

T 24782



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5314013451

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA I

**PROPIEDADES DINÁMICAS Y TERMODINÁMICAS DE
LÍQUIDOS COMPUESTOS POR MOLÉCULAS
LINEALES Y COMPLEJAS A PARTIR DE MÉTODOS
MECANOESTADÍSTICOS**

MEMORIA

que para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

SOFÍA CALERO DÍAZ

DIRECTORES:

Dr. SANTIAGO LAGO ARANDA

Dr. BENITO GARZÓN SÁNCHEZ

MADRID, JULIO 2000

A mis padres
A María y Gustavo, mis hermanos

*Los mejores senderos tienen dos características:
conducen a un punto...donde uno puede mirar
hacia el sendero por el que ha caminado, o puede
mirar hacia adelante, al destino.*

Julie Moir Messervy. "Jardines Contemplativos"

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a Santiago Lago y a Benito Garzón, mis directores de este trabajo y dos grandes amigos. A Santiago, que ha estado a mi lado durante todos estos años y me ha ayudado a crecer en el ámbito científico y en el personal. Con estas líneas quiero agradecerle en la medida de lo posible su ayuda, sus enseñanzas y sobre todo su incondicional amistad y apoyo en los momentos buenos y en los menos buenos. A Benito, con el que he compartido muchas horas de trabajo, y que con su peculiar forma de enseñar hace que aprender resulte muy divertido. Gracias por tu amistad, tu paciencia y tu inestimable ayuda.

A mis padres, a mis hermanos, María y Gus, y al resto de mi familia porque siempre puedo contar con ellos.

A todos mis amigos que como afortunadamente son muchos, espero que entiendan que no ponga todos sus nombres. En particular quiero dar las gracias a Francisco Javier Pérez Tejedor y Pablo Quintana, por hacer que unos cientos de kilómetros no sean un impedimento para conservar una buena amistad. A Clara Santiveri, a quién conocí realmente hace sólo un año y con la que he compartido desde entonces muchos buenos momentos. A Ignacio Baca por ser como es, y a Manuel Melle, Lucía Martínez, Marisa Ramírez, Victoria García, Begoña Martínez, Miguel Pérez, Juan José Guillín, Daniel Rodríguez y Ángel Caballero por todos esos *e-mails* que han hecho que nunca me sintiera sola y por todo el cariño que he recibido de ellos.

También quiero recordar a todas las personas e instituciones que de alguna manera han contribuido al desarrollo de este trabajo y que debido al carácter "viajero" de mi Tesis han sido muchas.

Empezaré de forma cronológica por la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, donde empecé y he terminado este trabajo. Deseo agradecer al departamento de Química Física I y a Javier Núñez y Francisco Ortega, como Director y Secretario del mismo, el respaldo y las facilidades de las que he dispuesto en todo momento. Asimismo quiero darle las gracias a José Luis Fernández Abascal, tutor de este trabajo, por su ayuda en todo momento y a Ignacio Solá Reija por estar ahí cuando le he necesitado.

A la Comunidad Autónoma de Madrid, por la beca de formación de personal investigador que ha hecho posible la realización de este trabajo.

A la Universidad de Sheffield, y en especial a George Jackson, Alejandro Gil Villegas, Amparo Galindo, Lowri Davies y Clare McCabe.

A la Universität für Bodenkultur de Viena, y en particular a Johan Fischer, Martín Wendland y Eva Öeller. De mi estancia en Viena quiero hacer una mención muy especial; Werner Egger, una persona a quien vale la pena conocer y al que nunca podré agradecer todo lo que hizo por mí durante aquellos meses.

A la Facultad de Ciencias de la Universidad de A Coruña y a toda la gente maravillosa que conocí allí y que me acogieron como una más desde el primer momento. Todos ellos hicieron de mi año en A Coruña uno de los más bonitos de mi vida.

A la Universidad de Pennsylvania en Filadelfia y concretamente al Eduardo Glandt y su grupo, a Flor Rebeca Siperstein, Christoph Borst y Chandreyi Basu.

Al ETHZ, en Zurich y sobre todo a Wilfred Van Gunsteren y Xavier Daura sin los que el último capítulo de este trabajo no hubiera sido posible. También quiero dar las gracias a todo el grupo de Wilfred, del que formé parte durante unos meses, y en especial a Roland Bürgi, Christine Peter, Dirk Bakowies, Fred Hämprrecht, Urs Stocker, Lukas Schuler y Tomas Hansson.

A la Universidad de Sevilla por su soporte bibliográfico y en especial a Luis Rull y su grupo por las interesantes charlas que hemos compartido. Quiero mencionar especialmente a José Manuel Romero Enrique, mi *primer amigo sevillano*, del cual estoy continuamente aprendiendo. José Manuel es una persona estupenda y desde aquí le deseo que no cambie nunca.

A la Universidad Pablo de Olavide, que me ha acogido durante los dos últimos años y a Bruno Martínez Haya, Juan Antonio Anta, Alejandro Cuetos, Silvia Rodríguez, Antonio Terán, José Manuel de la Torre, Said Hamad y Juan Carlos Rodríguez Aguilera por poner su granito de arena en este trabajo.

Y por último a José Antonio Mejías Romero que ha compartido este último año conmigo y con quien me gustaría compartir muchos más. Su experiencia y su indiscutible capacidad científica le han convertido en mi crítico más severo y con su paciencia, su buen humor y su inagotable vitalidad ha hecho que mi vida sea mucho más interesante. Gracias por *todo*.

Madrid, Julio 2000

ÍNDICE

Introducción	1
Referencias	6
1. Fundamentos para la simulación de fluidos moleculares	9
1.1 Mecánica Estadística	10
1.1.1 Termodinámica	10
1.1.2 Estructura	12
1.1.3 Dinámica	14
1.2 Métodos de simulación molecular	21
1.2.1 Simulación por el método de Monte Carlo	26
1.2.2 Método de Monte Carlo en el colectivo de Gibbs	28
1.2.3 Método de Dinámica Molecular	31
Referencias	33
2. Influencia de la distribución de carga sobre las propiedades termofísicas de modelos lineales polares	37
2.0 Interacciones moleculares	38
2.0.1 Contribución electrostática	40
2.1 Propiedades de coexistencia líquido-vapor	43
2.2 Propiedades termodinámicas	47
2.3 Propiedades estructurales	52
2.3.1 Funciones de correlación	52
2.3.2 Propiedades dieléctricas	61
2.4 Propiedades dinámicas	64
2.4.1 Funciones de autocorrelación	64
2.4.2 Tiempos de correlación	72
2.4.3 Coeficientes de transporte	77
Referencias	81

3. Aplicaciones menos frecuentes de la Dinámica Molecular a moléculas y modelos lineales multipolares	85
3.1 Aplicación a modelos de fluidos dipolares. Transferencia de energía resonante y factor kappa cuadrado	87
3.1.1 Transferencia de energía resonante	89
3.1.2 Factor kappa cuadrado	92
3.2 Aplicación a moléculas poliatómicas reales con multipolo. Espectroscopía molecular	98
3.2.1 Parámetros intermoleculares para sistemas reales	98
3.2.2 Dinámica Molecular para sistemas reales	107
3.2.3 Aplicaciones espectroscópicas	114
3.3 Aplicación a moléculas y modelos de fluidos multipolares. Relaciones de Hubbard	118
3.3.1 Dinámica del estado líquido	118
3.3.2 Relaciones de Hubbard	121
Referencias	130
4. Simulación de moléculas angulares rígidas	135
4.1 Simulación por el método de Monte Carlo. Potencial intermolecular y correcciones de largo alcance	137
4.2 Propiedades termodinámicas, estructurales y críticas	139
4.3 Aplicación del modelo a la molécula de propano	146
Referencias	151
5. Simulación de proteínas y péptidos	153
5.1 Modelos moleculares para el dominio N-SH3 y para el péptido mSos2-A	156
5.2 Comparación entre la simulación y los resultados experimentales para el dominio N-SH3 y el péptido mSos2-A	159
Referencias	173

Resumen y conclusiones	177
Apéndice	
Aminoácidos: fórmulas y nomenclatura	183

Introducción

La Física Estadística está íntimamente ligada a las interacciones entre partículas, lo que hace complicada la resolución de sus ecuaciones. Para tratar de resolver este problema en la última mitad del siglo XX se ha recurrido a las simulaciones por ordenador, una poderosa herramienta que proporciona información detallada del efecto de dichas interacciones. La simulación además, nos permite obtener predicciones reales donde experimentalmente no es posible, es muy difícil o simplemente resulta caro. En los últimos treinta años los ordenadores han ocupado una posición fundamental en la ciencia debido al aumento del poder de computación, tan rápido que cada cinco o seis años la relación prestación/precio se incrementa en un factor de diez. Este desarrollo ha facilitado el camino para simular en el ámbito atómico y molecular gran cantidad de procesos físicos hasta el punto en que en la actualidad podemos decir que la computación se constituye como un tercer modo para hacer física, comparable con la teoría y el experimento¹. Este campo aún se encuentra en continuo crecimiento proporcionando cada día una mejor infraestructura, nuevos y mejores algoritmos y una mayor capacidad de cálculo.

Además de la Física y la Química, podemos considerar la Biología y la Ciencia de los Materiales como disciplinas basadas fundamentalmente en los principios de Maxwell, Boltzmann y en la mecánica cuántica². A medida que la capacidad de los ordenadores crece, la resolución de ecuaciones en sistemas con muchas partículas se realiza recurriendo a métodos más complejos y con mayores niveles de precisión que nos acercan cada vez más al experimento hasta el punto de que, a partir de coeficientes sencillos, se pueden obtener propiedades cada vez más complejas a las que antes sólo se podía llegar experimentalmente. La simulación por ordenador³ nos permite también predecir propiedades dinámicas que son inaccesibles de forma experimental. Sin

embargo, previamente es necesario encontrar modelos moleculares, potenciales o campos de fuerza y procedimientos de cálculo que se ajusten a los sistemas reales. Todo esto nos lleva a poder diseñar sustancias o moléculas que posean propiedades específicas de utilidad en las aplicaciones prácticas como por ejemplo, diseño de drogas y fármacos, vacunas, ingeniería de proteínas o ciencia de materiales.

La Mecánica Estadística se puede considerar bien como una rama de la ciencia independiente de la Termodinámica clásica o bien como una disciplina complementaria de la Termodinámica que arroja luz sobre el origen de sus leyes y en algunos casos proporciona información que de ningún modo se puede obtener por aproximaciones termodinámicas⁴. Las leyes de la Termodinámica se obtuvieron experimentalmente y son aplicables únicamente a sistemas reales macroscópicos. Sin embargo, en el seno de un sistema macroscópico hay un número enorme de átomos o moléculas que están en constante movimiento por lo que las posiciones y velocidades de estas partículas están *variando continuamente*. Para obtener propiedades macroscópicas tales como la presión o el calor específico es necesario promediar estadísticamente sobre estos movimientos recurriendo generalmente a la Mecánica Estadística. Tres de los métodos mecanoestadísticos más utilizados son las ecuaciones integrales⁵, la teoría de perturbaciones⁶ y la simulación por ordenador. Dentro de los métodos de simulación por ordenador los dos más clásicos son el de Monte Carlo⁷ (MC) y el de Dinámica Molecular⁸ (MD). El problema matemático consiste en calcular las propiedades de equilibrio y/o las propiedades dinámicas con respecto a la distribución de Boltzmann. Parte del atractivo de estas técnicas se encuentra en que ambos métodos son muy sencillos de describir. La Dinámica Molecular es, en resumen, la resolución numérica de las ecuaciones de Newton donde el equilibrio térmico se establece por ergodicidad. El método de Monte Carlo (Metrópolis o cadena de Markov) es un camino aleatorio a través del espacio fásico utilizando aceptaciones y rechazos para obtener un equilibrio y realizando un muestreo de la distribución de Boltzmann. La Dinámica molecular se puede utilizar para obtener dinámica clásica mientras que el método de Monte Carlo sólo permite obtener propiedades estáticas.

La técnica de simulación por Dinámica Molecular permite reproducir la parte del espacio configuracional que es accesible al sistema a una determinada temperatura lo que hace de la MD una herramienta muy útil en el campo de la química molecular y biomolecular y también en el campo de la física. Al aplicar Dinámica Molecular a un sistema concreto, es necesario hacer una serie de aproximaciones sobre el modelo molecular que van a determinar el nivel de precisión de los resultados. En primer lugar, desde que se postularon las ecuaciones de movimiento de Newton en simulación MD, la descripción clásica se considera apropiada para reproducir este tipo de sistemas. Generalmente, si el sistema molecular se encuentra a temperatura ambiente, los efectos cuánticos no son significativos siempre y cuando no se rompan los enlaces covalentes. Por otra parte, con el desarrollo de los ordenadores, la duración de una simulación MD puede extenderse a procesos que duran desde unas decenas de picosegundos hasta decenas de nanosegundos, dependiendo del tamaño del sistema. No sólo la escala de tiempos en la que se puede simular un proceso es limitada sino que también hay limitación en el número de partículas (normalmente hasta 10^5). Por último, pero no por ello menos importante, la función de interacción o el campo de fuerza que se utiliza

determinará la precisión de los resultados obtenidos por simulación. Se han estudiado una enorme cantidad de modelos moleculares y campos de fuerza para los sistemas de moléculas bajo las más diversas condiciones. La elección de uno en concreto dependerá de las propiedades del sistema que nos interese tratar ya que algunas aplicaciones requieren un potencial más refinado que otras. Por este motivo debe establecerse un equilibrio entre la precisión del modelo de interacción y el esfuerzo de cálculo que requiere. Así, aunque la simulación resulte una técnica muy poderosa, para estudiar las propiedades de sistemas moleculares en el ámbito microscópico es necesario recordar que está limitada por una serie de supuestos y aproximaciones.

Con este trabajo pretendemos, mediante simulación, conocer mejor el comportamiento de una gran diversidad de fluidos. Por una parte nos interesa descubrir cual es el efecto causado por la presencia de cargas puntuales en fluidos constituidos por moléculas lineales y pseudolineales y las variaciones que ocasionan estas cargas sobre sus propiedades dinámicas y termodinámicas. Continuando con sistemas lineales, hemos querido aplicar la técnica de Dinámica Molecular para estudiar la transferencia de energía resonante, la espectroscopía molecular de estos sistemas y las relaciones de Hubbard que pueden deducirse a partir de las teorías estocásticas de perturbación de primer orden⁹. Por otra parte, hemos llevado a cabo simulaciones por el método de Monte Carlo en el colectivo canónico para obtener propiedades termodinámicas de sistemas no lineales constituidos por moléculas angulares. Hasta aquí se ha utilizado siempre un potencial intermolecular sencillo que nos ha servido para predecir con éxito una gran cantidad de propiedades en moléculas pequeñas lineales y no lineales. Sin embargo hemos querido también simular biomoléculas constituidas por un gran número de aminoácidos. En este caso nuestro potencial intermolecular ya no resulta útil dada la complejidad del sistema. Por este motivo hemos recurrido al GROMOS96¹⁰, un paquete de programas de simulación y análisis para sistemas constituidos por péptidos y/o proteínas. En conclusión, hemos dividido este trabajo de la siguiente forma:

En primer lugar, hemos hecho un resumen de los principales conceptos de la Mecánica Clásica y de los tres métodos de simulación utilizados a lo largo de nuestro trabajo para pasar de las propiedades microscópicas de un sistema a las macroscópicas, contrastables experimentalmente.

En el segundo capítulo, se ha analizado el efecto que produce en las propiedades del sistema la distribución de carga en las moléculas. Para ello hemos utilizado distintos tipos de contribución electrostática (dipolos ideales y cargas puntuales) en varios modelos de fluidos polares lineales haciendo un desarrollo similar al que Monson y Steele realizaron en sistemas cuadrupolares¹¹. Para obtener las propiedades termodinámicas, las funciones de correlación espacial y las constantes dieléctricas de cada uno de los sistemas hemos recurrido al método de Dinámica Molecular. Además, hemos obtenido por el método de Monte Carlo en el colectivo de Gibbs¹² las propiedades de coexistencia de estos sistemas. Sin embargo, pudimos observar que en los casos en los que se utilizaban cargas puntuales no era posible alcanzar el equilibrio en las presiones de la fase líquida y la fase de vapor. Para resolver el problema tuvimos que apantallar el potencial coulombico analizando detalladamente el efecto que este

apantallamiento produce sobre las propiedades de coexistencia, termodinámicas y estructurales de los sistemas.

En el tercer capítulo nos centraremos en algunas de las aplicaciones menos exploradas de la Dinámica Molecular. En primer lugar, y continuando con modelos lineales dipolares hemos estudiado la transferencia de energía resonante en estos sistemas¹³ mediante la determinación de un factor que depende de las orientaciones moleculares y que recibe el nombre de factor kappa cuadrado (κ^2). En segundo lugar hemos obtenido las curvas de coexistencia de tres sustancias reales lineales. El cloro, con un pequeño cuadrupolo, el disulfuro de carbono, con un cuadrupolo más alto y el óxido nitroso, con dipolo y cuadrupolo. A partir de estas curvas de equilibrio y utilizando la técnica de Dinámica Molecular se han obtenido las funciones de autocorrelación y las propiedades de transporte de los tres sistemas. La integración de las funciones de autocorrelación temporal proporciona a su vez los tiempos de relajación, íntimamente ligados a la espectroscopía molecular del sistema. Mediante la transformada de Fourier de las funciones de autocorrelación reorientacionales hemos obtenido por último las distintas bandas de los espectros moleculares. Los tiempos de correlación reorientacionales también están relacionados con el momento de inercia del sistema a través de unas expresiones que reciben el nombre de "relaciones de Hubbard"¹⁴. Para evaluar estas relaciones hemos tenido que recurrir a la simulación considerando dos nuevos grupos de sistemas con el mismo peso molecular pero distinta distribución de masas y por lo tanto diferente momento de inercia. Además de estudiar las relaciones entre los tiempos de correlación y los momentos de inercia hemos tenido en cuenta también el efecto que ejerce dicho momento de inercia sobre el coeficiente de difusión, la viscosidad de cizalla y la conductividad térmica del sistema.

El capítulo cuarto se centra en el estudio de moléculas no lineales obteniendo las propiedades termodinámicas y estructurales de diversos fluidos formados por moléculas angulares en las que se han variado las distancias de enlace. En concreto, hemos desarrollado dos sistemas simétricos y uno no simétrico, todos ellos con el mismo tipo de potencial intermolecular apolar, analizando detalladamente el efecto que la simetría y la longitud de las distancias de enlace producen en sus distintas propiedades. Mediante la técnica de Monte Carlo en el colectivo NVT hemos podido estimar también las propiedades críticas de los tres sistemas y por último hemos aplicado uno de ellos a un sistema real de propano obteniendo para distintos estados termodinámicos las propiedades termodinámicas y estructurales de esta sustancia.

Aunque la Física y la Biología han estado siempre relacionadas, en este último siglo la interacción entre ellas se ha extendido enormemente hasta el punto de que no sólo la Biología ha recurrido a las herramientas físicas para su desarrollo sino que también se han empezado a estudiar físicamente sistemas biológicos obteniéndose interesantes resultados¹⁵. La contribución más importante de la Física a la Biología Molecular ha sido la determinación de las estructuras moleculares por rayos X. El descubrimiento de los rayos X en 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen afectó a todos los campos científicos¹⁶. Más tarde, Max von Laue introdujo la difracción por rayos X y W. L. Bragg determinó las primeras estructuras cristalinas. Laue creía que las estructuras de las biomoléculas nunca se podría obtener, pero se equivocó y en 1953 Watson y Crick

dedujeron la primera estructura de DNA (doble hélice). Fue a partir de ese momento cuando se empezaron a establecer conexiones entre las estructuras y las funciones de las proteínas¹⁷. La técnica de difracción de rayos X presenta dos limitaciones. En primer lugar requieren cristales bien formados, lo que a veces es un problema ya que no todas las proteínas pueden cristalizar con facilidad. En segundo lugar, las moléculas de agua, imprescindibles para la función de las biomoléculas, son difíciles de ver por rayos X. La primera limitación se resuelve con otra técnica, la RMN,^{18,19} en la que se obtiene información geométrica a partir de las distancias entre protones. La segunda limitación se resuelve por difracción de neutrones²⁰ pudiendo localizar los átomos de hidrógeno directamente e incluso distinguiendo entre el hidrógeno y el deuterio. Estas nuevas técnicas junto con el desarrollo de los ordenadores y la radiación sincrotrón han permitido que en el año 2000 dispongamos de más de 25000 estructuras depositadas en el Protein Data Bank.

En el último capítulo de este trabajo hemos utilizado una de las estructuras contenidas en el Protein Data Bank obtenida por RMN. Partiendo de ella como referencia, hemos realizado distintas simulaciones con el conjunto de programas GROMOS96 para determinar y analizar su dinámica y su estructura. Las biomoléculas que hemos estudiado son el dominio N-terminal SH3²¹ (N-SH3) que forma parte de la proteína Grb2 del ratón²² (mGrb2) y el péptido mSos2-A compuesto por 15 residuos y que pertenece a la proteína del ratón Sos2²³ (mSos2). En todos los casos la biomolécula se encuentra a temperatura ambiente y pH neutro manteniéndose constantes la presión y la temperatura del sistema (simulación en el colectivo NPT). Tanto la proteína como el péptido se encontraban inicialmente plegados en medio acuoso estudiando con detalle su evolución a lo largo de 10 nanosegundos de simulación en tres condiciones distintas. En un primer caso los 10 nanosegundos se han realizado para el complejo N-SH3/mSos2-A en las condiciones descritas anteriormente. En el segundo y tercer caso se ha eliminado el péptido manteniendo el dominio N-SH3 en ausencia y presencia de iones (Na_2SO_4) respectivamente.

Referencias

1. D. M. Ceperley. *Rev. Mod. Phys.* **71**, S438, Centenario (1999).
2. D. Stauffer. *Am. J. Phys.* **67**, 1207, (1999).
3. D. Frenkel y B. Smit, "Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications", Academic Press. San Diego, 1996.
4. A. Ben-Naim "Statistical Thermodynamics for Chemists and Biochemists", Plenum Press, New York, 1992.
5. L. S. Ornstein y F. Zernike, *Proc. Akad. Sci.* **17**, 79, (1914).
6. R. W. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **22**, 1420, (1954).
7. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller y E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087, (1953).
8. B. J. Alder y T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208, (1957).
9. A. I. Burshtein y S. I. Temkin, "Spectroscopy of Molecular Rotation of Gases and Liquids", Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
10. W. F van Gunsteren, S. R Billeter, A. A Eising, P. H. Hünenberg, P. Krüger, A. E. Mark, W. R. P. Scott y I. G. Tironi. "Biomolecular Simulation: The GROMOS 96 Manual and User Guide", Zürich; 1996.
11. P.A. Monson y W. A. Steele; *Mol. Phys.* **49**, 2, 251, (1983).
12. A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys.* **61**, 813, (1987).
13. B. W. Van der Meer, G. Coker III, S.-Y. Simon Chen, "Resonance Energy Transfer. Theory and Data", Verlag Chemie, New York, 1994.
14. P. S. Hubbard, *Phys. Rev. A*, **6**, 2421, (1972).
15. H. Frauenfelder, P. G. Wolynes y R. H. Austin. *Reviews of Modern Physics*, **71**, S419, Centenario (1999).
16. A. Haase, G. Landwehr y E. Umbach. "X-rays in natural and life Sciences", Eds. Röntgen Centennial, World Scientific, Singapore, 1997.
17. C. Branden y T. Tooze. "Introduction to Protein Structure", Garland, New York, 1991.
18. K. Wüthrich "NRM of Proteins and Nucleic Acids", Wiley, New York, 1986.

19. G. M. Clore y A. M. Gronenborn. *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* **20**, 29, (1991).
20. B. P. Schoenborn y R. B. Knott "Neutrons in Biology", Plenum, New York, 1996.
21. D. Bar-Sagi, D. Rotin, A. Batzer, V. Mandiyan y J. Schlessinger. *Cell*, **74**, 83, (1993).
22. P. Chardin, D. Cussac, S. Maignan y A. Ducruix. *FEBS Lett.* **369**, 47, (1995).
23. M. Vidal, N. Goudreau, F. Cornille, D. Cussac, E. Gincel y C. Garbay. *J. Mol. Biol.* **290**, 717, (1999).



1. Fundamentos para la simulación de fluidos moleculares

Para determinar las propiedades termodinámicas de los fluidos la Mecánica Estadística ha desarrollado dos tipos de métodos¹. Las teorías del estado líquido y las técnicas de simulación. A su vez, dentro de las teorías del estado líquido encontramos las ecuaciones integrales y las teorías de perturbaciones. Los trabajos sobre la opalescencia crítica realizados por Ornstein y Zernike a principios del siglo XX proporcionaron una ecuación integral que relaciona la función de correlación total con la función de correlación directa. Sin embargo, para poder resolver esta ecuación fue necesario encontrar una segunda relación entre ambas funciones, es decir, una relación de cierre. Relaciones de cierre tales como la de Percus-Yevick², la de la cadena hiperreticulada³ (HNC) o la de la cadena hiperreticulada de referencia⁴ (RHNC) han proporcionado las distintas ecuaciones integrales. A mediados de siglo aparecieron las teorías de perturbaciones⁵. Estas teorías, que han experimentado un rápido desarrollo en la última mitad de siglo^{6,7,8}, se basan en el hecho de que a altas densidades las fuerzas repulsivas determinan la estructura de un fluido de manera que, una vez conocidas las propiedades termodinámicas y estructurales de un fluido puramente repulsivo, las fuerzas atractivas se pueden tratar como una perturbación⁹.

El segundo grupo de métodos mecanoestadísticos que hemos mencionado es el de las técnicas de simulación. Dentro de ellas los dos métodos clásicos son el de Monte Carlo¹⁰ (MC) y el de Dinámica Molecular¹¹ (MD). Las simulaciones por ordenador permiten estudiar las propiedades de un gran número de sistemas formados por muchas partículas. Sin embargo, no todas las propiedades se pueden obtener de forma directa por simulación. De hecho, la mayoría de las medidas obtenidas por simulación no

corresponden a propiedades que se pueden medir directamente con el experimento. Por ejemplo, si hacemos la simulación molecular del disulfuro de carbono en estado líquido, podemos obtener las posiciones y las velocidades de todas las moléculas en el líquido. Sin embargo, este tipo de información no se puede comparar con datos experimentales. Una medida típica experimental promedia sobre un gran número de partículas y muchas veces también sobre el tiempo que dura la medida. Por lo tanto, si deseamos utilizar la simulación para comparar con el experimento necesitamos conectar las propiedades macroscópicas y microscópicas del fluido. Es por ello por lo que se recurre a la Mecánica Estadística^{12,13,14}.

1.1 Mecánica Estadística

Tal y como su nombre indica, la Mecánica Estadística es la aplicación de la estadística y la teoría de probabilidades para resolver múltiples problemas de la mecánica clásica y cuántica resultando de gran ayuda para entender las leyes macroscópicas de la termodinámica. La Mecánica Estadística actúa como un puente entre el mundo microscópico de los átomos y el mundo macroscópico observable a través de la termodinámica, estructura y dinámica de los fluidos.

1.1.1 Termodinámica

La mayor parte de las simulaciones se basan en el hecho de que la mecánica clásica puede utilizarse para describir el movimiento de los átomos y de las moléculas. Esto permite simplificar enormemente los cálculos. Las energías libres son importantes cuando estamos interesados en la estabilidad relativa de las distintas fases de un sistema. La segunda ley de la termodinámica dice que para un sistema cerrado con energía E , volumen V y número de partículas N , la entropía S alcanza un máximo cuando el sistema está en equilibrio. A partir de esta ley, resulta sencillo obtener las correspondientes condiciones de equilibrio para sistemas en los que se produce un intercambio de calor, partículas o volumen. En particular, si el sistema se encuentra en un baño térmico, es decir, mantiene T , V y N constantes la energía libre de Helmholtz, $F = E - TS$, alcanza un mínimo en el equilibrio¹⁵. De forma análoga, para un sistema con N partículas a presión p y temperatura T constantes, la energía libre de Gibbs, $G = F + pV$, alcanza también un mínimo. De esta manera, si tenemos un sistema con dos fases, para saber cual de ellas es estable bastaría con comparar las energías libres para ambas fases. La entropía, la energía libre y todas las propiedades termodinámicas relacionadas con éstas no se pueden obtener directamente por simulación ya que no son simples promedios de las funciones debidas a las coordenadas del sistema. Sin embargo, están directamente relacionadas con el volumen del espacio fásico al que si podemos acceder a partir de la simulación.

En la mecánica estadística clásica la energía libre de Helmholtz se relaciona con la función de partición canónica $Z(N, V, T)$ de la forma^{16,17}:

$$F = -k_B T \ln Z(N, V, T) \quad (1.1)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann.

La función de partición $Z(N, V, T)$ se define como:

$$Z(N, V, T) = \frac{q^N Q}{N!} \quad (1.2)$$

siendo q la función de partición molecular que se puede calcular de forma sencilla a partir de datos espectroscópicos¹⁸ y Q la integral de configuración:

$$Q = \int \exp\left[\frac{-U(1, \dots, N)}{k_B T}\right] d1 \dots dN \quad (1.3)$$

donde $U(1, \dots, N)$ es la energía potencial del sistema y $di = dr_i d\Omega_i$, siendo r_i el vector que describe la posición de la partícula i y Ω_i el conjunto de ángulos que determinan su orientación. La derivada de la energía libre de Helmholtz con respecto al volumen y a la temperatura proporciona la presión y la energía del sistema:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N, T} = -p \quad (1.4)$$

$$\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)}\right)_{V, N} = k_B T^2 \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N} = E \quad (1.5)$$

Esto nos permite calcular también la entropía y la energía libre de Gibbs:

$$S = \frac{E - F}{T} \quad (1.6)$$

$$G = A + pV \quad (1.7)$$

La integral de configuración Q depende únicamente de la posición y orientaciones de las N moléculas y es la responsable de que la entropía, la energía libre de Helmholtz y la energía libre de Gibbs no se puedan obtener directamente por simulación ya que Q no se puede promediar sobre el espacio fásico. Para calcular la contribución configuracional a las propiedades termodinámicas recurrimos a las funciones de correlación.

1.1.2 Estructura

La función de distribución de una partícula n_1 se define de manera que $n_1(1)d1$ es la probabilidad de que una de las moléculas se encuentre en el elemento de volumen $d1$ centrada en la posición 1. Análogamente la función de distribución genérica n_h representará la probabilidad de encontrar una partícula cualquiera en la posición 1, otra en la posición 2... y otra cualquiera en la posición h con independencia de dónde se encuentren las restantes $N-h$ partículas.

$$n_h(1, \dots, h) = \frac{N!}{(n-h)!} \frac{\int \exp\left[\frac{-U(1, \dots, N)}{k_B T}\right] d(h+1) \dots dN}{Q} \quad (1.8)$$

donde

$$\int n_h(1, \dots, h) d1 \dots dh = \frac{N!}{(n-h)!} \quad (1.9)$$

Para un fluido homogéneo e isotrópico, todas las posiciones de 1 tienen la misma probabilidad por lo que n_1 ya no depende de 1 obteniéndose la densidad numérica n :

$$n_1 = \frac{N}{V} = n \quad (1.10)$$

Análogamente, si la distribución de moléculas en el fluido es aleatoria entonces:

$$n_h = \frac{1}{V^h} \frac{N!}{(N-h)!} = \rho^h \left[\frac{N!}{N^h (N-h)!} \right] \quad (1.11)$$

Si desarrollamos en serie el término que aparece entre corchetes observamos que vale uno cuando $N \gg h$ y también en el límite, es decir, cuando $N \rightarrow \infty$. Sin embargo, una distribución al azar sólo existe cuando la temperatura tiende a infinito o bien en el caso de un gas ideal en el que no existen fuerzas intermoleculares. En el resto de los casos existe una correlación entre las probabilidades de encontrar las moléculas en sus respectivos intervalos de volumen. Esto se puede corregir introduciendo unos factores adimensionales que dependen de las distintas posiciones ($i=1, \dots, h$) y que reciben el nombre de funciones de correlación.

Las funciones de correlación específicas a las que, cuando no hay posibilidad de confusión, nos referimos simplemente como funciones de correlación, g_h , se definen como¹:

$$g_h(1, \dots, h) = \frac{n_h(1, \dots, h)}{n_1(1) n_2(2) \dots n_h(h)} = \frac{n_h(1, \dots, h)}{n^h} \quad (1.12)$$

La función de correlación par (*pair correlation function*) $g_2(1,2)$ es aquella que define la estructura de un fluido cuando podemos expresar la energía del sistema como una suma de contribuciones pares.

$$g_2(1,2) = g(1,2) = \frac{1}{n^2} \frac{\int \exp\left[\frac{-U(1, \dots, N)}{k_B T}\right] d^3 \dots dN}{Q} \quad (1.13)$$

En un sistema finito de partículas, como es el caso de la simulación, la función de correlación par se puede escribir en función de las posiciones y de los ángulos de la forma:

$$g(1,2) = \frac{1}{n^2} \sum_{i \neq j} \langle \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_2) \delta(\Omega_i - \Omega_1) \delta(\Omega_j - \Omega_2) \rangle \quad (1.14)$$

donde δ es la función delta de Dirac. Para poder relacionar la función de correlación par con el potencial intermolecular $u(1,2)$ se definen tres nuevas funciones de correlación. La función de correlación total:

$$h(1,2) = g(1,2) - 1 \quad (1.15)$$

La función de correlación indirecta:

$$y(1,2) = \exp\left[\frac{u(1,2)}{k_B T}\right] g(1,2) \quad (1.16)$$

Y la función de correlación directa definida a través de la ecuación de Ornstein-Zernike¹⁹:

$$c(1,2) = h(1,2) - n \int c(1,3) h(2,3) d^3 \quad (1.17)$$

La función de correlación par se puede relacionar directamente con las magnitudes termodinámicas y con propiedades macroscópicas del sistema tales como la constante dieléctrica de fluidos polares ϵ_D . Además, tiene la ventaja de que se puede medir experimentalmente por difracción de rayos X o de neutrones.

1.1.3 Dinámica

El estado dinámico de un sistema de N partículas esféricas únicamente con grados de libertad traslacionales se define en mecánica clásica a partir de sus posiciones, $\mathbf{q}(t)$, y momentos, $\mathbf{p}(t)$, en un instante dado. La resolución de las ecuaciones de movimiento proporciona la evolución temporal de \mathbf{q} y \mathbf{p} , y especificando las $6N$ constantes de integración resultantes se obtiene la trayectoria de cada una de las partículas. Considerando estas constantes como las posiciones y momentos de las partículas en un instante $t = 0$, la solución formal de las ecuaciones de movimiento se escribe de la forma:

$$\mathbf{q}(t) = \{q_1(t), \dots, q_N(t)\} = \mathbf{q}(\mathbf{q}(0), \mathbf{p}(0); t) \quad (1.18)$$

$$\mathbf{p}(t) = \{p_1(t), \dots, p_N(t)\} = \mathbf{p}(\mathbf{q}(0), \mathbf{p}(0); t) \quad (1.19)$$

Teniendo esto en cuenta, una variable mecánica cualquiera A , que depende de \mathbf{q} y de \mathbf{p} , se podrá escribir de la forma¹²:

$$A(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)) = A(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t) = A(t) \quad (1.20)$$

La función de correlación temporal de equilibrio de dos variables mecánicas $A(t)$ y $B(t)$ se define como el promedio sobre el colectivo de la proyección de una de las variables sobre la otra²⁰:

$$C_{AB}(t', t'') = \langle A(t') \cdot B(t'') \rangle = \int f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) A(t') \cdot B(t'') d\mathbf{q}d\mathbf{p} \quad (1.21)$$

donde $f(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ es la función densidad de probabilidad.

Basándose en la hipótesis ergódica, según la cual el promedio de una propiedad sobre el colectivo es equivalente a su promedio temporal en un solo elemento de dicho colectivo, la integral anterior se puede expresar de la forma:

$$C_{AB}(t', t'') = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t'+t) \cdot B(t''+t) dt \quad (1.22)$$

Haciendo uso de la invarianza de las propiedades de equilibrio con la traslación en el tiempo, la función de correlación $C_{AB}(t', t'')$ no dependerá del valor que tomen t' y t'' , sino de la diferencia $t = t'' - t'$. Teniendo esto en cuenta, llegamos a la expresión:

$$C_{AB}(t', t'') = C_{AB}(t) = \langle A(0) \cdot B(t) \rangle = \langle A \cdot B(t) \rangle \quad (1.23)$$

En el límite de la pérdida de correlación, donde se cumple que:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t) = \langle A \rangle \cdot \langle B \rangle \quad (1.24)$$

se suele definir la función de correlación como:

$$C_{AB}(t) = \langle (A - \langle A \rangle)(B - \langle B \rangle) \rangle \quad (1.25)$$

Dentro de las funciones de correlación son importantes aquellas en las que $A(t) = B(t)$. En este caso:

$$C_{AA}(t) = \langle A(0) \cdot A(t) \rangle \quad (1.26)$$

Estas funciones reciben el nombre de funciones de autocorrelación.

Una propiedad característica de las funciones de autocorrelación es la que aparece de aplicarles el teorema de Schwartz, por el cual tiene lugar la siguiente desigualdad:

$$C_{AA}(0) \geq C_{AA}(t) \quad (1.27)$$

Teniendo en cuenta este teorema, se puede definir la función de autocorrelación normalizada, $Z_{AA}(t)$, de la siguiente manera¹:

$$Z_{AA}(t) = \frac{C_{AA}(t)}{C_{AA}(0)} \quad (1.28)$$

donde el valor absoluto de $Z_{AA}(t)$ se encuentra entre cero y uno.

En el caso general de funciones de tipo $C_{AB}(t)$, el factor de normalización es el producto de las varianzas de **A** y **B**. Teniendo esto en cuenta, a los sucesos altamente correlacionados se les asocia la unidad, mientras que la ausencia de correlación lleva asociada un valor nulo de la función normalizada, $Z_{AB}(t)$.

Dentro de las funciones de autocorrelación temporales, se van a establecer dos grupos diferenciados. Las funciones de correlación que estudian el movimiento traslacional de las moléculas y aquellas que estudian su movimiento reorientacional. Definimos dos funciones de correlación de velocidades: La función de correlación de velocidades lineales,

$$C_v(t) = \langle v(t) \cdot v(0) \rangle \quad (1.29)$$

Y la función de correlación de velocidades angulares:

$$C_\omega(t) = \langle \omega(t) \cdot \omega(0) \rangle \quad (1.30)$$

donde v y ω son las velocidades lineal y angular del sistema.

Por otra parte, la función de correlación reorientacional de orden l ($l = 1, 2, 3, 4$) para moléculas uniaxiales se define de la forma²⁰:

$$C_l(t) = \langle P_l(\mathbf{e}(t) \cdot \mathbf{e}(0)) \rangle \quad (1.31)$$

donde se van a considerar los casos $l = 1$ y $l = 2$.

Las funciones de correlación reorientacional de orden l se definen como el polinomio de orden l de Legendre, P_l , cuando su argumento es el producto escalar $\mathbf{e}(t) \cdot \mathbf{e}(0)$. En el caso en el que l sea la unidad esta función es la función de correlación del vector orientacional $\mathbf{e}(t)$.

$$C_1(t) = \langle P_1(\mathbf{e}(t) \cdot \mathbf{e}(0)) \rangle = \langle \mathbf{e}(t) \cdot \mathbf{e}(0) \rangle \quad (1.32)$$

siendo $\mathbf{e}(t) \cdot \mathbf{e}(0)$ el coseno del ángulo que forman el eje de la molécula en $t = 0$ y en un tiempo t posterior.

La función correspondiente a $l = 2$, es la que suele tomarse como parámetro de orden orientacional en la simulación de cristales líquidos.

$$C_2(t) = \langle P_2(\mathbf{e}(t) \cdot \mathbf{e}(0)) \rangle = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta_{12} - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (1.33)$$

El movimiento reorientacional de las moléculas se estudia a partir de la función de correlación de la velocidad angular y de las funciones de correlación reorientacionales. En el caso de densidades bajas, las moléculas pueden girar más de 180° antes de chocar y perder la memoria de su velocidad angular inicial. Esto se manifiesta con la presencia de un mínimo negativo en la función de correlación de velocidades angulares. A altas densidades, la rotación se ve impedida por las moléculas vecinas. Esto hace que la orientación inicial se mantenga durante tiempos relativamente grandes siendo suave la caída de la función.

Las funciones de correlación permiten sistematizar el comportamiento dinámico de un fluido. Así, por ejemplo, cuando las partículas del sistema chocan con sus vecinos cambiando de sentido aparece un mínimo negativo en la función de autocorrelación de velocidades. El conocimiento de las funciones de correlación permite la determinación de los coeficientes de transporte así como también el cálculo de los tiempos de correlación y la obtención de diversos espectros moleculares^{21,22}.

Las aplicaciones de las funciones de correlación son muy diversas. En primer lugar facilitan el estudio dinámico de un fluido. Además, su integración proporciona los coeficientes de transporte. La integración de la función de correlación normalizada da lugar a los tiempos de correlación, τ . Estos tiempos son una medida del decaimiento de

la correlación y representan también la mitad del ancho de banda del espectro obtenido a partir de la transformada de Fourier de funciones de correlación de variables mecánicas definidas²¹. El tiempo de correlación reorientacional se utiliza en estudios de Raman²³, relajación RMN²⁴ y análisis de anchura de banda IR²⁵.

La mecánica estadística fuera del equilibrio ha sufrido un rápido desarrollo a partir de los años cincuenta con el estudio de los procesos de transporte. Al igual que numerosas propiedades termodinámicas están relacionadas con el promedio de ciertas fluctuaciones, los distintos coeficientes de transporte están relacionados con integrales sobre diversas funciones de correlación temporales de determinadas propiedades dinámicas^{26,27}.

El estudio de un fluido fuera del equilibrio se simplifica cuando se considera que el medio es continuo. Esto supone implícitamente que las perturbaciones a las que está sometido son pequeñas. Así, es posible dividirlo en pequeños elementos de volumen a los que, pese a su tamaño, se les pueden asignar magnitudes macroscópicas. Si, además, las propiedades físicas del fluido varían lentamente en el tiempo y el espacio, se puede considerar que cada elemento de volumen está en equilibrio termodinámico local. Un fluido en tales condiciones se dice que está en régimen hidrodinámico pudiéndose aplicar las ecuaciones de la mecánica de fluidos.

En un elemento de volumen dV , situado en un punto definido por el vector de posición \mathbf{r} , en un tiempo t , habrá una masa $\rho(\mathbf{r}, t)dV$, un momento $\mathbf{g}(\mathbf{r}, t)dV$ y una energía $\epsilon(\mathbf{r}, t)dV$, donde ρ , \mathbf{g} y ϵ son las densidades de masa, momento y energía respectivamente. A estas densidades están asociadas las ecuaciones de continuidad²⁸:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (1.34)$$

$$\frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{\zeta}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (1.35)$$

$$\frac{\partial \epsilon(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_\epsilon(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (1.36)$$

siendo $\mathbf{g}(\mathbf{r}, t)$, $\boldsymbol{\zeta}(\mathbf{r}, t)$ y $\mathbf{j}_\epsilon(\mathbf{r}, t)$ los flujos asociados a las variables $\rho(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{g}(\mathbf{r}, t)$ y $\epsilon(\mathbf{r}, t)$ respectivamente.

Las ecuaciones de continuidad no son suficientes para describir el comportamiento dinámico de un sistema. Hace falta también relacionar el flujo y el gradiente causante del desequilibrio. Para una perturbación pequeña que produce un gradiente de densidad se aplica la ley de Fick,

$$\mathbf{g}(\mathbf{r}, t) = -D \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}, t) \quad (1.37)$$

donde D es el coeficiente de autodifusión característico de cada sustancia. Esta ley rige el transporte de masa en ausencia de cualquier otra perturbación.

En el transporte de momento o de energía es útil considerar que la densidad no varía ni con la posición ni con el tiempo. En esas condiciones, el flujo de momento está regido por la expresión:

$$\zeta_{ij} = P \cdot \delta_{ij} - \zeta'_{ij} \quad (1.38)$$

$$\zeta'_{ij} = \eta \left(\frac{\partial v_i(\mathbf{r}, t)}{\partial r_j} + \frac{\partial v_j(\mathbf{r}, t)}{\partial r_i} \right) - \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \left(\kappa - \frac{2}{3} \eta \right) \quad (1.39)$$

siendo δ la delta de Kronecker y P la presión local. Los subíndices i, j se refieren a cualquiera de las direcciones i, j, k de un sistema ortogonal, η y κ son el primer y segundo coeficientes de viscosidad y ζ el tensor de fuerzas que define los valores de cada uno de los componentes de las fuerzas que actúan sobre los tres planos perpendiculares al sistema de referencia escogido en un elemento de superficie dS :

$$d\mathbf{f} = \zeta \cdot dS \quad (1.40)$$

El coeficiente de viscosidad, η , también llamado viscosidad de cizalla, da una medida del esfuerzo que hay que realizar para deslizar una superficie del fluido en su seno, y el coeficiente κ , llamado viscosidad de volumen, está relacionado con la fuerza que hay que hacer para expandir el sistema.

El flujo de energía producido por un gradiente pequeño de temperatura está regido por la ley de Fourier,

$$\mathbf{j}_e = (\epsilon + P) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) - \lambda \cdot \nabla T(\mathbf{r}, t) \quad (1.41)$$

donde ϵ es la densidad de energía, λ la conductividad térmica y $T(\mathbf{r}, t)$ la temperatura local. Al sustituir las ecuaciones (1.37), (1.39) y (1.41) en las ecuaciones de continuidad se obtienen las ecuaciones de transporte²⁹:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \rho(\mathbf{r}, t) \quad (1.42)$$

$$\frac{\partial \mathbf{g}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{\eta}{M} \cdot \nabla^2 \mathbf{g}_T(\mathbf{r}, t) \quad (1.43)$$

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{\left(\frac{4}{3}\eta + \kappa\right)}{M} \frac{\partial}{\partial t} \nabla^2 \right) \cdot \rho(\mathbf{r}, t) + \nabla^2 \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (1.44)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\epsilon(\mathbf{r}, t) - \frac{(\epsilon + \mathbf{P})}{M} \cdot \rho(\mathbf{r}, t) \right) - \lambda \cdot \nabla^2 T(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (1.45)$$

siendo M la masa total del sistema, $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ la presión local y $\mathbf{g}_T(\mathbf{r}, t)$ la densidad de momento transversal definida a partir de la ecuación de Navier-Stokes, ecuación (1.43), de la forma:

$$\mathbf{g}_T(\mathbf{r}, t) = \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{g}_L(\mathbf{r}, t) \quad (1.46)$$

dond $\mathbf{g}_L(\mathbf{r}, t)$ es la densidad de momento longitudinal.

Las expresiones de los flujos en función de las propiedades microscópicas de un conjunto de N partículas rígidas son²⁸:

$$V\mathbf{G}(t) = V \langle \mathbf{g}(\mathbf{r}, t) \rangle_V = \sum_{i=1}^N \mathbf{P}_i \quad (1.47)$$

$$V\mathbf{J}_P(t) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \mathbf{q}_{ij} \cdot \frac{\partial u_{ij}}{\partial \mathbf{q}_i} \quad (1.48)$$

$$\begin{aligned} V\mathbf{J}_\epsilon(t) = & \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}_i \cdot \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega}_i + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N u_{ij} \right) \cdot \frac{\mathbf{p}_i}{m} + \\ & + \frac{1}{2} \cdot \sum_{j=1}^N \mathbf{q}_{ij} \cdot \left(\frac{\mathbf{p}_j}{m} \cdot \frac{\partial u_{ij}}{\partial \mathbf{q}_j} - \boldsymbol{\omega}_j \cdot \mathbf{T}_{ij} \right) \end{aligned} \quad (1.49)$$

siendo m , \mathbf{q}_i , \mathbf{p}_i , la masa, posición y momento. \mathbf{G} , \mathbf{J}_P y \mathbf{J}_ϵ son los promedios de los flujos puntuales de masa, momento y energía en todo el espacio. Además, V es el volumen del sistema u_{ij} es el potencial intermolecular par, $\boldsymbol{\omega}$ el vector velocidad angular, \mathbf{I} el tensor de inercia y \mathbf{T}_{ij} el momento de las fuerzas.

Como se puede observar, los flujos son suma de dos términos. El primero es la variación de la densidad debida al movimiento de las partículas a través de una superficie. El segundo es la variación de la densidad debida a la interacción de las partículas en lados opuestos de una superficie. En el caso del flujo de masa esta segunda parte no existe puesto que la densidad de masa no varía como consecuencia de las fuerzas intermoleculares.

Los coeficientes de transporte se definen en términos de la respuesta de un sistema a una perturbación. Comparando los efectos lineales de dicha perturbación con las ecuaciones macroscópicas de transporte, se identifican los coeficientes correspondientes. El resultado es que los coeficientes D , η , y λ se pueden expresar como integrales de funciones de correlación de sus flujos asociados.

Si J es el flujo asociado a una magnitud física determinada y ν la frecuencia con la que se produce la perturbación, el coeficiente de transporte correspondiente ξ , será³⁰:

$$\xi = \lim_{\nu \rightarrow 0} K \cdot \int_0^{\infty} \langle J^-(t) J^-(0) \rangle \cdot e^{-\nu t} \cdot dt \quad (1.50)$$

siendo

$$J^-(t) = J(t) - \langle J \rangle \quad (1.51)$$

La ecuación (1.50) es la de Green Kubo para un coeficiente de transporte ξ , donde K es un factor que depende del estado termodinámico del sistema y $\langle J(t) \cdot J \rangle$ es la función de correlación de J obtenida de acuerdo con la definición (1.25).

Los coeficientes de transporte también se pueden expresar mediante las relaciones de Einstein:

$$\xi = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \cdot \langle \Delta A(t)^2 \rangle \quad (1.52)$$

donde

$$\Delta A(t) = A(0) - A(t) - \langle J \rangle \cdot t = \int_0^t J^-(t') \cdot dt' \quad (1.53)$$

siendo A una variable mecánica cualquiera que depende de la posición $q(t)$ y del momento $p(t)$.

Las relaciones de Green-Kubo y de Einstein son equivalentes a frecuencia cero, y permiten calcular las propiedades de transporte de dos maneras diferentes.

Las ecuaciones de Green-Kubo (marcadas con la letra a) y de Einstein (marcadas con la letra b) para el coeficiente de autodifusión, D , la viscosidad, η , y la conductividad térmica, λ son:

$$D = \frac{1}{3} \cdot \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle \cdot dt = \frac{1}{3} \cdot \int_0^{\infty} C_v(t) \cdot dt \quad (1.54a)$$

$$D = \frac{1}{6t} \cdot \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle \quad (1.54b)$$

siendo $C_v(t)$ la función de autocorrelación de velocidades y $(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2$ el desplazamiento cuadrático medio.

$$\eta = \frac{V}{kT} \cdot \int_0^{\infty} \langle \mathbf{J}_p^{xy}(t) \cdot \mathbf{J}_p^{xy}(0) \rangle \cdot dt = \frac{V}{kT} \cdot \int_0^{\infty} C_{J_p}(t) \cdot dt \quad (1.55a)$$

$$\eta = \frac{1}{2t} \cdot \frac{V}{kT} \cdot \langle (\mathfrak{J}_p^{xy}(t) - \mathfrak{J}_p^{xy}(0))^2 \rangle \quad (1.55b)$$

donde $C_{J_p}(t)$ es la función de autocorrelación de flujos de momento y:

$$\mathfrak{J}_p^{xy}(t) = \frac{1}{V} \cdot \sum_{i=1}^N p_{ix} \cdot q_{iy} \quad (1.56)$$

$$\lambda = \frac{V}{3kT^2} \cdot \int_0^{\infty} \langle \mathbf{J}_e(t) \cdot \mathbf{J}_e(0) \rangle \cdot dt = \int_0^{\infty} C_{J_e}(t) \cdot dt \quad (1.57a)$$

$$\lambda = \frac{1}{2t} \cdot \frac{V}{3kT^2} \cdot \langle (\mathfrak{J}_e(t) - \mathfrak{J}_e(0))^2 \rangle \quad (1.57b)$$

donde $C_{J_e}(t)$ es la función de autocorrelación de flujos de energía y:

$$\mathfrak{J}_e(t) = \frac{1}{V} \cdot \sum_{i=1}^N (\epsilon_i - \langle \epsilon \rangle) \cdot \mathbf{q}_i \quad (1.58)$$

Todas estas ecuaciones proporcionan la manera de calcular los coeficientes de transporte de una muestra finita de moléculas.

1.2 Métodos de simulación molecular.

La simulación es un método mecanoestadístico que proporciona resultados exactos para un modelo de fluido³¹. En una simulación se consideran unos cientos de

moléculas en un volumen determinado, que se mueven de acuerdo a una serie de reglas. Los dos métodos de simulación clásicos son el de Monte Carlo (MC) y el de dinámica molecular (MD). En la simulación por MC se generan configuraciones de moléculas a partir de una configuración inicial, de acuerdo con el factor de Boltzmann de las configuraciones sucesivas. El promedio de las diversas propiedades sobre todas las configuraciones generadas constituye una estimación de las propiedades termodinámicas y estructurales del fluido. En la simulación por MD se evalúan las fuerzas y los momentos de las fuerzas que actúan sobre las moléculas, debidos a las interacciones entre ellas, y se resuelven las ecuaciones del movimiento, de manera que al final se conoce la evolución temporal del sistema. El promedio de las propiedades sobre la duración de la simulación nos da las propiedades termodinámicas, estructurales y, además, dinámicas. En los últimos años, se ha desarrollado la técnica de Monte Carlo en el colectivo de Gibbs³² (GEMC) con la que se puede realizar la simulación simultánea por MC de dos fases que están en equilibrio, cumpliendo las condiciones de equilibrio interno e igualdad de temperatura, presión y potencial químico entre ambas fases. La técnica GEMC permite obtener por simulación el equilibrio líquido-vapor de un fluido.

Los métodos de simulación presentan una serie de limitaciones. La primera de ellas viene dada por el tamaño de la muestra, lo que condiciona el estudio a los estados en los que las correlaciones espaciales son menores que el tamaño de la caja. El hecho de que el número de partículas, N , no sea lo suficientemente grande como para eliminar los efectos de superficie supone un serio problema cuando se pretende estudiar propiedades en el límite termodinámico, en el que la relación superficie/volumen tiende a cero. Otra limitación, para el método de dinámica molecular, es la duración limitada de la simulación que impide el estudio de fenómenos de alta correlación temporal.

Los efectos ocasionados por los bordes de la caja se eliminan normalmente recurriendo a las condiciones de contorno periódicas. Las N partículas del sistema que se va a simular se colocan en una caja de volumen V y se rodean de infinitas réplicas generadas por translación como muestra la figura 1.1. Así, las partículas que están en la superficie de una caja están rodeadas a su vez por las réplicas periódicas de la superficie opuesta. Si durante la simulación las partículas pasan a una caja vecina, sus réplicas entrarán por la cara opuesta conservándose constante el número de éstas.

La eliminación de los efectos superficiales provoca a su vez nuevas limitaciones ya que si el alcance del potencial es lo suficientemente grande, una partícula puede interactuar con la imagen de otra que se encuentre más cerca y no necesariamente con la que esté en la caja central (criterio de imagen mínima³³) imponiendo por tanto la simetría del sistema cuando se pretende simular un fluido isotrópico.

Si en la figura 1.2 se quieren calcular las fuerzas en la partícula negra situada en la caja central, habrá que tener en cuenta todas las interacciones entre las partículas de la caja central o de las imágenes incluidas en la esfera de radio de corte (*cutoff*) r_c . Evidentemente el radio de corte debe de ser en todo momento inferior a la menor de las dimensiones de la caja (normalmente $R > 2r_c$).

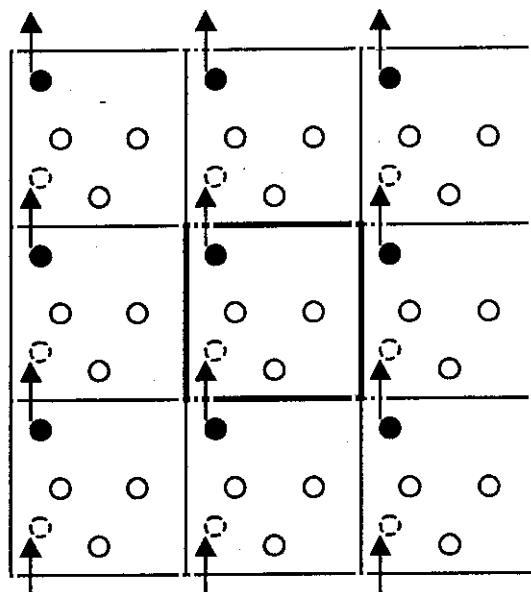


Figura 1.1 Condiciones de contorno periódicas. Cuando una molécula sale por un lado una réplica entra por el lado opuesto.

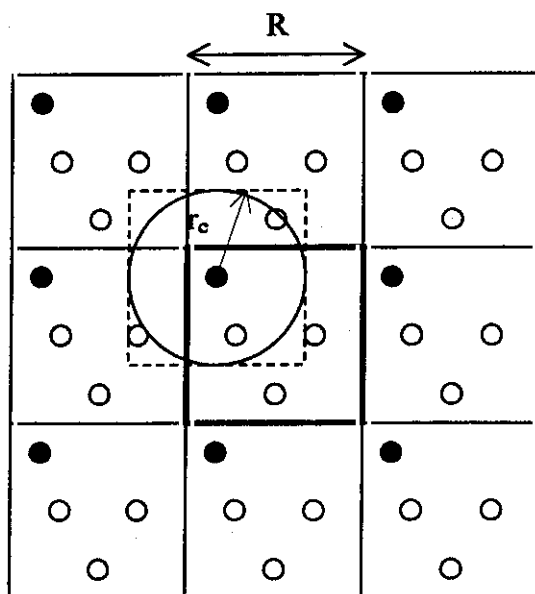


Figura 1.2 Criterio de la imagen mínima en dos dimensiones. Tanto la caja central como la que se ha construido alrededor de la molécula pintada en color negro contienen cuatro moléculas. La circunferencia de trazos indica el truncamiento del potencial.

Las condiciones de contorno periódicas pueden realizarse en una caja cúbica, rectangular o monocónica dependiendo del tipo de moléculas consideradas en la simulación. Cuando se está simulando un soluto con forma más o menos esférica, utilizar una caja "esférica" en lugar de una rectangular reduce considerablemente el número de moléculas de disolvente que rellenan el espacio vacío de la caja y por tanto el tiempo de simulación. En estos casos se recurre al octaedro truncado como caja periódica (figura 1.3).

En la caja con forma de octaedro truncado la distancia entre celdillas es a , y entre los planos definidos por las caras hexagonales será: $a(1/2)\sqrt{3}$. El volumen de este octaedro es: $(1/2)a^3$. Para una caja en forma de octaedro truncado, se impone como requisito que el radio de corte sea menor que la mitad de la distancia entre los planos opuestos que están definiendo el octaedro truncado. Es decir: $r_c < a(1/4)\sqrt{3}$.

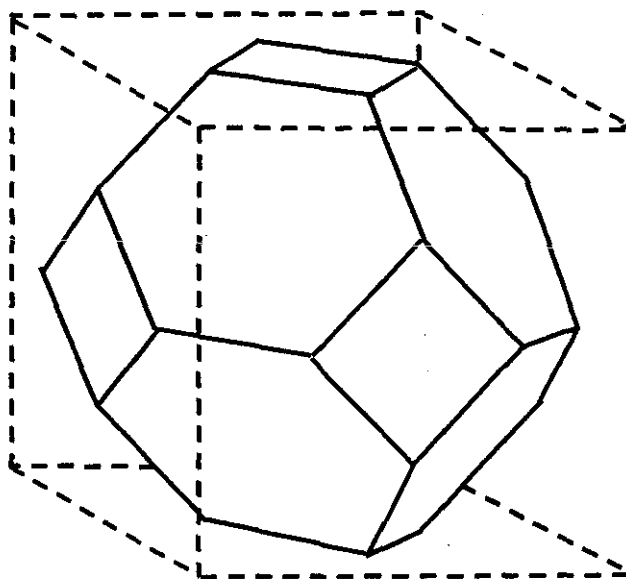


Figura 1.3 Octaedro truncado.

Al simular disoluciones atomísticas con moléculas de gran tamaño como pueden ser péptidos o proteínas, las condiciones de contorno periódicas pueden hacer que el coste de computación sea muy grande³⁴. En ese caso, el número de átomos en la simulación se puede limitar considerando únicamente una parte del sistema molecular. Si observamos la figura 1.4, dado un átomo o punto del sistema se realizará la

simulación con los átomos que estén situados dentro de la zona esférica centrada en él y con radio r_2 .

Los efectos debidos a la presencia del vacío más allá de r_2 se minimizarán restringiendo el movimiento de los átomos comprendidos dentro de la "corona circular" que se forma entre las esferas de radio r_1 y r_2 . Los átomos comprendidos en esta corona se mantendrán fijos o prácticamente fijos utilizando una técnica de restricción de posiciones³⁵ mientras que los que se encuentren en la esfera interna de radio r_1 no sufrirán restricción alguna. Para evitar los posibles efectos de distorsión debidos al vacío más allá de r_2 en el movimiento de las partículas dentro de la esfera de radio r_1 , ambos radios deben de cumplir que $r_c < r_2 - r_1$.

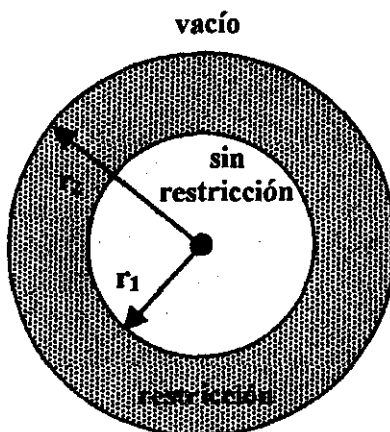


Figura 1.4 Regiones donde se realiza la simulación.

Los dos métodos más extendidos para el modelado de fluidos son el método de Monte Carlo (MC) y el de Dinámica molecular (MD). Ambos procedimientos tienen unas bases comunes como son la representación de las moléculas en función de un sistema de coordenadas, la utilización de un potencial intermolecular y la introducción de las condiciones periódicas de contorno. La principal diferencia está en la forma de generar las nuevas configuraciones de las moléculas. En MC las nuevas configuraciones se generan a partir de una partícula aleatoria, trasladándola y rotándola. La aceptación de dicha configuración se decide a partir del algoritmo de Metropolis³³; la aplicación sobre un número suficiente de configuraciones proporciona los promedios sobre estructura y las propiedades termodinámicas del sistema. En el caso de la dinámica molecular (MD), las nuevas configuraciones y velocidades se generan aplicando las ecuaciones de Newton del movimiento a todas las moléculas simultáneamente para un pequeño intervalo de tiempo (*time step*).

1.2.1 Simulación por el método de Monte Carlo

Las técnicas de Monte Carlo permiten estimar integrales multidimensionales mediante el muestreo del espacio de integración generando números aleatorios³⁶.

En un sistema de N partículas a un volumen V y una temperatura T el promedio termodinámico de una propiedad A se puede expresar en función de las posiciones y orientaciones de las moléculas de la forma³⁷:

$$\langle A \rangle = \int A(\mathbf{r}^N) f(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N \quad (1.59)$$

donde \mathbf{r}^N representa las coordenadas de las N partículas y $f(\mathbf{r}^N)$ es la función de densidad de probabilidad de encontrar el sistema alrededor de una configuración \mathbf{r}^N :

$$f(\mathbf{r}^N) = \frac{\exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]}{Q} \quad (1.60)$$

siendo $\beta = 1/(k_B T)$ y Q la integral de configuración definida en la ecuación (1.3).

Para resolver la ecuación (1.59) mediante el método de Monte Carlo habría que realizar un muestreo mediante números aleatorios de una elevada cantidad de configuraciones del espacio fásico. Sin embargo, este cálculo no es posible ya que la mayor parte de las configuraciones que se generan al azar dan lugar a solapamientos entre partículas por lo que el factor de Boltzmann sería nulo y no contribuirían a la integral.

Por otra parte, tal y como vimos en la sección 1.1 de forma general no es posible evaluar la integral de configuración Q directamente por simulación. Sin embargo, en la mayoría de los casos no estamos interesados en la parte configuracional de la función de partición sino en promedios del tipo:

$$\langle A \rangle = \frac{\int \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] A(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N}{\int \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N} \quad (1.61)$$

por lo que sería suficiente conocer la relación entre ambas integrales. Metrópolis y colaboradores¹⁰ desarrollaron un método que permite obtener dicha relación.

En la ecuación (1.59) la densidad de probabilidad, $f(\mathbf{r}^N)$, es siempre positiva. Si generamos puntos en el espacio de configuración de forma aleatoria de acuerdo con esta distribución de probabilidad, en promedio, el número de puntos N_i generados por unidad de volumen alrededor de \mathbf{r}^N es igual a $L f(\mathbf{r}^N)$ donde L es el número total de puntos que hemos generado. Teniendo esto en cuenta, la ecuación (1.61) se transforma en un promedio aritmético:

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L N_i A(\mathbf{r}_i^N) \quad (1.62)$$

El método de Metrópolis construye un camino aleatorio de puntos (\mathbf{r}_k^N) recurriendo a una cadena de Markov¹³. Los puntos generados en el espacio configuracional lo hacen con una probabilidad relativa $p(\mathbf{r}_k^N)$ proporcional al factor de Boltzmann $\exp[-\beta U(\mathbf{r}_k^N)]$ de manera que cuando el número de configuraciones del espacio de fases tiende a infinito la probabilidad con que se elige dicha configuración $p(\mathbf{r}_k^N)$ es igual a la distribución canónica del sistema $p_c(\mathbf{r}_k^N)$.

La aproximación general consiste en definir en primer lugar una configuración α del sistema \mathbf{r}_i^N y que correspondería a un factor de Boltzmann $\exp[-\beta U(\mathbf{r}_i^N)]$. Esta configuración puede corresponder, por ejemplo, a una red regular cristalina. A continuación, generamos una nueva configuración \mathbf{r}_j^N mediante un pequeño desplazamiento aleatorio Δ de la configuración α de forma que el factor de Boltzmann sea $\exp[-\beta U(\mathbf{r}_j^N)]$. Para decidir si la configuración se rechaza o se acepta se evalúa el cambio energético producido $\Delta U = U(\mathbf{r}_j^N) - U(\mathbf{r}_i^N)$. Si $\Delta U < 0$ el cambio es aceptado. Si $\Delta U > 0$ el movimiento se acepta con una probabilidad $\exp[-\beta \Delta U]$ (o se rechaza con una probabilidad $1 - \exp[-\beta \Delta U]$). Una vez que se dispone de la nueva configuración se evalúa la propiedad de interés, A , completando así el paso de Monte Carlo tras el cual se inicia de nuevo el proceso eligiendo otra partícula al azar.

La cadena de Markov se construye de manera tal que la distribución límite se define especificando una probabilidad de transición de una configuración \mathbf{r}_i^N a otra configuración \mathbf{r}_j^N $\pi(i \rightarrow j) = \pi_{ij}$. Para que se produzca la convergencia de la probabilidad $p(\mathbf{r}_k^N)$ a la distribución canónica del sistema es necesario imponer la condición de reversibilidad microscópica;

$$p_c(\mathbf{r}_i^N) \pi_{ij} = p_c(\mathbf{r}_j^N) \pi_{ji} \quad (1.63)$$

Esto implica que las probabilidades de transición dependen del cambio de energía ΔU :

$$\frac{\pi_{ij}}{\pi_{ji}} = \frac{f(\mathbf{r}_j^N)}{f(\mathbf{r}_i^N)} = \exp[-\beta(U(\mathbf{r}_j^N) - U(\mathbf{r}_i^N))] \quad (1.64)$$

Existen muchos valores posibles de π_{ij} que satisfacen esta condición. La elección de Metrópolis y colaboradores es¹⁰:

$$\begin{aligned} \pi_{ij} &= \frac{f(\mathbf{r}_j^N)}{f(\mathbf{r}_i^N)} = \exp[-\beta(U(\mathbf{r}_j^N) - U(\mathbf{r}_i^N))] & \text{si } f(\mathbf{r}_j^N) < f(\mathbf{r}_i^N) \\ \pi_{ij} &= 1 & \text{si } f(\mathbf{r}_j^N) \geq f(\mathbf{r}_i^N) \end{aligned} \quad (1.65)$$

Para decidir si aceptamos o rechazamos un movimiento se compara el factor $\exp[-\beta\Delta U]$ con un número aleatorio ξ generado en el intervalo $[0,1]$. El movimiento se acepta si π_{ij} es mayor que ξ y se rechaza en caso contrario. Otra condición que debe de cumplir π_{ij} es la ergodicidad, es decir, cada uno de los puntos del espacio configuracional debe poder alcanzarse en un número finito de pasos Monte Carlo a partir de cualquier otro punto. Aunque algunos esquemas simples de MC garantizan la ergodicidad, éstos no suelen ser los más eficientes. Por el contrario esquemas muy eficientes pueden no garantizar la ergodicidad del sistema.

1.2.2 Método de Monte Carlo en el colectivo de Gibbs

Para determinar el diagrama de fases de un fluido mediante simulación, se han diseñado técnicas especiales tales como la de Monte Carlo en el colectivo gran canónico, la de la *partícula test* de Widom o las técnicas basadas en parámetros de acoplamiento³³. Para ello, hay que realizar una serie de simulaciones en estados próximos a una transición de fase, localizando numéricamente los estados que satisfacen las condiciones de coexistencia (igualdad de presión y potencial químico) a una temperatura dada. Una gran desventaja de estos métodos es que hay que realizar un gran número de simulaciones lo que se une a la incertidumbre implícita en el método de interpolación. Existen también métodos más directos como las simulaciones en interfases. Estos métodos también presentan problemas tales como la necesidad de largos periodos de equilibrado y los efectos superficiales que surgen en muestras pequeñas de partículas, en los que siempre una fracción elevada de moléculas está cerca de la interfase. A finales de los años 80, Panagiotopoulos^{38,39} desarrolló una técnica que supera muchas de estas limitaciones. Esta técnica se denomina de Monte Carlo en el colectivo de Gibbs (GEMC).

Si se considera un sistema macroscópico formado por dos fases en equilibrio se pueden simular dos regiones microscópicas inmersas en sendas fases lejos de la interfase. Esto implica considerar condiciones de contorno periódicas en las dos regiones. Las condiciones de equilibrio entre dos fases son además de que estén en equilibrio interno la igualdad de temperatura, presión y potencial químico en las dos fases. La temperatura del sistema se especifica mediante una simulación usual de Monte Carlo. En cuanto a las demás condiciones, se satisfacen mediante tres tipos de movimientos de MC representados en la figura 1.5: Desplazamientos de partículas dentro de cada región, fluctuaciones en el volumen de las dos regiones manteniéndose el volumen total constante y transferencia de partículas entre las dos fases (para cumplir la condición de igualdad de potencial químico).

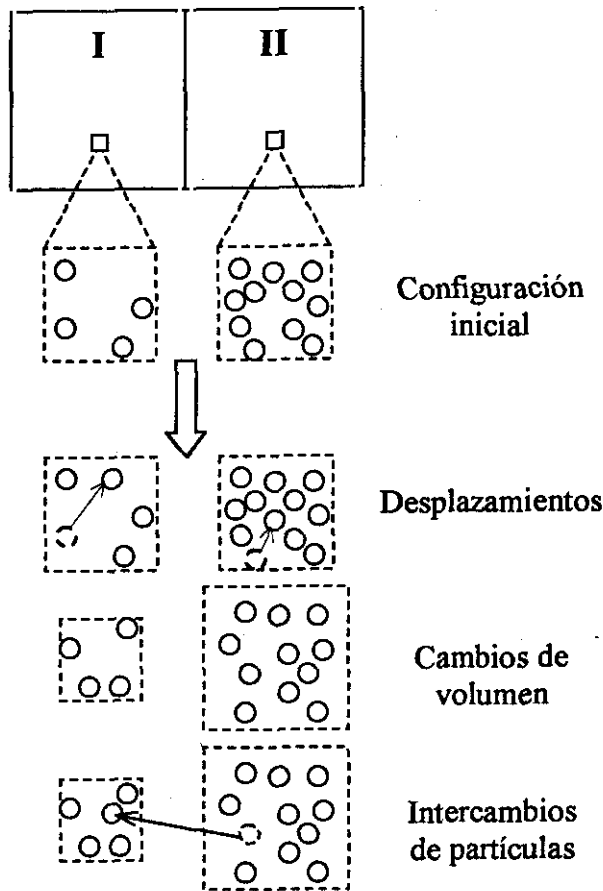


Figura 1.5 Esquema de los tres pasos que tienen lugar en una simulación por Monte Carlo en el colectivo de Gibbs.

Si se considera un sistema de N partículas a temperatura constante, volumen total V , dividido en dos regiones de volúmenes V_I y V_{II} ($= V - V_I$) y N_I y N_{II} ($= N - N_I$) partículas la función de partición de este sistema es:

$$Z_{NVT} = \frac{1}{\Lambda^{3N} V N!} \sum_{N_I=0}^N \binom{N}{N_I} \int_0^V V_I^{N_I} V_{II}^{N_{II}} dV_I \cdot \int \exp[-\beta \cdot U_I(N_I)] \cdot d\xi_I^{N_I} \int \exp[-\beta \cdot U_{II}(N_{II})] \cdot d\xi_{II}^{N_{II}} \quad (1.66)$$

donde Λ es la longitud de la onda térmica de de Broglie, ξ_I y ξ_{II} son las coordenadas escaladas de las partículas en las dos regiones y $U(N_i)$ es el potencial de interacción de N_i partículas.

La ecuación (1.66), representa un colectivo cuya densidad de probabilidad $p(N_I, V_I; N, V, T)$ es proporcional a:

$$p(N_I, V_I; N, V, T) \propto \exp\left(\ln \frac{N!}{N_I! N_{II}!} + N_I \cdot \ln V_I + N_{II} \cdot \ln V_{II} - \beta \cdot U_I(N_I) - \beta \cdot U_{II}(N_{II})\right) \quad (1.67)$$

Utilizando la función de partición de la ecuación (1.66) Smit y colaboradores probaron que el colectivo de Gibbs y el colectivo canónico son formalmente equivalentes, demostrando que las densidades de energías libres son iguales en el límite termodinámico⁴⁰. También demostraron que para un sistema con transición de fase de primer orden, las dos regiones de una simulación en el colectivo de Gibbs alcanzarán las densidades de equilibrio correctas.

Los criterios de aceptación de los tres tipos de movimientos se pueden obtener fácilmente a partir de la ecuación (1.67):

1. Para un paso de desplazamiento en una de las fases la probabilidad de aceptación es la misma que para una simulación convencional en el colectivo NVT:

$$p_{\text{movimiento}} = \min[1, \exp(-\beta \cdot \Delta U)] \quad (1.68)$$

donde ΔU es el cambio de energía configuracional producido en el desplazamiento.

2. Para un paso de cambio de volumen en el que el volumen de la región I se aumenta ΔV con una correspondiente disminución de volumen en la región II:

$$p_{\text{volumen}} = \min\left[1, \exp\left(-\beta \cdot \Delta U_I - \beta \cdot \Delta U_{II} + N_I \cdot \ln \frac{V_I + \Delta V}{V_I} + N_{II} \cdot \ln \frac{V_{II} - \Delta V}{V_{II}}\right)\right] \quad (1.69)$$

3. Para el paso de transferencia de partículas de la caja II a la región I:

$$p_{\text{transferencia}} = \min\left[1, \exp\left(-\beta \cdot \Delta U_I - \beta \cdot \Delta U_{II} - \ln \frac{(N_I + 1) \cdot V_{II}}{N_{II} \cdot V_I}\right)\right] \quad (1.70)$$

Todas estas ecuaciones son válidas para una simulación en la que el sistema total tiene número de moléculas, temperatura y volumen constantes.

Las simulaciones en el colectivo de Gibbs no requieren un conocimiento previo del potencial químico. Para este tipo de simulaciones el potencial químico se calcula mediante la ecuación:

$$\mu = -kT \cdot \ln \left\langle \frac{V_I}{N_I + 1} \cdot \exp(-\beta \cdot \Delta U_I^+) \right\rangle \quad (1.71)$$

siendo ΔU_I^+ el cambio de energía producido en la región I en la transferencia de una partícula.

1.2.3 Método de Dinámica Molecular

El método de dinámica molecular permite conocer las posiciones, velocidades y aceleraciones de un número dado de partículas en instantes sucesivos de tiempo, mediante la resolución numérica de las ecuaciones del movimiento de Newton o las de Hamilton. La información obtenida hace posible evaluar las propiedades estáticas y dinámicas del sistema, promediando en el tiempo cada función de las variables moleculares.

Para simplificar el estudio de la dinámica de un sistema cualquiera, es necesario recurrir a la aproximación de Born-Oppenheimer y suponer que la dinámica de los núcleos está regida por el campo que crean a su alrededor los electrones. Si, además, la longitud de onda térmica de de Broglie es del mismo orden o menor que el tamaño de las partículas estudiadas, dicha dinámica se puede describir mediante la dinámica clásica.

Teniendo estas dos aproximaciones en cuenta, el método de simulación por ordenador de la dinámica molecular consiste en resolver numéricamente las ecuaciones del movimiento de un sistema de N partículas. El método de resolución numérica más utilizado es el de las diferencias finitas, que consiste en discretizar el segmento de tiempo estudiado en n trozos de longitud δt , de manera que si se conoce la velocidad y posición de las partículas en un tiempo t , la integración numérica proporciona los valores de dichas propiedades en un tiempo $t + \delta t$. La aplicación sucesiva del método proporciona una estimación del estado dinámico del sistema en un tiempo $t + n\delta t$ ⁴¹.

El principio de conservación de la energía indica que la energía total de cualquier sistema en el que el hamiltoniano sea explícitamente independiente del tiempo es constante. Así, si se fija el volumen de la caja central, V , la energía total, E , y el número de partículas, N , la simulación se llevará a cabo en el colectivo NVE, o colectivo microcanónico. Por tanto, una simulación por MD en dicho colectivo debe conservar la energía constante.

Si el hamiltoniano del sistema es invariante en una traslación en una dirección cualquiera del espacio, entonces se conserva el momento total en dicha dirección. Este es el caso de una caja cúbica en cualquiera de las tres direcciones perpendiculares a sus caras, por lo que se deduce que el momento total del sistema también es constante. Por el contrario, el momento angular total no se conserva, ya que una caja cúbica no es invariante a la rotación. Utilizando esta propiedad se suele escoger un marco de referencia para el cual el sistema esté en reposo. De esta forma, el momento de cada partícula se debe únicamente a la agitación térmica y se puede estimar la temperatura basándose en el principio de equipartición de la energía, según el cual a cada grado de

libertad le corresponde en promedio una energía de $(1/2)k_B T$. En particular, para los grados traslacionales se cumple que:

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \cdot \mathbf{p}_i^2 \right\rangle = \frac{3}{2} N k T \quad (1.72)$$

donde, debido a la hipótesis ergódica, el promedio habitual sobre el colectivo se sustituye por un promedio en el tiempo. Almacenando en cada paso de la simulación las propiedades de la N partículas, es posible obtener, además de las propiedades termodinámicas, las funciones de correlación y por tanto los tiempos de correlación.

El colectivo natural de una simulación de dinámica molecular es el NVE. Sin embargo, en la práctica suele ser mucho más útil definir el estado termodinámico mediante las variables NVT (colectivo canónico) o NPT (colectivo isotérmico-isobárico). Aunque en el límite termodinámico todos ellos son equivalentes, es complicado saber *a priori* que temperatura va a tomar un sistema simulado en NVE ya que esta temperatura se obtiene promediando durante la propia simulación. Por ello, resulta conveniente utilizar un dispositivo que permita llevar al sistema a la temperatura deseada perturbándolo lo menos posible. Estos dispositivos reciben el nombre de termostatos. En nuestras simulaciones hemos utilizado el termostato isotérmico-gaussiano^{33,42}. A una temperatura dada, este termostato restringe la energía cinética total al valor que le correspondería de acuerdo con el principio de equipartición de la energía. Aplicando el principio de mínima restricción de Gauss⁴² se pueden obtener las ecuaciones isocinéticas del movimiento. El algoritmo de integración de las ecuaciones de movimiento debe ser rápido, utilizar poca memoria y ser estable conservando lo mejor posible la energía y el movimiento lineal. Por otra parte debe permitir el uso de un diferencial, δt , lo más grande posible, para que así aumente el tamaño de las simulaciones y además tiene que originar trayectorias reversibles en el tiempo.

El movimiento de un cuerpo rígido en el espacio se puede descomponer en dos partes. Una de traslación del centro de masas y otra de rotación alrededor de un sistema de referencia fijo en dicho centro⁴³. El algoritmo *leap-frog* se utiliza en simulaciones por MD para describir estos dos tipos de movimiento^{44,45} ya que proporciona un método sencillo para la resolución de las ecuaciones del movimiento al ser bastante estable y generar trayectorias reversibles³³.

Referencias

1. J. P. Hansen e I. R. McDonald, "Theory of simple liquids", Academic Press, London, 1986.
2. J. K. Percus y G. J. Yevick, *Phys. Rev.* **110**, 1, (1958).
3. J. M. J. van Leeuwen, J. Groeneveld y J. de Boer, *Physica*, **25**, 792, (1959).
4. F. Lado, *Phys. Rev. A*, **8**, 2548, (1973).
5. R. W. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **22**, 1420, (1954).
6. J. L. F. Abascal, M. Lombardero y S. Lago, *Mol. Phys.* **42**, 999, (1981).
7. J. Fischer y S. Lago, *J. Chem. Phys.* **78**, 5750, (1983).
8. C. Vega, S. Lago y P. Padilla, *J. Phys. Chem.* **96**, 1900, (1992).
9. J. D. Weeks, D. Chandler y H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **54**, 5432, (1971).
10. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller y E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087, (1953).
11. B. J. Alder y T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208, (1957).
12. D. A. Mc Quarrie, "Statistical Mechanics", Harper and Row, New York, 1993.
13. R. E. Wilde y S. Singh, "Statistical Mechanics: Fundamentals and modern applications", Texas Tech University, Lubbock, Texas, 1998.
14. A. Ben-Naim, "Statistical Thermodynamics for Chemists and Biochemists", Plenum Press, New York, 1992.
15. M. H. Everdell, "Statistical Mechanics and its Chemical Applications", Academic Press, 1975.
16. T. Hill, "Introducción a la Termodinámica Estadística", Paraninfo, Madrid, 1972.
17. H. L. Friedman, "A course in Statistical Mechanics", Prentice-Hall, New Jersey, 1985.
18. M. Díaz-Peña, "Termodinámica Estadística", Alhambra, Madrid, 1979.
19. L. S. Ornstein y F. Zernike, *Proc. Akad. Sci.* **17**, 79, (1914).
20. M. P. Allen y D. J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids", Clarendon Press, Oxford, 1987.
21. D. Steele y J. Yarwood, "Spectroscopy and relaxation of molecular liquids", Elsevier Science Publisher, New York, 1991.

22. A. J. Stone. "The theory of intermolecular forces", Oxford University Press, 1997.
23. F. J. Bartoli y T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.* **56**, 413, (1972).
24. T. E. Bull y J. Jonas, *J. Chem. Phys.* **53**, 3315, (1970).
25. W. G. Rothschild, *J. Chem. Phys.* **57**, 991, (1972).
26. D. J. Evans y W. B. Street, *Mol. Phys.* **36**, 161, (1978).
27. D. J. Evans y S. Murad, *Mol. Phys.* **68**, 1219, (1989).
28. J. A. McLennan, "Introduction to Non Equilibrium Statistical Mechanics", Prentice-Hall, New Jersey, 1989.
29. L. P. Kadanoff y P. C. Martin, *Ann. Rev. Phys.* **24**, 419, (1963).
30. R. Zwanzig, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **16**, 67, (1965).
31. J. G. Gay y B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* **74**, 3316, (1981).
32. A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Simul.* **9**, 1, (1992).
33. D. Frenkel y B. Smit, "Understandig Molecular Simulation. From Algorithms to Applications", Academic Press. San Diego, 1996.
34. W. F. van Gunsteren, P. K. Weiner y A. J. Wilkinson. "Computer Simulation of Biomolecular Systems: Theoretical and experimental applications", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1997.
35. W. F. van Gunsteren, S. R. Billeter, A. A. Eising, P. H. Hünenberg, P. Krüger, A. E. Mark, W. R. P. Scott y I. G. Tironi. "Biomolecular Simulation: The GROMOS 96 Manual and User Guide", Zürich; 1996
36. B. P. Demidovich e I. A. Maron, "Cálculo Numérico Fundamental", Paraninfo, Madrid, 1985.
37. K. Binder "Monte Carlo Methods in Statistical Physics", Springer, Berlín, Geidelberg, New York, 1979.
38. A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys.* **61**, 813, (1987).
39. A. Z. Panagiotopoulos, N. Quirke, M. Stapleton y D. J. Tildesley, *Mol. Phys.* **63**, 527, (1988).
40. B. Smit, Ph. de Smedt y D. Frenkel, *Mol. Phys.* **68**, 931, (1989).
41. D. C. Rapaport, "The Art of Molecular Dynamics Simulation". Cambridge Univ. Press, 1995.

Referencias

42. D. J. Evans, W. G. Hoover, B. H. Failor, B.-Moran y A. J. C. Ladd, *Phys. Rev. A*, **28**, 1016, (1983).
43. L. D. Landau y E. M. Lifshitz, "Mecánica", Vol. 1 de "Curso de Física Teórica", 2ª Edición, Ed. Reverté, S.A, Barcelona, (1975).
44. D. Fincham, *Mol. Simul.* **8**, 165, (1992).
45. D. Fincham, *Mol. Simul.* **11**, 79, (1993).

2. Influencia de la distribución de carga sobre las propiedades termofísicas de modelos lineales polares

El papel de las interacciones electrostáticas entre moléculas para determinar las distintas propiedades de los fluidos es un problema que ha recibido considerable atención en los últimos años^{1,2,3}. Las energías electrostáticas se deben a las interacciones de las distribuciones de carga entre las moléculas, distribuciones que generalmente no se conocen bien siendo frecuente recurrir a modelos sencillos para reproducirlas⁴. La forma tradicional de representar estas interacciones entre moléculas es la de utilizar un desarrollo multipolar ideal. Este desarrollo es válido si la distancia entre los centros de masas moleculares es mayor que las dimensiones de sus nubes electrónicas. Una segunda posibilidad es recurrir a un modelo de cargas discretas. Así, en el caso de moléculas diatómicas homonucleares, una doble carga negativa en el centro de simetría y dos cargas positivas en los extremos de la molécula proporcionaría un efecto multipolar⁵.

En este capítulo se recogen los resultados de diversas simulaciones realizadas con los métodos de Dinámica Molecular y Monte Carlo en el colectivo de Gibbs utilizando modelos lineales que incluyen interacciones de dispersión definidas por un potencial de Kihara y simultáneamente interacciones electrostáticas descritas bien mediante multipolos puntuales situados en el centro geométrico o bien mediante cargas discretas situadas en el extremo del modelo y que producen el mismo momento multipolar de orden inferior no nulo. A lo largo de este capítulo vamos a analizar las variaciones que experimentan las propiedades de un fluido al considerar cargas discretas

o desarrollos multipolares. Resultados de estudios en modelos dipolares^{6,7} y cuadrupolares⁵ sugieren que las diferencias entre ambos modelos son pequeñas. Teixeira y colaboradores⁸ realizan un estudio en transiciones de fase obteniendo que las diferentes distribuciones de carga no modifican sustancialmente el comportamiento de modelos con pequeña elongación. Por otra parte, el desarrollo de Monson y Steele⁹ predice que estas diferencias deben ser significativas para modelos con elongaciones mayores⁵. Nuestros resultados coinciden con estas predicciones ya que las propiedades termodinámicas, estructurales y dinámicas en modelos de elongación pequeña no se ven prácticamente afectadas por la forma en que distribuimos la carga en la molécula mientras que los efectos son mayores al hacer más grandes las elongaciones.

Además de las propiedades de coexistencia y las termodinámicas presentamos también en este capítulo las propiedades estructurales para ambos modelos, encontrándose diferencias muy significativas incluso para cargas discretas relativamente pequeñas con elongaciones también pequeñas. Además, hemos obtenido los factores de Kirkwood y los valores de la constante dieléctrica para todos nuestros modelos. Finalmente se han determinado otro grupo de propiedades, las dinámicas, entre las que se incluyen las funciones de autocorrelación, los tiempos de relajación y los coeficientes de difusión, viscosidad y conductividad térmica.

2.0 Interacciones intermoleculares

Tanto el método de Monte Carlo como el de Dinámica Molecular presentan unas bases comunes como son la representación de las moléculas en función de un sistema de coordenadas, la utilización de un potencial intermolecular y la introducción de condiciones periódicas de contorno. La principal diferencia está en la forma de generar las nuevas configuraciones de las moléculas. En MC las nuevas configuraciones se generan a partir de una partícula aleatoria, trasladándola y rotándola. La aceptación de dicha configuración se decide a partir del algoritmo de Metropolis; la aplicación sobre un número suficiente de configuraciones proporciona los promedios sobre la estructura y las propiedades termodinámicas del sistema. En el caso de la dinámica molecular, las nuevas configuraciones y velocidades se generan aplicando las ecuaciones de Newton del movimiento a todas las moléculas. Tanto en las simulaciones de Monte Carlo como en las de dinámica molecular es el potencial el que determina la evolución de los sistemas al controlar la energía total (MC) o las fuerzas (MD). En este capítulo se han considerado dos modelos de potencial del tipo:

$$u_{ij} = u_{ij}^K + u^E \quad (2.1)$$

donde u^K es un potencial intermolecular de Kihara y u^E es la contribución electrostática, multipolar para el primer modelo (modelo KD) y coulombica para el segundo (modelo KC).

Una de las dificultades fundamentales en la evaluación de las integrales de mecánica estadística es la necesidad de calcular la termodinámica y otras propiedades macroscópicas de fluidos compuestos por moléculas no esféricas y la determinación de sus propiedades configuracionales. Concretamente magnitudes como la energía intermolecular $u(\mathbf{r}, \Omega_i, \Omega_j)$, el factor de Boltzmann ($\exp[-u(\mathbf{r}, \Omega_i, \Omega_j)/k_B T]$) o la función de correlación par dependerán no sólo de la distancia r entre dos puntos arbitrarios de las moléculas sino también de los ángulos (tres en moléculas lineales y cinco en no lineales) que describen las orientaciones moleculares relativas a un sistema intermolecular de coordenadas con el eje z paralelo a \mathbf{r} y unos ejes x e y arbitrarios. Si Ω_i y Ω_j son los ángulos orientacionales para las moléculas lineales i y j se puede escribir $\Omega_i = \{\theta_i, \phi_i\}$, ángulos polar y azimutal de los ejes moleculares respectivamente. En este caso, las propiedades configuracionales en un fluido isotrópico dependerán únicamente de $\phi_{ij} = \phi_j - \phi_i$.

El potencial de Kihara¹⁰, u^K , es un modelo simple de interacción entre moléculas por el cual el potencial del par en un instante dado depende únicamente de la distancia mínima entre los núcleos de las moléculas $\rho(\mathbf{r}, \Omega_i, \Omega_j)$, que es función de la distancia y de la orientación relativa de las moléculas (figura 2.1).

$$u_{ij}^K = 4\epsilon \left[(\sigma/\rho)^{12} - (\sigma/\rho)^6 \right] \quad (2.2)$$

donde σ y ϵ son parámetros de alcance y de energía respectivamente que se ajustan para describir lo mejor posible el sistema estudiado.

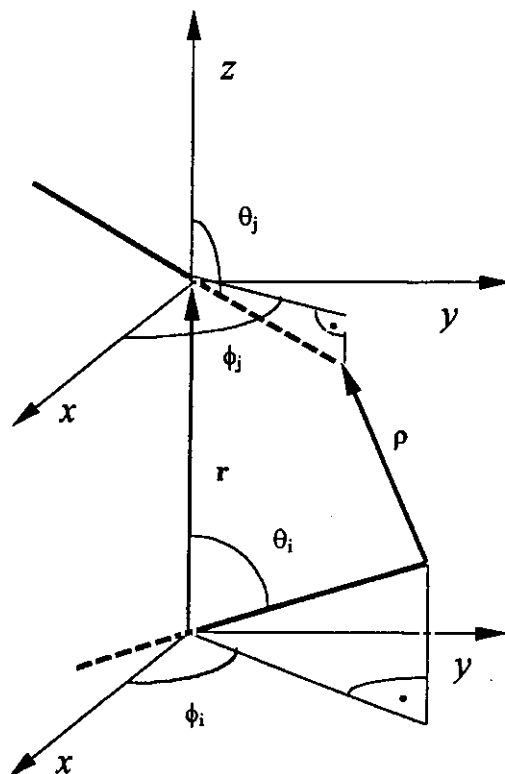


Figura 2.1 Distancia mínima entre dos moléculas lineales.

En el caso de moléculas lineales, ρ es la distancia mínima entre dos varillas de longitud L , infinitamente delgadas. Como ρ no es una función analítica de los vectores de posición, las orientaciones y la elongación, para poder determinarlo es necesario utilizar un algoritmo numérico. Aunque actualmente se dispone de algoritmos suficientemente rápidos como para realizar las simulaciones en un tiempo razonable^{11,12,13}, durante mucho tiempo esto supuso una gran limitación a la hora de realizar simulaciones.

2.0.1 Contribución electrostática

Como ya hemos dicho, para simular moléculas lineales con simetría dipolar se han considerado dos modelos de potencial en los que la parte no electrostática es siempre un potencial de Kihara. La parte electrostática en el primer modelo (KD) se trata mediante un desarrollo multipolar:

$$u^E = u^{\mu\mu} + u^{\mu Q} + u^{QQ} \quad (2.3)$$

Aunque en capítulos siguientes se tendrán en cuenta todos los términos de este desarrollo (dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo), de momento y debido a la simetría de las moléculas que se van a modelar aquí el término multipolar queda reducido a la parte dipolo-dipolo:

$$u^{\mu\mu} = \frac{\mu_i \cdot \mu_j}{r^3} - \frac{3 \cdot (\mu_i \cdot \mathbf{r}) \cdot (\mu_j \cdot \mathbf{r})}{r^5} \quad (2.4)$$

Esta expresión se simplifica cuando el dipolo se sitúa en el centro de masas:

$$u^{\mu\mu} = \frac{\mu_i \cdot \mu_j}{r^3} - \frac{3 \cdot (\mu_i \cdot \mathbf{r}) \cdot (\mu_j \cdot \mathbf{r})}{r^5} = \frac{\mu^2}{r^3} (\cos \gamma_{ij} - 3 \cos \theta_i \cos \theta_j) \quad (2.5)$$

donde $\cos \gamma_{ij} = \cos \theta_i \cos \theta_j + \sin \theta_i \sin \theta_j \cos(\phi_i - \phi_j)$

En el segundo modelo (KC) en lugar de un dipolo aplicado sobre el centro de masas, se han colocado dos cargas iguales y de signo contrario en los extremos de la molécula. La parte electrostática del potencial se define como:

$$u^E = u^C = \sum_{i,j} \sum_{a,b} \frac{q_{ia} q_{jb}}{4\pi\epsilon_0 r_q} \quad (2.6)$$

donde ϵ_0 es la permitividad en el vacío y r_q es el vector que une la carga q_a de la molécula i con la q_b de la molécula j ($r_q = r_1, r_2, r_3, r_4$). Estos vectores (figura 2.2) se pueden poner en función de los vectores unitarios en las direcciones de los ejes

moleculares de la molécula i , e_i , y de la molécula j , e_j , y del vector que une los centros de masas de las dos moléculas, r .

$$r_q = \pm \frac{L}{2}(e_i + e_j) + r \quad r_q = r_1, r_3 \quad (2.7)$$

$$r_q = \pm \frac{L}{2}(e_i - e_j) + r \quad r_q = r_2, r_4 \quad (2.8)$$

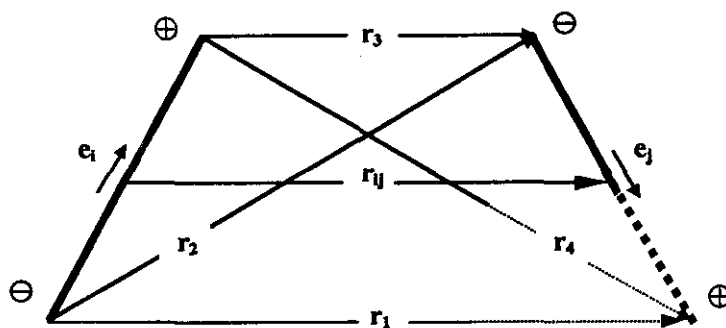


Figura 2.2 Distancias entre cargas puntuales de moléculas lineales.

Al determinar el equilibrio líquido-vapor de los fluidos moleculares modelados con este potencial, surgió el problema técnico adicional de que al variar el volumen de la caja de simulación, las fuerzas puramente coulombianas en el modelo de cargas discretas hacen prácticamente imposible conseguir la igualdad de presiones en las fases de líquido y vapor. Este problema ha sido resuelto mediante la utilización de un potencial coulombico apantallado:

$$u^E = u^{AC} = \sum_{i,j} \sum_{a,b} \frac{q_{ia} q_{jb}}{4\pi\epsilon_0 r_q} e^{-\lambda r_q} \quad (2.9)$$

donde el apantallamiento será función de λ y se hace nulo cuando $\lambda = 0$.

Las interacciones electrostáticas juegan un papel importante en gran cantidad de sistemas moleculares por lo que los esfuerzos para obtener modelos que reproduzcan sistemas físicos cargados de forma realista son grandes. Una importante propiedad de los electrolitos es la capacidad de apantallar cargas, es decir, que el potencial electrostático total debido a la partícula cargada se hace de corto alcance cuando está inmerso en un electrolito debido a la atracción de iones cargados de forma opuesta y a la repulsión de iones con cargas iguales en los alrededores de la partícula. Muchos sistemas moleculares de importancia biológica y física tales como sistemas de coloides¹⁴ o polielectrolitos¹⁵ están gobernados por un potencial de Yukawa o Debye-Hückel. Para un sistema iónico con cargas $z_i e_0$ ($e_0 = 1.602 \cdot 10^{-19}$ C).

$$u_e = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_D} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^{i-1} \frac{z_i z_j}{r_{ij}} e^{-\kappa r_{ij}} \quad (2.10)$$

Esta expresión, ecuación (2.10), caracteriza los problemas en los que las interacciones electrostáticas están atenuadas por un medio iónico. El disolvente viene descrito por su constante dieléctrica ϵ_D y el efecto de apantallamiento de la especie iónica en disolución por el término exponencial $e^{-\kappa r}$, siendo κ el parámetro de apantallamiento de Debye-Hückel. Cuando $\kappa=0$ esta expresión se convierte en una interacción coulombica pura. El potencial electrostático debido a la distribución de carga alrededor de la partícula cargada decae exponencialmente con la longitud de apantallamiento κ^{-1} que en electrolitos diluidos es aproximadamente igual a la longitud de Debye¹⁶.

$$\kappa^{-1} = \left[\frac{\epsilon_D k_B T}{4\pi} \frac{1}{\sum_i n_i^0 z_i^2 e_0^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

$$n_i^0 = \frac{c_i N_A}{1000} \quad (2.12)$$

donde c_i son las concentraciones en moles por litro, N_A el número de Avogadro y k_B la constante de Boltzmann. Por último, definiendo la fuerza iónica de la disolución:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (2.13)$$

se induce que el parámetro de apantallamiento κ es proporcional a la raíz cuadrada de la fuerza iónica:

$$\kappa = \left[\frac{8\pi N_A e_0^2}{1000\epsilon_D k_B T} \right]^{\frac{1}{2}} \sqrt{I} \quad (2.14)$$

Estableciendo un paralelismo entre la ecuación (2.10) y el de potencial de Yukawa para sistemas iónicos, ecuación (2.14), se puede definir para nuestro sistema una fuerza iónica efectiva I^{ef} proporcional al cuadrado del parámetro de apantallamiento:

$$I^{ef} = \frac{\epsilon_0 k_B T}{8\pi e_0^2} \lambda^2 \quad (2.15)$$

Para estudiar los fluidos con potencial coulombico o de Yukawa se recurre frecuentemente a simulaciones MC y MD donde la energía¹⁷ o las fuerzas¹⁸ se evalúan libres o apantalladas sujetas a condiciones periódicas de contorno para obtener la estructura¹⁹ y la termodinámica²⁰ de los sistemas.

2.1 Propiedades de coexistencia líquido-vapor

Las propiedades de coexistencia de los fluidos han sido siempre objeto de interés ya que en una gran cantidad de situaciones es frecuente la presencia de un líquido en equilibrio con su vapor. La técnica de Monte Carlo en el colectivo de Gibbs (GEMC) desarrollada por Panagiotopoulos a finales de los años 80, permite obtener el diagrama de fases de un fluido²¹. En los últimos años esta técnica se ha aplicado con éxito a la obtención de propiedades de coexistencia de infinidad de fluidos a partir de potenciales no polares²², con multipolo^{22,23} y con modelos de cargas. Las simulaciones GEMC se dividen en ciclos, cada uno de los cuales se compone de tres pasos: Un intento de desplazamiento y giro de N moléculas en cada fase, un intento de cambio de volumen y por último un intento de intercambio de un cierto número de moléculas entre ambas fases²⁴. Aplicando la técnica de GEMC a moléculas lineales ($L^* = L/\sigma = 0.8$) con simetría dipolar, se han obtenido propiedades en el equilibrio líquido-vapor para tres modelos distintos: El primer modelo es de tipo KD con dipolo reducido $\mu^{*2} = \mu^2/(\epsilon\sigma^3) = 1.6$. Los otros dos modelos son de tipo KC con apantallamiento (modelos KAC_λ) donde la constante de apantallamiento λ es 1.53 ($KAC_{1.53}$) y 2.3 ($KAC_{2.3}$). Estos valores proporcionan un apantallamiento del potencial coulombico, u^c , de $10^{-2} u^c$ y $10^{-3} u^c$ respectivamente. Las cargas y el dipolo están relacionados a través de la expresión:

$$q^{*2} = \frac{\mu^{*2}}{L^{*2}} \quad (2.16)$$

de forma que para los modelos KAC_λ la carga correspondiente a $\mu^{*2}=1.6$ será de $q^{*2} = 2.5$ a $L^*=0.8$. La elección del modelo de Kihara tiene la ventaja de que se conoce con exactitud su curva de equilibrio líquido-vapor (VLE)²⁵.

Las simulaciones se han llevado a cabo con 512 partículas de manera que a temperaturas próximas al punto crítico las configuraciones iniciales fueron las de una red α - N_2 ²⁶ con 256 moléculas en cada caja. Para cada uno de los puntos de la curva de coexistencia se han considerado 6000 ciclos de equilibrado más otros 8000 ciclos para obtener los promedios. Los errores han sido estimados con las desviaciones estándar en bloques de 100 ciclos. Las tasas de aceptación de los pasos de movimiento y cambios de volumen son del 30-60% y el número de inserciones en cada caso se ha elegido para obtener un 1-3% de intercambio de partículas. La interacción de Kihara se ha truncado a una distancia mínima $\rho_c = 3\sigma$, aplicando la corrección de largo alcance suponiendo el fluido uniforme más allá de dicha distancia²⁷. Las interacciones de largo alcance de los fluidos dipolares se han tratado con el método del campo de reacción (RF)²⁸. La

2. Influencia de la distribución de carga sobre las propiedades termofísicas

interacción dipolar se ha truncado a una distancia entre centros de masas de $r_c = (3\sigma + L)$ y haciendo la constante dieléctrica del campo de reacción del gas igual a la del líquido²⁹ ($\epsilon_{RF}(\text{gas}) = \epsilon_{RF}(\text{líquido}) = \infty$).

En las tablas 2.1 y 2.2 se recogen en unidades reducidas las densidades del líquido y del vapor $n^* = n\sigma$, las energías internas de coexistencia $U^* = U/N\epsilon$ y las presiones de vapor $p^* = p\sigma^3/\epsilon$ para los tres modelos (KD, $KAC_{1.53}$ y $KAC_{2.3}$). Las curvas de equilibrio líquido vapor se han obtenido a temperaturas $T^* = k_B T/\epsilon$ mayores o iguales que 0.8 veces la temperatura crítica, pues temperaturas menores en la fase líquida dan ya una densidad tan alta que hacen prácticamente imposible los intercambios de partículas.

Tabla 2.1 Propiedades de coexistencia líquido-vapor para el modelo KD con $L^* = L/\sigma = 0.8$ y $\mu^{*2} = \mu^2/(\epsilon\sigma^3) = 1.6$. Todas las propiedades termodinámicas están dadas en unidades reducidas y el error en la última cifra aparece entre paréntesis.

T^*	n_g^*	p_g^*	U_g^*	n_l^*	p_l^*	U_l^*
0.930	0.0448(15)	0.0254(16)	-0.85(5)	0.263(14)	0.024(19)	-3.69(20)
0.920	0.0401(18)	0.0235(14)	-0.78(5)	0.261(14)	0.022(18)	-3.67(19)
0.910	0.0331(18)	0.0207(12)	-0.65(5)	0.264(9)	0.019(17)	-3.73(13)
0.900	0.0342(21)	0.0207(15)	-0.69(5)	0.274(8)	0.016(17)	-3.87(13)
0.875	0.0303(29)	0.0181(14)	-0.63(7)	0.292(6)	0.016(18)	-4.13(10)
0.850	0.0214(30)	0.0134(14)	-0.46(8)	0.301(7)	0.010(18)	-4.28(10)
0.825	0.0169(23)	0.0109(13)	-0.38(6)	0.309(4)	0.007(20)	-4.42(7)
0.800	0.0135(15)	0.0087(7)	-0.32(5)	0.319(4)	0.003(17)	-4.58(7)

Tabla 2.2 Propiedades de coexistencia líquido-vapor para los modelos KAC_λ con $L^* = L/\sigma = 0.8$ y $q^{*2} = \mu^2/L^{*2} = 2.5$. Todas las propiedades termodinámicas están dadas en unidades reducidas y entre paréntesis se muestra el error en la última cifra decimal.

T^*	n_g^*	p_g^*	U_g^*	n_l^*	p_l^*	U_l^*
$\lambda = 1.53$						
0.920	0.0512(30)	0.0302(19)	-0.86(6)	0.234(21)	0.061(17)	-3.09(26)
0.910	0.0474(20)	0.0286(18)	-0.80(4)	0.248(13)	0.058(20)	-3.26(17)
0.910	0.0494(36)	0.0292(18)	-0.85(7)	0.249(21)	0.057(19)	-3.25(27)
0.900	0.0468(25)	0.0274(18)	-0.81(5)	0.259(12)	0.058(20)	-3.13(16)
0.875	0.0353(19)	0.0218(13)	-0.62(4)	0.271(8)	0.062(19)	-3.56(11)
0.850	0.0267(23)	0.0171(14)	-0.49(4)	0.282(6)	0.058(15)	-3.73(9)
0.825	0.0234(17)	0.0148(10)	-0.44(3)	0.299(5)	0.067(18)	-3.96(9)
0.800	0.0175(17)	0.0114(9)	-0.34(4)	0.307(6)	0.065(16)	-4.11(9)
$\lambda = 2.3$						
0.910	0.0585(34)	0.0299(20)	-0.96(6)	0.227(39)	0.032(21)	-2.93(47)
0.900	0.0463(35)	0.0263(18)	-0.77(6)	0.249(14)	0.033(17)	-3.21(18)
0.875	0.0349(38)	0.0212(18)	-0.60(7)	0.261(10)	0.031(18)	-3.39(13)
0.850	0.0290(24)	0.0178(13)	-0.51(4)	0.279(7)	0.027(16)	-3.63(9)
0.825	0.0245(20)	0.0151(11)	-0.45(4)	0.293(7)	0.028(14)	-3.82(9)
0.800	0.0200(18)	0.0124(10)	-0.38(4)	0.305(6)	0.027(19)	-4.01(8)

En la tabla 2.3 se recogen las propiedades críticas de los sistemas estudiados. Al igual que la temperatura crítica aumenta al hacerlo el momento dipolar³⁰, nuestros resultados muestran que la temperatura crítica es mayor en el modelo KD que en los que utilizan un modelo tipo Yukawa (KAC_λ), disminuyendo ésta a medida que la fuerza iónica efectiva aumenta. Sin embargo, la densidad y la presión crítica se ven poco afectadas por el efecto dipolar siendo casi las mismas que las correspondientes al modelo no polar de igual elongación.

Tabla 2.3 Propiedades críticas para los modelos simulados. Se incluyen también las del fluido apolar correspondiente para comparación²⁵.

Modelo	L^*	μ^{*2}	q^{*2}	λ	T_c^*	n_c^*	P_c^*
$KD_{1.6}$	0.8	1.6	-	-	0.997	0.142	0.039
$KAC_{1.53}$	0.8	-	2.5	1.53	0.962	0.141	0.041
$KAC_{2.3}$	0.8	-	2.5	2.3	0.945	0.139	0.036
KD_0	0.8	0	0	-	0.952	0.140	0.038

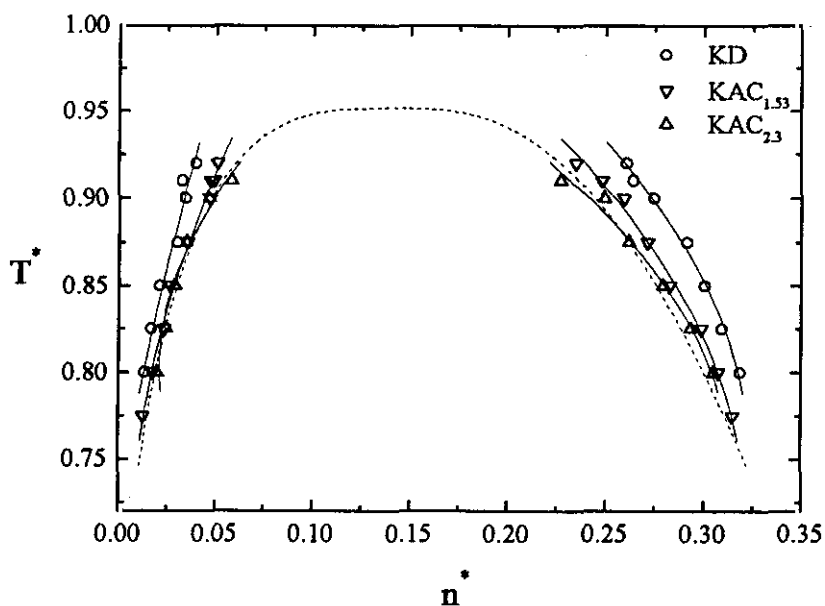


Figura 2.3 Densidades de coexistencia líquido-vapor de los fluidos de Kihara simulados. La línea discontinua corresponde al fluido de Kihara apolar.

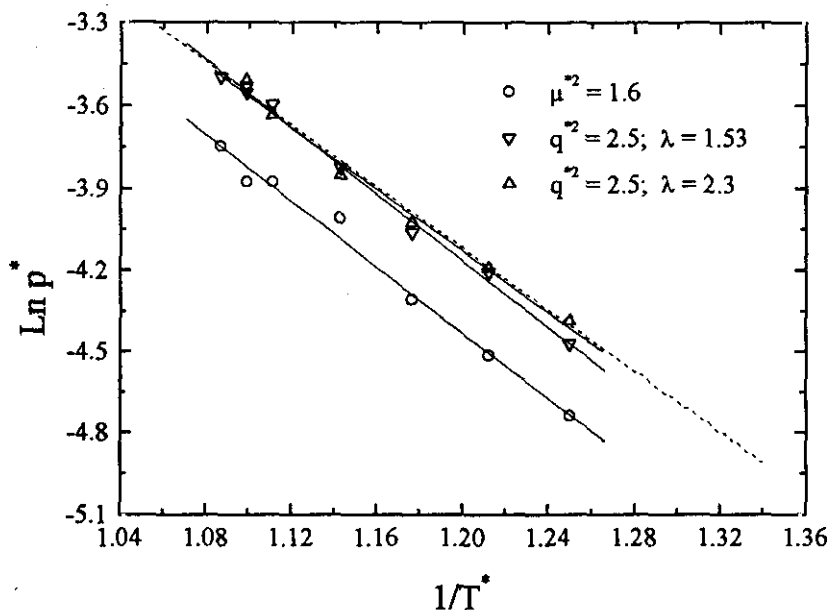


Figura 2.4 Variación de las presiones de vapor con la temperatura, para los distintos fluidos de Kihara simulados. Las líneas continuas son un ajuste a los valores que aparecen en las tablas 2.1 y 2.2. La línea discontinua corresponde al fluido de Kihara apolar.

En la figura 2.3 se representan las densidades de coexistencia frente a la temperatura en unidades reducidas comparando los resultados obtenidos para los tres modelos con los datos previos del modelo de Kihara no polar²⁵. A primera vista la curva más abierta parece corresponder al modelo en el que las interacciones electrostáticas se tratan por desarrollo multipolar (KD). En los modelos con apantallamiento coulombico, KAC_λ , la curva se va cerrando al aumentar el valor de λ coincidiendo esta curva con la del fluido no polar para el caso extremo de $\lambda = \infty$. Las mismas conclusiones son aplicables a las presiones de vapor que se representan en la figura 2.4. Estos efectos, sin embargo, se ven ligeramente compensados con el hecho de que la temperatura crítica aumenta al hacerlo el dipolo y disminuye con el incremento del apantallamiento tal y como se mostraba en la tabla 2.3. De esta forma, si representáramos T/T_c frente a n/n_c observaríamos diferencias menores entre estas curvas, siendo entonces la más abierta la correspondiente al modelo más apantallado. Este comportamiento, debido al efecto del apantallamiento, también se va a manifestar en las propiedades dieléctricas como veremos en el apartado 2.3.2.

Podemos cerrar este apartado diciendo que las propiedades de coexistencia del modelo dipolar y del modelo equivalente con cargas apantalladas son distintas. La temperatura crítica del modelo dipolar es mayor a la de los modelos apantallados y estas son prácticamente iguales a la del modelo apolar. Por otra parte la presión de vapor

disminuye al aumentar el apantallamiento mientras que la entalpía de vaporización permanece prácticamente constante. La evidente diferencia entre las propiedades de coexistencia de los modelos KD y KAC_λ , es comparable a la que existiría entre las propiedades de coexistencia de un fluido inmerso en un disolvente polar y apolar respectivamente. Esto nos podrá servir como guía en un futuro para modelar sistemas reales en dichas condiciones.

2.2 Propiedades termodinámicas

En este apartado se presentan las propiedades termodinámicas para los modelos anteriores como resultado de simulaciones por dinámica molecular. Nuestro objetivo es hacer un estudio detallado de cómo influye la separación de carga en la presión y la energía interna de los sistemas. Antes de describir las simulaciones realizadas es necesario dar las expresiones de las fuerzas entre dos moléculas lineales polares que interactúan mediante un potencial de Kihara más un término dipolar (KD) o coulombico (KAC_λ).

La fuerza que ejerce una molécula j sobre otra i es:

$$\mathbf{f}_{ij} = - \left(\frac{\partial u_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \right)_{\omega_i, \omega_j} = \mathbf{f}^K + \mathbf{f}^E \quad (2.17)$$

donde \mathbf{f}^K es la fuerza debida a la interacción de Kihara³¹:

$$\mathbf{f}^K = - \left(\frac{\partial u_{ij}^K}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \right)_{\omega_i, \omega_j} = - \frac{\partial u_{ij}^K}{\partial \rho_{ij}} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} = \left(\frac{24}{\rho_{ij}^3} - \frac{48}{\rho_{ij}^{14}} \right) \cdot \boldsymbol{\mu}_{ij} \quad (2.18)$$

siendo $\boldsymbol{\mu}_{ij}$ un vector unitario con la misma dirección y sentido que el vector distancia mínima ρ_{ij} .

La fuerza resultante de la interacción electrostática \mathbf{f}^E será, para el modelo KD la fuerza debida a la interacción dipolo-dipolo³²:

$$\mathbf{f}^{EE} = - \left(\frac{\partial u_{ij}^{EE}}{\partial \mathbf{r}} \right) = \frac{3\mu^3}{r^4} \left[(5c_i c_j - cv_{ij}) \frac{\mathbf{r}}{r} - c_i \mathbf{e}_j - c_j \mathbf{e}_i \right] \quad (2.19)$$

donde $c_i = \cos\theta_i$, $cv_{ij} = \cos v_{ij} = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j = \cos\theta_i \cos\theta_j + \sin\theta_i \sin\theta_j \cos(\phi_i - \phi_j)$.

En el desarrollo del algoritmo de Dinámica Molecular utilizado en este trabajo se necesitan también las fuerzas de giro que una molécula ejerce sobre otra.

$$\mathbf{g}_{ij} = \mathbf{g}^K + \mathbf{g}^{\mu\mu} \quad (2.20)$$

Estas fuerzas de giro vienen dadas en el caso de los potenciales multipolares por:

$$\mathbf{g}^K = \mathbf{f}^K \cdot d_{12} \quad (2.21)$$

donde d_{12} es la distancia que va del centro de la molécula 2 al punto de la molécula 1 que interseca al vector μ_{12} .

$$\mathbf{g}^{\mu\mu} = \frac{\mu^2}{r^3} \cdot (\mathbf{e}_2 + 3 \cdot c_2 \cdot (\mathbf{r}/r)) \quad (2.22)$$

En el segundo modelo KAC_λ , la parte electrostática de las fuerzas viene dada por \mathbf{f}^{AC} y es la fuerza debida al potencial coulombico apantallado.

$$\mathbf{f}^{AC} = - \left(\frac{\partial u^{AC}}{\partial \mathbf{r}} \right)_{\Omega_i \Omega_j} = \mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_2 + \mathbf{f}_3 - \mathbf{f}_4 \quad (2.23)$$

donde

$$\mathbf{f}_i = \left[\frac{q^2}{r_i^3} e^{-\lambda r_i} + \frac{q^2}{r_i^2} \lambda e^{-\lambda r_i} \right] \mathbf{r}_i \quad (2.24)$$

para $i=1, 2, 3$ y 4 .

La fuerza de giro debida a la interacción de la molécula j con la molécula i , \mathbf{g}_{ij} , será:

$$\mathbf{g}_{ij} = \mathbf{g}_{ij}^K + \mathbf{g}_{ij}^{AC} \quad (2.25)$$

$$\mathbf{g}_{ij}^{AC} = \frac{L}{2} (-\mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_2 + \mathbf{f}_3 + \mathbf{f}_4) \quad (2.26)$$

Las simulaciones MD para elongaciones pequeñas (hasta $L^*=0.3, 0.6$ y 0.8) se han realizado para tres estados termodinámicos distintos analizando el efecto que la elongación de la varilla y la mayor o menor carga, con o sin apantallamiento, que el potencial ejerce sobre la molécula. Los dos primeros estados están situados en la curva VLE para cada uno de los sistemas representados en el apartado anterior a $T/T_c = 0.9$ y 0.65 respectivamente (Estados que llamaremos A y B) y el tercero (que vamos a llamar C) a la misma temperatura que A y a la misma densidad que B. Para cada elongación y estado termodinámico se han realizado simulaciones a tres densidades reducidas de dipolo ($m^2=1, 2$ y 4), definiendo m^2 como³³:

$$m^2 = \frac{\mu^2}{\varepsilon \cdot V_m} \quad (2.27)$$

donde V_m es el volumen molecular

$$V_m = \frac{\pi}{6} \sigma^3 \left(1 + \frac{3}{2} L^* \right) \quad (2.28)$$

Para elongaciones mayores ($L^* = 1.5, 2, 3.5$ y 5) las simulaciones se han llevado a cabo a la menor densidad reducida de dipolo ($m^2 = 1$) y debido a que se desconoce la curva de equilibrio líquido-vapor, en estos casos se han considerado dos nuevos estados termodinámicos en los que se han utilizado como referencia las temperaturas correspondientes al modelo con la menor densidad de dipolo para $L^* = 0.8$ y a los estados A ($T^* = 0.8923$, $n^* = 0.27626$) y C ($T^* = 0.8923$, $n^* = 0.37435$). La temperatura de estos nuevos estados termodinámicos se ha mantenido constante para todas las elongaciones mientras que las densidades son tales que:

$$\eta_{L^*} = \frac{\eta_{0.8}}{8} \quad (2.29)$$

donde $\eta_{0.8}$ es la correspondiente fracción de empaquetamiento para las simulaciones con $L^* = 0.8$.

La fracción de empaquetamiento para cada valor de L^* se define como:

$$\eta_{L^*} = n^* V_m = n^* \frac{\pi}{6} \sigma^3 \left(1 + \frac{3}{2} L^* \right) \quad (2.30)$$

Hay que puntualizar que en el modelo KAC, en lugar de dipolos se utilizan cargas puntuales colocadas en los extremos de cada molécula tal y como se ha explicado al principio de este capítulo. Los sistemas simulados para dicho modelo corresponden a las mismas elongaciones y estados termodinámicos que para el modelo dipolar donde la relación entre cargas puntuales y dipolos reducidos viene dada en función de la elongación de cada sistema (ecuación 2.16).

Las simulaciones se realizan en el colectivo NVT. Se utilizan 256 partículas y el algoritmo de integración *leap-frog*³². El tamaño de intervalo de integración en unidades reducidas es $\delta t^* = 3.510^{-3}$, el número de pasos de equilibrado es de 5000 y el número de pasos de producción es de 105000.

El comportamiento de los modelos KD y KAC_0 (KAC_λ con $\lambda=0$) para la presión y de la energía interna se muestra en la tabla 2.4. En esta tabla se observa cómo la energía interna dipolar es, en valor absoluto, tanto mayor cuanto mayor es el dipolo.

2. Influencia de la distribución de carga sobre las propiedades termofísicas

Tabla 2.4 Propiedades termodinámicas para los distintos estados termodinámicos de fluidos lineales con simetría dipolar obtenidas por simulación MD para el modelo KD (a la izquierda) y para el modelo KAC_0 (a la derecha). Todas las propiedades están dadas en unidades reducidas y entre paréntesis se muestra el error en la última cifra decimal.

L^*	T^*	n^*	Modelo KD			Modelo KAC_0		
			μ^{*2}	U^*	p^*	q^{*2}	U^*	p^*
0.3	1.04414	0.3998	0.76	-3.764(3)	0.03(2)	8.44	-3.283(4)	0.11(2)
	1.04414	0.54494	0.76	-5.094(4)	1.03(5)	8.44	-4.424(7)	1.20(5)
	0.7541	0.54494	0.76	-5.398(2)	-0.02(3)	8.44	-4.519(6)	0.16(3)
	1.0893	0.4157	1.5	-4.310(4)	0.04(2)	16.67	-2.60(1)	0.29(3)
	1.0893	0.5488	1.5	-5.600(5)	1.08(6)	16.67	-3.30(2)	1.47(6)
	0.7867	0.5488	1.5	-5.979(3)	-0.03(4)	16.67	-3.12(2)	0.46(4)
	1.2285	0.4091	3	-5.271(7)	0.03(3)	33.33	-0.05(5)	0.75(4)
	1.2285	0.5557	3	-6.835(8)	1.27(7)	33.33	-0.1(1)	2.35(9)
	0.8873	0.5557	3	-7.349(5)	0.02(5)	33.33	0.1(1)	1.62(9)
0.6	0.93729	0.30547	1	-3.613(3)	0.01(1)	2.75	-3.125(4)	0.07(1)
	0.93729	0.42244	1	-4.986(4)	0.83(3)	2.75	-4.250(7)	0.95(3)
	0.6769	0.42244	1	-5.279(2)	0.01(2)	2.75	-4.266(7)	0.13(2)
	0.9808	0.3195	2	-4.173(4)	0.02(1)	5.56	-2.18(2)	0.23(1)
	0.9808	0.4237	2	-5.470(5)	0.86(4)	5.56	-2.53(5)	1.08(4)
	0.7083	0.4237	2	-5.833(3)	-0.01(2)	5.56	-1.41(5)	0.49(4)
	1.103	0.3193	4	-5.180(6)	0.03(2)	11.11	3.9(1)	1.52(4)
	1.103	0.4305	4	-6.691(7)	1.05(5)	11.11	5.0(1)	1.9(1)
	0.797	0.4305	4	-7.194(5)	0.05(3)	11.11	6.0(3)	1.8(1)
0.8	0.8923	0.27626	1.15	-3.729(3)	0.03(1)	1.8	-3.207(5)	0.08(1)
	0.8923	0.37435	1.15	-5.075(3)	0.89(3)	1.8	-4.70(1)	1.7(4)
	0.6444	0.37435	1.15	-5.377(2)	0.11(2)	1.8	-4.61(5)	1.2(1)
	0.9233	0.2799	2.3	-4.186(4)	0.02(1)	3.59	-1.77(4)	0.25(1)
	0.9233	0.3755	2.3	-5.572(4)	0.88(3)	3.59	-1.21(7)	0.88(3)
	0.6668	0.3755	2.3	-5.948(3)	0.06(2)	3.59	-0.29(2)	0.44(3)
	1.0608	0.2734	4.6	-5.074(6)	0.03(1)	7.19	5.9(2)	1.44(4)
	1.0608	0.3718	4.6	-6.644(7)	0.91(4)	7.19	6.9(2)	1.75(8)
	0.7662	0.3718	4.6	-7.149(4)	0.03(2)	7.19	7.9(2)	1.69(8)
1.5	0.8923	0.0233	1.7	-0.578(2)	0.0156(2)	0.76	-0.472(1)	0.0164(1)
	0.8923	0.0368	1.7	-0.881(3)	0.0211(5)	0.76	-0.752(2)	0.0228(6)
2	0.8923	0.01899	2.09	-0.564(2)	0.0132(1)	0.52	-0.481(1)	0.0138(1)
	0.8923	0.02992	2.09	-0.875(3)	0.0178(4)	0.52	-0.746(2)	0.01935(4)
3.5	0.8923	0.01215	3.27	-0.592(2)	0.00892(7)	0.267	-0.514(2)	0.00924(7)
	0.8923	0.01914	3.27	-0.913(3)	0.0127(3)	0.267	-0.791(2)	0.0134(2)
5	0.8923	0.00897	4.45	-0.671(2)	0.00670(5)	0.178	-0.549(1)	0.00711(5)
	0.8923	0.01414	4.45	-1.033(4)	0.0097(2)	--	--	--

A las densidades de dipolo bajas e intermedias ($m^2=1$ y 2) los valores de energía y presión obtenidos para uno y otro modelo son perfectamente comparables, sobre todo para las elongaciones más bajas. A menor densidad de dipolo y para las $L^*=0.3$ ya se observa que las energías para el modelo KAC_0 son ligeramente más positivas y las presiones sustancialmente más altas que las del modelo KD. Estas diferencias se van haciendo mayores a medida que aumenta la elongación y sobre todo al hacer más

grande la densidad de dipolo. Así, para $m^2=4$ el modelo de cargas, KAC_0 , es muy repulsivo dando valores positivos de energía y presiones muy elevadas que no tienen significado físico incluso en los sistemas de menor elongación. Un apantallamiento del potencial coulombiano reduce este tipo de efecto repulsivo tanto en la energía como en la presión.

La fuerza iónica efectiva descrita en la ecuación 2.15 se puede escribir en función de la temperatura reducida, $T^* = T/(\epsilon/k_B)$:

$$I^{ef} = BT^*\lambda^2 \quad (2.31)$$

$$B = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{8\pi e_0^2} \quad (2.32)$$

siendo $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

En la figura 2.5 se representa la energía interna en función de la fuerza iónica efectiva I^{ef} para un fluido con $L^* = 0.8$ en el que el valor de la carga es equivalente a la densidad de dipolo $m^2=2$ y para el estado termodinámico de mayor temperatura y densidad más baja.

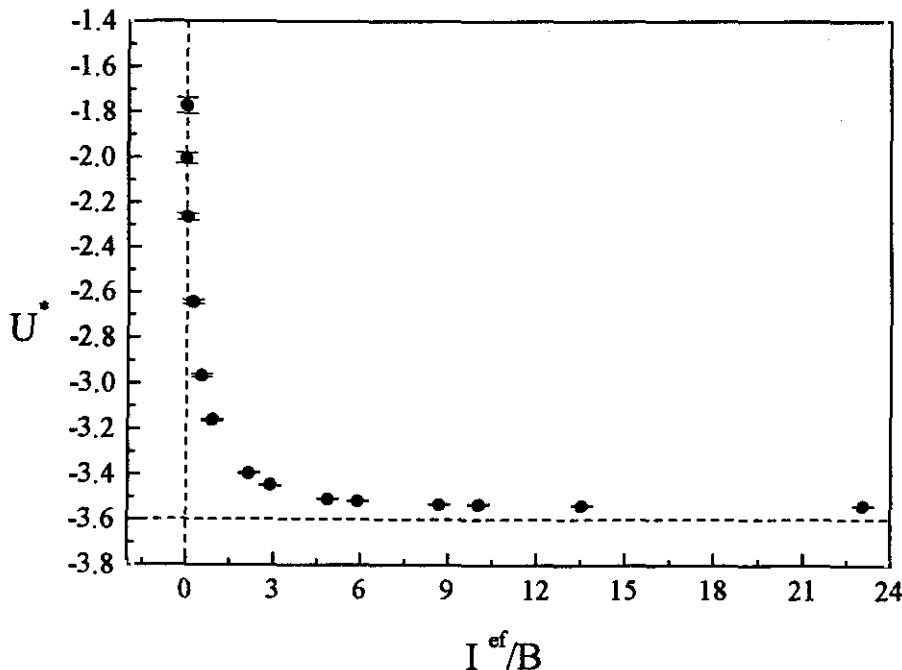


Figura 2.5 Variación de la energía interna con la fuerza iónica efectiva para un sistema de $L^*=0.8$, $q^*=3.6$, $T^*=0.9233$ y $n^*=0.2799$. La línea discontinua horizontal corresponde al fluido de Kihara apolar con la misma elongación y en las mismas condiciones termodinámicas de temperatura y densidad. La línea vertical corresponde a una fuerza iónica efectiva igual a cero.

Según se observa en la figura 2.5, cuando la fuerza iónica es cero el potencial coulombico no está apantallado apareciendo el valor más positivo para la energía interna. A medida que aumenta I^{ef} la energía se hace más negativa. Debido al comportamiento exponencial del apantallamiento, inicialmente pequeñas variaciones en la energía iónica provocan descensos grandes en energía. Es a partir de $I^{ef} = 6B$ cuando se puede decir que el efecto del potencial coulombico es prácticamente nulo para este sistema. La línea de puntos que aparece en la gráfica indica el valor que alcanza la energía en un fluido no polar de las mismas características.

2.3 Propiedades estructurales

En este apartado se van a analizar las diferencias estructurales entre los modelos KD y KAC_λ definidos al principio del capítulo. La función de correlación par $g(1,2)$ se puede relacionar directamente con magnitudes termodinámicas y además se puede medir experimentalmente por difracción de rayos X o de neutrones. Estas funciones dependen de la distancia y orientación relativa de las moléculas 1 y 2.

2.3.1 Funciones de correlación

En las simulaciones MD para nuestros modelos, se han calculado los coeficientes del desarrollo en armónicos esféricos de la función de correlación par³⁴ $g(1,2)$. Las propiedades de ortogonalidad de dichos armónicos esféricos proporcionan los $g_{lm}(r)$ en coordenadas fijas en la molécula.

$$g_{lm} = 2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^1 d(\cos\theta_1) \int_0^1 d(\cos\theta_2) g(1,2) Y_{lm}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{lm}(\theta_2, \phi_2) \quad (2.33)$$

siendo $\underline{m} = -m$

Siguiendo el esquema de Monson y Steele para fluidos con simetría cuadrupolar⁵ vamos a analizar las semejanzas y diferencias que aparecen en este tipo de funciones según se coloque un dipolo en el centro de masas de la molécula (KD), o dos cargas puntuales en los extremos de la misma (KAC_λ).

El primer coeficiente del desarrollo, $g_{000}(r)$ es igual a la función de correlación par entre los centros de masas y recibe el nombre de función de distribución radial, $g(r)$. Esta función tiene una gran importancia en el estudio de los líquidos ya que las propiedades macroscópicas termodinámicas se pueden expresar en función de ella.

Los coeficientes impares del desarrollo de la función de correlación total, $h(1,2) = g(1,2) - 1$, en un sistema de ejes de laboratorio³⁵ se expresan como:

$$h(1,2) = h(r, \Omega_1, \Omega_2) = h^{000}(r) + h^{110}(r)\Phi^{110}(\Omega_1, \Omega_2) + h^{112}(r)\Phi^{112}(\Omega_1, \Omega_2) + \dots \quad (2.34)$$

$$h^{000}(r) = g^{000}(r) - 1 \quad (2.35)$$

$$\Phi^{110}(\Omega_1, \Omega_2) = \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2 \quad (2.36)$$

$$\Phi^{112}(\Omega_1, \Omega_2) = \frac{3(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{u}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^2} - \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2 \quad (2.37)$$

donde \mathbf{u}_i es el vector orientación unitario de la partícula i y Ω_i es el conjunto de coordenadas angulares que representan las orientaciones relativas de la molécula i .

Los coeficientes $h^{110}(r)$ y $h^{112}(r)$ de dicho desarrollo se pueden expresar en función de los coeficientes del desarrollo de $g(1,2)$ en un sistema de ejes molecular^{36,37}.

$$h^{110}(r) = g_{110}(r) - 2g_{111}(r) \quad (2.38)$$

$$h^{112}(r) = g_{110}(r) + g_{111}(r) \quad (2.39)$$

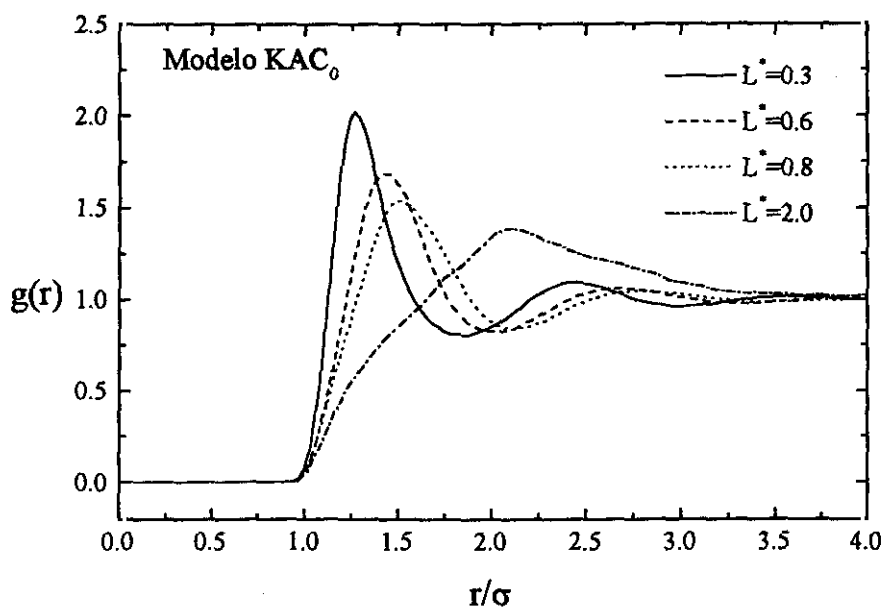


Figura 2.6 Función de distribución radial para los fluidos simulados utilizando el modelo KAC_0 a densidad más baja y temperatura más alta. En todos los casos q^{*2} equivale a una densidad reducida de dipolo $m^2=1$.

En la figura 2.6 se muestra la variación de la función de distribución radial con la elongación para el estado termodinámico de menor densidad y mayor temperatura y con una carga q^{*2} correspondiente a la densidad de dipolo más baja para nuestras simulaciones. En todas las funciones de correlación se produce un brusco cambio en el comportamiento de los picos en los modelos con L^* grande. El primero de los máximos en la función de distribución radial se va haciendo más bajo y más ancho a medida que aumenta la elongación a la vez que se va desplazando hacia la derecha.

Por otra parte, a medida que se aumenta el valor de la carga, nuestros resultados son concordantes con los obtenidos previamente³⁸ con simulaciones MC para fluidos dipolares de L^* menor que 1. Podemos observar que el momento dipolar modifica muy poco la distribución de los centros de masa de un fluido y los primeros coeficientes pares de $g(1,2)$ (figuras 2.7-2.8) pero sí altera notablemente los coeficientes impares.

El comportamiento de los coeficientes impares se puede ver en las figuras 2.9a y 2.9b donde el coeficiente $h^{110}(r)$ se representa para el estado termodinámico de menor densidad y temperatura con $L^*=0.8$, variando la carga (modelo KAC_0) y el dipolo (modelo KD) respectivamente. En estas figuras también observamos cómo el primer mínimo es mucho más acusado en el modelo KAC_0 que en el modelo KD aunque en ambos casos el efecto producido al aumentar las densidades de dipolo resulta evidente. Hay que resaltar también los elevados valores que alcanzan los mínimos en el modelo KAC_0 para los estados con las densidades de dipolo más altas ($m^2=2$ y $m^2=4$). Además, aparecen dos máximos que no se observan en el modelo dipolar. Esto nos hace pensar en que la presencia de cargas puntuales grandes situadas en los extremos de las moléculas hace que éstas no pierdan la memoria de la orientación molecular y actúen como en un sólido. El mismo comportamiento también se manifiesta en el coeficiente $h^{112}(r)$ tal y como se muestra en la figura 2.10. En ella aparece representado el coeficiente $h^{112}(r)$ en las mismas condiciones de carga, temperatura y densidad de la figura 2.9a.

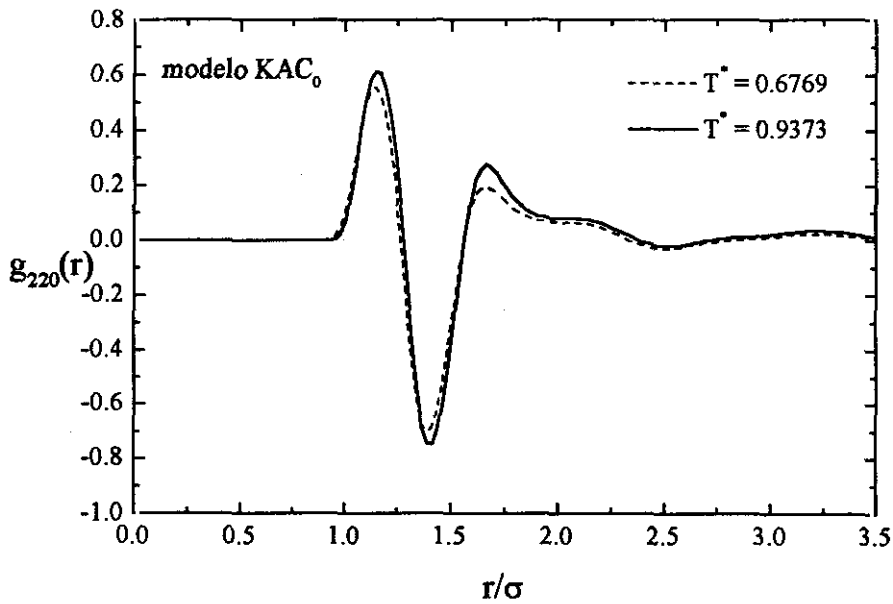


Figura 2.7a Comportamiento frente a la temperatura del tercer coeficiente par $g_{220}(r)$ del desarrollo en armónicos esféricos de la función de correlación total para los fluidos simulados con $L^*=0.6$ $n^*=0.42244$ y $q^{*2} = 2.75$.

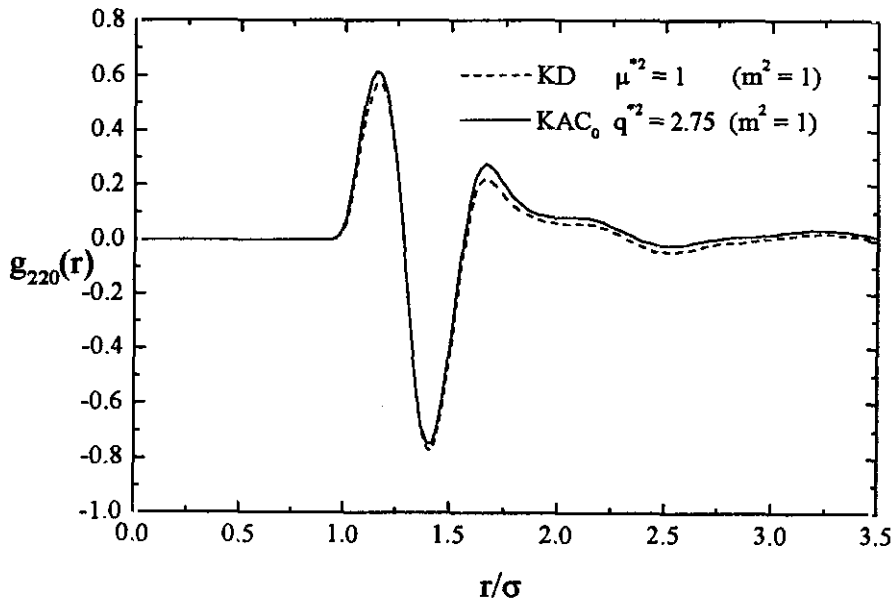


Figura 2.7b Tercer coeficiente par de la función de correlación total para los modelos KAC_0 (línea continua) y KD (línea discontinua) con $L^*=0.6$ $n^*=0.42244$ y $T^* = 0.6769$.

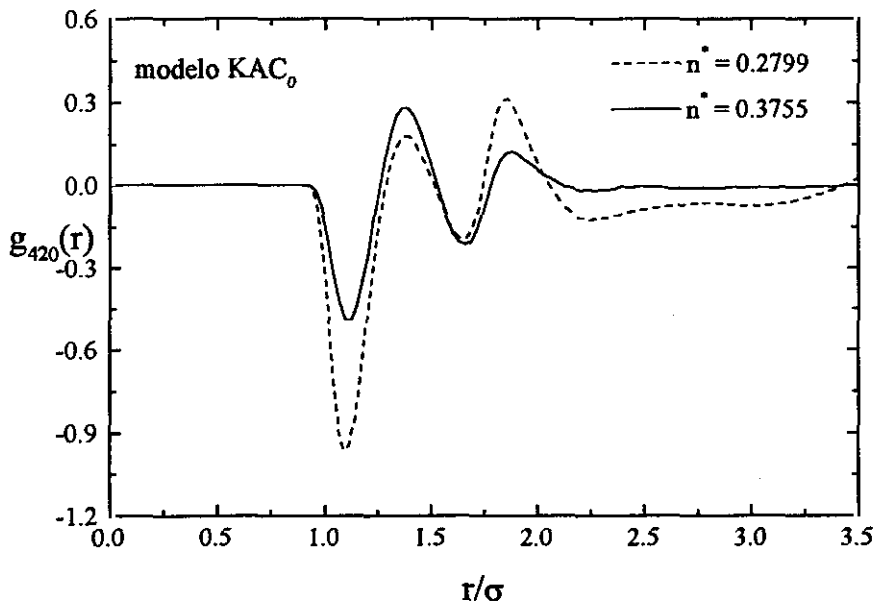


Figura 2.8a Comportamiento frente a la densidad del coeficiente par $g_{420}(r)$ del desarrollo en armónicos esféricos de la función de correlación total para los fluidos simulados con $L^* = 0.8$ y $q^{*2} = 3.59$ y $T^* = 0.9233$.

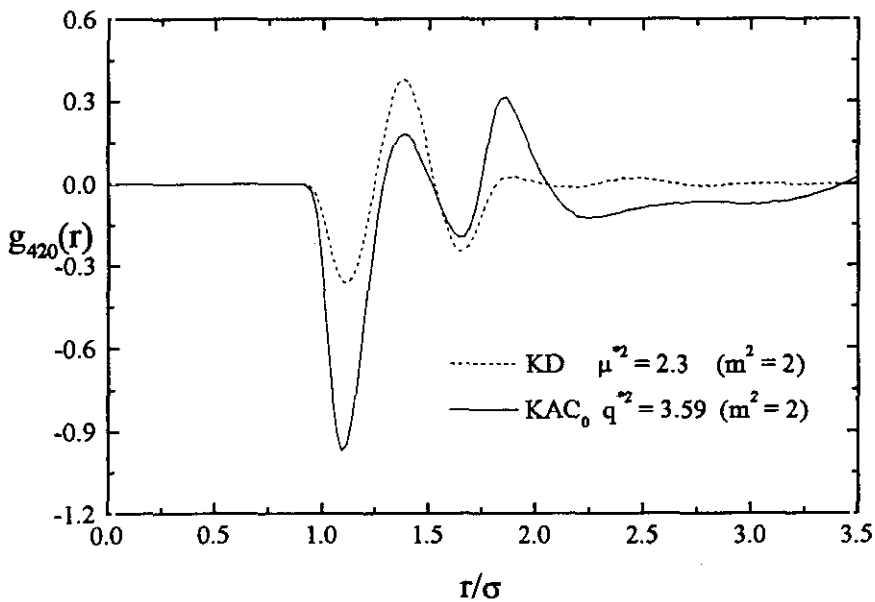


Figura 2.8b Coeficiente $g_{420}(r)$ de la función de correlación total para los modelos KAC_0 (línea continua) y KD (línea discontinua) con $L^* = 0.8$, $T^* = 0.9233$ y $n^* = 0.3755$.

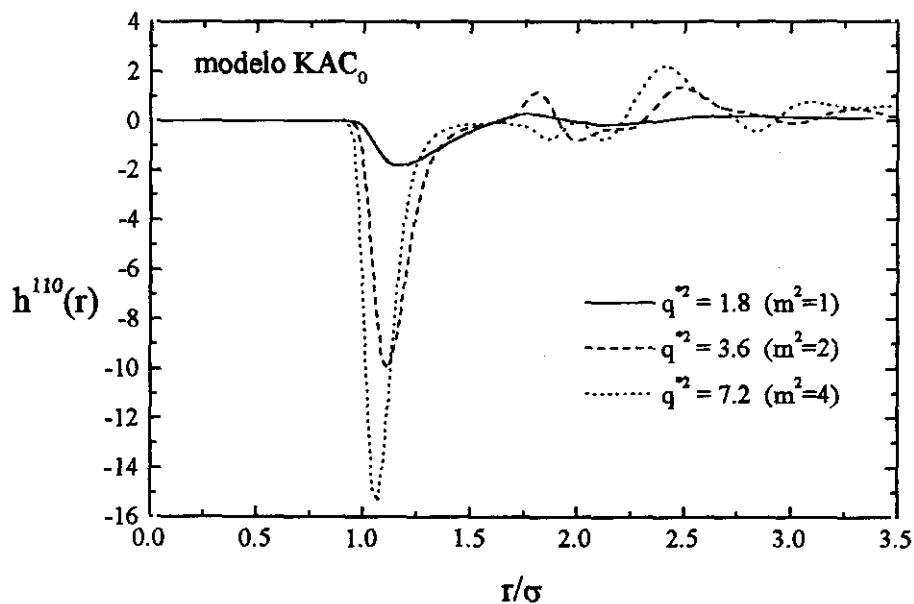


Figura 2.9a Coeficiente impar $h^{110}(r)$ del desarrollo en invariantes rotacionales de la función de correlación total para los fluidos simulados utilizando el modelo KAC_0 con $L^*=0.8$ a la densidad y temperatura más baja. Los valores de q^2 equivalen a densidades reducidas de dipolo $m^2=1, 2$ y 4 .

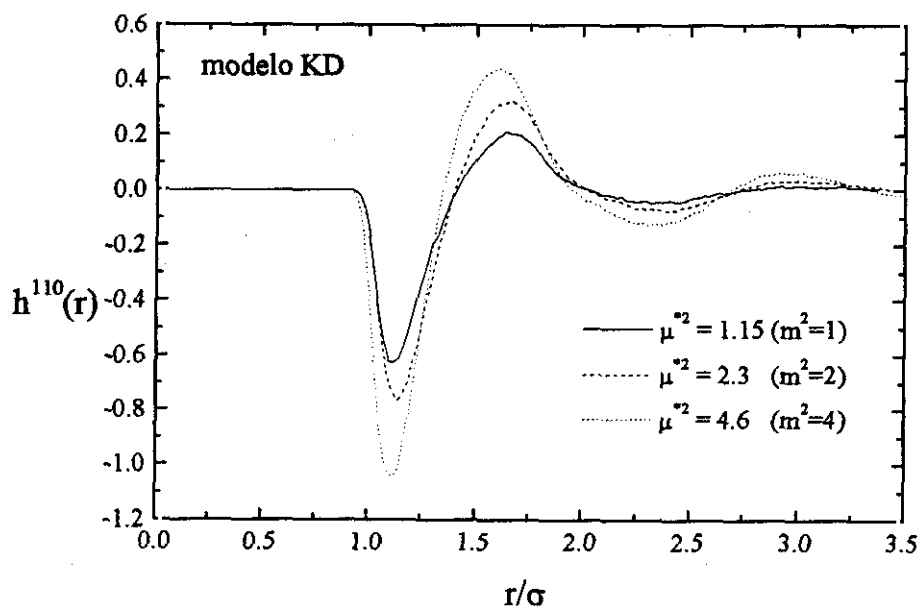


Figura 2.9b Coeficiente impar $h^{110}(r)$ del desarrollo en invariantes rotacionales de la función de correlación total para los fluidos simulados utilizando el modelo KD en las mismas condiciones de la figura 2.9a.

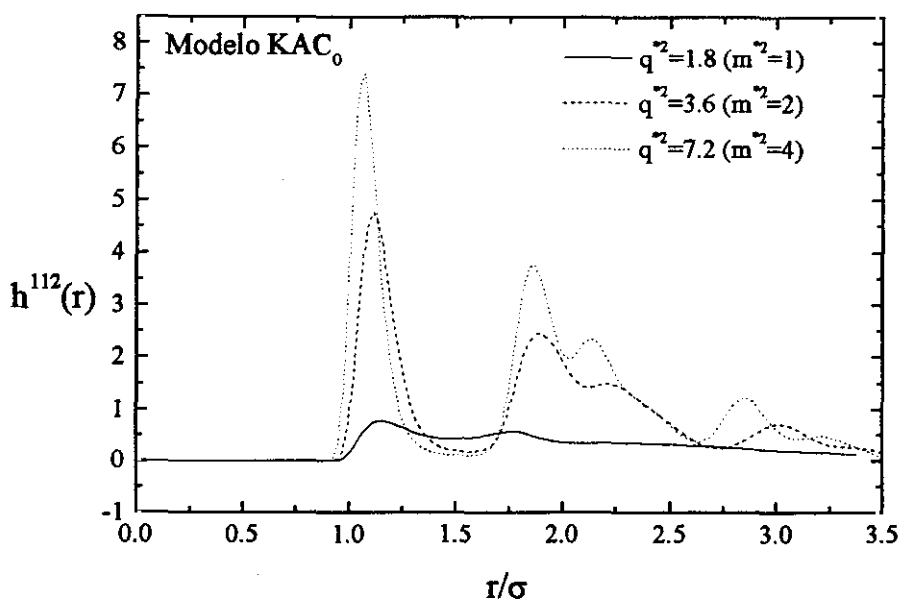


Figura 2.10 Coeficiente impar $h^{112}(r)$ del desarrollo en invariantes rotacionales de la función de correlación total para los fluidos simulados utilizando el modelo KAC_0 con $L^*=0.8$ a la densidad y temperatura más baja. Los valores de q^2 equivalen a densidades reducidas de dipolo $m^2=1, 2$ y 4 .

En el modelo KAC_λ se han calculado además las funciones de correlación carga-carga $g_{q+q+}(r)$, $g_{q+q-}(r)$, $g_{q-q+}(r)$ y $g_{q-q-}(r)$. A densidades de carga relativamente bajas como son las correspondientes a una densidad de dipolo $m^2=1$ y 2 , estas funciones no presentan picos muy marcados. Sin embargo al hacer la carga muy grande aumenta el número de picos y la intensidad de los mismos debido a que el potencial coulombico se hace extremadamente repulsivo (figura 2.11). Esto ya se observaba en el apartado anterior al analizar el efecto que las cargas puntuales originaban en la presión y la energía interna de los sistemas. De nuevo observamos un comportamiento de sólido en la figura 2.11 cuando la carga corresponde a una densidad de dipolo $m^2=4$.

Al igual que ocurría con las funciones de correlación par, la influencia de la temperatura del sistema sobre este tipo de funciones es prácticamente nula, pero el aumento de la densidad aumenta notablemente la intensidad de los picos como muestra la figura 2.12.

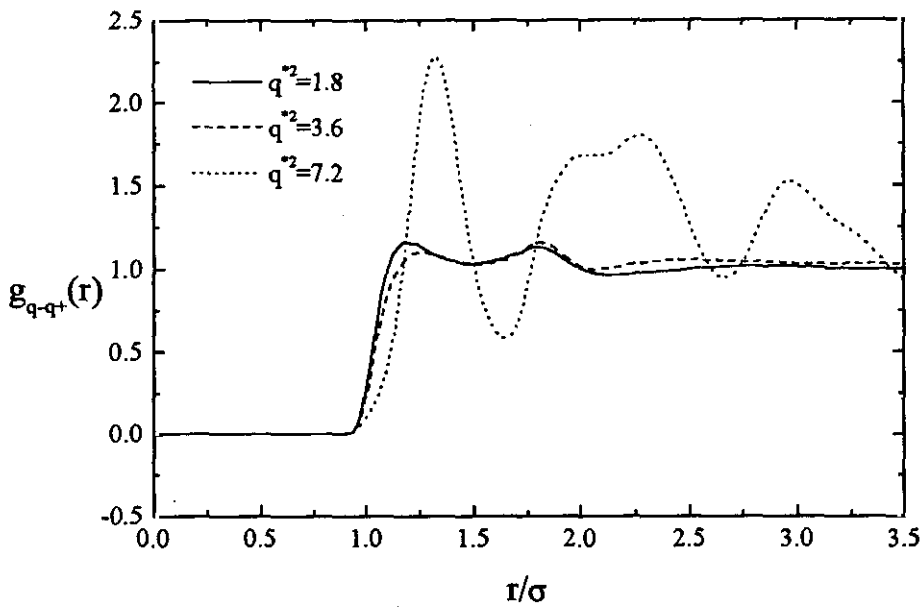


Figura 2.11 Función de correlación $g_{q-q^+}(r)$ para los fluidos simulados utilizando el modelo KAC_0 con $L^*=0.8$ a la densidad más baja y temperatura más alta. Los valores de q^2 equivalen a densidades reducidas de dipolo $m^2=1, 2$ y 4 .

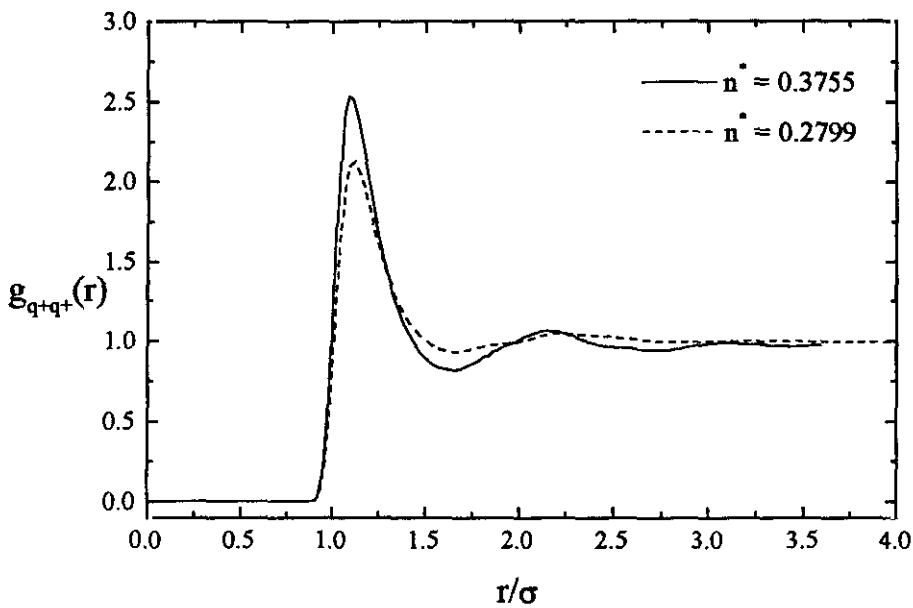


Figura 2.12 Comportamiento de la función de correlación $g_{q+q^+}(r)$ frente a la densidad para los fluidos simulados con $L^*=0.8$ $T^*=0.9233$ y $q^2=3.59$.

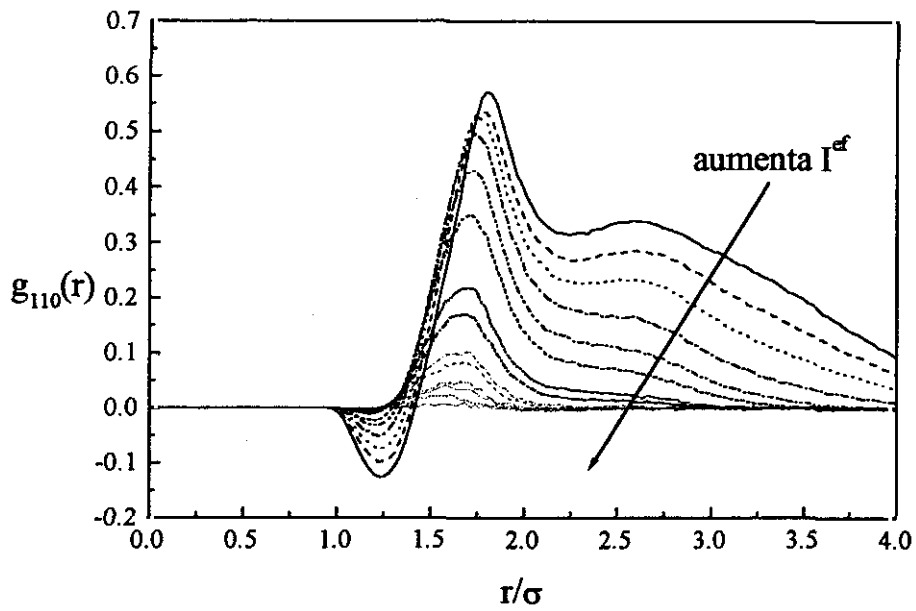


Figura 2.13a Comportamiento de la función de correlación $g_{110}(r)$ del desarrollo en armónicos esféricos frente a la fuerza iónica efectiva.

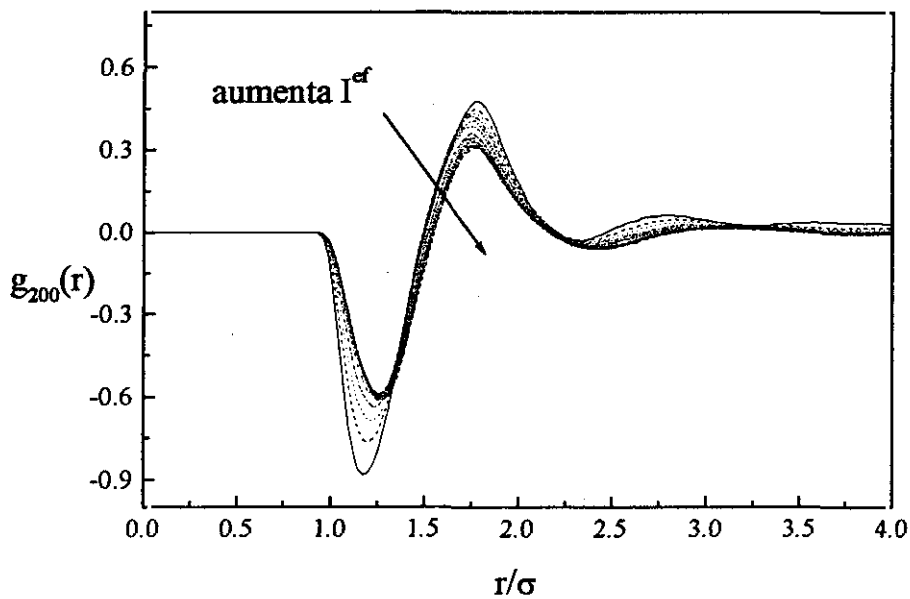


Figura 2.13b Comportamiento de la función de correlación $g_{200}(r)$ del desarrollo en armónicos esféricos frente a la fuerza iónica efectiva.

Por último se observa que en el modelo KAC_λ con $\lambda \neq 0$, un aumento en la fuerza iónica efectiva (proporcional a $T^*\lambda^2$) hace que los picos en las funciones de correlación sean menores desapareciendo cuando el apantallamiento es total, es decir, en el caso de un modelo apolar. Este comportamiento es más evidente en las funciones impares y es menos marcado en las pares y en la función de distribución radial (figuras 2.13a y 2.13b).

2.3.2 Propiedades dieléctricas

La Mecánica Estadística permite relacionar la función de correlación par, propiedad microscópica del sistema, con una propiedad macroscópica propia de fluidos polares como es la constante dieléctrica. El factor de Kirkwood³⁹ se define como:

$$g_k = 1 + \frac{4\pi n}{3} \int h^{110}(r)r^2 dr \quad (2.40)$$

donde $n = N/V$ es la densidad numérica y $h^{110}(r)$ es uno de los coeficientes del desarrollo de invariantes rotacionales en un sistema de referencia espacial de la función de correlación total, $h(1,2)$.

La integración del coeficiente $h^{110}(r)$ nos permite calcular la constante dieléctrica de un conjunto finito de partículas polares, ϵ_D , a partir de la expresión:

$$\frac{(\epsilon_D - 1)(2\epsilon_D + 1)}{9\epsilon_D} = yg_k \quad (2.41)$$

$$y = \frac{4\pi n \mu^2}{9kT} \quad (2.42)$$

donde y es la denominada fuerza dipolar.

En la tabla 2.5 se muestran para las distintas elongaciones y estados termodinámicos los resultados obtenidos para la fuerza dipolar, el factor de Kirkwood y la constante dieléctrica para los fluidos de Kihara con dipolo ideal, modelo KD. A una determinada densidad y temperatura, la fuerza dipolar aumenta con el dipolo y también lo hace el factor de Kirkwood. Este factor no sufre variación significativa con la densidad ni con la elongación a una temperatura constante.

En lo referente a la constante dieléctrica, ésta aumenta ligeramente con la densidad y se ve fuertemente afectada por el efecto de la temperatura. Un descenso de temperatura a densidad constante produce un incremento notable en la constante dieléctrica.

2. Influencia de la distribución de carga sobre las propiedades termofísicas

Tabla 2.5 Fuerza dipolar, factor de Kirkwood y constante dieléctrica para los fluidos de Kihara con dipolo ideal (modelo KD) a las distintas elongaciones y estados termodinámicos simulados.

L^*	T^*	n^*	μ^{2*}	y	g_k	ϵ_D
0.3	1.04414	0.3998	0.76	0.405	1.19	2.9
	1.04414	0.54494	0.76	0.553	1.16	3.5
	0.7541	0.54494	0.76	0.766	1.32	5.2
	1.0893	0.4157	1.5	0.798	1.31	5.3
	1.0893	0.5488	1.5	1.055	1.36	7.1
	0.7867	0.5488	1.5	1.461	1.53	10.7
	1.2285	0.4091	3	1.395	1.50	9.9
	1.2285	0.5557	3	1.895	1.59	14.2
	0.8873	0.5557	3	2.623	1.98	24.1
	0.6	0.93729	0.30547	1	0.446	1.08
0.93729		0.42244	1	0.616	1.08	3.6
0.6769		0.42244	1	0.854	1.10	4.8
0.9808		0.3195	2	0.909	1.10	5.1
0.9808		0.4237	2	1.206	1.10	6.6
0.7083		0.4237	2	1.670	1.06	8.6
1.103		0.3193	4	1.617	1.08	8.6
1.103		0.4305	4	2.179	1.04	11.1
0.797		0.4305	4	3.015	1.12	16
0.8		0.8923	0.27626	1.15	0.496	1.00
	0.8923	0.37435	1.15	0.673	0.98	3.6
	0.6444	0.37435	1.15	0.932	0.94	4.6
	0.9233	0.2799	2.3	0.973	1.01	5.0
	0.9233	0.3755	2.3	1.306	0.99	6.3
	0.6668	0.3755	2.3	1.808	1.06	9.1
	1.0608	0.2734	4.6	1.655	1.01	8.2
	1.0608	0.3718	4.6	2.250	0.96	10.6
	0.7662	0.3718	4.6	3.115	0.96	14.5
	1.5	0.8923	0.0233	1.7	0.062	0.99
0.8923		0.0368	1.7	0.097	0.99	1.3
2	0.8923	0.01899	2.09	0.062	0.94	1.2
	0.8923	0.02992	2.09	0.098	0.96	1.3
3.5	0.8923	0.01215	3.27	0.062	0.98	1.2
	0.8923	0.01914	3.27	0.098	0.92	1.3
5	0.8923	0.00897	4.45	0.062	0.89	1.2
	0.8923	0.01414	4.45	0.098	0.89	1.3

En la tabla 2.6 se recogen los resultados obtenidos para el factor de Kirkwood y la constante dieléctrica a la misma fuerza dipolar a partir de los modelos KD y KAC_0 en los casos en los que son comparables. Por último en la tabla 2.7 se puede observar cómo se comportan estas propiedades por efecto de la variación de la fuerza iónica efectiva. El estudio se ha hecho para un estado termodinámico con elongación $L^*=0.8$ y carga $q^{*2}=3.6$. La constante dieléctrica proporciona una medida de la capacidad que tienen las partículas del medio para orientarse en la dirección de un campo eléctrico. Como mencionábamos en el apartado 2.1, podríamos considerar nuestro modelo apantallado como un modelo en el que las moléculas se encuentran rodeadas por un

Propiedades estructurales

disolvente de forma implícita. De esta forma, si el apantallamiento aumenta, o lo que es lo mismo, aumenta la fuerza iónica efectiva, estamos ante el caso en que el efecto del disolvente es grande facilitando la reorientación de las moléculas en el campo. Este comportamiento se pone de manifiesto en la tabla 2.7 donde el aumento de la fuerza iónica efectiva hace que aumente la constante dieléctrica y el factor de Kirkwood.

Tabla 2.6 Fuerza dipolar, factor de Kirkwood y constante dieléctrica para los fluidos de Kihara con dipolo ideal (modelo KD) y con cargas puntuales (KAC₀) a los estados y elongaciones en los que son comparables.

L*	T*	n*	y	Modelo KD		Modelo KAC ₀	
				g _k	ε _D	g _k	ε _D
0.3	1.04414	0.3998	0.405	1.19	2.9	1.58	2.4
	1.04414	0.54494	0.553	1.16	3.5	1.51	2.8
	0.7541	0.54494	0.766	1.32	5.2	1.24	3.1
0.6	0.93729	0.30547	0.446	1.08	2.8	0.98	2.7
	0.93729	0.42244	0.616	1.08	3.6	1.02	3.5
	0.6769	0.42244	0.854	1.10	4.8	0.87	4
0.8	0.8923	0.27626	0.496	1.00	2.9	0.99	2.9
	0.8923	0.37435	0.673	0.98	3.6	1.56	5.3
	0.6444	0.37435	0.932	0.94	4.6	0.79	3.9
1.5	0.8923	0.0233	0.062	0.99	1.2	1.00	1.2
	0.8923	0.0368	0.097	0.99	1.3	1.05	1.3
2	0.8923	0.01899	0.062	0.94	1.2	1.00	1.2
	0.8923	0.02992	0.098	0.96	1.3	0.98	1.3
3.5	0.8923	0.01215	0.062	0.98	1.2	1.05	1.2
	0.8923	0.01914	0.098	0.92	1.3	1.05	1.3
5	0.8923	0.00897	0.062	0.89	1.2	1.07	1.2
	0.8923	0.01414	0.098	0.89	1.3	--	--

Tabla 2.7 Efecto de la fuerza iónica efectiva sobre el factor de Kirkwood y la constante dieléctrica. El estado termodinámico considerado aquí es T* = 0.9233 y n* = 0.2799 con L* = 0.8 y q* = 3.6. La fuerza dipolar para este sistema es y = 0.973.

I ^{ef} /B	g _k	ε _D
0.05771	0.18	1.6
0.23083	0.39	2.4
0.54742	0.55	3.0
0.9233	0.71	3.7
2.16135	0.88	4.5
2.89261	0.88	4.7
4.88426	0.99	4.9
5.90995	1.01	5.0
8.70201	1.02	5.1
10.05474	1.00	5.0
13.5438	0.97	4.9
23.0825	1.02	5.1

2.4 Propiedades dinámicas

Además de las propiedades de equilibrio, los fluidos presentan otras propiedades tales como la viscosidad o la conductividad térmica que caracterizan su comportamiento fuera del equilibrio. Para calcular este tipo de propiedades⁴⁰ sin recurrir a la teoría cinética se pueden utilizar las funciones de autocorrelación, que dan una medida del tiempo que tardan en disiparse las fluctuaciones espontáneas del sistema. La respuesta a una perturbación externa es la misma que la que daría una fluctuación espontánea de la misma naturaleza por lo que los coeficientes de transporte se puede relacionar con integrales sobre funciones de autocorrelación de ciertas variables dinámicas⁴¹. Esto se resume en el teorema de fluctuación-disipación⁴².

2.4.1 Funciones de autocorrelación

Las funciones de autocorrelación permiten sistematizar el comportamiento dinámico de un fluido. Así, por ejemplo, cuando las partículas del sistema chocan con sus vecinos cambiando de sentido aparece un mínimo negativo en la función de autocorrelación de velocidades. El conocimiento de las funciones de correlación permite la determinación de los coeficientes de transporte así como también el cálculo de los tiempos de correlación y la obtención de diversos espectros moleculares⁴³.

Dentro de las funciones de autocorrelación temporales vamos a establecer dos grupos diferenciados. Las funciones de correlación que estudian el movimiento traslacional de las moléculas y aquellas que estudian su movimiento rotacional. El movimiento traslacional de las moléculas se puede estudiar mediante el cómputo de la función de correlación de velocidades²⁶, $C_v(t)$ definida por la ecuación (1.29).

En el caso de moléculas con gran movilidad el comportamiento de estas funciones es suave y prácticamente exponencial durante largo tiempo, donde las colisiones moleculares provocan el que las moléculas vayan perdiendo la memoria de su velocidad inicial. Un aumento de densidad reduce la movilidad molecular favoreciendo la probabilidad de choques en los que la velocidad de las moléculas cambia de sentido. Esto se manifiesta en las funciones de correlación con la presencia de mínimos negativos.

En una simulación pueden obtenerse distintos tipos de funciones de correlación, que son positivas en todo el dominio^{44,45}. Estas funciones de correlación de velocidades suelen corresponder a sistemas gaseosos. En ellas, la pendiente de la curva es siempre menor que el área bajo la misma por lo que el tiempo de correlación integral definido por la ecuación (2.43) es mayor en estas funciones que el tiempo de correlación asintótico definido por la ecuación (3.39). Un ejemplo de este caso está en las funciones de correlación de velocidades a densidades bajas. Sin embargo, las más frecuentes son las funciones de correlación con mínimos negativos. En ellas el tiempo de correlación asintótico es sistemáticamente mayor que el tiempo de correlación integral. Ejemplos de

este tipo aparecen en las funciones de correlación de velocidades para un líquido a densidades altas.

La figura 2.14 muestra la función de correlación de velocidades para un mismo estado termodinámico a las tres densidades de carga simuladas. En primer lugar se puede observar que no hay prácticamente diferencias entre las curvas para las dos densidades de carga más bajas mientras que en el caso de la más alta ($m^2=4$) hay un mínimo más marcado y además negativo. Las fluctuaciones que se observan en la curva $C_v(t)$ para los primeros valores de t^* son una consecuencia del algoritmo utilizado en la simulación. En la figura 2.15a se puede observar el comportamiento de estas funciones frente a la densidad. De forma general, cuanto mayor es la densidad mayor es el número de choques en los que, en promedio, la velocidad de las moléculas cambia de sentido. Como ya se ha dicho en capítulos anteriores este comportamiento se manifiesta con la presencia de mínimos en la función de correlación de velocidades. Prácticamente no se observan diferencias entre el modelo de dipolo ideal (KD) y el de cargas puntuales (KAC_0) para estas funciones (figura.2.15b). En cuanto a la variación con la temperatura, en ambos modelos es poco significativa (figura 2.16). Esto se hará más evidente cuando calculemos los tiempos de correlación.

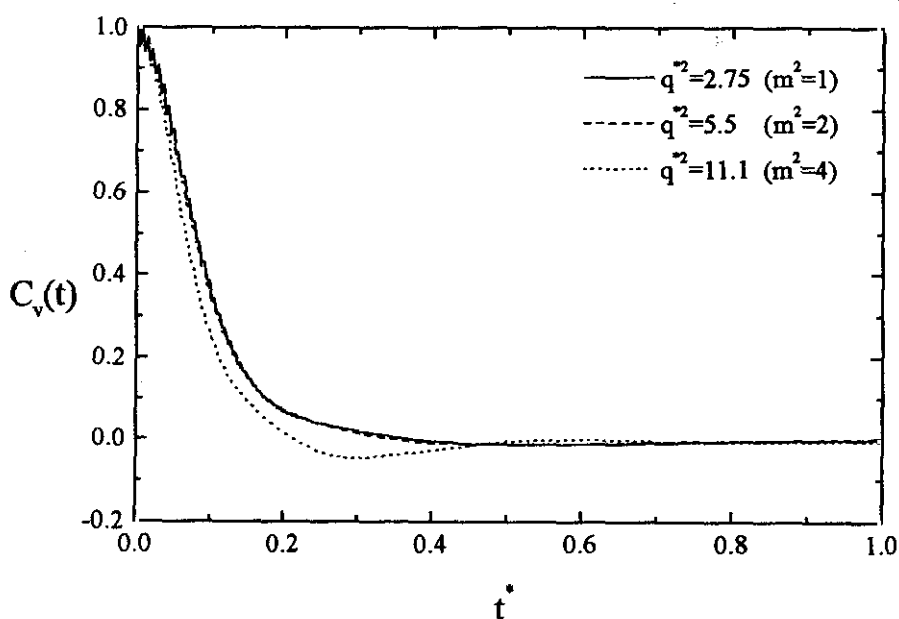


Figura 2.14 Función de correlación de velocidades para los fluidos simulados utilizando el modelo KAC_0 con $L^*=0.6$ a la densidad y temperatura más alta. Los valores de q^{*2} equivalen a densidades reducidas de dipolo $m^2=1, 2$ y 4 .

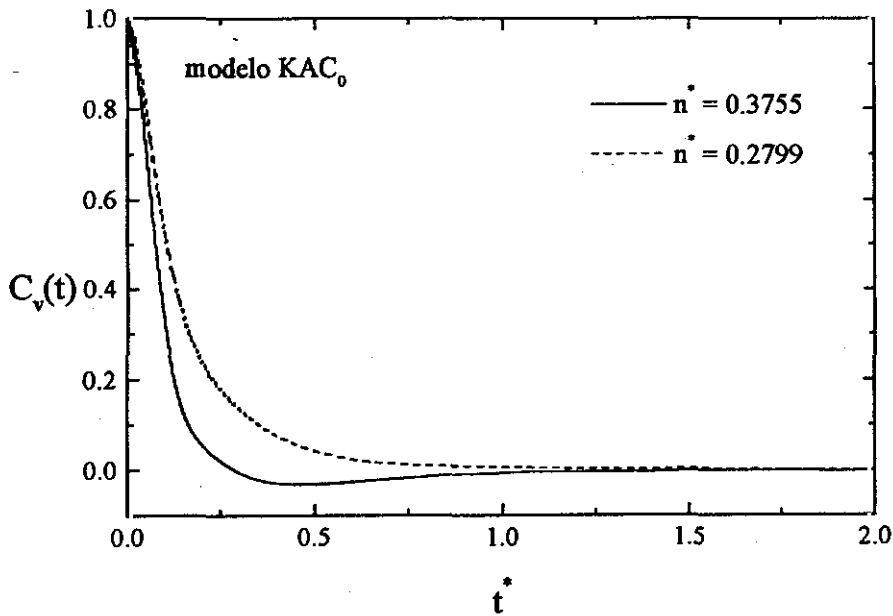


Figura 2.15a Comportamiento frente a la densidad de la función de correlación de velocidad para los fluidos simulados con $L^*=0.8$ y $q^{*2}=3.59$ y $T^*=0.9233$.

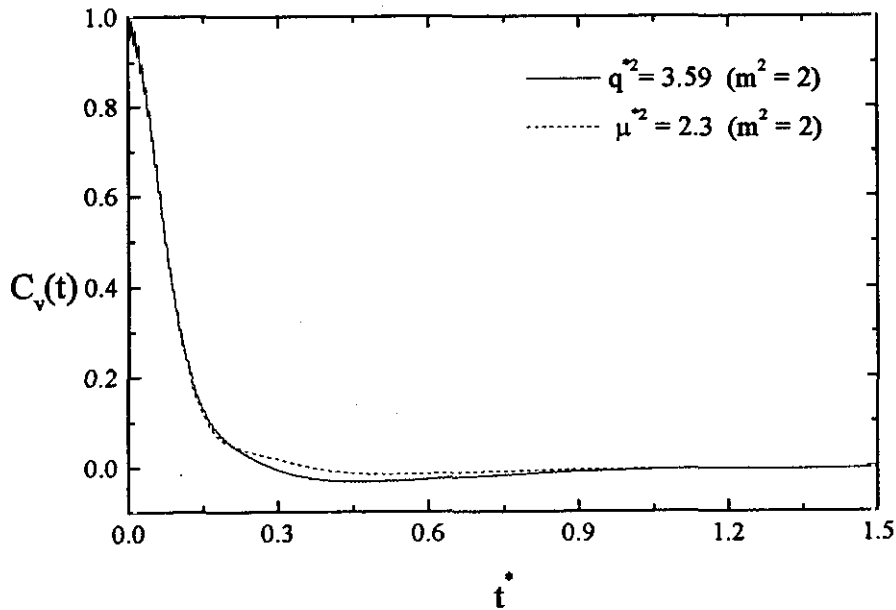


Figura 2.15b Función de correlación de velocidades para los modelos KAC_0 (línea continua) y KD (línea discontinua) con $L^*=0.8$, $T^* = 0.9233$ y $n^* = 0.3755$.

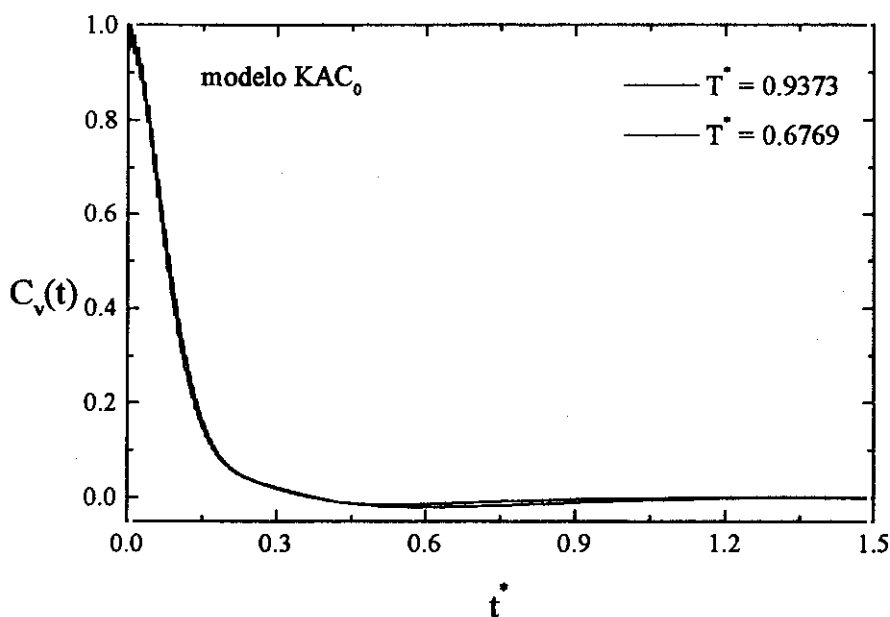


Figura 2.16 Comportamiento frente a la temperatura de la función de correlación de velocidad para los fluidos simulados con $L^* = 0.6$, $q^{*2} = 2.75$ y $n^* = 0.42244$.

El movimiento rotacional de las moléculas se estudia a partir de la función de correlación de la velocidad angular y de las funciones de correlación reorientacionales. La función de correlación de la velocidad angular, $C_\omega(t)$, definida en la ecuación (1.30) se muestra en las figuras 2.17 y 2.18. En ellas se observa que la función decae más deprisa cuanto mayor es la carga. Esto se debe a que debido a las interacciones electrostáticas las moléculas experimentan una variación rápida de la velocidad angular conservando sin embargo durante un tiempo más prolongado la orientación inicial. El efecto es más acusado cuanto mayor es la carga. De nuevo, y como ocurría en el caso de las funciones de correlación traslacionales el efecto de la temperatura es menos significativo que el debido a la densidad (ver figura 2.19) y también son más marcadas las diferencias entre utilizar un modelo de dipolo ideal (KD) y uno de cargas puntuales (KAC_0). Por lo tanto, el mínimo más pronunciado aparece al colocar las cargas en los extremos de la molécula en lugar de en el centro de masas de la misma (Figura 2.18b).

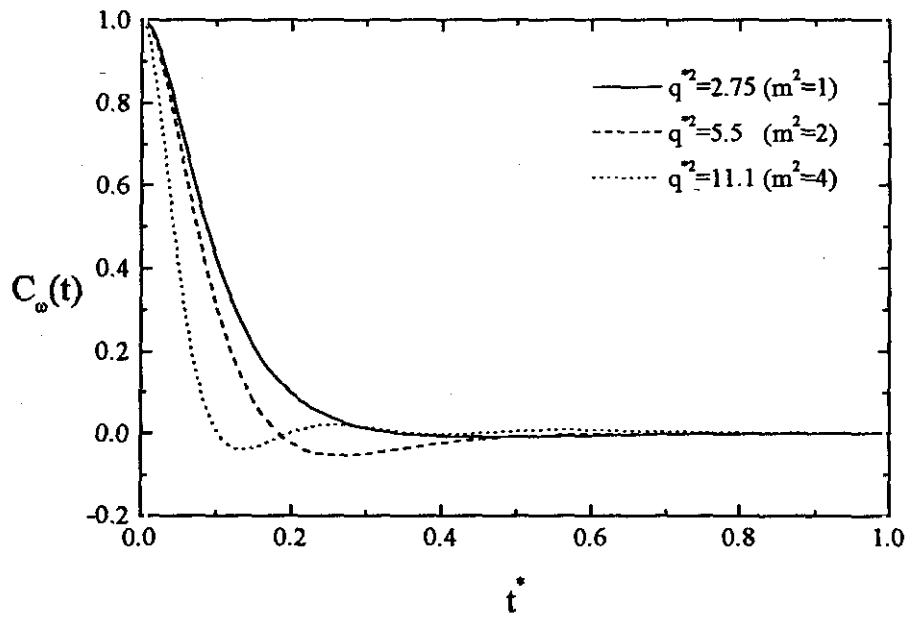


Figura 2.17 Función de correlación de la velocidad angular para los fluidos simulados utilizando el modelo KAC_0 con $L^* = 0.6$ a la densidad y temperatura más alta. Los valores de q^2 equivalen a densidades reducidas de dipolo $m^2 = 1, 2$ y 4 .

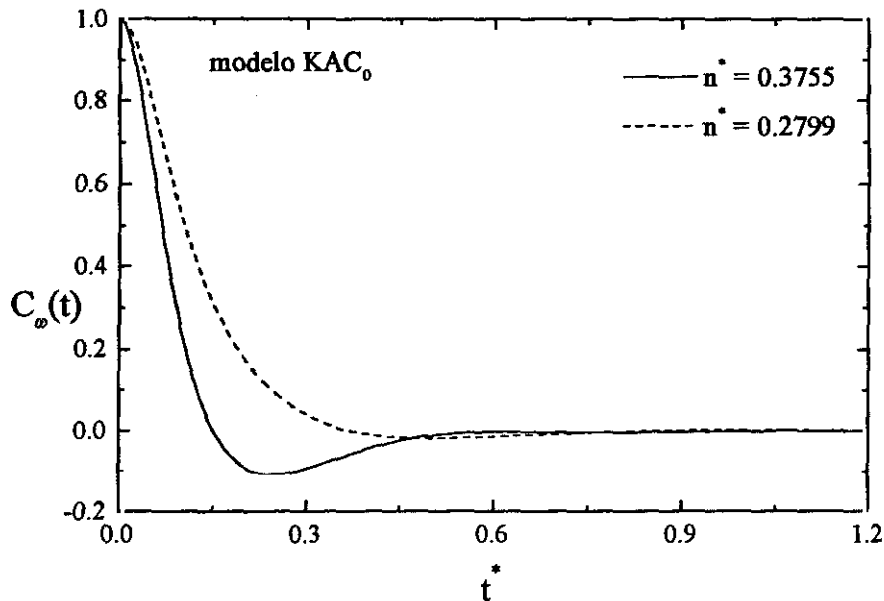


Figura 2.18a Comportamiento frente a la densidad de la función de correlación de velocidad angular para los fluidos simulados con $L^* = 0.8$ y $q^2 = 3.59$ y $T^* = 0.9233$.

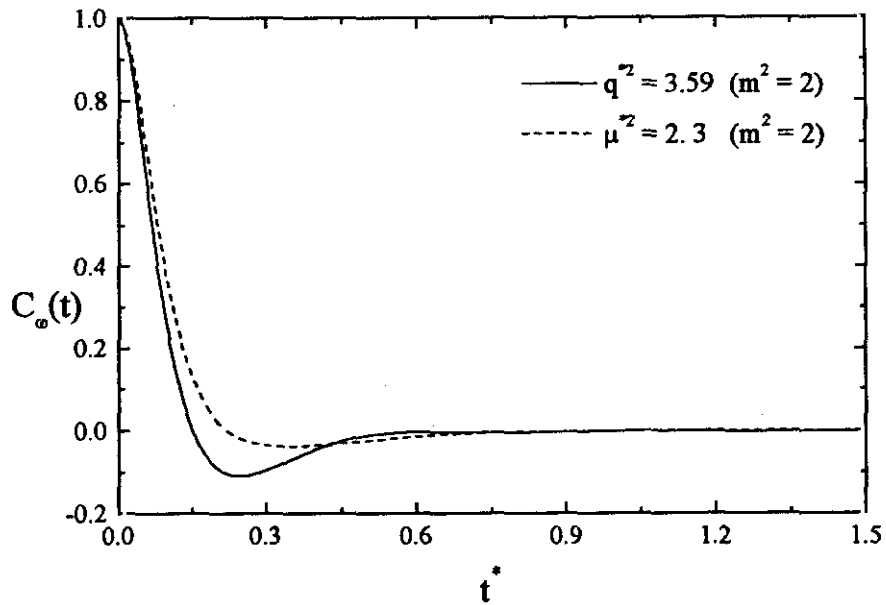


Figura 2.18b Función de correlación de velocidades angulares para los modelos KAC₀ (línea continua) y KD (línea discontinua) con $L^* = 0.8$, $T^* = 0.9233$ y $n^* = 0.3755$.

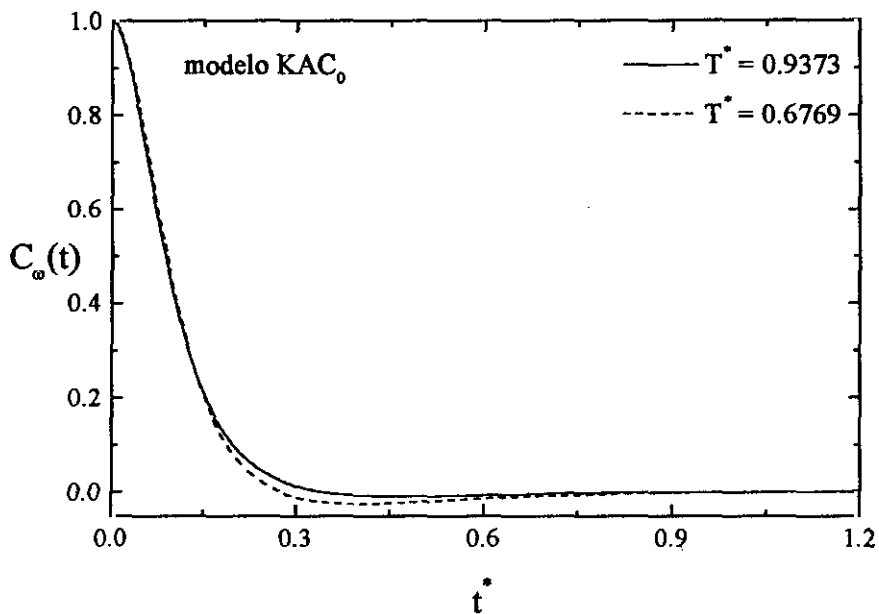


Figura 2.19 Comportamiento frente a la temperatura de la función de correlación de velocidad angular para los fluidos simulados con $L^* = 0.6$ y $q^2 = 2.75$ y $n^* = 0.42244$.

Las funciones de correlación reorientacionales $C_1(t)$ y $C_2(t)$ definidas según las ecuaciones (1.32) y (1.33) se representan en las figuras 2.20-2.22. Para densidades de dipolo bajas tanto el modelo KD como el KAC_0 son aceptables dando resultados parecidos mientras que no ocurre lo mismo a densidades de dipolo elevadas. Como se veía en la figura (2.15b) las funciones de correlación de velocidades C_v no son muy sensibles al uso de un modelo o de otro en estos casos. Sin embargo el hecho de colocar cargas puntuales en los extremos de la molécula afecta a la correlación reorientacional de forma drástica. Esto se observa en las funciones de correlación de velocidades angulares (Figura 2.17) pero sobre todo en las reorientacionales de primer y segundo orden.

En la figura 2.20 se muestra la función de correlación reorientacional de primer orden para las densidades de cargas correspondientes a $m^2 = 1$ y 2 a un mismo estado termodinámico. Para $m^2 = 4$ la función de correlación no se relaja, resultado que está en consonancia con lo que ocurría en las correspondientes funciones termodinámicas y estructurales.

El efecto de la elongación influye de forma contraria. Moléculas muy elongadas impiden la pérdida de correlación en las velocidades siendo necesarios tiempos muy grandes y densidades muy bajas para que la función se relaje. Sin embargo elongaciones largas no impiden la relajación, aunque con mínimos marcados, de las funciones de correlación reorientacionales de primer y segundo orden como se muestra en la figura 2.21.

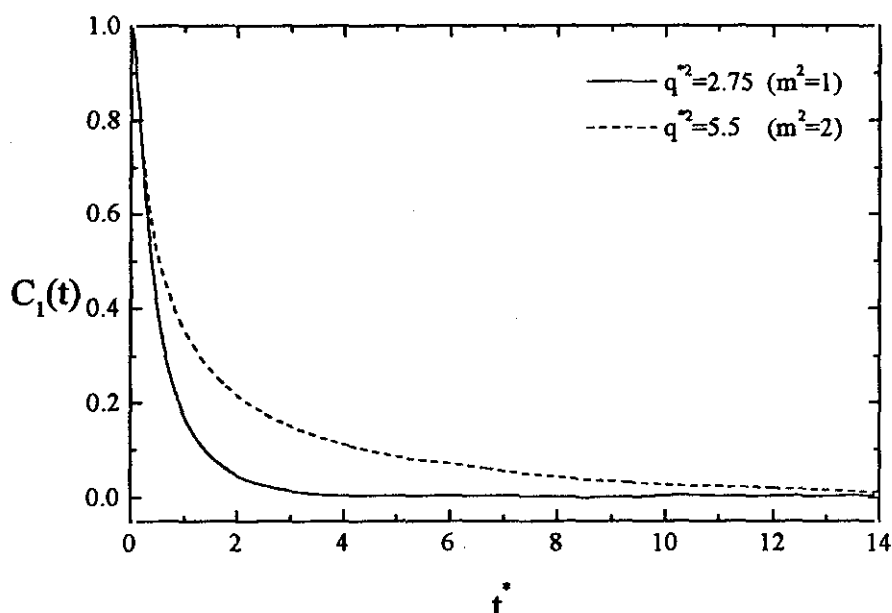


Figura 2.20 Función de correlación reorientacional de primer orden para los fluidos simulados utilizando el modelo KAC_0 con $L^* = 0.6$ a la densidad y temperatura más alta. Los valores de q^2 equivalen a densidades reducidas de dipolo $m^2 = 1$ y 2.

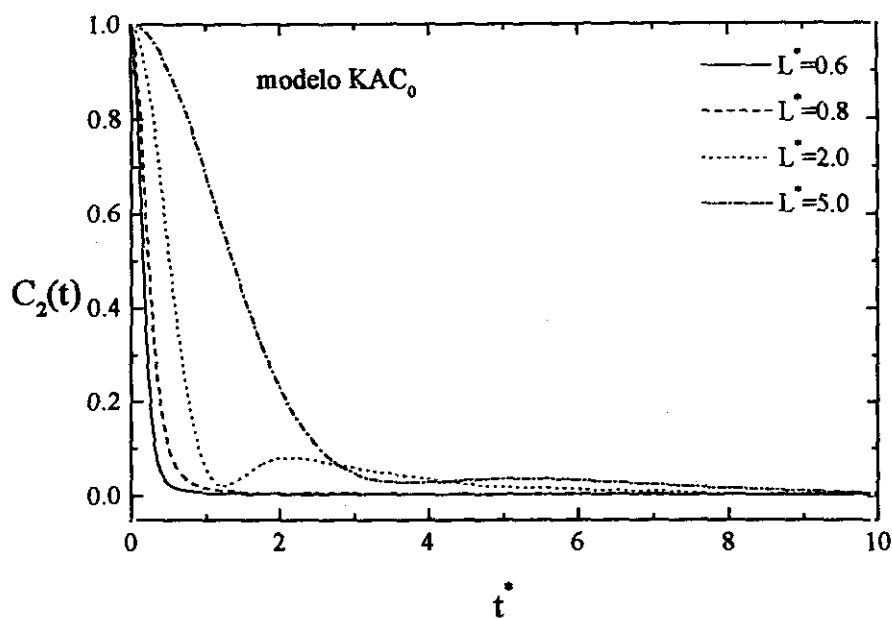


Figura 2.21 Comportamiento frente a la elongación de la función de correlación reorientacional de segundo orden para los fluidos simulados utilizando el modelo KAC₀ a la densidad más baja y temperatura más alta. El valor de q^{*2} equivale a densidad reducida de dipolo $m^2 = 1$.

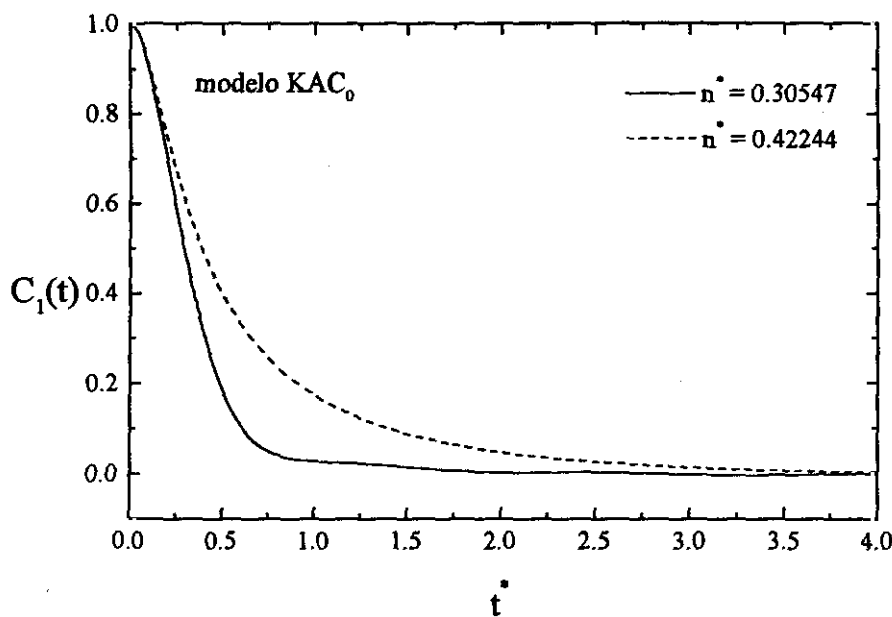


Figura 2.22 Comportamiento frente a la densidad de la función de correlación reorientacional de primer orden para los fluidos simulados con $L^* = 0.6$ y $q^{*2} = 2.75$ y $T^* = 0.9233$.

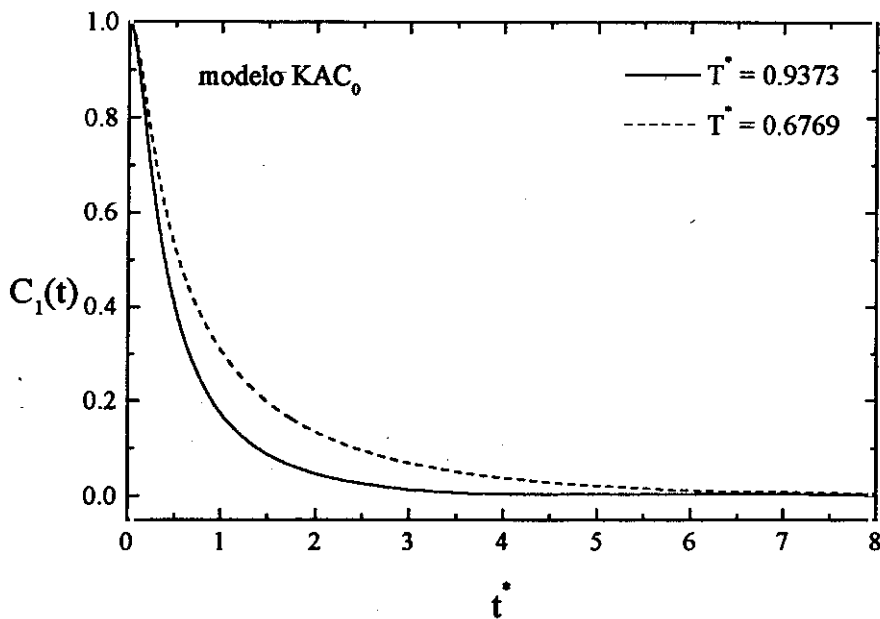


Figura 2.23 Comportamiento frente a la temperatura de la función de correlación reorientacional de primer orden para los fluidos simulados con $L^* = 0.6$, $q^{*2} = 2.75$ y $n^* = 0.42244$.

Por último, el comportamiento de las funciones de correlación reorientacionales de primer y segundo orden frente a la densidad es el contrario al observado para las funciones traslacionales. En el caso de densidades bajas las moléculas pueden girar más de 180° antes de chocar y perder la memoria de su velocidad angular inicial. A altas densidades, la rotación se ve impedida por las moléculas vecinas. Esto hace que la orientación inicial se mantenga durante tiempos relativamente grandes siendo suave la caída de la función de correlación (figura 2.22). Por el mismo motivo, la temperatura también influye en el comportamiento de las funciones reorientacionales tardando más en relajarse a temperaturas bajas (figura 2.23).

2.4.2 Tiempos de correlación

El tiempo de correlación integral⁴³ τ , se define como el área bajo la función de correlación temporal normalizada a la unidad en $t = 0$.

$$\tau = \int_0^{\infty} C(t) dt \quad (2.43)$$

Propiedades dinámicas

En conjunto, los tiempos de correlación integrales se pueden dividir en traslacionales y reorientacionales. Dentro de los traslacionales está el correspondiente a la función de correlación de velocidades, τ_v , y entre los reorientacionales, vamos a destacar los de primer y segundo orden, τ_1 y τ_2 respectivamente, y los correspondientes a las velocidades angulares, τ_ω . Como es de esperar, los tiempos de correlación dependen en gran medida de la función de correlación.

Tabla 2.8 Tiempos de correlación de velocidades para los distintos estados termodinámicos de fluidos lineales con simetría dipolar obtenidas para el modelo KD (a la izquierda) y para el modelo KAC_λ (a la derecha).

L^*	T^*	n^*	Modelo KD			Modelo KAC_0		
			μ^{*2}	$\tau_v^* \times 10^2$	$\tau_\omega^* \times 10^2$	q^{*2}	$\tau_v^* \times 10^2$	$\tau_\omega^* \times 10^2$
0.3	1.04414	0.3998	0.76	19.0	20.4	8.44	18.1	18.0
	1.04414	0.54494	0.76	8.1	11.3	8.44	7.5	10.5
	0.7541	0.54494	0.76	7.6	10.5	8.44	7.2	9.5
	1.0893	0.4157	1.5	17.5	12.9	16.67	14.7	9.4
	1.0893	0.5488	1.5	7.8	8.3	16.67	7.0	6.5
	0.7867	0.5488	1.5	7.3	7.3	16.67	6.9	5.7
	1.2285	0.4091	3	17.1	8.1	33.33	12.1	4.8
	1.2285	0.5557	3	7.1	5.4	33.33	6.6	4.0
	0.8873	0.5557	3	6.6	4.7	33.33	6.9	3.3
	0.6	0.93729	0.30547	1	21.0	20.1	2.75	19.7
0.93729		0.42244	1	8.8	9.7	2.75	8.5	10.0
0.6769		0.42244	1	8.2	9.5	2.75	8.4	9.2
0.9808		0.3195	2	18.0	14.5	5.56	16.1	11.7
0.9808		0.4237	2	8.3	8.1	5.56	8.4	6.8
0.7083		0.4237	2	7.6	7.3	5.56	7.2	5.0
1.103		0.3193	4	16.5	10.0	11.11	10.7	6.6
1.103		0.4305	4	7.1	5.6	11.11	5.8	4.6
0.797		0.4305	4	7.6	10.5	11.11	4.7	3.0
0.8		0.8923	0.27626	1.15	19.4	19.5	1.8	18.9
	0.8923	0.37435	1.15	8.2	9.1	1.8	6.4	8.0
	0.6444	0.37435	1.15	7.6	8.8	1.8	4.5	4.6
	0.9233	0.2799	2.3	18.3	15.5	3.59	15.6	11.7
	0.9233	0.3755	2.3	7.7	7.5	3.59	6.6	4.5
	0.6668	0.3755	2.3	7.2	7.1	3.59	4.0	2.9
	1.0608	0.2734	4.6	17.4	11.3	7.19	8.3	5.5
	1.0608	0.3718	4.6	7.3	5.8	7.19	3.9	2.5
	0.7662	0.3718	4.6	6.4	5.1	7.19	2.5	1.0
	1.5	0.8923	0.0233	1.7	179.5	190.9	0.76	180.1
0.8923		0.0368	1.7	134.6	143.4	0.76	133.9	142.5
2	0.8923	0.01899	2.09	181.6	202.7	0.52	180.7	202.6
	0.8923	0.02992	2.09	133.1	152.4	0.52	134.9	155.1
3.5	0.8923	0.01215	3.27	175.0	212.5	0.267	179.2	215.6
	0.8923	0.01914	3.27	130.0	164.7	0.267	134.1	166.7
5	0.8923	0.00897	4.45	167.9	211.5	0.178	175.2	216.3
	0.8923	0.01414	4.45	123.2	161.7	--	--	--

2. Influencia de la distribución de carga sobre las propiedades termofísicas

Tabla 2.9 Tiempos de correlación de velocidades para los distintos estados termodinámicos de fluidos lineales con simetría dipolar obtenidas para el modelo KD (a la izquierda) y para el modelo KAC_λ (a la derecha).

L^*	T^*	n^*	Modelo KD			Modelo KAC_0		
			μ^{*2}	τ_1^*	τ_2^*	q^{*2}	τ_1^*	τ_2^*
0.3	1.04414	0.3998	0.76	0.12	0.07	8.44	0.12	0.10
	1.04414	0.54494	0.76	0.17	0.08	8.44	0.17	0.13
	0.7541	0.54494	0.76	0.22	0.10	8.44	0.25	0.25
	1.0893	0.4157	1.5	0.14	0.07	16.67	0.20	0.28
	1.0893	0.5488	1.5	0.18	0.08	16.67	0.28	0.38
	0.7867	0.5488	1.5	0.25	0.10	16.67	0.53	0.88
	1.2285	0.4091	3	0.15	0.05	33.33	0.47	0.91
	1.2285	0.5557	3	0.21	0.07	33.33	0.62	1.24
	0.8873	0.5557	3	0.32	0.10	33.33	1.79	2.84
0.6	0.93729	0.30547	1	0.35	0.18	2.75	0.34	0.22
	0.93729	0.42244	1	0.59	0.24	2.75	0.62	0.31
	0.6769	0.42244	1	0.79	0.31	2.75	1.00	0.59
	0.9808	0.3195	2	0.41	0.19	5.56	0.70	0.65
	0.9808	0.4237	2	0.66	0.25	5.56	1.59	1.26
	0.7083	0.4237	2	0.98	0.36	5.56	--	--
	1.103	0.3193	4	0.51	0.20	11.11	--	--
	1.103	0.4305	4	0.81	0.29	11.11	--	--
	0.797	0.4305	4	0.22	0.10	11.11	--	--
0.8	0.8923	0.27626	1.15	0.59	0.27	1.8	0.61	0.32
	0.8923	0.37435	1.15	1.08	0.40	1.8	1.34	0.38
	0.6444	0.37435	1.15	1.57	0.57	1.8	--	--
	0.9233	0.2799	2.3	0.68	0.29	3.59	2.29	1.71
	0.9233	0.3755	2.3	1.24	0.46	3.59	--	--
	0.6668	0.3755	2.3	1.86	0.66	3.59	--	--
	1.0608	0.2734	4.6	0.79	0.31	7.19	--	--
	1.0608	0.3718	4.6	1.37	0.49	7.19	--	--
	0.7662	0.3718	4.6	2.20	0.75	7.19	--	--
1.5	0.8923	0.0233	1.7	0.45	0.65	0.76	0.41	0.62
	0.8923	0.0368	1.7	0.53	0.53	0.76	0.50	0.51
2	0.8923	0.01899	2.09	0.63	0.80	0.52	0.57	0.76
	0.8923	0.02992	2.09	0.75	0.68	0.52	0.72	0.66
3.5	0.8923	0.01215	3.27	1.27	1.23	0.267	1.26	1.20
	0.8923	0.01914	3.27	1.58	1.15	0.267	1.53	1.14
5	0.8923	0.00897	4.45	2.08	1.65	0.178	2.01	1.62
	0.8923	0.01414	4.45	2.6	1.66	--	--	--

En la tabla 2.8 se muestran los tiempos de correlación de velocidades lineales y angulares para ambos modelos simulados. Tanto en el modelo con dipolo ideal (KD) como en el modelo con cargas puntuales (KAC_0) se observa que los tiempos aumentan con la elongación ya que la función de correlación tarda más tiempo en decaer. Asimismo, se puede ver que a medida que aumenta la densidad o a medida que descende la temperatura, los tiempos de correlación de velocidades disminuyen. Esto es debido a que al crecer la densidad, o disminuir la temperatura el efecto de rebote

intermolecular aumenta, incrementándose la profundidad de los mínimos de las correspondientes funciones de autocorrelación. Este efecto es tanto más pronunciado cuanto menor es la elongación. Por otra parte en el caso del modelo KD los tiempos de correlación son significativamente mayores que los correspondientes a los estados en los que se utiliza el modelo KAC_0 . Esto se debe a que la función de correlación de velocidades correspondientes a este último modelo tienen un comportamiento menos exponencial y mayor presencia de mínimos que pueden influir en el área bajo la curva. Por el mismo motivo, los tiempos de correlación de velocidades disminuyen a medida que aumenta la densidad de dipolo.

Los tiempos de correlación de velocidades angulares por el contrario presentan en principio una tendencia a disminuir conforme crece la elongación, tendencia que se hace menos acusada e incluso llega a invertirse según disminuye la densidad. El hecho de que a bajas densidades los tiempos de correlación de velocidades angulares sean marcadamente mayores que cuando éstas son altas se debe al comportamiento de la función de correlación correspondiente. En los estados de baja densidad, la molécula gira varias veces sobre sí misma antes de perder completamente la memoria de su velocidad angular inicial.

Los tiempos de correlación reorientacionales de primer y segundo orden a los distintos estados termodinámicos simulados y para los dos modelos se recogen en la tabla 2.9. En el caso de los tiempos de correlación reorientacionales de primer orden, se observa que crecen con la elongación siendo este crecimiento tanto más acusado cuanto mayor es la densidad considerada. Por otra parte, a igualdad de densidades los tiempos se hacen mayores conforme desciende la temperatura. Para los tiempos de correlación reorientacionales de segundo orden, se observa igualmente una tendencia a aumentar a medida que crece la elongación. De nuevo se comprueba que este aumento es mayor cuanto mayor es la densidad estudiada. Al contrario de lo que ocurría con los tiempos de correlación de velocidades, para ambos modelos los tiempos de correlación reorientacionales de primer y segundo orden disminuyen al aumentar la densidad de dipolo por lo que para un mismo estado termodinámico y elongación serán menores para el modelo KAC_0 .

Los tiempos de correlación reorientacionales son mayores que los de velocidades angulares a altas densidades. Esto se debe a que en el caso de densidades altas las moléculas giran muy poco antes de chocar unas con otras perdiendo rápidamente la memoria de su velocidad angular inicial. Por este motivo las correlaciones de velocidad angular decaen muy rápidamente, mientras que la orientación de la molécula se conserva durante largo tiempo. Por otra parte, el comportamiento de los tiempos orientacionales con la elongación es contrario al de los tiempos de velocidades angulares es decir, los primeros aumentan mientras que los segundos disminuyen. La explicación a este fenómeno reside en el hecho de que cuanto mayor es la elongación de la molécula, más tiempo tarda en perder memoria de su orientación inicial, pues se mueve más lentamente, y por lo tanto, más tarda en girar igual número de grados.

En la tabla 2.10 se representa un estado termodinámico a $T^* = 0.9233$ y $n^* = 0.2799$ con $L^* = 0.8$ para un tercer modelo KAC_λ con λ variable el comportamiento que, como ya dijimos en apartados anteriores este apantallamiento es proporcional a la raíz cuadrada de la fuerza iónica efectiva. Variando la fuerza iónica efectiva desde 0 (correspondiente al modelo KAC_0 , es decir, un modelo de cargas puntuales sin apantallar) hasta 23B (correspondiente al modelo KAC_5) con $B = \epsilon_0 \epsilon / (8\pi \epsilon_0^2)$ se observa que el efecto exponencial de la misma sobre los tiempos de correlación. Los tiempos de correlación de velocidades aumentan con la fuerza iónica efectiva y por el contrario los tiempos reorientacionales de primer y segundo orden aumentan. De nuevo observamos que para fuerza efectiva 6B el apantallamiento del potencial coulombico es casi completo. La última fila de la tabla 2.10 muestra el caso límite de potencial no polar, es decir, el que correspondería a una fuerza iónica efectiva infinita.

Tabla 2.10 Efecto de la fuerza iónica efectiva sobre los tiempos de correlación. El estado termodinámico considerado aquí es $T^* = 0.9233$ y $n^* = 0.2799$ con $L^* = 0.8$ y $q^* = 3.6$.

I^d/B	$\tau_v^* \times 10^2$	τ_1^*	τ_2^*	$\tau_w^* \times 10^2$
0	15.601	2.29134	1.71069	11.734
0.00923	16.082	1.45846	0.93097	12.673
0.05771	16.324	1.03773	0.50046	13.714
0.23083	16.384	0.78377	0.33424	16.507
0.54742	17.053	0.65226	0.29411	18.76
0.9233	17.147	0.57669	0.27601	19.887
2.16135	18.374	0.51985	0.26152	21.73
2.89261	18.345	0.51101	0.26363	22.22
4.88426	18.955	0.51702	0.26019	22.513
5.90995	19.23	0.52394	0.2558	22.603
8.70201	19.226	0.5107	0.26141	22.504
10.05474	19.466	0.51199	0.26131	22.533
13.5438	19.489	0.51329	0.26006	22.566
23.0825	19.47	0.51906	0.26544	21.882
Potencial apolar	19.537	0.51755	0.26439	22.016

Podemos resumir diciendo que los tiempos reorientacionales de primer orden disminuyen cuando aumenta la temperatura a una densidad constante. Esta disminución es tanto más marcada cuanto mayor es la elongación. De este modo, a elongaciones altas, la variación de los tiempos con las temperaturas es muy grande mientras que a elongaciones bajas estas variaciones prácticamente no son perceptibles. En el caso de los tiempos de correlación reorientacionales de segundo orden el comportamiento es análogo al del caso anterior. Para una misma elongación y temperatura los tiempos reorientacionales de segundo orden son menores que los equivalentes de primer orden. Por último hay que puntualizar que, si bien es cierto que los tiempos de correlación de velocidades angulares a una misma densidad disminuyen con el aumento de la temperatura, también lo es el hecho de que estos tiempos aumentan con la elongación. A

elongaciones altas este aumento no es demasiado grande, pero sí lo es cuando la elongación es baja ($L^* = 0.3$). En la tabla 2.8 se observa lo que aparentemente pudiera ser una anomalía. En esta tabla, algunos tiempos de correlación para elongación 0.8 son mayores que aquellos correspondientes a una elongación 0.6. Sin embargo, esta anomalía no es tal ya que, como hemos visto, para elongaciones altas la variación de los tiempos de correlación no es grande y la diferencia existente entre ambos casos está dentro de las barras de error (el error de nuestros tiempos de correlación es del orden del 10 %).

2.4.3 Coeficientes de transporte

A partir de las funciones de correlación se han podido estudiar también determinadas propiedades de transporte⁴⁶. Los coeficientes de difusión $D^* = D(m/\epsilon\sigma^2)^{1/2}$, viscosidad $\eta^* = \eta\sigma^2/(m\epsilon)^{1/2}$ y conductividad térmica $\lambda_T^* = \lambda_T(m/\epsilon)^{1/2}\sigma^2/k_B$ en unidades reducidas se han obtenido a partir de las expresiones de Green-Kubo de las que hablamos en el capítulo anterior (ecuaciones 1.54, 1.55 y 1.57). Estos coeficientes de transporte se muestran en la tabla 2.11 para los distintos estados termodinámicos simulados.

Tanto para el modelo dipolar ideal como para el de cargas puntuales se observa que al aumentar la densidad y reducir la temperatura el coeficiente de difusión disminuye y la viscosidad aumenta. En cuanto a la conductividad térmica, ésta aumenta al hacerlo la densidad y la temperatura mientras que disminuye a medida que la molécula es más elongada.

La viscosidad presenta el mismo comportamiento que la conductividad térmica frente a la elongación, es decir, disminuye al aumentar L^* . El coeficiente de difusión, por el contrario, parece que cumple una ley de estados correspondientes, es decir, para un estado termodinámico definido por una densidad n/n_c , una temperatura T/T_c y una densidad reducida de dipolo m , el coeficiente de autodifusión es prácticamente el mismo para las elongaciones estudiadas ($L^* = 0.3, 0.6$ y 0.8). Como ya se dijo, para las elongaciones mayores no se han utilizado los mismos estados termodinámicos por lo que no podemos compararlas con las más pequeñas.

2. Influencia de la distribución de carga sobre las propiedades termofísicas

Tabla 2.11 Difusión D^* , viscosidad η^* , y conductividad termica λ_T^* para los distintos estados termodinámicos de fluidos lineales con simetría dipolar obtenidas para el modelo KD (a la izquierda) y para el modelo KAC_λ (a la derecha). Todas las propiedades están dadas en unidades reducidas y entre paréntesis se muestra el error en la última cifra decimal.

L^*	T^*	n^*	Modelo KD				Modelo KAC_0			
			μ^{*2}	$D^* \times 10^2$	η^*	λ_T^*	q^{*2}	$D^* \times 10^2$	η^*	λ_T^*
0.3	1.044	0.399	0.76	20.7(7)	0.5(2)	2.8(1)	8.44	19.8(7)	0.6(3)	2.2(2)
	1.044	0.545	0.76	8.9(6)	1.5(4)	4.7(3)	8.44	8.2(6)	1.6(8)	5.2(7)
	0.754	0.545	0.76	6.0(4)	1.4(2)	6.0(6)	8.44	5.7(4)	2.0(7)	4.9(4)
	1.089	0.416	1.5	19.9(7)	0.5(1)	3.4(2)	16.67	16.8(7)	0.9(5)	2.7(3)
	1.089	0.549	1.5	8.9(6)	1.4(3)	5.5(6)	16.67	8.0(6)	1.7(6)	7(2)
	0.786	0.549	1.5	6.0(5)	1.3(2)	6.3(9)	16.67	5.7(4)	1.6(3)	7.3(9)
	1.228	0.409	3	22.0(8)	0.5(2)	4.1(9)	33.33	15.5(7)	0.9(3)	4.2(5)
	1.228	0.556	3	9.2(7)	1.4(4)	7(2)	33.33	8.5(6)	--	7.6(8)
	0.887	0.556	3	6.2(5)4	1.6(4)	7.1(6)	33.33	6.4(5)	--	13(2)
0.6	0.937	0.305	1	20.6(7)	0.4(1)	1.9(5)	2.75	19.3(7)	0.5(1)	2.3(1)
	0.937	0.422	1	8.6(5)	1.1(3)	5.1(9)	2.75	8.3(5)	1.1(3)	4.4(4)
	0.676	0.422	1	5.8(4)	1.1(2)	4.5(1)	2.75	5.9(4)	1.2(2)	3.8(8)
	0.981	0.319	2	18.4(7)	0.4(1)	2.2(1)	5.56	16.5(7)	0.5(1)	2.4(2)
	0.981	0.424	2	8.5(6)	1.0(2)	4.9(2)	5.56	8.6(6)	1.5(7)	4.0(5)
	0.708	0.424	2	5.6(4)	1.6(3)	5.1(4)	5.56	5.3(4)	--	5.6(9)
	1.103	0.319	4	19.1(7)	0.4(1)	2.8(6)	11.11	12.5(6)	--	4.7(3)
	1.103	0.430	4	8.2(6)	1.6(3)	5.6(4)	11.11	6.7(6)	--	9(3)
	0.797	0.430	4	5.3(4)	1.5(3)	5.4(4)	11.11	3.9(4)	--	14(6)
0.8	0.892	0.276	1.15	18.1(6)	0.3(1)	1.9(1)	1.8	17.6(6)	0.4(1)	2.2(5)
	0.892	0.374	1.15	7.6(5)	1.2(2)	4.3(2)	1.8	6.1(5)	2.1(4)	6.2(3)
	0.644	0.374	1.15	5.1(4)	1.6(4)	4.9(4)	1.8	3.1(3)	4(1)	6.2(7)
	0.923	0.279	2.3	17.7(6)	0.4(1)	2.3(2)	3.59	15.1(6)	1.2(7)	2.3(2)
	0.923	0.375	2.3	7.4(5)	1.3(2)	4.4(8)	3.59	6.4(5)	--	5.9(6)
	0.667	0.375	2.3	5.0(4)	1.2(4)	5.3(9)	3.59	2.8(4)	--	5(2)
	1.061	0.273	4.6	19.3(7)	0.4(2)	1.9(4)	7.19	9.3(5)	--	6(2)
	1.061	0.371	4.6	8.1(6)	1.4(4)	5.0(1)	7.19	4.3(5)	--	7(2)
	0.766	0.371	4.6	5.1(4)	1.4(3)	3.8(6)	7.19	1.9(4)	--	8(3)
1.5	0.892	0.023	1.7	167(1)	0.03(1)	0.18(3)	0.76	168(1)	0.05(1)	0.15(2)
	0.892	0.036	1.7	125(1)	0.05(1)	0.24(3)	0.76	124(1)	0.05(1)	0.19(3)
2	0.892	0.019	2.09	169(1)	0.04(1)	0.13(3)	0.52	168(1)	0.04(1)	0.11(1)
	0.892	0.029	2.09	124(1)	0.04(1)	0.19(2)	0.52	125(1)	0.04(1)	0.22(3)
3.5	0.892	0.012	3.27	163(1)	0.02(1)	0.07(1)	0.267	167(1)	0.02(1)	0.08(1)
	0.892	0.019	3.27	121(1)	0.03(1)	0.13(3)	0.267	125(1)	0.03(1)	0.14(1)
5	0.892	0.008	4.45	156(1)	0.02(1)	0.08(1)	0.178	163(1)	0.02(1)	0.07(1)
	0.892	0.014	4.45	114(1)	0.03(1)	0.12(1)	--	--	--	--

Tabla 2.12 Efecto de la fuerza iónica efectiva sobre las propiedades de transporte. El estado termodinámico considerado aquí es $T^* = 0.9233$ y $n^* = 0.2799$ con $L^* = 0.8$ y $q^* = 3.6$.

I^d/B	D^*	η^*	λ_T^*
0	0.1506	1.21	2.31
0.00923	0.1552	0.56	2.15
0.05771	0.1575	0.70	2.35
0.23083	0.1581	0.68	1.91
0.54742	0.1645	0.53	2.08
0.9233	0.1654	0.56	2.33
2.16135	0.1773	0.50	2.33
2.89261	0.1771	0.49	2.33
4.88426	0.1829	0.46	1.99
5.90995	0.1856	0.55	2.31
8.70201	0.1856	0.54	2.32
10.05474	0.1879	0.42	2.27
13.5438	0.1881	0.48	2.33
23.0825	0.1879	0.51	2.02
Potencial apolar	0.1885	0.38	2.31

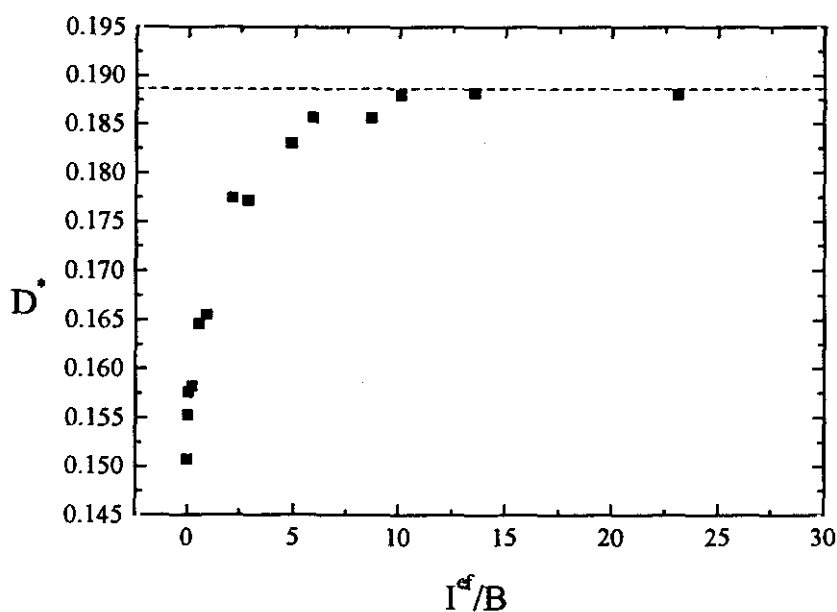


Figura 2.24 Efecto de la fuerza iónica efectiva sobre el coeficiente de difusión. La línea discontinua marca el caso límite apolar (apantallamiento infinito). El estado termodinámico considerado es $T^* = 0.9233$ y $n^* = 0.2799$ con $L^* = 0.8$ y $q^* = 3.6$.

Según se observa en la tabla 2.11 con respecto al comportamiento de las propiedades de transporte frente a la densidad de dipolo, m^2 , en ambos modelos (KD y KAC_0) parece ser que el coeficiente de difusión disminuye con el aumento del momento dipolar mientras que la viscosidad y la conductividad térmica aumentan a la vez que lo hace la densidad de dipolo. Este comportamiento es más acusado en el modelo de cargas puntuales. De estos hechos se deduce que el momento dipolar contribuye a que las moléculas difundan menos. En la tabla 2.12 se muestra la variación de las propiedades de transporte con la fuerza iónica efectiva para un modelo intermedio, $L^* = 0.8$, y a un único estado termodinámico ($T^* = 0.9233$ y $n^* = 0.2799$). El valor más bajo del coeficiente de difusión y el más bajo de la viscosidad corresponden a una fuerza iónica efectiva $I^{ef} = 0$, es decir, al modelo de cargas puntuales en el que el potencial coulombico no está apantallado. Por el contrario el límite superior para la difusión e inferior para la viscosidad es para el caso de un potencial completamente apolar ($I^{ef} = \infty$). El comportamiento de la conductividad térmica no está bien definido debido al ruido producido por el error en los cálculos. Estos errores son grandes para la viscosidad y la conductividad térmica (10-20%) como se puede ver en la tabla 2.11. En la figura 2.24 se muestra en detalle el comportamiento del coeficiente de difusión con la fuerza iónica efectiva.

Referencias

1. J. D. Geerlings, C.A.G.O. Varma y M. C. Van Hemert, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 56, (2000).
2. M. Quesada-Pérez, J. Callejas-Fernández y R. Hidalgo-Álvarez, *J. Chem. Phys.* **110**, 12, 6025, (1999).
3. J. Richardi, C. Millot y P. H. Fries, *J. Chem. Phys.* **110**, 2, 1138, (1999).
4. A. J. Stone, "The theory of intermolecular forces.", Oxford Univ. Press, Cambridge, UK, 1997.
5. P.A. Monson , W. A. Steele y W. B. Streett; *J. Chem. Phys.* **78**, 6,4126, (1983).
6. C. S. Murthy, K. Singer, M. L. Klein y I. R. McDonald, *Mol. Phys.* **40**, 1517, (1980).
7. C. S. Murthy, K. Singer, M. L. Klein y I. R. McDonald, *Mol. Phys.* **41**, 1387, (1980).
8. P. I. C. Teixeira, M. A. Osipov y M. M. Telo da Gama. *Phys. Rev. E*, **57**, 1752, (1998).
9. P.A. Monson y W. A. Steele; *Mol. Phys.* **49**, 2, 251, (1983).
10. T. Kihara, *J. Phys. Soc. Japan* **16**, 289, (1951).
11. P. Sevilla y S. Lago, *Comput. Chem.* **9**, 39, (1985).
12. S. Lago y C. Vega, *Comput. Chem.* **12**, 343, (1988).
13. S. Lago y C. Vega, *Comput. Chem.* **18**, 55, (1994).
14. W. B. Russel, D. A. Saville y W. R. Schowalter, "Colloidal Dispersions", Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 1991.
15. M. Ullner, B. Jönsson, C. Peterson, O. Sommelius y B. Söderberg, *J. Chem. Phys.* **107**, 1279, (1997).
16. J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry: Ionics." 2nd. Ed. Plenum Press, New York, 1998.
17. C. Y. Shew y A. Yethiraj, *J. Chem. Phys.* **110**, 11, 5467, (1999).
18. J. J. López Cascales, H. J. C. Berendsen y J. García de la Torre, *J. Phys. Chem.* **100**, 8621, (1996).
19. P. Jedkivszky y R. Vallauri, *Mol. Phys.* **93**, 1, 15, (1998).
20. V. Vlanchy, C. Pohar y A. D. J. Haymet, *J. Chem. Phys.* **88**, 2066, (1988).
21. A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys.* **61**, 813, (1987).

22. S. Lago, B. Garzón, S. Calero and C. Vega, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6763, (1997).
23. S. Calero, B. Garzón, L. G. MacDowell and S. Lago, *J. Chem. Phys.* **107**, 2034, (1997).
24. A. Z. Panagiotopoulos, N. Quirke, M. Stapleton y D. J. Tildesley, *Mol. Phys.* **63**, 527, (1988).
25. C. Vega, S. Lago, E. de Miguel y L. F. Rull, *J. Chem. Phys.* **96**, 7431, (1993).
26. M. P. Allen y D. J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids", Clarendon Press, Oxford, 1987.
27. C. Vega y D. Frenkel, *Mol. Phys.* **67**, 633, (1989).
28. J. A. Barker y R. O. Watts, *Mol. Phys.* **26**, 789, (1973).
29. B. Garzón, S. Lago y C. Vega. *Chem. Phys. Lett.* **231**, 366, (1994).
30. B. Garzón, S. Lago, C. Vega and L. F. Rull, *J. Chem. Phys.* **102**, 7204, (1995).
31. C. Vega y S. Lago, *J. Chem. Phys.* **93**, 8171, (1990).
32. M. P. Allen y D. J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids", Clarendon Press, Oxford, 1987.
33. B. Garzón, S. Lago, C. Vega, E. de Miguel y L. F. Rull, *J. Chem. Phys.* **101**, 4166, (1994).
34. C. G. Gray y K. E. Gubbins, "Theory of Molecular Fluids", volumen I, Oxford University Press, Oxford, 1984.
35. G. Stell, G. N. Patey y J. S. Hoye, *Adv. Chem. Phys.* **38**, 183, (1981).
36. F. Lado, M. Lombardero, E. Enciso, S. Lago y J. L. F. Abascal, *J. Chem. Phys.* **85**, 2916, (1986).
37. M. Lombardero, F. Lado, E. Enciso, S. Lago y J. L. F. Abascal, *An. Fis. A*, **84**, 151 (1988).
38. B. Garzón, S. Lago y C. Vega, *Mol. Phys.* **96**, 1, 123, (1999).
39. T. Hill, "Introducción a la Mecánica Estadística", Paraninfo, Madrid, 1970.
40. D. A. Mc Quarrie, "Statistical Mechanics", Harper and Row, New York, 1973.
41. R. Zwanzig, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **16**, 67, (1965).
42. J. P. Hansen e I. R. McDonald, "Theory of Simple Liquids", Academic Press, London, 1986.
43. B. J. Alder y T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208, (1957).

Referencias

44. D. Frenkel y B. Smit, "Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications", Academic Press. San Diego, 1996.
45. D. C. Rapaport, "The Art of Molecular Dynamics Simulation", Cambridge Univ. Press. 1995.
46. R. E. Wilde y S. Singh, "Statistical Mechanics", Wiley-interscience, New York, 1998.

3. Aplicaciones menos frecuentes de la dinámica molecular a moléculas y modelos lineales multipolares

Para describir las propiedades de los fluidos es necesario recurrir a una función potencial. Dentro de estas funciones están las que denominamos potenciales intermoleculares, útiles en sistemas sencillos, que nos permiten obtener un gran abanico de propiedades al aplicarlos a un modelo molecular. Cuando las moléculas no son tan sencillas estos potenciales dejan de ser útiles y es necesario recurrir a los potenciales atomísticos o campos de fuerza que describen con mayor precisión el sistema estudiado pero que se eligen en función del tipo de propiedad concreta del fluido que se desee estudiar¹.

Las propiedades dinámicas y termodinámicas de líquidos compuestos por moléculas monoatómicas se describen bien utilizando potenciales intermoleculares simples² tales como el potencial de Lennard-Jones, el de pozo cuadrado o el potencial de Stockmayer. La situación no es tan clara para el caso de líquidos poliatómicos donde las fuerzas intermoleculares dependen de las orientaciones entre moléculas. En este caso, el potencial intermolecular que se utiliza más frecuentemente es el n centros Lennard-Jones descrito como una suma de contribuciones individuales tipo Lennard-Jones para cada par de átomos o centros moleculares³. Este potencial es particularmente útil para interpretar resultados de difracción de rayos X o de neutrones^{4,5} pero su complejidad crece rápidamente con el número de átomos diferentes incluidos en la molécula de forma que para moléculas tan sencillas como la del etanol hay ya 21 interacciones centro-centro distintas. Si esto ocurre para el etanol, en moléculas más

complicadas el número se hace completamente inmanejable siendo necesarias simplificaciones drásticas, por ejemplo reduciendo el número de centros. Una opción alternativa es la de considerar otras funciones de potencial como el potencial de Gay-Berne^{6,7} o el de Kihara⁸. Esta última función potencial se ha utilizado ampliamente por varios grupos^{9,10,11} para obtener propiedades termodinámicas^{12,13,14}, el equilibrio líquido-vapor de modelos¹⁵ y sistemas reales de líquidos moleculares lineales y pseudolineales¹⁶. Por otra parte, este potencial se ha utilizado en múltiples de trabajos teóricos^{17,18,19,20,21,22} y de simulación^{23,24,25}. El potencial de Kihara es también muy popular en diversos campos próximos a la ingeniería química^{26,27} para predecir propiedades de hidratos gaseosos^{28,29,30} así como para obtener propiedades de transporte y algunas propiedades dinámicas simples^{31,32}. Recientemente este potencial se ha utilizado en nuevas aplicaciones teóricas^{33,34,35} e incluso se ha propuesto un potencial parecido para moléculas helicoidales como pueden ser las proteínas³⁶.

En este capítulo hemos aplicado el método de dinámica molecular (MD) en la obtención de propiedades poco usuales sobre moléculas poliatómicas lineales distinguiendo tres apartados bien diferenciados según estas aplicaciones se realicen para modelos, moléculas reales o modelos basados en moléculas reales. El primer grupo de simulaciones MD ha sido para modelos lineales con un potencial de Kihara dipolar obteniendo, a partir de las orientaciones moleculares, el factor kappa cuadrado implicado en los procesos de transferencia de energía resonante (RET) como función de la separación intermolecular. Por otra parte se ha calculado la distancia $R_0(2/3)$, distancia a la cual los sistemas simulados muestran un comportamiento isotrópico, analizando la dependencia de esta distancia con propiedades microscópicas tales como la elongación molecular o el momento dipolar y con propiedades termodinámicas tales como la temperatura y la densidad. En el segundo y tercer apartado de este capítulo se van a considerar dos aplicaciones no muy usuales de la dinámica molecular para sistemas reales como son la espectroscopía molecular y las relaciones de Hubbard.

La Espectroscopía molecular de un sistema se obtiene gracias a las funciones de autocorrelación traslacionales y reorientacionales del mismo. Así, hemos realizado simulaciones MD para tres sistemas reales: El cloro, el disulfuro de carbono y el óxido nitroso. Para ello ha sido necesario obtener previamente los parámetros intermoleculares ϵ y σ de cada uno de los sistemas con ayuda de una serie de simulaciones por Monte Carlo en el Colectivo de Gibbs que proporcionan la curva de equilibrio líquido-vapor de cada fluido. Las funciones de autocorrelación (obtenidas por el método de Dinámica Molecular) proporcionan, por un lado, los coeficientes de transporte y los tiempos de correlación del sistema y por el otro, la anchura de banda del espectro de vibración molecular. Los resultados obtenidos se han comparado con los valores experimentales de los que se dispone. Nuestros resultados muestran un excelente acuerdo entre los valores experimentales y los simulados en el caso del cloro en todas sus propiedades y un acuerdo que, dependiendo de la propiedad que se analice, es bueno o aceptable para las otras dos moléculas.

Por último, hemos realizado simulaciones MD para obtener las relaciones de Hubbard, que aparecen en la teoría estocástica de líquidos, en función de la influencia de la distribución de masas moleculares de líquidos lineales. Se han obtenido resultados

para diversas series de modelos basados en dos moléculas reales (modelos tipo N_2O y tipo CO_2) en los que hemos mantenido fija la elongación y el momento multipolar variando progresivamente los momentos de inercia. Los tiempos de correlación para estos sistemas no sólo permiten hacer una comprobación directa con las relaciones de Hubbard sino que además se han podido establecer una serie de relaciones entre ellos y los coeficientes de transporte con el momento de inercia de la molécula.

3.1 Aplicación a modelos de fluidos dipolares. Transferencia de energía resonante y factor kappa cuadrado

La Transferencia de energía resonante (RET) es la transmisión sin radiación de un cuanto de energía desde un grupo dador a uno receptor pudiendo ocurrir la transmisión en una molécula o en un conjunto de ellas^{37,38}. La teoría de RET descrita por Förster³⁹ se reproduce a la vez que los procesos de difusión a distancias mayores que las interatómicas sin colisión cinética. Esta teoría es de homotransferencia cuando están implicadas moléculas idénticas, y es de heterotransferencia cuando las moléculas son diferentes. Como primer paso se ha realizado el estudio sobre el proceso de homotransferencia sí bien el de heterotransferencia es el más utilizado por bioquímicos y biofísicos.

Las orientaciones de los dipolos del dador y el aceptor están implicadas en la RET de una manera compleja. Uno de los factores que intervienen en la RET más complicados de obtener es el factor kappa cuadrado (κ^2). Este factor es una magnitud intermolecular que depende de las orientaciones mutuas y que, por tanto, está relacionado con la correlación reorientacional entre los momentos dipolares del dador y el aceptor. La dificultad de obtener κ^2 ha llevado numerosas aproximaciones estadísticas^{40,41,42}, experimentales⁴³ y teóricas⁴⁴ para poder relacionar la transferencia de energía resonante con la longitud molecular del dador o el aceptor. Sin embargo, hasta ahora no se había realizado un estudio sistemático por simulación para relacionar tanto propiedades microscópicas, fundamentalmente la forma molecular y el momento dipolar, como termodinámicas, densidad y temperatura, con κ^2 . Este estudio será el primer objetivo de nuestro trabajo estableciendo una relación entre la definición de κ^2 como un promedio angular y la función de correlación par (PCF) de un fluido en un desarrollo en armónicos esféricos. Estos coeficientes se obtienen de forma sistemática en nuestras simulaciones MD⁴⁵.

En este apartado hemos calculado los valores de κ^2 para modelos de varillas que reproducen moléculas lineales o pseudolineales¹⁶. Como potencial intermolecular se ha utilizado el potencial de Kihara. A este potencial le hemos añadido un dipolo situado en el centro de la varilla y en la dirección del eje molecular (figura 3.1). La ventaja de utilizar este potencial es que se conoce la curva de equilibrio líquido-vapor (VLE) para

estos sistemas⁴⁶ por lo que podemos llevar a cabo las simulaciones en estados termodinámicos sobre la curva de equilibrio. Aquí vamos a considerar también modelos con una relación longitud/anchura muy alta y a bajas densidades con idea de aproximarnos a las condiciones biológicas más relevantes. En todos los casos se ha obtenido además la distancia a la cual κ^2 vale $2/3$ ($R_0(2/3)$). Este número se identifica a menudo con la distancia de Förster R_0 , distancia a la cual la transferencia de energía resonante alcanza el 50% de su valor total.

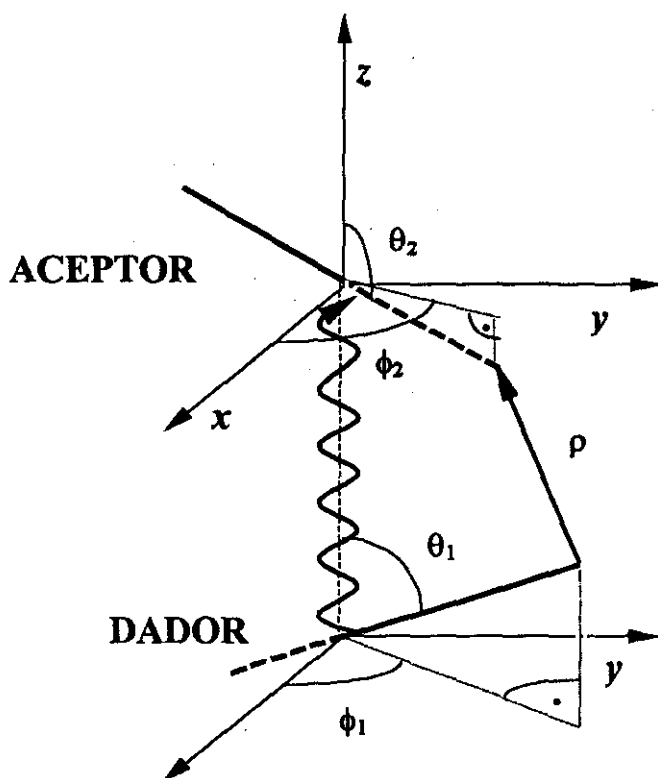


Figura 3.1 Sistema de referencia utilizado en las simulaciones MD.

A primera vista parece que se podrían poner dos grandes objeciones a nuestras suposiciones: En primer lugar hemos simulado sistemas compuestos por partículas que se mueven y rotan sin restricciones en un espacio tridimensional (3-D). Sin embargo, las moléculas transferentes que se utilizan en la RET como sondas, a menudo están unidas de forma covalente a una macromolécula. De esta forma, su movimiento está siempre ligado al de la macromolécula por lo que si se quiere tener un conocimiento preciso del factor κ^2 para un sistema dado parece necesario realizar la simulación del sistema completo, es decir, de la sonda más la macromolécula. Sin embargo, nuestro sistema no resulta tan artificial como a primera vista parece ya que frecuentemente la macromolécula y la sonda se mueven y rotan en el espacio tridimensional como un solo cuerpo.

La segunda objeción está en que el valor exacto de κ^2 es irrelevante ya que éste varía muy lentamente con la distancia intermolecular r y el valor límite se puede tomar

siempre con seguridad. Como vamos a demostrar, esto es únicamente cierto más allá de un valor mínimo de r , que es cuando la variación de κ^2 es realmente lenta. En sistemas biológicos las distancias utilizadas suelen estar por encima de ese límite por lo que pueden utilizarse los resultados con fiabilidad. Sin embargo, a distancias cortas estos valores no son tan fiables e incluso en sistemas biológicos puede ocurrir que las distancias entre los centros de una proteína varíen de forma apreciable durante una reacción química. Un ejemplo claro aparece en el fenómeno de plegamiento y desplegamiento de las mismas. En este caso tampoco se puede utilizar un límite siendo inadecuado el considerar κ^2 constante como ya han advertido algunos autores⁴⁷. Por lo tanto, vamos a demostrar la necesidad de utilizar valores variables de κ^2 para analizar la transición de energía resonante RET en sistemas complejos.

Aunque acabamos de ver que en procesos de plegamiento/desplegamiento de una proteína no se puede tomar κ^2 como un valor constante, existen otros ejemplos de homotransferencia en los que sí se puede considerar el valor isotrópico de $2/3$ para κ^2 . Esto ocurre por ejemplo en el caso del retinal, un aldehído pseudolineal que forma parte de los procesos de la visión y que a menudo se utiliza como sonda en el estudio de biomembranas^{48,49}.

3.1.1 Transferencia de energía resonante

La transferencia de energía resonante (RET) para una separación intermolecular r se puede escribir como³⁷:

$$E(R) = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R^6} \quad (3.1)$$

donde R_0 es la llamada distancia de Förster, distancia a la cual se ha transferido el 50% de la energía resonante:

$$R_0^6 = \frac{9000 \text{Ln}(10) \kappa^2 Q_D J}{128 \pi^3 n^4 N_A} \quad (3.2)$$

siendo Q_D es el rendimiento cuántico del dador en ausencia de moléculas aceptoras, J la integral de solapamiento entre el espectro de emisión del dador y el espectro de absorción del aceptor, n el índice de refracción del medio y N_A el número de Avogadro. Tomando como referencia la figura 3.1, κ^2 está relacionado con las orientaciones del dador y el aceptor de la forma:

$$\kappa^2 = (\cos \gamma_{12} - 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2)^2 \quad (3.3)$$

donde

$$\cos \gamma_{12} = \cos\theta_1 \cos\theta_2 + \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2) \quad (3.4)$$

Por otra parte la función de correlación par (PCF) de moléculas lineales en un sistema de fluidos se puede representar en función de series de dobles productos mediante un desarrollo en armónicos esféricos de los ángulos de orientación⁵⁰:

$$g(r, \theta_1, \theta_2, \phi_1, \phi_2) = \sum_{l,l',m} g_{l,l',m}(r) Y_{l,m}(\theta_1, \phi_1) Y_{l',m}^*(\theta_2, \phi_2) \quad (3.5)$$

donde $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ es el armónico esférico y el asterisco hace referencia al complejo conjugado.

Los coeficientes de los armónicos esféricos $g_{l,l',m}$ se pueden obtener por Monte Carlo o por Dinámica Molecular como un conjunto de promedios. Explícitamente las ecuaciones de los primeros coeficientes impares l y l' vienen dadas por $g_{110}(r)$ y $g_{111}(r)$ definidos según la ecuación (2.33) como:

$$g_{110}(r) = \iiint g(r, \theta_1, \theta_2, \phi_1, \phi_2) \cos(\theta_1) \cos(\theta_2) d \cos(\theta_1) d \cos(\theta_2) d\phi \quad (3.6)$$

$$g_{111}(r) = \iiint g(r, \theta_1, \theta_2, \phi_1, \phi_2) \cos(\theta_1) \cos(\theta_2) \sin(\phi_1 - \phi_2) d \cos(\theta_1) d \cos(\theta_2) d\phi \quad (3.7)$$

donde la integral sobre el conjunto de ángulos orientacionales $\Omega = \{\theta_1, \theta_2, \phi\}$, está normalizada a 1. Estos coeficientes se anulan si el sistema es apolar pero no en el caso de que existan dipolos por lo que en éste último caso se define a partir de la ecuación (2.38) como:

$$h^{112}(r) = \int (I_{110} + I_{111}) d\Omega \quad (3.8)$$

donde $I_{l,l',m}$ son las funciones que aparecen en el integrando de las ecuaciones (3.6) y (3.7).

Si el sistema es isotrópico κ^2 también se puede obtener como un promedio orientacional. Además si los momentos dipolares del dador y aceptor no cambian durante la transferencia, entonces la definición de κ^2 se puede relacionar con estos coeficientes angulares. Así, teniendo en cuenta la definición de κ^2 de las ecuaciones (3.3) y (3.4) obtenemos de forma inmediata:

$$\kappa^2 = \int (I_{110} + I_{111})^2 d\Omega \quad (3.9)$$

lo que permite obtener de forma simultánea por simulación los coeficientes angulares del desarrollo en armónicos esféricos de la función de correlación par y el factor κ^2 recordando que κ^2 es realmente una función de r y no una constante.

Para tener en cuenta las interacciones intermoleculares, hemos elegido como potencial intermolecular un potencial de Kihara. Este potencial se adapta muy bien al

estudio de la transferencia de energía resonante ya que esta cantidad se estabiliza en términos de la distancia⁵¹ y el potencial de Kihara se basa en consideraciones similares. El potencial de Kihara se define a partir de la ecuación (2.2). El modelo molecular consiste en una varilla de longitud $L^* = L/\sigma$ y con un potencial intermolecular total está dado por el potencial de Kihara y un término dipolar definido por las ecuaciones (2.3) a (2.5). El término que aparece entre paréntesis en la ecuación (2.5) es la raíz cuadrada del término que aparece a la derecha en la ecuación (3.3) por lo que es evidente que κ está relacionada con el promedio de las orientaciones debidas a las interacciones dipolares intermoleculares.

Como las curvas de equilibrio líquido vapor para algunos de los modelos menos elongados²⁵ se conocen perfectamente, hemos realizando nuestras simulaciones en estados termodinámicos de equilibrio para los modelos con $L^* = L/\sigma = 0.3, 0.6$ y 0.8 . En los casos correspondientes a las moléculas mas elongadas hemos utilizado la misma relación de fracción de empaquetamiento que en el capítulo anterior donde la fracción de empaquetamiento, η , se ha definido en la ecuación (2.30).

De esta forma hemos reducido el problema que supone acercarnos a una fase ordenada controlando los parámetros de orientación que nos aseguran la presencia en una fase isotrópica.

Como las propiedades críticas de un sistema son prácticamente independientes de la elongación molecular cuando se utilizan las variables reducidas adecuadas^{15,46}, vamos a utilizar la densidad reducida de dipolo, m^2 , (ecuación 2.27), utilizando el volumen molar, $V_m = \pi\sigma^3(1+3L^*/2)$, como factor de reducción en lugar del parámetro σ .

Las simulaciones MD se han llevado a cabo en el colectivo NVT utilizando una caja con 256 partículas de longitud reducida L^* y el algoritmo *leap-frog* para integrar las ecuaciones del movimiento⁵². El intervalo de integración considerado es $\delta t^* = 3.5 \cdot 10^{-3}$, donde el tiempo está reducido como $t^* = (m\sigma^2)^{1/2}/\epsilon$. Se han considerado 5000 pasos de equilibrado y otros 100000 adicionales para obtener los promedios de las propiedades.

El potencial de Kihara no establece ninguna consideración sobre la distribución de masas a lo largo de la varilla por lo que en este apartado vamos a considerar modelos del tipo de las moléculas diatómicas homonucleares en las que la masa atómica total está situada en los extremos de la varilla. Así, el momento de inercia reducido será $I^* = I/m\sigma^2 = L^{*2}/4$.

Al igual que otras funciones termodinámicas, el factor κ^2 escrito como una combinación de armónicos esféricos de la función de correlación par es estrictamente independiente de la distribución de masa⁵³.

3.1.2 Factor kappa cuadrado

Las simulaciones se han llevado a cabo para sistemas lineales con dipolos puntuales a los estados termodinámicos que se recogen en la tabla 3.1. Se han variado los valores de la elongación reducida L^* desde 0.3 a 5 combinando estas elongaciones con distintas densidades de dipolo. Los resultados de nuestras simulaciones se muestran en las figuras 3.2-3.6 donde el factor κ^2 aparece como una función de r/σ . Lo primero que se observa es que κ^2 tiende a $2/3$ de dos formas muy distintas. A bajas densidades y temperaturas relativamente altas, κ^2 decae monótonamente de forma más o menos exponencial. En los otros casos κ^2 decae como una función oscilatoria amortiguada. Ambos comportamientos ya se habían descrito para las funciones de distribución radial de fluidos monoatómicos⁵⁴ para los cuales existe una línea, la de Fisher-Widom que separa el decaimiento oscilante amortiguado del exponencial. Nuestras simulaciones sugieren que debe existir una línea similar para el promedio angular definido por κ^2 . En la figura 3.2 se analiza el comportamiento del factor κ^2 con la elongación de las moléculas del sistema. Así, a elongaciones bajas y densidades altas, este factor decae de forma oscilante amortiguada mientras que al ir aumentando la elongación el comportamiento se hace más exponencial. En las figuras 3.3 y 3.4 se muestra el factor κ^2 para dos sistemas de muy distintas elongaciones ($L^*=0.3$ y 1.5 respectivamente) y a los diferentes estados termodinámicos simulados. De ellas se deduce que κ^2 es más sensible al cambio de densidad que al de temperatura. Esto se muestra con más detalle en las figuras 3.5 y 3.6 donde se representa este factor a temperatura fija y dos densidades en el primer caso y a densidad fija y dos temperaturas en el segundo caso.

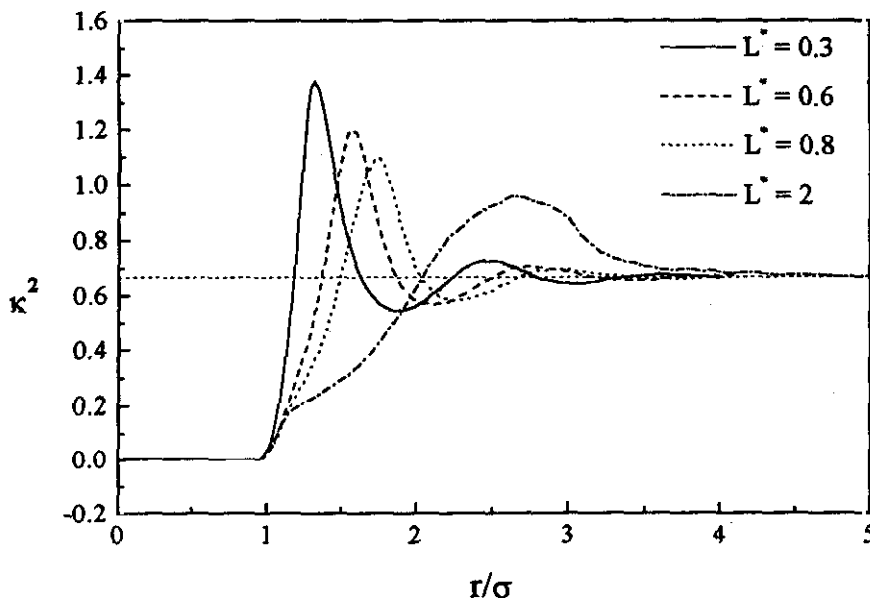


Figura 3.2 Factor κ^2 para los fluidos simulados a la densidad más baja y temperatura más alta y a densidad reducida de dipolo $m^2=1$.

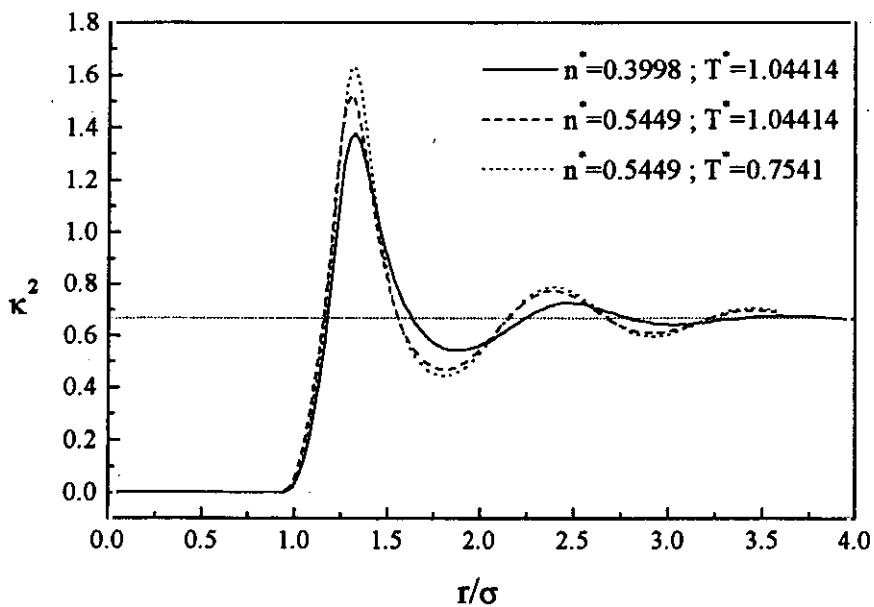


Figura 3.3 Factor κ^2 para los fluidos con a elongación más baja ($L^*=0.3$) y $m^2=1$ a los tres estados termodinámicos simulados.

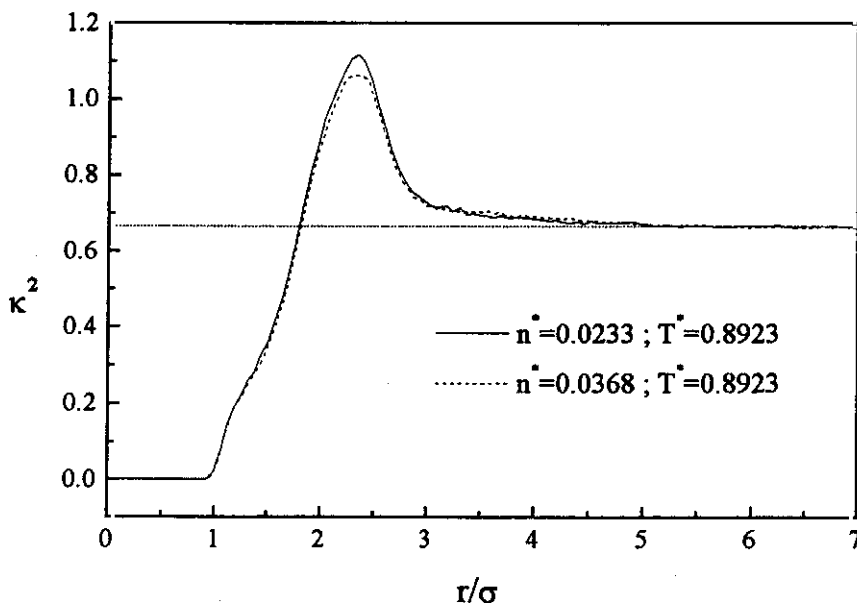


Figura 3.4 Factor κ^2 para los fluidos con elongación $L^*=1.5$ y $m^2=1$ a los dos estados termodinámicos simulados.

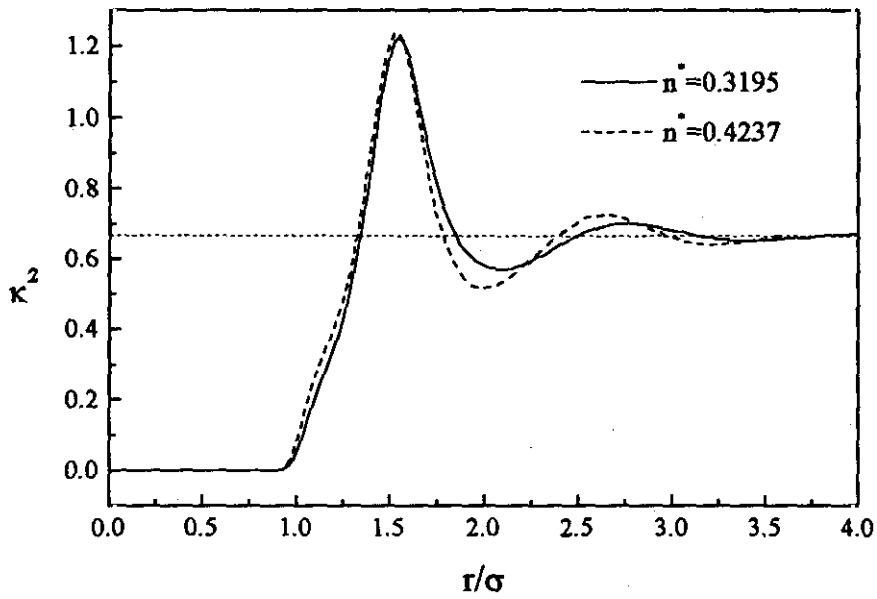


Figura 3.5 Factor κ^2 para los fluidos con elongación $L^*=0.6$ y $m^2=2$ a la misma temperatura $T^*=0.9808$ y dos densidades distintas.

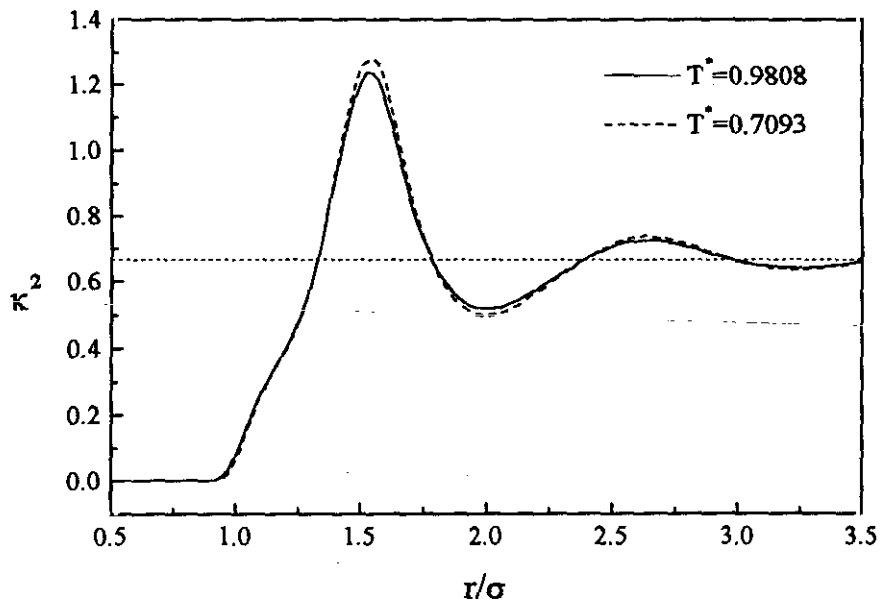


Figura 3.6 Factor κ^2 para los fluidos con elongación $L^*=0.6$ y $m^2=2$ a la misma densidad $n^*=0.4237$ y dos temperaturas distintas.

De nuestras simulaciones hemos obtenido otro valor importante, $R_0(2/3)$, que es la distancia a la cual κ^2 alcanza el valor de $2/3$. Esto ocurre cuando el sistema es completamente isotrópico³⁸. Sin embargo, debido al comportamiento asintótico de κ^2 resulta difícil averiguar cuándo se alcanza este límite de forma fiable. Aquí hemos utilizado un criterio integral relacionando $R_0(2/3)$ con el área situada bajo la función positiva construida a partir de κ^2 frente a r . Esta función la definimos como:

$$\Phi = \int |(\kappa^2(r) - 2/3)r^2| dr \quad (3.10)$$

La distancia $R_0(2/3)$ se estima como el límite superior que proporciona un valor de Φ con un error del 1% sobre el valor total. Esta definición sólo es válida cuando κ^2 está muy próximo a alcanzar el valor asintótico de $2/3$. Los valores de $R_0(2/3)$ obtenidos con nuestro método se muestran en la tabla 3.1. En todos los casos $R_0(2/3)$ es mucho mayor que las distancias intermoleculares requeridas para la RET. Los errores experimentales en la determinación de R_0 a partir de la transferencia de energía resonante son del orden del 20%.

En la tabla 3.1 se muestra también la variación de esta distancia con respecto a las propiedades termodinámicas. $R_0(2/3)$ disminuye a medida que aumenta la densidad tal y como se observa en la figura 3.7 donde la relación lineal entre $R_0(2/3)$ y η^{-1} resulta evidente. Sin embargo, $R_0(2/3)$ parece ser bastante insensible al efecto de la elongación y al momento dipolar excepto en las elongaciones más altas. Estas observaciones coinciden con la intuición de que la energía debería transferirse a largas distancias cuando decrece la densidad y cuando las moléculas son más largas.

Lo que resulta más sorprendente es que $R_0(2/3)$ es prácticamente independiente del momento dipolar. Así, los valores de $R_0(2/3)$ son prácticamente iguales dentro del error cometido en la simulación en los estados con densidades próximas y distintos momentos dipolares en prácticamente todos los casos como muestra la tabla 3.1. Este comportamiento insensible frente al dipolo también se observa para el factor κ^2 en la figura 3.8. Este hecho sugiere que la transferencia de energía resonante está fuertemente condicionada por la constante dieléctrica del medio, especialmente en los modelos de menor elongación.

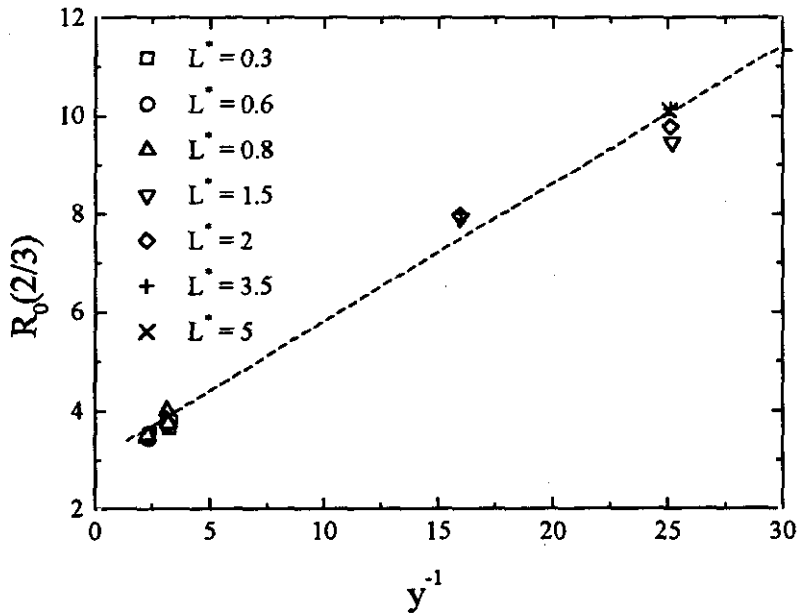


Figura 3.7 $R_0(2/3)$ frente a la inversa de la fracción de empaquetamiento.

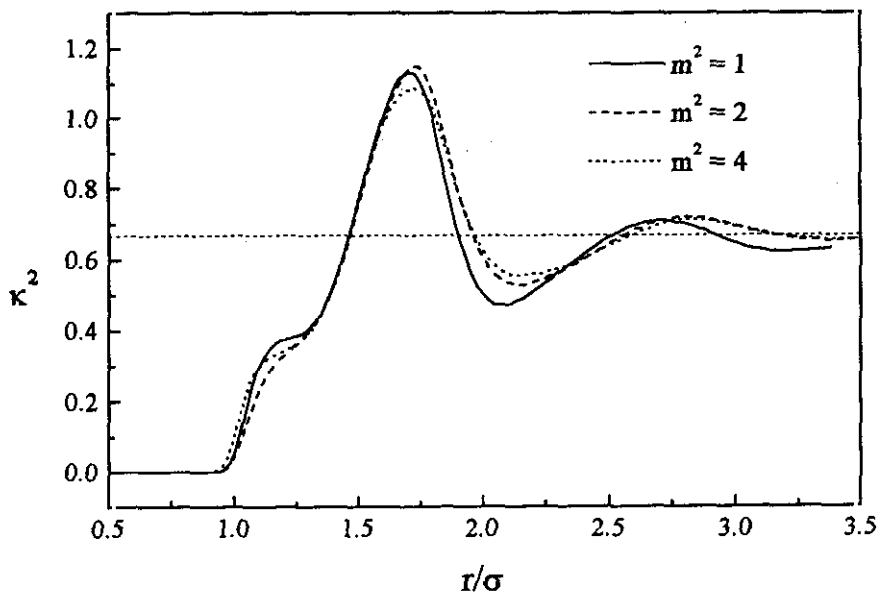


Figura 3.8 Factor κ^2 para los fluidos con elongación $L^* = 0.8$ a un mismo estado termodinámico (el correspondiente a la mayor densidad y menor temperatura) y distintas densidades reducidas de dipolo.

Factor kappa cuadrado

Tabla 3.1 Distancias de Förster como función de las propiedades moleculares y termodinámicas.

L^*	μ^{*2}	T^*	n^*	y	Φ	$R_0(2/3)/\sigma$
0.3	0.76	1.04414	0.39980	0.3035	1.0386	3.78
	0.76	1.04414	0.54494	0.4137	1.3246	3.53
	0.76	0.7541	0.54494	0.4137	1.4942	3.53
	1.5	1.089	0.415	0.3151	1.0591	3.73
	1.5	1.089	0.548	0.4160	1.3202	3.52
	1.5	0.786	0.548	0.4160	1.4958	3.52
	3.0	1.228	0.409	0.3105	1.0543	3.64
	3.0	1.228	0.555	0.4213	1.3039	3.50
	3.0	0.887	0.555	0.4213	1.4651	3.50
0.6	0.99	0.93729	0.30547	0.3039	1.1490	3.83
	0.99	0.93729	0.42244	0.4203	1.2643	3.43
	0.99	0.6769	0.42244	0.4203	1.3899	3.47
	2.0	0.9808	0.3195	0.3179	1.1284	3.71
	2.0	0.9808	0.4237	0.4215	1.2373	3.47
	2.0	0.7083	0.4237	0.4215	1.3704	3.42
	4.0	1.103	0.3193	0.3177	1.1103	3.76
	4.0	1.103	0.4305	0.4283	1.1875	3.45
	4.0	0.797	0.4305	0.4283	1.2985	3.45
0.8	1.15	0.8923	0.27626	0.3182	1.2052	4.01
	1.15	0.8923	0.37435	0.4312	1.2271	3.50
	1.15	0.6444	0.37435	0.4312	1.3505	3.50
	2.3	0.923	0.279	0.321	1.1718	3.82
	2.3	0.923	0.375	0.432	1.1853	3.49
	2.3	0.666	0.375	0.432	1.2909	3.49
	4.6	1.060	0.273	0.314	1.0784	3.75
	4.6	1.060	0.378	0.435	1.0932	3.46
	4.6	0.762	0.378	0.435	1.1761	3.51
1.5	1.7016	0.8923	0.0233	0.0397	3.7458	9.46
	1.7016	0.8923	0.0368	0.0626	3.4029	7.92
2	2.094	0.8923	0.01899	0.0398	4.0293	9.78
	2.094	0.8923	0.02992	0.0627	3.8483	7.98
3.5	3.2724	0.8923	0.01215	0.0398	5.5449	10.14
	3.2724	0.8923	0.01914	0.0626	4.5695	8.01
5	4.45	0.8923	0.00897	0.0399	7.3406	10.11
	4.45	0.8923	0.01414	0.0629	6.0426	7.35

También observamos que, incluso para un potencial de Stockmayer ($L^* = 0$), el valor $R_0(2/3)$ es distinto de cero. Esto concuerda con el hecho de que algunos cationes, especialmente los lantánidos, pueden actuar como dadores o como aceptores en transferencia de energía resonante. Sondas más complejas como pueden ser el retinal se pueden modelar de forma simple como un esferocilindro de $L^* \cong 3$. Interpolando en la tabla 3.1 obtenemos un valor alrededor de 10 para esta elongación y a bajas densidades de la sonda. Si suponemos un valor aproximado de σ igual a 0.35 nm se obtendría que $R_0(2/3) \approx 3.5$ nm. Este valor es menor que el experimental^{55,56} para R_0 de 4.9 nm, lo que confirma en este caso la validez de los resultados experimentales en los que κ^2 se toma como una constante.

3.2 Aplicación a moléculas poliatómicas reales con multipolo. Espectroscopía molecular

Las aplicaciones de la dinámica molecular a la espectroscopía molecular se van a analizar para tres sistemas moleculares formados por moléculas lineales pero con características de elongación y multipolo diferentes. Los dos primeros sistemas están formados por moléculas sin dipolo, aunque con contribución cuadrupolar. El primero de ellos es el constituido por moléculas de cloro (Cl_2) y el segundo sistema está formado por moléculas de disulfuro de carbono (CS_2) (con mayor elongación y contribución cuadrupolar que el Cl_2). Por último se considera un tercer sistema. El de óxido nitroso (N_2O). Este sistema presenta dipolo y cuadrupolo y una elongación mayor que la del Cl_2 y menor que la del CS_2 .

3.2.1 Parámetros intermoleculares para sistemas reales

Para aplicar el método de simulación por dinámica molecular a moléculas reales es necesario obtener previamente los parámetros intermoleculares ϵ y σ para cada sistema. Los correspondientes a la molécula de CO_2 se han tomado de un trabajo anterior⁵⁷ mientras que los parámetros intermoleculares del cloro, Cl_2 , disulfuro de carbono CS_2 y óxido nitroso, N_2O , se han obtenido ajustando las curvas de equilibrio líquido vapor a los valores críticos. Estas curvas se han determinado mediante simulaciones por Montecarlo en el Colectivo de Gibbs⁵⁸ (GEMC). Las moléculas interaccionan a través de un potencial de Kihara más una interacción multipolar. Al ser sistemas de moléculas lineales se supone que ρ es la distancia mínima entre dos varillas de longitud L , infinitamente delgadas que representan la línea de los enlaces interatómicos. La longitud y el momento dipolar se eligen para reproducir en cada caso los valores experimentales^{59,60,61} como se muestra en la tabla 3.2. El potencial intermolecular utilizado está definido en la ecuación (2.3) donde el potencial de Kihara u^K y la interacción dipolo-dipolo u^{dd} vienen dados por las ecuaciones (2.2) y (2.4). Las interacciones cuadrupolo-cuadrupolo y dipolo-cuadrupolo son respectivamente.

$$u^{\infty Q} = \frac{3Q^2}{4r^5} \cdot (1 - 5c_1^2 - 5c_2^2 - 15c_1^2c_2^2) + \frac{3Q^2}{4r^5} \cdot (2(cv_{12} - 5c_1c_2)^2) \quad (3.11)$$

$$u^{\mu Q} = \frac{3\mu Q}{2r^4} c_{12} (1 + 5c_1c_2 - 2cv_{12}) \quad (3.12)$$

Los ángulos se definen según la figura 3.1 siendo $c_i = \cos\theta_i$, $s_i = \sin\theta_i$, $c_{12} = \cos(\theta_1 - \theta_2)$ y $cv_{12} = \cos\gamma_{12} = \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2 = \cos\theta_1 \cos\theta_2 + \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2)$ en las ecuaciones (2.4), (3.11) y (3.12).

Los parámetros de interacción intermolecular se han obtenido ajustando los valores críticos experimentales^{62,63,64} a los valores críticos de los modelos. Estos resultados se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Propiedades críticas, parámetros de potencial intermolecular y momentos multipolares para las moléculas consideradas en este trabajo. 1D(Debye) = $3,336 \cdot 10^{-30}$ C m y 1B(Buckingham) = $3,336 \cdot 10^{-40}$ C m² = 1A × 1D.

Propiedades	Cl ₂	CS ₂	N ₂ O
T _c (K)	416.95	549.4	309.6
ρ _c (mol/l)	8.13	5.8105	10.264
p _c (bar)	75	78.8	72.4
Z _c	0.29	0.293	0.274
ε/k (K)	417.42	584.27	318.8
σ (Å)	3.208	3.368	2.82
L*	0.625	0.9	0.8
L ^(exp) (Å)	1.988	3.108	2.317
L ^(GEMC) (Å)	2.005	3.031	2.280
μ ^{*2}	0	0	0.7
μ ^(exp) (D)	0	0	0.166 ⁵⁹
μ ^(GEMC) (D)	0	0	0.846
μ ^(DFT) (D)	0	0	0.12
Q ^{*2}	0.295	0.7	0.15
Q ^(exp) (B)	2.994 ⁶⁰	3.597 ⁶¹	-
Q ^(GEMC) (B)	2.405	4.948	1.116
Q ^(DFT) (B)	2.99	2.94	3.49

Las densidades, temperaturas y presiones críticas se han calculado ajustando los datos de la simulación a las siguientes expresiones:

$$\frac{n_l^* + n_g^*}{2} = a + bT^* \quad (3.13)$$

Esta ecuación es la ley de diámetros rectilíneos⁶⁵. En la siguiente expresión se ha supuesto un parámetro crítico $\beta = 1/3$, próximo al valor universal dado por la Teoría del Grupo de Renormalización⁶⁶.

$$n_l^* - n_g^* = c \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.14)$$

Esta ecuación se puede escribir de la forma:

$$(n_l^* - n_g^*)^3 = f - gT^* \quad (3.15)$$

y finalmente la ecuación de Clausius-Clapeyron para la presión de vapor⁶⁷.

$$\ln p^* = d - \frac{e}{T^*} \quad (3.16)$$

donde a, b, d, e, f y g son los parámetros de ajuste, n_l^* y n_g^* son las densidades reducidas ($n^* = n\sigma^3$) del líquido y del vapor respectivamente, $T^* = k_B T/\epsilon$ es la temperatura reducida y $p^* = p\sigma^3/\epsilon$ es la presión de vapor reducida. Como en el punto crítico se cumple que la densidad del líquido es la misma que la del gas:

$$T_c^* = \frac{f}{g} \quad (3.17)$$

$$n_c^* = a + bT_c^* \quad (3.18)$$

$$P_c^* = \exp \left(d - \frac{e}{T_c^*} \right) \quad (3.19)$$

Estas tres propiedades serán el nexo de unión con la molécula real al igualarse a las propiedades críticas experimentales de la misma:

$$T_c^{\text{GEMC}} = T_c^* (\epsilon/k) = T_c^{\text{exp}} \quad (3.20)$$

$$n_c^{\text{GEMC}} = n_c^* / \sigma^3 = n_c^{\text{exp}} \quad (3.21)$$

$$p_c^{GEMC} = p_c^* \varepsilon / \sigma^3 = p_c^{exp} \quad (3.22)$$

Las ecuaciones (3.20) y (3.21) permiten obtener los valores de los parámetros de potencial:

$$\varepsilon / k(K) = \frac{T_c^{exp}(K)}{T_c^*} \quad (3.23)$$

$$\sigma(A) = \left[\frac{n_c^* \cdot 10000}{n_c^{exp}(\text{mol/l}) \cdot 6.023} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.24)$$

Una vez obtenidos σ y ε resulta sencillo el paso de magnitudes reducidas a magnitudes reales:

$$T(K) = T^* (\varepsilon / k_B) \quad (3.25)$$

$$n(\text{mol/l}) = \frac{n_c^*}{(\sigma(A))^3 N_A} \quad (3.26)$$

$$\frac{\Delta H_v}{N} (\text{J/mol}) = \Delta H_v^* \cdot (\varepsilon / k_B) \cdot k_B \cdot N_A \quad (3.27)$$

$$p(\text{bar}) = \frac{p^* (\varepsilon / k_B) \cdot 138.05}{(\sigma(A))^3} \quad (3.28)$$

$$L(\text{nm}) = L^* \cdot \sigma \quad (3.29)$$

$$\mu(\text{Debye}) = \left[\mu^{*2} \cdot (\varepsilon / k_B) \cdot 1.385 \cdot 10^{-4} \cdot (\sigma(A))^3 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.30)$$

$$Q(\text{Buckingham}) = \left[Q^{*2} \cdot (\varepsilon / k_B) \cdot 1.385 \cdot 10^{-4} \cdot (\sigma(A))^5 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.31)$$

En las simulaciones GEMC se han utilizado 512 partículas. A temperaturas próximas al punto crítico, las configuraciones iniciales fueron las de una red $\alpha\text{-N}_2$, con 256 moléculas en cada caja. A temperaturas más bajas se tomaron, como configuraciones iniciales, las configuraciones finales de simulaciones previas. Cada una de las simulaciones por GEMC proporciona, entre otras cosas, unos valores reducidos de densidad del gas n_g^* , densidad del líquido n_l^* y presión p^* para cada temperatura reducida T^* . También proporciona energías internas del líquido, U_l^* y del gas, U_g^* que utilizaremos en el cálculo de la entalpía de vaporización, $\Delta H_v^* = \Delta U^* - P^* \Delta V^* = \Delta H_v / (N \varepsilon)$.

Las figuras 3.9, 3.10 y 3.11 muestran las curvas de equilibrio VLE y la presión de vapor frente a la temperatura para el cloro, disulfuro de carbono y óxido nitroso respectivamente. Las simulaciones se han llevado a cabo a los estados termodinámicos que se muestran en la tabla 3.3. Además hemos realizado una extrapolación de los resultados y el acuerdo con el experimento⁶⁸ es excelente para el cloro en un amplísimo rango de temperaturas. En este caso, al incluir la contribución cuadrupolar se ha logrado una mejora considerable frente a modelos previos no polares^{18,69}. La inclusión del cuadrupolo va a permitir más adelante explicar la frecuencia de vibración en el estado líquido. Hay que remarcar que aquí no tenemos en cuenta las pequeñas diferencias en los parámetros de potencial debidas a las especies isotópicas en el caso del cloro. Sin embargo, estos isótopos presentan marcadas diferencias en las propiedades de transporte y espectroscópicas como veremos mas adelante.

Las figuras 3.10 y 3.11 muestran que la coincidencia en la curva VLE entre el experimento^{70,71} y la simulación es también muy bueno para el disulfuro de carbono y el óxido nitroso, especialmente a temperaturas próximas a las que se han obtenido los espectros moleculares. Los valores de cuadrupolo experimental son en general bastante imprecisos y dependen fuertemente del método experimental utilizado. Para estar seguros de que el cuadrupolo que hemos considerado se acerca físicamente al cuadrupolo molecular hemos contrastado los resultados de los que disponíamos con momentos multipolares obtenidos a partir de distribuciones de cargas utilizando diversos métodos mecano-cuánticos^{72,73,74,75}. Aunque se realizaron cálculos con dos bases diferentes⁷⁶, el mejor acuerdo entre el experimento, los cálculos cuánticos y la simulación se han alcanzado cuando la geometría y la distribución de cargas se obtiene a partir de la teoría del funcional de la densidad (DFT) con cálculos *ab initio* y donde se ha utilizado el potencial de intercambio correlación de Becke+Perdew-Wang-91 (B-PW91)⁷⁶. Los momentos multipolares obtenidos por este método se muestran también en la tabla 3.2.

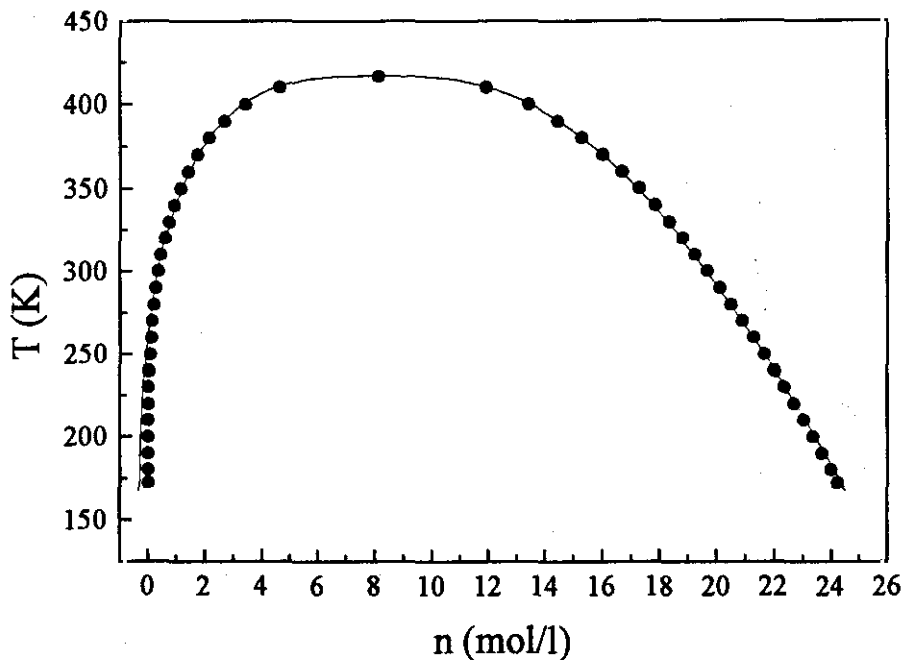


Figura 3.9a Curva de densidades de equilibrio líquido-vapor para el Cl_2 . Los círculos son puntos experimentales y la línea continua es un ajuste de los puntos simulados por GEMC.

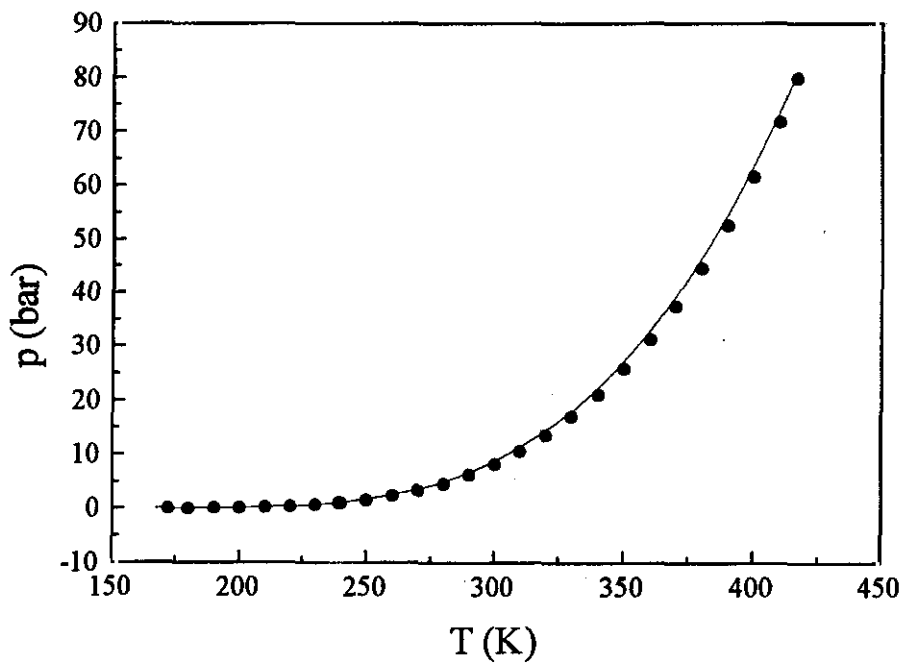


Figura 3.9b Presión de vapor para el Cl_2 . Los círculos son puntos experimentales y la línea continua es un ajuste de los puntos simulados por GEMC.

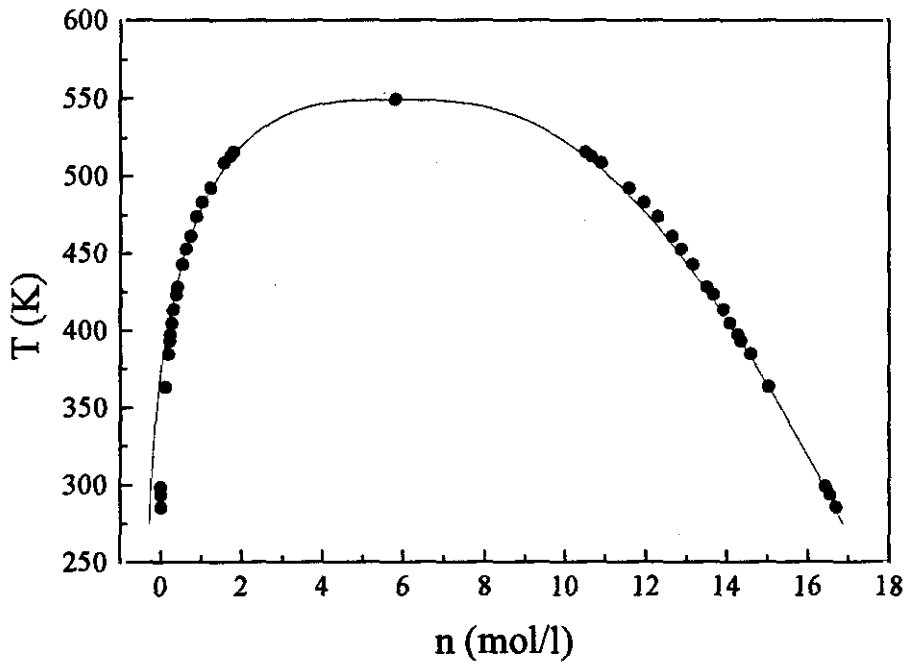


Figura 3.10a Curva de densidades de equilibrio líquido-vapor para el CS_2 . Los círculos son puntos experimentales y la línea continua es un ajuste de los puntos simulados por GEMC.

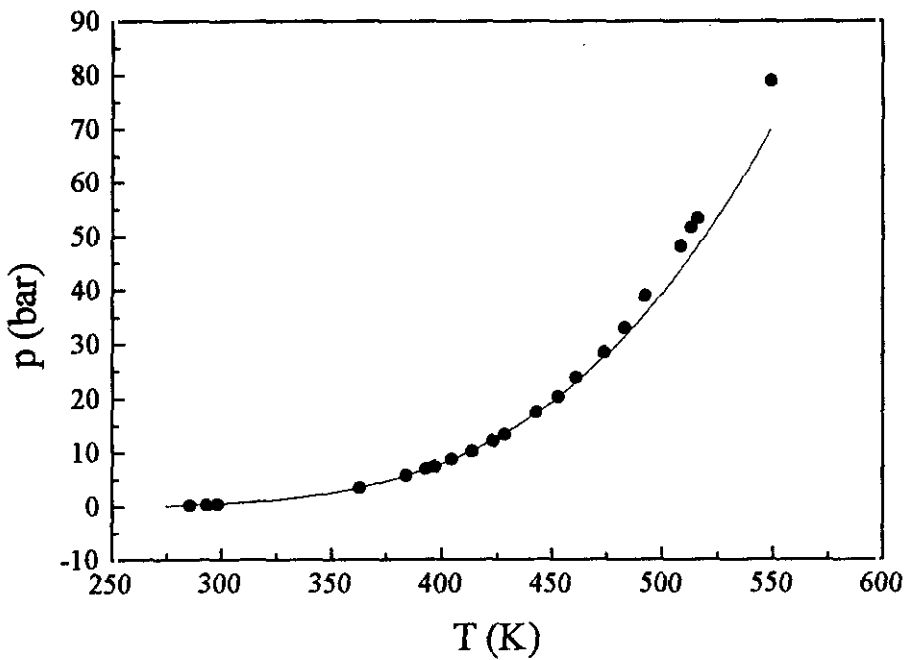


Figura 3.10b Presión de vapor para el CS_2 . Los círculos son puntos experimentales y la línea continua es un ajuste de los puntos simulados por GEMC.

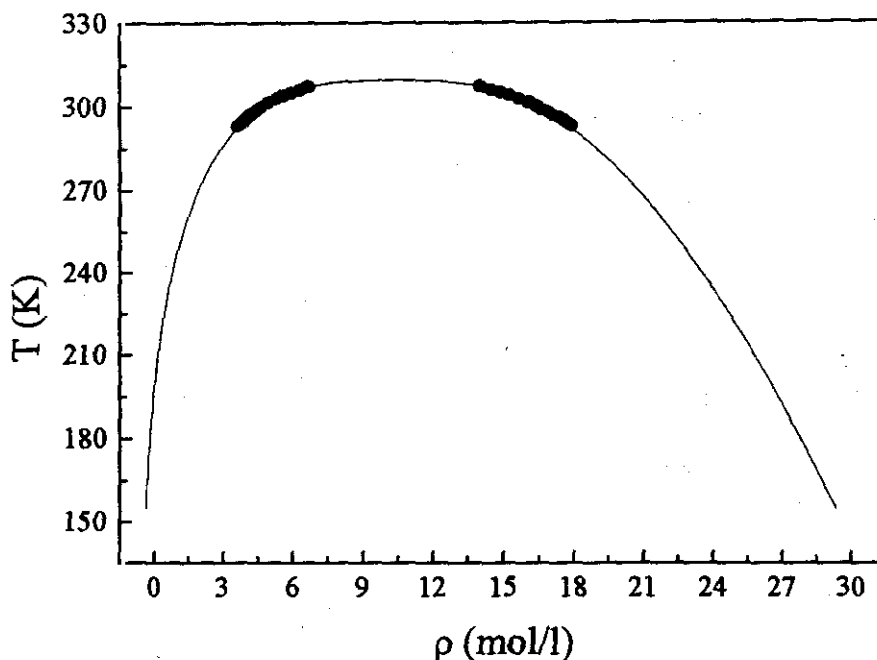


Figura 3.11a Curva de densidades de equilibrio líquido-vapor para el N_2O . Los círculos son puntos experimentales y la línea continua es un ajuste de los puntos simulados por GEMC.

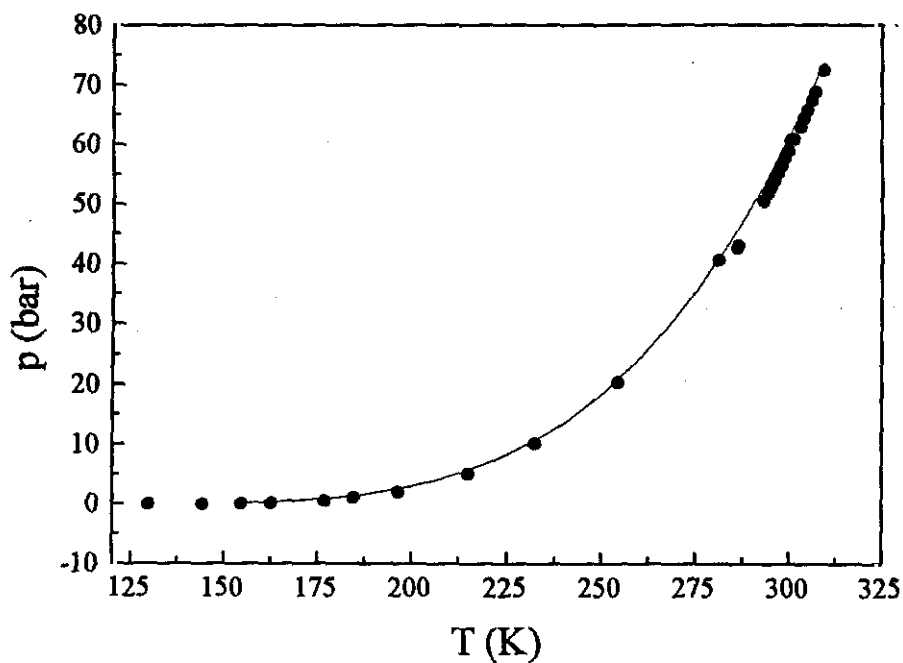


Figura 3.11b Presión de vapor para el N_2O . Los círculos son puntos experimentales y la línea continua es un ajuste de los puntos simulados por GEMC.

Tabla 3.3 Propiedades de coexistencia líquido-vapor de los líquidos moleculares considerados en este trabajo obtenidos por simulación GEMC.

T (K)	n_g (mol/l)	n_l (mol/l)	p (bar)	ΔH_v (kJ/mol)
Cloro				
388.21	2.37 ± 0.13	14.55 ± 0.89	51.1 ± 2.8	7.30 ± 0.73
384.03	2.13 ± 0.11	14.56 ± 0.70	46.6 ± 2.4	7.49 ± 0.60
379.86	2.32 ± 0.12	15.57 ± 0.46	48.0 ± 2.4	8.16 ± 0.44
375.68	2.17 ± 0.15	15.78 ± 0.65	45.8 ± 2.4	8.42 ± 0.60
365.25	1.65 ± 0.11	16.42 ± 0.39	36.6 ± 1.9	9.33 ± 0.42
354.81	1.34 ± 0.17	16.93 ± 0.44	30.2 ± 2.9	9.99 ± 0.56
344.38	1.08 ± 0.13	17.49 ± 0.36	24.6 ± 2.4	10.72 ± 0.50
333.94	0.83 ± 0.06	18.02 ± 0.29	20.3 ± 1.3	11.29 ± 0.36
323.51	0.65 ± 0.07	18.58 ± 0.22	15.2 ± 1.4	12.13 ± 0.39
313.07	0.51 ± 0.07	19.05 ± 0.21	10.6 ± 1.4	12.94 ± 0.45
Disulfuro de carbono				
528.77	2.19 ± 0.16	8.93 ± 1.67	58.56 ± 5.25	7.77 ± 2.29
525.85	2.21 ± 0.06	10.34 ± 0.60	57.14 ± 4.14	9.58 ± 0.95
522.93	1.86 ± 0.08	9.80 ± 0.78	52.16 ± 2.68	9.24 ± 1.18
517.09	1.87 ± 0.07	10.18 ± 0.96	51.32 ± 2.70	9.63 ± 1.46
511.24	1.84 ± 0.11	10.72 ± 0.57	49.14 ± 3.12	10.69 ± 0.93
496.64	1.28 ± 0.07	11.22 ± 0.37	37.50 ± 2.17	12.73 ± 0.67
482.03	1.03 ± 0.06	11.77 ± 0.30	31.15 ± 1.86	13.52 ± 0.59
467.42	0.83 ± 0.07	12.33 ± 0.24	24.98 ± 1.67	14.82 ± 0.54
452.82	0.67 ± 0.06	12.71 ± 0.23	20.34 ± 1.58	15.82 ± 0.57
Óxido nitroso				
291.35	3.39 ± 0.12	18.01 ± 1.12	50.67 ± 2.48	5.47 ± 0.57
288.15	3.43 ± 0.14	18.77 ± 1.09	49.59 ± 3.17	5.81 ± 0.59
280.15	2.42 ± 0.19	19.41 ± 0.56	39.01 ± 2.73	6.53 ± 0.36
272.14	2.02 ± 0.19	20.56 ± 0.49	33.03 ± 2.59	7.31 ± 0.36
264.14	1.60 ± 0.15	21.40 ± 0.38	26.71 ± 2.18	7.96 ± 0.31
256.14	1.29 ± 0.11	22.15 ± 0.34	21.84 ± 1.56	8.54 ± 0.28
248.13	1.02 ± 0.10	22.86 ± 0.35	17.37 ± 1.64	9.11 ± 0.32
240.13	0.83 ± 0.12	23.54 ± 0.25	13.92 ± 1.83	9.65 ± 0.38

El potencial de Kihara o potenciales similares a él se han utilizado en numerosos campos aplicados a la teoría y a la simulación para describir el comportamiento de sistemas moleculares. A pesar de este amplísimo uso, sólo conocemos un trabajo que utiliza este potencial para aplicaciones espectroscópicas, el aplicado al problema de la estabilidad de las fases sólidas de moléculas lineales⁷⁷. En este apartado se van a evaluar la validez de este potencial para predecir algunas

propiedades espectroscópicas del estado líquido tales como el espectro Raman de moléculas apolares como el cloro, Cl₂, o el espectro infrarrojo de moléculas como el óxido nitroso, N₂O, o el disulfuro de carbono, CS₂. En todos los casos se ha considerado que las vibraciones intermoleculares e intramoleculares están bien diferenciadas y se va a restringir el estudio a la frecuencia más alta de vibración intramolecular en las moléculas poliatómicas. La interacción intermolecular en el líquido provoca un ensanchamiento de la banda espectral y una desviación de la frecuencia con respecto al espectro en la fase gaseosa ideal. El ensanchamiento de la banda está relacionado con la transformada de Fourier de las funciones de correlación angulares debidas a los polinomios de Legendre de primer y segundo orden y la anchura de la línea se relaciona con el tiempo de correlación⁷⁸ que caracteriza el decaimiento de estas funciones de autocorrelación. Toda esta información se ha obtenido a partir de nuestras simulaciones por el método de dinámica molecular. La desviación de la frecuencia debida al efecto de la fase condensada se estima considerando la perturbación provocada por el potencial intermolecular sobre el potencial molecular total.

3.2.2 Dinámica molecular para sistemas reales

Utilizando los parámetros de potencial para reducir las propiedades termodinámicas de cada uno de los sistemas se han realizado simulaciones por dinámica molecular (MD) a temperaturas en las que se disponen de datos espectroscópicos experimentales. De las simulaciones MD se han obtenido las distintas funciones de autocorrelación y los coeficientes de transporte de los tres sistemas moleculares. Los dos pasos anteriores nos llevan a nuestro objetivo final, la estimación de las propiedades espectroscópicas de estas moléculas.

La fuerza que ejerce la molécula 2 sobre la molécula 1 es:

$$\mathbf{f}_{12} = - \left(\frac{\partial u_{12}}{\partial \mathbf{r}_{12}} \right)_{\Omega_1, \Omega_2} = \mathbf{f}^K + \mathbf{f}^{\mu\mu} + \mathbf{f}^{\Omega\Omega} + \mathbf{f}^{\mu\Omega} \quad (3.32)$$

donde \mathbf{f}^K viene dada por la ecuación (2.18), $\mathbf{f}^{\mu\mu}$ por la ecuación (2.19) y:

$$\begin{aligned} \mathbf{f}^{\Omega\Omega} &= - \left(\frac{\partial u_{12}^{\Omega\Omega}}{\partial \mathbf{r}} \right)_{\Omega_1, \Omega_2} = \\ &= \left\{ \frac{5u^{\Omega\Omega}}{r^2} + \frac{3Q^2}{2r^7} \cdot (10c_1^2 + 10c_2^2 + 60c_1^2 \cdot c_2^2 + 80(cv_{12} - 5c_1^2 \cdot c_2^2) \cdot c_1^2 \cdot c_2^2) \right\} \cdot \mathbf{r} - \\ &- \frac{3Q^2}{4r^6} \cdot (10c_1^2 + 30c_1 \cdot c_2^2 + 40 \cdot (cv_{12} - 5c_1^2 \cdot c_2^2) \cdot c_1^2 \cdot c_2^2) \cdot \mathbf{e}_1 - \\ &- \frac{3Q^2}{4r^6} \cdot (10c_2^2 + 30c_2 \cdot c_1^2 + 40 \cdot (cv_{12} - 5c_1^2 \cdot c_2^2) \cdot c_1^2 \cdot c_2^2) \cdot \mathbf{e}_2 \end{aligned} \quad (3.33)$$

que corresponde a la interacción cuadrupolo-cuadrupolo y:

$$\begin{aligned} \mathbf{f}^{\mu Q} = & -\frac{4}{r^2} \mathbf{u}^{\mu Q} \cdot \mathbf{r} + \left(\frac{\mathbf{e}_1}{r} - \frac{c_1}{r^2} \mathbf{r} \right) \left(\frac{3\mu Q}{2r^4} (-(1+5c_1c_2) - cv_{12}) + c_{21} \cdot 5c_2 \right) \\ & + \left(\frac{\mathbf{e}_1}{r} - \frac{c_{21}}{r^2} \mathbf{r} \right) \left(\frac{3\mu Q}{2r^4} ((1+5c_1c_2) - cv_{12}) + c_{21} \cdot 5c_2 \right) \end{aligned} \quad (3.34)$$

correspondiente a la interacción dipolo-cuadrupolo.

Para completar el algoritmo de Dinámica molecular también son necesarios los pares de torsión que una molécula ejerce sobre otras:

$$\mathbf{g}_{12} = \mathbf{g}^K + \mathbf{g}^{\mu\mu} + \mathbf{g}^{QQ} + \mathbf{g}^{\mu Q} \quad (3.35)$$

donde \mathbf{g}^K viene dada por la ecuación (2.21), $\mathbf{g}^{\mu\mu}$ por la ecuación (2.22) y:

$$\begin{aligned} \mathbf{g}^{QQ} = & \frac{3Q^2}{4r^6} \cdot (10c_1^2 + 30c_1 \cdot c_2^2 + 40 \cdot (cv_{12} - 5c_1^2 \cdot c_2^2) \cdot c_1^2 \cdot c_2^2) - \\ & - \frac{3Q^2}{4r^5} \cdot (cv_{12} - 5c_1^2 \cdot c_2^2) \cdot \mathbf{e}_2 \end{aligned} \quad (3.36)$$

$$\mathbf{g}^{\mu Q} = -\frac{3\mu Q}{2r^4} (-(1+5c_1c_2 - 2cv_{12}) + c_{21} \cdot 5c_2) \frac{\mathbf{r}}{r} + \frac{3\mu Q}{2r^4} c_{21} \cdot \mathbf{e}_2 \quad (3.37)$$

Como las propiedades críticas de un sistema son prácticamente independientes de la elongación molecular^{15,46} $L^* = L/\sigma$, se pueden definir una densidad reducida de dipolo, m^2 , (ecuación 2.27), y una densidad reducida de cuadrupolo, Q^2 , utilizando el volumen molar, $V_m = \pi\sigma^3(1+3L^*/2)$, como factor de reducción en lugar del parámetro σ :

$$Q^2 = \frac{Q^2}{\epsilon V_m^{2/3}} \quad (3.38)$$

También aquí se han llevado a cabo simulaciones en el colectivo NVT con 256 partículas y utilizando el algoritmo *leap frog*. El tiempo de integración considerado es $\delta t^* = \delta t / \sqrt{m\sigma^2/\epsilon} = 3.5 \times 10^{-3}$. Durante la integración se realizan 5000 pasos para alcanzar el equilibrio y otros 100.000 para obtener los promedios. Para las temperaturas más bajas en las simulaciones del CS₂ se ha tomado un tiempo de integración $\delta t^* = 1.4 \times 10^{-2}$. En la tabla 3.4 se recogen los estados termodinámicos a los que se han realizado las simulaciones para los tres sistemas moleculares. Estos estados se eligieron con la idea de poder realizar una comparación directa con el experimento.

Tabla 3.4 Estados termodinámicos para los cuales se han realizado las simulaciones por dinámica molecular. $T^* = Tk_B/\epsilon$ y $n^* = n\sigma^3$.

Molécula	T (K)	T^*	n (mol/l)	n^*
Cl ₂	184.3	0.4415	23.97	0.4768
	238.5	0.5713	22.08	0.4392
CS ₂	230.2	0.3939	17.71	0.4078
	231.8	0.3967	17.68	0.4071
	248.3	0.4249	17.37	0.4000
	273.0	0.4672	16.90	0.3892
	293.9	0.5030	16.49	0.3797
	308.8	0.5285	16.19	0.3728
N ₂ O	298.0	0.9307	16.81	0.2344
	298.0	0.6623	17.14	0.4681

Tabla 3.5 Coeficientes de difusión, viscosidad y conductividad térmica obtenidos por simulación MD para nuestros sistemas. Los datos experimentales son una interpolación de los que aparecen en la referencia 79.

Molécula	T (K)	$D \times 10^9$ (m ² ·s ⁻¹)	$\eta \times 10^4$ (kg m ⁻¹ s ⁻¹)	$\eta_{\text{exp}} \times 10^4$ (kg m ⁻¹ s ⁻¹)	$\lambda_T \times 10^1$ (J K ⁻¹ m ⁻¹ s ⁻¹)	$\lambda_T^{\text{exp}} \times 10^1$ (J K ⁻¹ m ⁻¹ s ⁻¹)
Cl ³⁵ -Cl ³⁵	184.3	0.8 ± 0.2	7.9 ± 2.0	8.3	1.6 ± 0.3	
	238.5	2.2 ± 0.3	4.5 ± 2.1	4.9	1.4 ± 0.2	
Cl ³⁵ -Cl ³⁷	184.3	0.8 ± 0.2	8.1 ± 2.1		1.6 ± 0.3	
	238.5	2.1 ± 0.3	4.5 ± 2.1		1.4 ± 0.2	
Cl ³⁷ -Cl ³⁷	184.3	0.8 ± 0.2	8.2 ± 2.1		1.6 ± 0.3	
	238.5	2.1 ± 0.3	4.6 ± 2.2		1.4 ± 0.2	
CS ₂	230.2	0.5 ± 0.4	16.1 ± 3.1	7.5	2.0 ± 0.3	
	231.8	0.6 ± 0.2	14.2 ± 2.4	7.4	1.7 ± 0.1	
	248.3	0.8 ± 0.4	12.0 ± 1.7	6.0	1.8 ± 0.3	
	273.0	1.2 ± 0.2	7.9 ± 2.1	4.4	1.6 ± 0.1	
	293.9	1.6 ± 0.2	5.4 ± 0.6	3.6	1.6 ± 0.2	
	308.8	1.9 ± 0.2	5.3 ± 1.9	3.3	1.6 ± 0.1	1.5
N ₂ O	298.0	16.6 ± 0.5	0.7 ± 0.1		0.6 ± 0.1	

Las distintas funciones de autocorrelación se han obtenido a partir de nuestras simulaciones utilizando las expresiones de Green-Kubo dadas en la ecuación (1.21). La integración de las ecuaciones de Green-Kubo y el uso del potencial de Kihara en el ámbito molecular permite obtener de forma sencilla los coeficientes de transporte^{31,32}. Los coeficientes de difusión, viscosidad y conductividad térmica para los tres sistemas se muestran en la tabla 3.5 donde se observa que hay un muy buen acuerdo entre la simulación y el experimento^{79,80} para la viscosidad del cloro y para la conductividad térmica del CS₂. Los valores experimentales para la viscosidad del disulfuro de carbono caen ligeramente fuera de las barras de error de la simulación donde queda sistemáticamente sobrestimada. Además el coeficiente de difusión obtenido para esta molécula es muy bajo, como veremos más adelante. Estos resultados sugieren que nuestro modelo de potencial sobrestima la contribución de las fuerzas atractivas para el sistema CS₂.

Las funciones de autocorrelación de velocidades (LVCF), las de correlación de velocidades angulares (AVCF) y las relativas a los polinomios de Legendre normalmente llamadas funciones de autocorrelación reorientacionales (RCF) se definen respectivamente a partir de las ecuaciones (1.29), (1.30) y (1.31). Las funciones de correlación AVCF normalizadas para las tres moléculas aparecen en la figura 3.12 mostrando un claro movimiento de libración para todas las moléculas a temperaturas reducidas bajas. Sin embargo este movimiento desaparece al aumentar la temperatura incluso en las moléculas más elongadas.

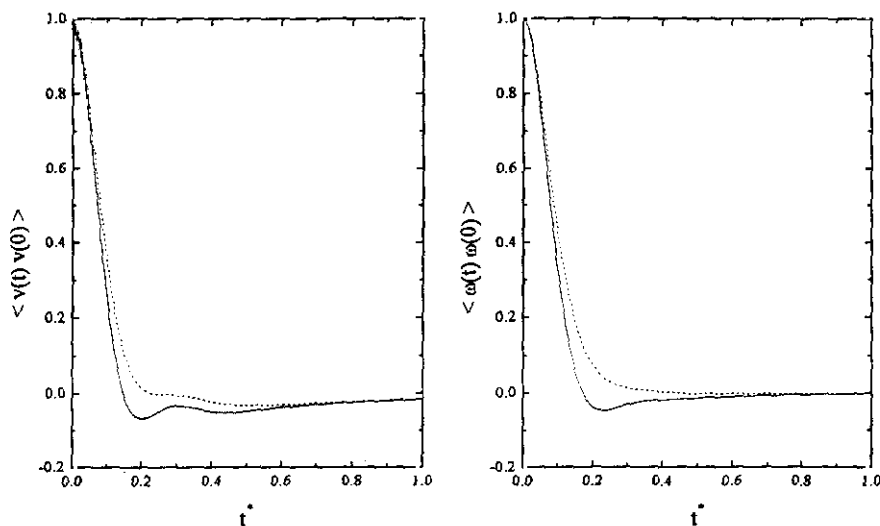


Figura 3.12a Funciones de autocorrelación de velocidades (AVCF) para la molécula de cloro a 184.3 K (línea continua) y 238.5 K (línea discontinua).

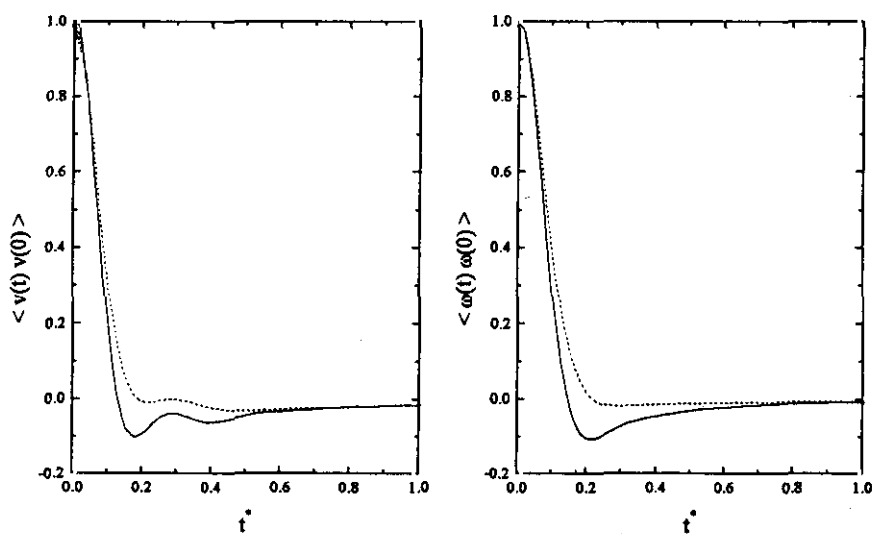


Figura 3.12b Funciones de autocorrelación de velocidades (AVCF) para la molécula de disulfuro de carbono a 231.8 K (línea continua) y 308.8 K (línea discontinua).

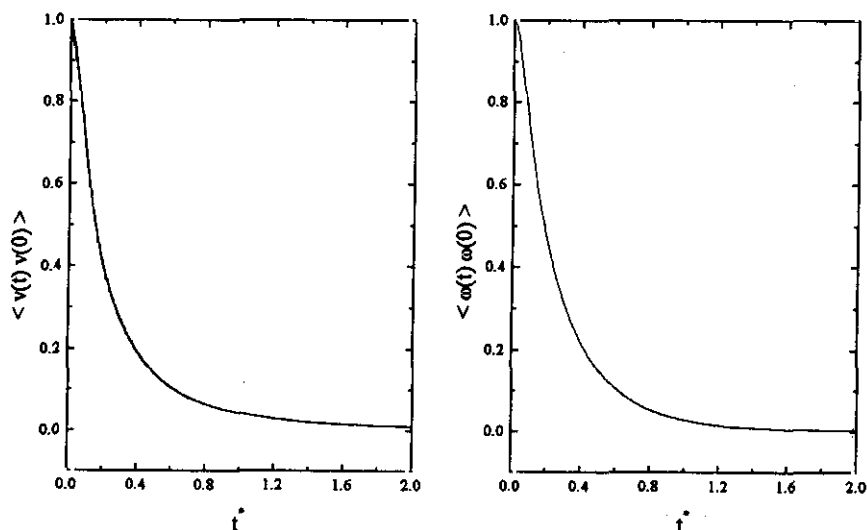


Figura 3.12c Funciones de autocorrelación de velocidades (AVCF) para la molécula de óxido nítrico a 298 K.

Los tiempos de relajación caracterizan el decaimiento de las funciones de correlación y pueden definirse de distintas formas. Los tiempos de correlación integral

se definen a partir de la ecuación (2.43). Los tiempos de correlación reorientacionales de orden l (LRCT) obtenidos de esta manera se denotan como τ_{il} . Los tiempos de correlación asintóticos caracterizan el comportamiento de la exponencial a tiempos largos, pero normalmente está influenciados por el rango en el cual se considera el comportamiento exponencial. Sin embargo vamos a aproximar estos tiempos de una forma única definiéndolos de la forma:

$$C(\tau_{il}) = \frac{1}{e} \quad (3.39)$$

y los denotaremos como τ_{el} .

Estos tiempos de correlación se pueden utilizar para estimar las anchuras de banda de diversos tipos de espectros. Sin embargo, la comparación con el experimento hay que hacerla con cuidado, ya que normalmente la radiación emitida por la molécula interacciona con la radiación incidente y la banda obtenida experimentalmente es el resultado de la convolución entre ambas radiaciones:

$$i(t) = \int_0^t I(t-u)E(u)du \quad (3.40)$$

donde $i(t)$ es la función tiempo de decaimiento, $E(u)$ es el pulso de excitación, correspondiente a la función δ , e $I(t)$ es la función que se observaría si el pulso de excitación fuera infinitamente estrecho. De hecho, la forma de la banda depende del tipo particular de pulso de radiación incidente utilizado. Cuando lo que se considera es un pulso corto de radiación, normalmente un láser, los tiempos de correlación y los anchos de banda se relacionan de forma sencilla:

$$\Delta\omega_{il} = \frac{1}{2\pi\tau_{il}} \quad (3.41)$$

Los tiempos de correlación reorientacionales para las distintas moléculas consideradas aquí se muestran en la tabla 3.6. Para el caso del disulfuro de carbono se realiza una comparación en la tabla 3.7 entre los resultados obtenidos aquí por simulación, los experimentales^{81,82,83} y los procedentes de otros modelos^{84,85,86,87} observándose que nuestro modelo da unos muy buenos resultados comparables con los obtenidos con modelos más complicados. Por otra parte, nuestros resultados siguen la ecuación de Stokes-Einstein-Debye por la cual los tiempos de correlación reorientacionales τ se comportan linealmente frente a η/T como se muestra en la figura 3.13. El corte de esta recta con el eje de ordenadas proporciona el término inercial τ^0 , que está relacionado con el ancho del espectro del rotor libre^{88,89}.

$$\tau = \frac{\eta}{T}\alpha + \tau^0 \quad (3.42)$$

Tabla 3.6 Tiempos de correlación reorientacionales para las distintas moléculas estudiadas.

Molécula	T (K)	τ_{i1} (ps)	τ_{e1} (ps)	τ_{i2} (ps)	τ_{e2} (ps)
Cl ³⁵ -Cl ³⁵	184.3	2.6	2.5	1.0	0.8
	238.5	1.4	1.4	0.6	0.5
Cl ³⁵ -Cl ³⁷	184.3	2.6	2.6	1.1	0.8
	238.5	1.4	1.4	0.6	0.5
Cl ³⁷ -Cl ³⁷	184.3	2.7	2.6	1.1	0.8
	238.5	1.4	1.4	0.6	0.5
CS ₂	230.2	8.7	8.6	2.9	2.6
	231.8	8.5	8.4	2.8	2.6
	248.3	6.4	6.4	2.2	2.0
	273.0	4.7	4.8	1.7	1.5
	293.9	3.8	3.8	1.4	1.2
	308.8	3.3	3.2	1.2	1.1
N ₂ O	298.0	0.5	0.6	0.3	0.3

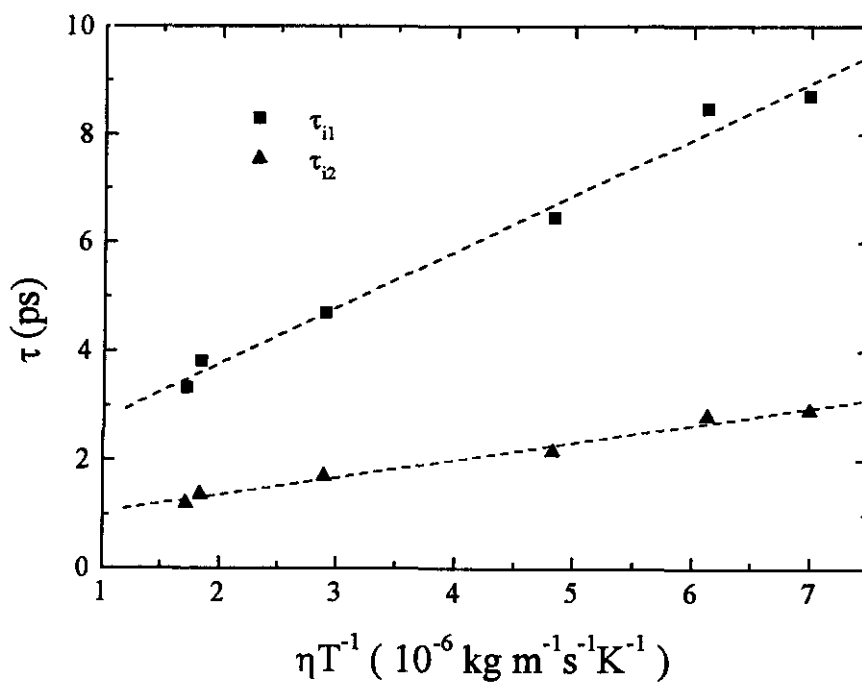


Figura 3.13 Tiempos de autocorrelación de primer y segundo orden frente a η/T para el disulfuro de carbono líquido.

Tabla 3.7 Tiempos de correlación reorientacionales para el disulfuro de carbono. Los resultados se comparan con el experimento y con otros modelos.

	Experimento Ref. 81,82,83 (293 K)	MT Ref. 84,85 (294K)	BMA Ref. 86 (293K)	ZLR Ref. 87 (298K)	Este trabajo (293.9K)
$D \times 10^9 \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	4.2	3.85	2.6	4.21	1.6
$\tau_{\text{iso}} \times 10^2 \text{ (ps)}$	10.3	8.8	-	9.9	9.9
$\tau_{\text{il}} \text{ (ps)}$	-	4.0	-	-	3.8
$\tau_{\text{i2}} \text{ (ps)}$	1.3	1.4	2.1	1.3	1.4

3.2.3 Aplicaciones espectroscópicas.

Los tiempos de correlación obtenidos en la sección anterior están relacionados con la anchura de banda espectral por la ecuación (3.41) de manera que existe una relación entre τ_{e2} y la anchura del espectro Raman^{87,90}, τ_{il} y la anchura del espectro infrarrojo⁹¹ y τ_{i2} con la relajación RMN⁹⁰.

El desplazamiento de la frecuencia en el estado líquido puede obtenerse de forma directa⁹² o bien utilizando un tratamiento basado en un desarrollo de Taylor del potencial intermolecular similar a la utilizada en la teoría de perturbaciones de líquidos monoatómicos con excelentes resultados⁹³. La expansión del potencial de Kihara en el mínimo de potencial se puede escribir de la forma:

$$U(s) \cong -\varepsilon + \frac{36\varepsilon(s-s_0)^2}{s_0^2} - \frac{252\varepsilon(s-s_0)^3}{s_0^3} + \frac{1113\varepsilon(s-s_0)^4}{s_0^4} \quad (3.43)$$

donde $s_0=2^{1/6}\sigma$. Truncando esta expansión en el segundo término y quedándonos sólo con la parte armónica se obtiene la constante de fuerza $k_i=72\varepsilon/s_0^2$. Las moléculas apolares tienden a alinearse paralelamente con la línea que une los centros perpendicular al eje molecular. En este caso las vibraciones intermoleculares e intramoleculares son también perpendiculares y no se acoplan. Sin embargo, en presencia de un cuadrupolo la posición más favorecida es también paralela, pero sus centros se desplazan $L/2$. En estos casos es por tanto necesario añadir una fuerza armónica adicional a lo largo del eje molecular para cada par de moléculas. La constante de fuerza será entonces:

$$k_e = \frac{36\epsilon}{s_0^2} \left(\frac{\frac{L}{2}}{\left(s_0^2 + \frac{L^2}{4} \right)^{1/2}} \right) \quad (3.44)$$

y el desplazamiento de frecuencia en cm^{-1} viene dado por la expresión:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k_e}{\mu} \right)^{1/2} \quad (3.45)$$

En nuestro caso, para el cloro y con los parámetros dados en la tabla 3.2 el desplazamiento de frecuencia se ha estimado como $\Delta\nu_p=0.91 \text{ cm}^{-1}$ para cada par de moléculas. La integración hasta el primer mínimo de la función de correlación par tal y como se obtiene en nuestras simulaciones proporciona el número de coordinación z , y $\Delta\nu \cong z\Delta\nu_p$. Sin embargo, a densidades altas y cuando el líquido está lejos del punto crítico como es nuestro caso, podremos considerar $z \cong 12$, es decir, el mayor número de coordinación en moléculas lineales. De esta forma, el desplazamiento de frecuencia que se ha estimado finalmente para el cloro es $\Delta\nu \cong 10.9 \text{ cm}^{-1}$ muy próximo a los resultados experimentales.

Tabla 3.8 Anchos de banda para las especies isotópicas del cloro molecular. Para ajustar la banda espectral se han utilizado una lorentziana (L) y una gaussiana (G).

$\Delta\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\text{Cl}^{35}\text{-Cl}^{35}$	$\text{Cl}^{35}\text{-Cl}^{37}$	$\text{Cl}^{37}\text{-Cl}^{37}$
T = 184.3 K			
$\Delta\omega_{e2}$	6.6	6.6	6.5
$\Delta\omega_{L2}$	5.7	5.6	5.6
$\Delta\omega_{G2}$	6.7	6.6	6.5
$\Delta\omega_{\text{Raman}}^{94}$	7.3	7.7	6.5
T = 238.5 K			
$\Delta\omega_{e2}$	10.4	10.2	10.0
$\Delta\omega_{L2}$	10.8	10.7	10.5
$\Delta\omega_{G2}$	12.2	12.0	11.9
$\Delta\omega_{\text{Raman}}^{94}$	12.7	12.5	10.6

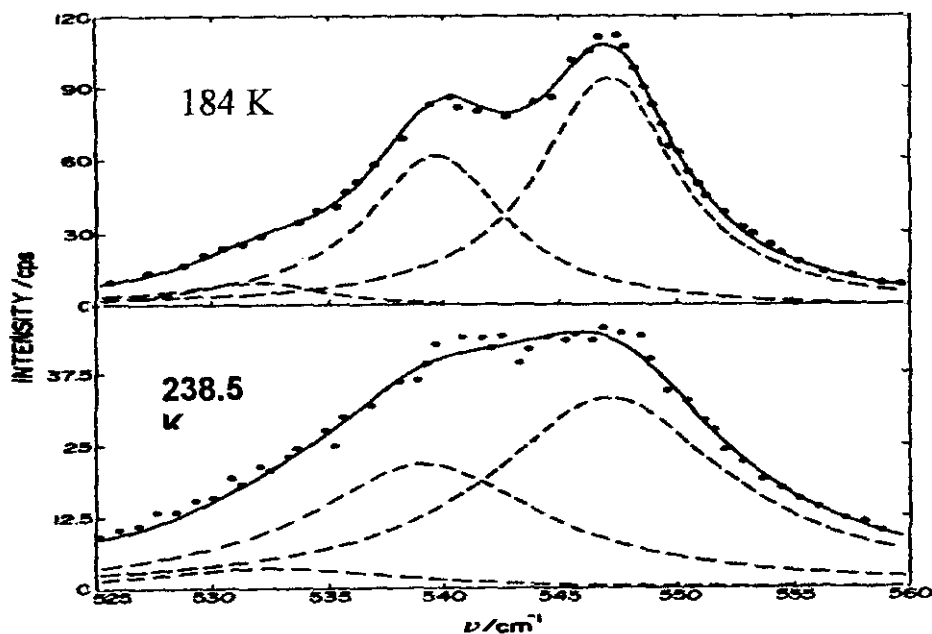


Figura 3.14a Espectro Raman experimental obtenido por Topalian y col.⁹⁵ para una mezcla natural de cloro a dos temperaturas diferentes.

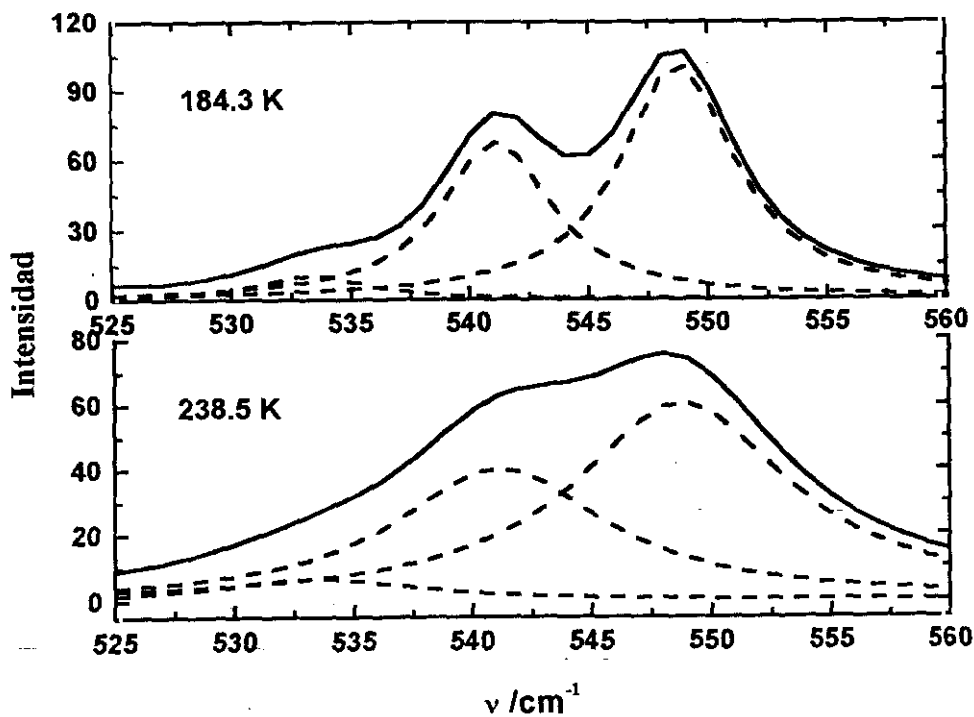


Figura 3.14b. Espectro Raman obtenido a partir de simulaciones MD para una mezcla natural de cloro a dos temperaturas La transformada de Fourier

de la función de correlación reorientacional de segundo orden se ha ajustado a una curva lorentziana.

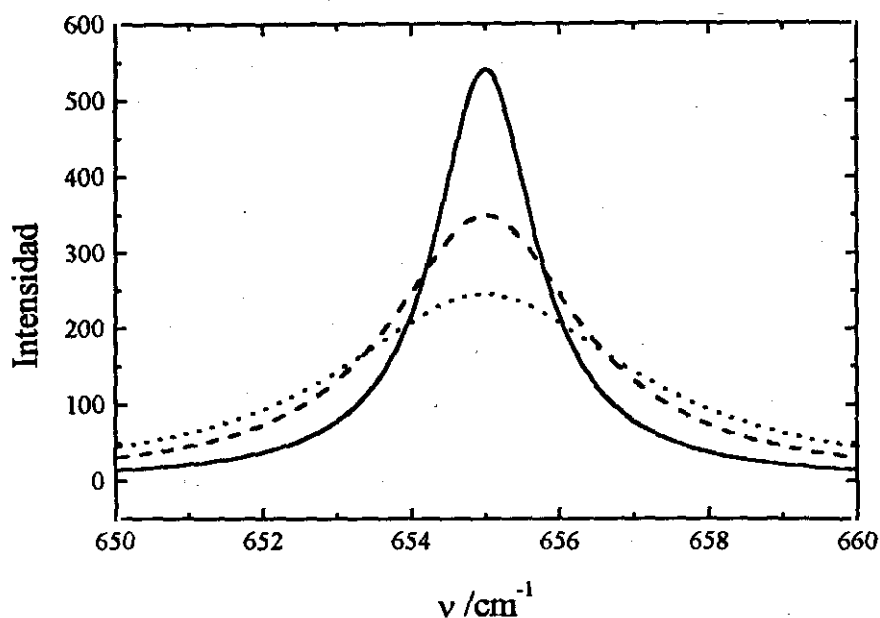


Figura 3.15 Banda de tensión simétrica para el disulfuro de carbono a 230.2 K (línea continua), 273 K (línea discontinua) y 308.8 K (línea de puntos).

Tabla 3.9 Anchos de banda para el disulfuro de carbono. Para ajustar la banda espectral se han utilizado una lorentziana (L) y una gaussiana (G).

$\Delta\omega(\text{cm}^{-1})$	230.2 K	231.8 K	248.3 K	273 K	293.9 K	308.8 K
$\Delta\omega_{i1}$	0.6	0.6	0.8	1.1	1.4	1.6
$\Delta\omega_{e1}$	0.6	0.6	0.8	1.1	1.4	1.6
$\Delta\omega_{L1}$	0.6	0.6	0.8	1.1	1.3	1.6
$\Delta\omega_{G1}$	0.6	0.6	0.9	1.1	1.3	1.6
$\Delta\omega_{i2}$	1.8	1.9	2.5	3.1	3.9	4.5
$\Delta\omega_{e2}$	2.0	2.1	2.7	3.5	4.3	4.9
$\Delta\omega_{L2}$	1.6	1.7	2.2	3.1	4.0	4.7
$\Delta\omega_{G2}$	1.8	1.8	2.5	3.4	4.4	5.2
$\Delta\omega_{i2}^{82,85}$	2.1*	-	2.7	4.0	4.1	6.1
$\Delta\omega_{e2}^{82,85}$	-	2.0	2.4	-	3.6	4.7

* valor obtenido a 221 K

La figura 3.14a muestra los resultados experimentales obtenidos por Topalian y colaboradores⁹⁵ para una mezcla de cloro a dos temperaturas diferentes, y la figura 3.14b representa nuestros resultados, donde la transformada de Fourier de la función de correlación reorientacional de segundo orden se ha ajustado a una lorentziana (que se indicará con la letra L en la tabla 3.8). Teniendo en cuenta que la curva experimental procede de un trabajo relativamente antiguo y que además se comete un error inherente al realizar numéricamente las transformadas de Fourier de nuestras funciones de autocorrelación, es lógico suponer que sea difícil hacer una comparación directa entre ambas curvas. Sin embargo la semejanza entre ambas figuras (figura 3.14a y b) resulta evidente. Por otra parte, en la tabla 3.8 mostramos cómo las anchuras de banda para las distintas especies del cloro molecular presentan una buena concordancia con el experimento en todos los casos. Un estudio similar se llevó a cabo para el disulfuro de carbono y la curva calculada para la tensión (*stretching*) simétrica a distintas temperaturas se muestra en la figura 3.15. Como se puede ver en la tabla 3.9 el acuerdo entre las anchuras de banda publicadas con anterioridad^{82,85} y las obtenidas en este trabajo es muy bueno. Hay otros métodos alternativos⁹⁴ basados en la función de correlación reorientacional de segundo orden que también pueden obtenerse por simulación³¹. Estos métodos proporcionan resultados muy parecidos a los obtenidos en este trabajo, pero son sensiblemente más complicados.

3.3 Aplicación a moléculas y modelos de fluidos multipolares: Relaciones de Hubbard.

A partir de las teorías estocásticas de perturbación de primer orden se pueden obtener unas relaciones sencillas entre la temperatura, los momentos de inercia moleculares y los tiempos de correlación reorientacionales que reciben el nombre de relaciones de Hubbard. Con objeto de evaluar dichas relaciones para el estado líquido, se han realizado simulaciones por Dinámica Molecular variando la distribución de masa en moléculas lineales. Se han obtenido resultados para series de modelos con diferentes momentos de inercia manteniendo los mismos multipolos y la elongación molecular. Estos modelos están basados en dos moléculas reales que poseen la misma masa molecular; el óxido nitroso y el dióxido de carbono. El potencial intermolecular, constituido por una parte apolar y otra multipolar, permite la variación sistemática de los momentos de inercia. Por simulaciones MD se han obtenido directamente los tiempos de correlación que permiten comprobar las relaciones de Hubbard.

3.3.1 Dinámica del estado líquido

La dinámica molecular del estado líquido es continuamente objeto de interés no sólo desde un punto de vista puramente teórico⁹⁶ sino también en sus aplicaciones más prácticas^{97,98}. Entre estas aplicaciones se encuentra la extracción de fluidos

supercríticos de gran importancia en las industrias farmacéuticas, alimenticias y medioambientales⁹⁹. En concreto el óxido nitroso (N_2O) y el dióxido de carbono (CO_2) son dos sustancias utilizadas ampliamente como disolventes supercríticos para este propósito. Estas sustancias no sólo poseen propiedades que los hacen útiles desde el punto de vista biológico y químico sino que además presentan un punto crítico muy próximo a la temperatura ambiente^{100,101} que abarata su empleo industrial.

Desde un punto de vista puramente microscópico, ambos líquidos están formados por moléculas lineales¹⁰² con un momento dipolar nulo (CO_2) o muy pequeño⁶⁴ (N_2O). Presentan además fuertes enlaces químicos implicando los electrones π y la misma masa molecular¹⁰² (44 uma). Por otro lado y desde el punto de vista macroscópico ambas moléculas presentan propiedades termodinámicas similares y, en concreto, constantes críticas próximas. Sin embargo, sus propiedades dinámicas son marcadamente diferentes pudiéndose especular sobre si estas diferencias se deben a la distinta distribución de masas sobre ambas moléculas que hace que la fracción de energía rotacional sobre la energía total de las moléculas a una temperatura dada sea diferente en ambos casos. Esta especulación no se puede comprobar desde un punto de vista estrictamente experimental ya que no existen moléculas que difieran únicamente en una de las propiedades mencionadas anteriormente. De hecho, se pueden aislar más de veinte sustancias químicas distintas⁸⁰ con la misma masa molecular que el óxido nitroso o el dióxido de carbono pero con estructura y multipolos diferentes. La mayoría de esas sustancias son inestables y un estudio sistemático de sus propiedades termodinámicas utilizando técnicas experimentales se hace imposible. Sin embargo, lo que no es factible con la experimentación directa se puede realizar recurriendo a la simulación.

El objetivo principal en este apartado es hacer un estudio sobre la influencia que la distribución de masa molecular ejerce sobre las propiedades dinámicas de los distintos modelos moleculares utilizando el método de Dinámica Molecular.

Desde un punto de vista puramente teórico existen modelos para el movimiento reorientacional en el líquido tales como el modelo de jaula gaussiana¹⁰³ y otros precedentes¹⁰⁴ que predicen ecuaciones simples para relacionar los tiempos de correlación de velocidades angulares τ_ω con los reorientacionales de orden l , τ_l , y el momento de inercia I de la forma:

$$I/(k_B T \tau_\omega \tau_l) = l(l+1) \quad (3.46)$$

Donde T es la temperatura en Kelvin y k_B la constante de Boltzmann.

Estas ecuaciones se conocen como las relaciones de Hubbard¹⁰⁵ y pueden también deducirse a partir de teorías estocásticas de perturbación de primer orden¹⁰⁴.

Las relaciones de Hubbard se pueden obtener de forma indirecta a través de los tiempos de relajación o de los anchos de banda utilizando distintas técnicas espectroscópicas^{78,106,107} (IR, Raman, RMN...). En el caso de moléculas lineales, las comprobaciones experimentales se han restringido únicamente a moléculas dipolares,

considerando el cociente de los tiempos de correlación de diferentes órdenes. Así el cociente τ_1/τ_2 debería ser 3 en estas relaciones. Hay que recalcar que nunca se han comprobado directamente mediante el experimento las relaciones lineales entre los tiempos de relajación y el momento de inercia. Experimentalmente se encontró que el número entero 3 se obtiene en los estados termodinámicos de altas densidades como se ha observado en los modelos de difusión J^{104} .

Mediante dinámica molecular se encontró también un acuerdo semicuantitativo entre los líquidos polares³² y los no polares³¹ para este cociente. Como se vio en el apartado anterior las simulaciones MD proporcionan dos tipos de tiempos de correlación, los obtenidos por integración de las funciones de correlación reorientacionales y los debidos al comportamiento asintótico de las mismas. Para este estudio nos vamos a centrar únicamente en los tiempos de correlación integrales utilizando como un importante precedente el trabajo de Brown y Clarke⁵³.

Hemos realizado simulaciones para dos series de modelos multipolares con los mismos multipolos, elongación y masa molecular que el dióxido de carbono y el óxido nitroso. Aunque se van a utilizar los parámetros intermoleculares calculados para CO_2 y N_2O , nuestros modelos presentarán una distribución de masa a lo largo de la varilla que variará desde el caso de una distribución continua y homogénea hasta el de dos masas iguales separadas por la misma elongación y donde el momento de inercia alcanzará su valor máximo. Los modelos reales del CO_2 y N_2O están situados entre ambos límites. Los modelos de cada una de las series presentan por definición las mismas propiedades termodinámicas en unidades reducidas, pero no necesariamente las mismas propiedades dinámicas como ya fue constatado por Brown y Clarke⁵³. De esta forma hemos podido estudiar aquí variaciones sistemáticas de los tiempos de correlación y propiedades de transporte para estos tipos de sistemas. El análisis individualizado de los tiempos de correlación permite comprobar las relaciones de Hubbard¹⁰⁵ de una forma más directa a como se había hecho hasta ahora, lo que abre nuevas vías para el estudio de los fenómenos de transporte.

Las interacciones no polares del sistema entre las que se incluyen las de corto alcance, las fuerzas de dispersión, las debidas a la forma molecular etc., se han modelado con un potencial de Kihara¹⁰⁸. La razón de utilizar este potencial es el que permite hacer una variación sistemática del momento de inercia de la molécula sobre su propia estructura sin introducir dependencias artificiales de un determinado número de centros como ocurre al utilizar el potencial n -centros Lennard-Jones. De hecho, Brown y Clarke⁵³ utilizaron un modelo angular con el potencial de tres centros Lennard-Jones pero esta elección arrojó algunas dudas sobre la extensión de los resultados a otros modelos de potencial o incluso al n -centros Lennard-Jones al variar el número y la posición de los centros. Además de la parte no polar, hemos considerado en nuestro sistema términos multipolares: Un cuadrupolo puntual en el caso del CO_2 y un dipolo puntual más un cuadrupolo puntual en el caso del N_2O como se explicó en el apartado anterior. Las propiedades termodinámicas de ambos sistemas se obtuvieron por Monte Carlo en el Colectivo de Gibbs⁵⁸ (GEMC), mientras que las propiedades de transporte se han obtenido por Dinámica Molecular en el colectivo NVT. En el apartado siguiente

verificamos en primer lugar las conocidas relaciones de Hubbard y damos un paso más presentando nuevas relaciones de este tipo que no habían sido propuestas hasta ahora.

3.3.2 Relaciones de Hubbard

Aunque las relaciones de Hubbard son independientes del potencial intermolecular utilizado¹⁰⁴, para realizar las simulaciones es necesario utilizar un potencial específico. Por ello, vamos a utilizar un potencial de Kihara con multipolos aplicados en el centro de la molécula.

El hecho de que las moléculas tengan la misma masa pero distinta simetría implica que presenten distintos momentos de inercia y distinto momento multipolar. Así el CO₂ tiene un momento cuadrupolar pero carece de dipolo y el N₂O presenta un pequeño dipolo además de un momento cuadrupolar. En las simulaciones de los modelos se considerará la elongación constante y el dipolo y/o cuadrupolo puntual estará aplicado sobre el centro geométrico de la molécula con el vector dipolar en la misma dirección que el eje molecular. Además, estos modelos tendrán masa constante, M , y el momento de inercia se irá desplazando desde un valor mínimo correspondiente a una distribución uniforme de masas ($I=ML^2/12$), hasta un valor máximo correspondiente a dos masas $M/2$ separadas por una longitud L ($I=ML^2/4$).

El momento de inercia reducido se ha definido como $I^* = I/(M\sigma^2)$ y puesto que en nuestros dos modelos hemos considerado una longitud reducida de la molécula $L^*=0.8$ los valores mínimo y máximo de I^* son 0.0533 y 0.16 respectivamente. La mayor parte de las moléculas lineales o cuasi-lineales⁸⁰ con la misma masa molecular que hemos considerado aquí presentan momentos de inercia intermedios a estos dos valores. Para nuestras moléculas de CO₂ y N₂O los momentos de inercia reducidos son 0.11 y 0.114 respectivamente.

Los parámetros intermoleculares para el CO₂ se han obtenido de un trabajo realizado por nuestro grupo⁵⁷, siendo $\sigma = 0.288$ nm y $\epsilon/k_B = 262.9$ K. Con ellos se van a reducir la temperatura, $T^* = k_B T/\epsilon$ y el tiempo, $t^* = t(\epsilon/M\sigma^2)^{1/2}$ para nuestros sistemas.

La masa molecular M será en todos los casos 44 uma. Las simulaciones se han llevado a cabo de forma sistemática a los estados termodinámicos mostrados en la tabla 3.10. Los estados A1 y B2 están situados sobre la curva de equilibrio VLE determinada previamente por simulaciones GEMC y el tercer estado A2 está fuera de la curva de equilibrio y presenta la misma temperatura reducida que el estado A1 y la misma densidad reducida que el estado B2. Un esquema de estos estados se muestra en la figura 3.16 y la tabla 3.10 muestra los valores numéricos correspondientes a las temperaturas y densidades reducidas utilizadas en las simulaciones de los dos modelos.

Las simulaciones se han realizado para dos series de modelos. Uno de ellos, el modelo tipo CO₂ sin momento dipolar y con el mismo cuadrupolo reducido que

correspondería a esta molécula ($Q^{*2}=3$) y el segundo modelo tipo N_2O con el mismo dipolo ($\mu^{*2}=0.15$) y cuadrupolo ($Q^{*2}=0.7$) utilizadas para la obtención de la curva VLE del N_2O . En las simulaciones se han realizado un total de 5000 pasos de equilibrado y otros 100000 para promediar. Como es usual en Dinámica Molecular el proceso de obtención de promedios implica una hipótesis ergódica debido a que los promedios en el tiempo se obtienen para todas las moléculas, pero éstas están situadas en diferentes coordenadas espaciales con respecto al sistema fijo de referencia¹⁰⁹.

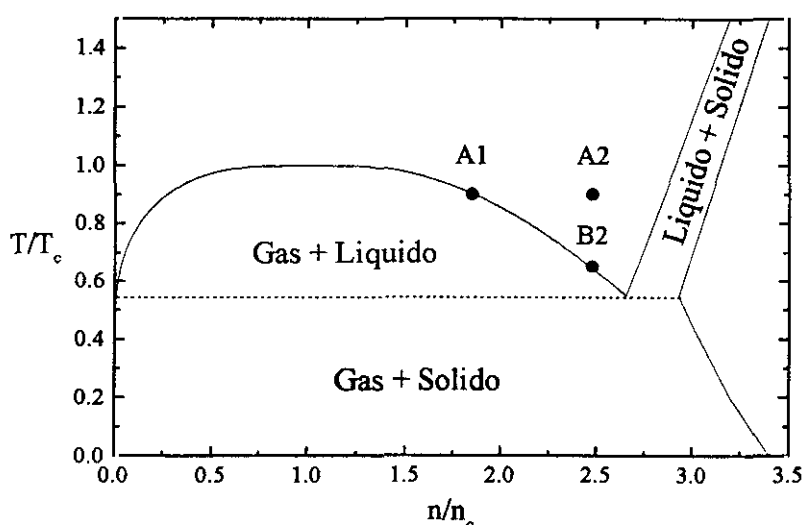


Fig. 3.16 Representación esquemática de los estados simulados sobre el diagramas de fases.

Tabla 3.10 Estados termodinámicos a los que se han simulado los modelos tipo CO_2 y tipo N_2O .

Propiedad	Estado A1	Estado A2	Estado B2
	Tipo CO_2		
T^*	1.0409	1.0409	0.7518
n^*	0.3049	0.4155	0.4155
	Tipo N_2O		
T^*	0.8795	0.8795	0.635
n^*	0.2729	0.3681	0.3681

Las funciones de autocorrelación para cada momento de inercia se obtienen directamente de la simulación^{31,32}. Integrando estas funciones se obtienen los tiempos de correlación de manera que podemos obtener todos los tiempos de correlación que aparecen en la ecuación (3.46) en función del momento de inercia y así obtener de forma directa las relaciones de Hubbard. Estos resultados junto con los valores para todos los tiempos de correlación se muestran en la tabla 3.11.

Relaciones de Hubbard

Tabla 3.11 Tiempos de correlación obtenidos para los modelos tipo CO₂ y N₂O a los distintos estados termodinámicos simulados.

Estado	I'×10 ²	τ ₁ *	τ ₂ *	τ ₀ *×10 ²	τ _v *×10 ²	τ _{v1} *×10 ²	τ _{v1} *×10 ²	τ ₁ */τ ₂ *
<i>Tipo-CO₂</i>								
A1	5.33	0.66	0.25	4.77	15.19	15.94	14.81	2.64
A2	5.33	1.55	0.54	1.8	4.27	4.72	4.05	2.87
B2	5.33	-	-	0.25	-	-	-	-
A1	6.67	0.73	0.27	5.43	14.53	15.28	14.15	2.7
A2	6.67	1.65	0.57	2.09	4.17	4.66	3.93	2.89
B2	6.67	-	-	2.87	-	-	-	-
A1	8	0.76	0.28	6.19	14.33	15.01	14	2.71
A2	8	1.77	0.6	2.37	3.99	4.51	3.74	2.95
B2	8	-	-	0.32	-	-	-	-
A1	9.5	0.79	0.3	6.91	13.83	14.64	13.43	2.63
A2	9.5	1.82	0.64	2.75	3.94	4.46	3.68	2.84
B2	9.5	-	-	0.36	-	-	-	-
A1	16	0.83	0.33	7.89	13.3	13.67	13.16	2.51
A2	16	1.98	0.68	3.07	3.7	4.12	3.49	2.98
B2	16	-	-	0.38	-	-	-	-
A1	11.4	0.83	0.33	8.07	13.3	14.22	12.84	2.51
A2	11.4	1.89	0.67	3.22	3.73	4.15	3.53	2.82
B2	11.4	-	-	0.41	-	-	-	-
A1	11.8	0.88	0.34	8.98	12.92	13.55	12.59	2.59
A2	11.8	2.04	0.69	3.58	3.7	4.24	3.42	2.96
B2	11.8	-	-	0.46	-	-	-	-
A1	14	0.95	0.37	9.93	12.74	13.43	12.4	2.57
A2	14	2.12	0.73	3.99	3.59	4.05	3.35	2.9
B2	14	-	-	0.53	-	-	-	-
<i>Tipo-N₂O</i>								
A1	5.33	0.4	0.17	9.94	23.1	26.61	21.38	2.35
A2	5.33	0.71	0.23	4.57	9.98	12.87	8.54	3.09
B2	5.33	0.99	0.36	4.68	9.32	11.77	8.14	2.75
A1	6.67	0.43	0.19	11.5	22.09	25.71	20.28	2.26
A2	6.67	0.76	0.26	5.42	9.46	12.31	8.04	2.92
B2	6.67	1.04	0.38	5.57	9.07	11.58	7.82	2.74
A1	8	0.45	0.2	13.19	21.48	24.99	19.73	2.25
A2	8	0.79	0.29	6.25	9.46	12.27	8.06	2.72
B2	8	1.06	0.41	6.31	8.8	11.36	7.52	2.58
A1	9.5	0.47	0.23	14.68	21.7	25.29	19.91	2.04
A2	9.5	0.82	0.3	7.11	8.94	11.72	7.53	2.73
B2	9.5	1.14	0.43	7.19	8.5	10.74	7.37	2.65
A1	11.4	0.51	0.24	17.1	21.1	25.25	19.0	2.12
A2	11.4	0.87	0.33	8.24	8.72	11.27	7.44	2.63
B2	11.4	1.18	0.45	8.46	8.16	10.5	6.98	2.62
A1	11.8	0.51	0.24	17.3	20.7	24.24	18.88	2.12
A2	11.8	0.86	0.33	8.39	8.75	11.77	7.24	2.61
B2	11.8	1.22	0.48	8.53	8.33	10.72	7.14	2.54
A1	14	0.52	0.25	19.85	20.25	24.49	18.13	2.08
A2	14	0.92	0.35	9.71	8.59	11.34	7.21	2.63
B2	14	1.3	0.48	9.87	8.04	10.37	6.87	2.71
A1	16	0.55	0.27	22.2	19.9	23.35	18.18	2.04
A2	16	0.95	0.36	10.5	8.57	11.14	7.28	2.64
B2	16	1.28	0.5	10.9	7.88	9.95	6.84	2.56

Las figuras 3.17 y 3.18 representan la dependencia lineal de $\tau_1^* \tau_\omega^*$ y $\tau_2^* \tau_\omega^*$ con el momento de inercia reducido I^* en perfecta concordancia con las relaciones de Hubbard. Estas rectas presentan en todos los casos unas pendientes ligeramente mayores que las predichas por la ecuación (3.46). El cociente entre los tiempos de correlación reorientacionales de primer y segundo orden τ_1^* y τ_2^* se recogen en la última columna de la tabla 3.11 considerando las relaciones de Hubbard como un límite que está cerca de 3 a altas densidades y temperaturas.

También se han obtenido las relaciones entre los tiempos de correlación individuales y los momentos de inercia encontrando una relación lineal. Estas relaciones son de interés por sí mismas ya que no se habían establecido con anterioridad. Nuestros resultados se muestran en las figuras 3.19-3.21 para los tiempos de correlación de velocidades angulares (Figura 3.19) y los reorientacionales de primer (Figura 3.20) y segundo orden (Figura 3.21). Los tiempos de correlación reorientacionales presentan una dependencia lineal con el momento de inercia reducido I^* . Además como se muestra en las figuras 3.22 hemos encontrado el mismo tipo de dependencia en los tiempos de correlación de velocidades lineales τ_v^* , y sus componentes perpendicular (\perp) y paralela (\parallel) aunque éstas no corresponden a relaciones de Hubbard.

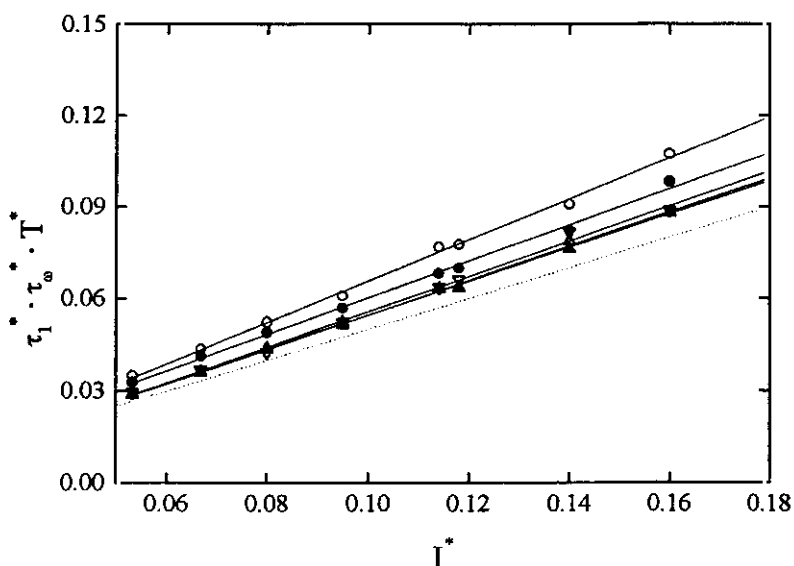


Figura 3.17 Tiempos de correlación de velocidades angulares y reorientacionales de primer orden en unidades reducidas tal y como aparecen en las relaciones de Hubbard frente al momento de inercia reducido. La línea de puntos corresponde a la relación exacta de Hubbard y cada una de las rectas corresponde a un estado termodinámico distinto. Los símbolos blancos son para los modelos tipo CO_2 y los negros para los tipo N_2O . Círculos, triángulos y triángulos con el vértice invertido corresponden respectivamente a los estados termodinámicos A1, A2 y B2.

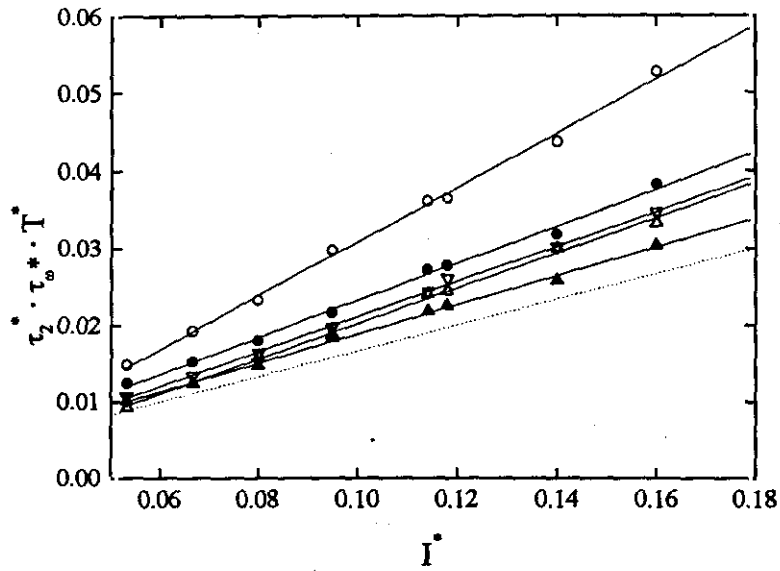


Figura 3.18 Tiempos de correlación de velocidades angulares y reorientacionales de segundo orden en unidades reducidas tal y como aparecen en las relaciones de Hubbard frente al momento de inercia reducido. Los símbolos tienen el mismo significado que los de la figura 3.17.

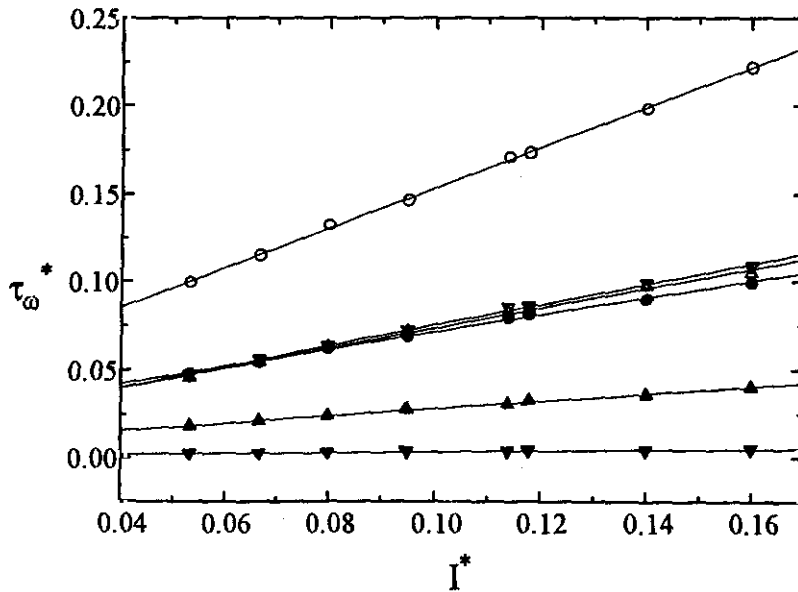


Figura 3.19 Tiempos de correlación de velocidades angulares frente al momento de inercia reducido. Los símbolos tienen el mismo significado que los de la figura 3.17.

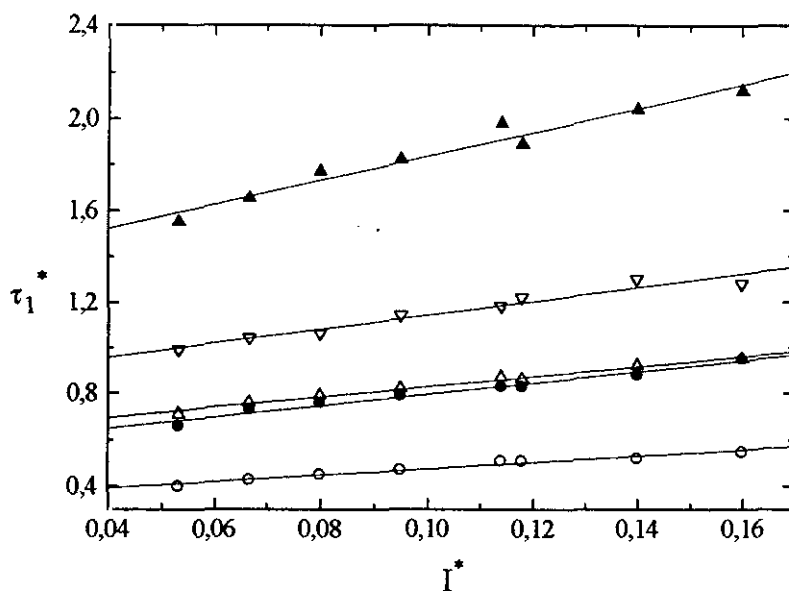


Figura 3.20 Tiempos de correlación reorientacionales de primer orden frente al momento de inercia reducido. Los símbolos tienen el mismo significado que los de la figura 3.17.

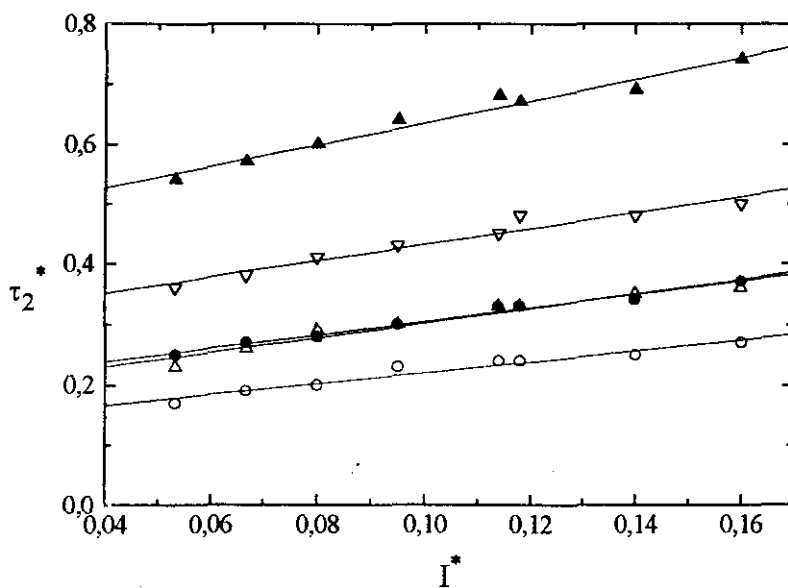


Figura 3.21 Tiempos de correlación reorientacionales de segundo orden frente al momento de inercia reducido. Los símbolos tienen el mismo significado que los de la figura 3.17.

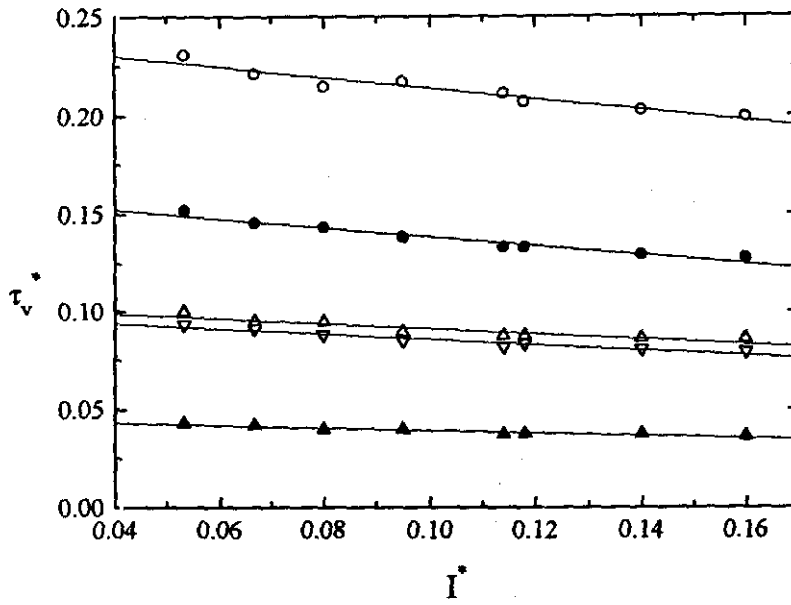


Figura 3.22 Tiempos de correlación de velocidades traslacionales frente al momento de inercia reducido. Los símbolos tienen el mismo significado que los de la figura 3.17.

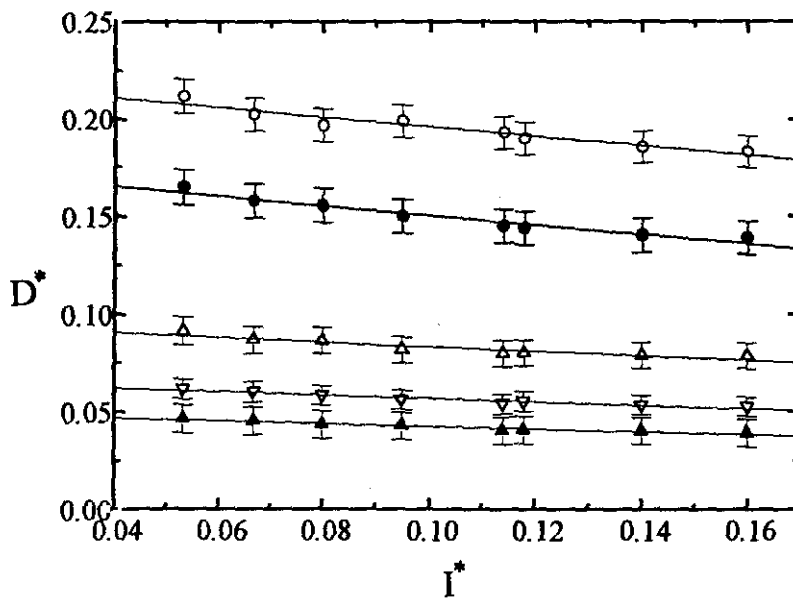


Figura 3.23 Coeficiente de difusión reducido frente al momento de inercia reducido. Los símbolos siguen los mismos criterios que los de la figura 3.17.

3. Aplicaciones menos frecuentes de la Dinámica Molecular

Tabla 3.12 Coeficientes de transporte para los modelos tipo CO₂ y N₂O a los distintos estados termodinámicos simulados.

Estado	$I^* \times 10^2$	$D^* \times 10^2$	$D_{ }^* \times 10^2$	$D_{\perp}^* \times 10^2$	η^*	λ_T^*
<i>Tipo-CO₂</i>						
A1	5.33	16.49±0.89	17.38±0.9	16.05±0.86	0.55±0.21	2.78±0.47
A2	5.33	4.64±0.71	5.14±0.78	4.39±0.68	1.42±0.37	9.1±0.69
B2	5.33	-	-	-	0.57±0.14	5.22±0.28
A1	6.67	15.77±0.88	16.56±0.94	15.37±0.85	0.54±0.27	2.22±0.54
A2	6.67	4.53±0.7	5.06±0.77	4.26±0.67	2.25±0.36	6.04±0.47
B2	6.67	-	-	-	0.83±0.42	5.43±0.48
A1	8	15.57±0.87	16.34±0.94	15.18±0.84	0.62±0.13	3.14±0.31
A2	8	4.34±0.7	4.9±0.77	4.06±0.67	2.21±0.31	5.84±1.49
B2	8	-	-	-	0.82±0.22	5.03±0.49
A1	9.5	15.02±0.87	15.96±0.93	14.55±0.84	0.55±0.1	2.96±0.36
A2	9.5	4.28±0.69	4.86±0.76	3.99±0.66	2.1±0.47	7.31±0.34
B2	9.5	-	-	-	0.63±0.21	5.19±0.68
A1	11.4	14.5±0.86	14.9±0.92	14.25±0.83	0.59±0.11	2.91±0.16
A2	11.4	4.02±0.69	4.46±0.76	3.79±0.66	2.51±0.77	6.55±0.76
B2	11.4	-	-	-	0.78±0.19	5.98±0.17
A1	11.8	14.4±0.85	15.54±0.92	13.9±0.82	0.67±0.27	3.32±0.04
A2	11.8	4.05±0.68	4.5±0.76	3.83±0.66	1.96±0.85	6.64±0.11
B2	11.8	-	-	-	0.81±0.26	5.59±0.74
A1	14	14.02±0.85	14.79±0.91	13.64±0.82	0.79±0.15	3.54±0.53
A2	14	4.01±0.68	4.61±0.75	3.71±0.65	2.78±0.26	7.93±0.39
B2	14	-	-	-	0.88±0.31	5.27±0.61
A1	16	13.88±0.84	14.57±0.9	13.47±0.82	0.42±0.11	3.61±0.21
A2	16	3.89±0.68	4.41±0.75	3.64±0.65	2.97±0.24	6.11±0.32
B2	16	-	-	-	0.76±0.14	5.04±0.4
<i>Tipo-N₂O</i>						
A1	5.33	21.2±0.88	24.51±1.0	19.57±0.83	0.42±0.13	2.06±0.33
A2	5.33	9.16±0.7	11.78±0.81	7.84±0.66	1.23±0.23	5.34±0.47
B2	5.33	6.18±0.52	7.74±0.59	5.4±0.49	1.15±0.39	4.61±0.12
A1	6.67	20.25±0.86	23.57±0.98	19.59±0.82	0.39±0.12	2.48±0.21
A2	6.67	8.69±0.69	11.3±0.8	7.38±0.65	0.99±0.21	3.73±0.22
B2	6.67	6.01±0.51	7.71±0.59	5.17±0.48	1.09±0.1	4.37±0.21
A1	8	19.7±0.86	22.96±0.97	18.08±0.81	0.33±0.1	2.27±0.5
A2	8	8.68±0.68	11.25±0.79	7.39±0.64	0.98±0.18	4.91±0.63
B2	8	5.83±0.51	7.53±0.58	4.98±0.48	1.39±0.56	3.96±0.49
A1	9.5	19.9±0.85	23.18±0.96	18.26±0.8	0.34±0.16	2.11±0.67
A2	9.5	8.2±0.68	10.75±0.78	6.92±0.64	1.21±0.22	4.47±0.39
B2	9.5	5.63±0.5	7.12±0.58	4.88±0.48	1.02±0.43	4.26±0.91
A1	11.4	19.3±0.84	23.22±0.96	17.4±0.79	0.4±0.17	1.69±0.56
A2	11.4	7.99±0.67	10.37±0.78	6.81±0.63	1.43±0.29	4.7±0.29
B2	11.4	5.4±0.5	6.98±0.57	4.62±0.47	1.22±0.20	4.28±0.44
A1	11.8	19.0±0.84	22.34±0.96	17.28±0.79	0.57±0.19	1.7±0.24
A2	11.8	8.03±0.67	10.82±0.77	6.64±0.63	1.08±0.26	5.04±0.37
B2	11.8	5.52±0.5	7.11±0.57	4.73±0.47	1.4±0.48	4.79±0.37
A1	14	18.56±0.83	22.5±0.96	16.6±0.78	0.43±0.9	2.34±0.41
A2	14	7.88±0.67	10.41±0.77	6.61±0.63	1.04±0.12	4.99±0.41
B2	14	5.33±0.5	6.89±0.56	4.55±0.47	1.12±0.18	4.54±0.61
A1	16	18.3±0.83	21.48±0.94	16.65±0.78	0.52±0.1	1.92±0.12
A2	16	7.86±0.66	10.2±0.76	6.68±0.63	1.22±0.35	4.73±0.36
B2	16	5.22±0.49	6.61±0.66	4.53±0.47	2.05±0.71	3.87±0.43

Por último, hemos aplicado el mismo análisis a los coeficientes de transporte ya que estos se obtienen también por integración de las diversas funciones de correlación. La Figura 3.23 muestra cómo también hay una dependencia lineal para el coeficiente de difusión ($D^* = D(M/\epsilon)^{1/2}/\sigma$). Esto era de esperar ya que hemos comprobado que el tiempo de correlación de velocidad traslacional presenta una variación lineal frente al momento de inercia. También se han obtenido relaciones lineales con las componentes paralela y perpendicular del coeficiente de difusión. Estas componentes deben de ser iguales por lo que su obtención proporciona un buen sistema para comprobar la consistencia del método⁵². Los resultados obtenidos para la viscosidad ($\eta^* = \eta\sigma^2/(M\epsilon)^{1/2}$) y la conductividad térmica ($\lambda_T^* = \lambda_T\sigma^2(M/\epsilon)^{1/2}/k_B$) se muestran en la tabla 3.12. Las funciones de correlación a tiempos largos presentan una serie de fluctuaciones, lo que ocasiona un error considerable al realizar su integración para obtener los coeficientes de transporte. A pesar de los errores cometidos en el cálculo de la difusión, viscosidad y conductividad térmica podemos afirmar que estas propiedades también experimentan un comportamiento lineal frente al momento de inercia reducido I^* . La explicación para este comportamiento lineal no resulta en absoluto sencilla. Sin embargo, el caso del coeficiente de difusión recuerda mucho a la teoría del estado de transición de Eyring^{96,102} donde la relación exponencial de Boltzmann tiene lugar entre D y la temperatura. Esta relación se debe al hecho de que las moléculas deben atravesar un barrera de energía ΔE para su difusión de forma que:

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/k_B T) \quad (3.47)$$

En esta teoría el factor preexponencial D_0 , factor de frecuencia en la teoría de Eyring, está relacionado con las funciones de partición del estado de transición y el líquido y por tanto con el momento de inercia de la molécula a través de su parte rotacional. Una explicación similar se podría dar para la viscosidad donde una antigua ecuación empírica, propuesta por primera vez por Guzmán de Carrancio en 1913, muestra la misma dependencia exponencial y se basa en las mismas ideas que se consideran habitualmente⁶⁸. No somos conscientes de que se haya propuesto una ecuación similar para la conductividad térmica.

Referencias

1. A. J. Stone. "The theory of intermolecular forces", Oxford University Press, 1997.
2. J. P. Hansen e I. R. McDonald, "Theory of Simple Liquids", Academic Press, 1986.
3. C. G. Gray y K. E Gubbins, "Theory of Molecular Liquids", vol.1, Clarendon: Oxford, 1984.
4. H. Bertagnolli, E. Schultz y P. Chieux, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **93**, 88, (1989).
5. C. D. Hall, K.A. Johnson, A.N. Burgess, N. Winterton y W.S Howells, Mol. Phys. **76**, 1061, (1992).
6. J. G. Gay y B.J. Berne, J. Chem. Phys. **74**, 3316, (1981).
7. E. De Miguel, L.F Rull, M.K Chalam y K.E Gubbins, Mol. Phys. **71**, 1223, (1981).
8. T. Kihara, A. Koide, Adv. Chem. Phys. **33**, 51, (1975).
9. T. Boublík, Mol. Phys. **32**, 1737, (1976).
10. S. Lago y T. Boublík, Coll. Czech. Chem. Commun. **45**, 3051, (1980).
11. R. Kantor y T. Boublík, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **92**, 1123, (1988).
12. Y. Song y E.A. Mason, Phys. Rev. A, **42**, 4743, (1990).
13. C. Vega y S. Lago, Chem. Phys. Lett. **185**, 516, (1991).
14. Y. Tang, y B.C.-Y. Lu, J. Chem. Phys. **100**, 3079, (1994).
15. C. Vega, S. Lago, E. de Miguel y L. F. Rull, J. Phys. Chem. **96**, 7431, (1992).
16. S. Lago, B. Garzón, S. Calero y C. Vega, J. Phys. Chem. **101**, 6763, (1997).
17. P. Sevilla, S. Lago, C. Vega y P. Padilla, Phys. Chem. Liq. **23**, 1, (1991).
18. P. Padilla, S. Lago y C. Vega, Mol. Phys. **74**, 161, (1991).
19. C. Vega, S. Lago, y P. Padilla, J. Phys. Chem. **96**, 1900, (1992).
20. J. Pavlíček y T. Boublík, J. Phys. Chem. **96**, 2298, (1992).
21. S. Lago, J.L. López-Martín, B. Garzón y C. Vega, J. Phys. Chem. **98**, 5355, (1994).
22. Y. Tang y B.C.-Y Lu, Mol. Phys. **90**, 215, (1997).
23. C. Vega y D. Frenkel, Mol. Phys. **67**, 633, (1989).
24. C. Vega y K.E Gubbins, Mol. Phys. **72**, 881, (1992).
25. B. Garzón, S. Lago y C. Vega, Mol. Phys. **96**, 123, (1999).
26. L. Lundgaard y J.M. Mollerup, Fluid Phase Equil. **70**, 199, (1991).
27. L. Lundgaard y J.M Mollerup, Fluid Phase Equil. **76**, 141, (1992).

28. D. Avlonitis, *Chem. Engn. Sci.* **49**, 1173, (1994); id., *ibid.*, **49**, 3193, (1994).
29. A. P. Mehta y E. D. Sloan, *AIChE J.* **40**, 312, (1994).
30. A. P. Mehta y E. D. Sloan, *AIChE J.* **42**, 2036, (1996).
31. L.G MacDowell, B. Garzón, S. Calero y S. Lago, *J. Chem. Phys.* **106**, 4753, (1997).
32. S. Calero, B. Garzón, L.G. MacDowell y S. Lago, *J. Chem. Phys.* **107**, 2034, (1997).
33. D. C. Williamson y Y. Guevara, *J. Phys. Chem.* **103**, 7522, (1999).
34. F. Del Río, J.E. Ramos y I. McLure, *J. Phys. Chem.* **102**, 10568, (1998).
35. J. E. Ramos, F. del Río y I. McLure, *J. Phys. Chem.* **102**, 10576, (1998).
36. B. Erman, I. Bahar y R. L. Jernigan, *J. Chem. Phys.* **107**, 2046, (1997).
37. B. W. Van der Meer, G. Coker III, S.-Y. Simon Chen, "Resonance Energy Transfer. Theory and Data", Verlag Chemie, New York, 1994.
38. H. C. Cheung, "Topics in Fluorescence Spectroscopy." Vol.2, Principles, chap.3, ed. J.R.Lakowicz, Plenum Press, New York, 1991.
39. Th. Förster, *Ann. Physik.* **2**, 55, (1948).
40. Z.Hillel y C.-W.Wu, *Biochemistry*, **15**, 2105, (1976).
41. E. E. Haas, E. Katchalsky-Katzir y I. Z. Steinberg, *Biochemistry*, **17**, 5064, (1978).
42. B.W.van der Meer, M.A.Raymer, S.L.Wagoner, R.Hackney, J.M.Beechem y E.Gratton, *Biophys. J.* **64**, 1243, (1993).
43. P.Vanderauwen, F. C. DeSchryver, A. Weller, M. A. Winnik y K. A. Zachariasse, *J. Phys. Chem.* **88**, 2964, (1984).
44. R. Bittl y K. Schulten, *Chem. Phys. Lett.* **146**, 58, (1988).
45. S. Calero, S. Lago, L. G. MacDowell, B. Garzón y C. Vega, *Inform. Tecnol.* **8**, 185, (1997).
46. B. Garzón, S. Lago, C. Vega y L. F. Rull, *J.Chem.Phys.* **102**, 7204, (1995).
47. M. P. Lillo, J. P. Beechem, B. K. Szpikowska, M. A. Sherman y M. T. Mas, *Biochemistry* **36**, 11261, (1997).
48. V. Volkov, Yu. P. Svirko, V. F. Kamalov, L. Song y M. A. El-Sayed, *Biophys. J.* **73**, 3164, (1997).
49. H. Luecke, H.-T. Richter y J. K. Lanyi, *Science*, **280**, 1934, (1998).
50. J. R. Sweet y W. A. Steele, *J. Chem. Phys.* **47**, 3022, (1967).

51. G. M. Crippen y T. F. Havel, "Distance Geometry and Molecular Conformation", Wiley & Sons, New York, 1988.
52. M. P. Allen y D. J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids", Clarendon Press, Oxford, 1987.
53. D. Brown y J. H. R. Clarke, *J. Chem. Phys.* **86**, 6446, (1987).
54. C. Vega, L. F. Rull y S. Lago, *Phys. Rev. E* **51**, 3146, (1995).
55. R. D. Shannon y C. T. Previtt, *Acta Cryst. B* **25**, 925, (1969).
56. T. Kometani, K. Kinoshita, T. Furuno, T. Kouyama y A. Ikegami, *Biophys. J.* **52**, 509, (1987).
57. B. Garzón, S. Lago, C. Vega, E. de Miguel y L. F. Rull, *J. Chem. Phys.* **101**, 4166, (1994).
58. A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys.* **93**, 343, (1987).
59. C. J. Wormald y J. M. Evers, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **84**, 3097, (1988).
60. C. Graham, D. A. Imrie y R. E. Raab, *Mol. Phys.* **93**, 1, 49, (1998).
61. M. R. Battaglia, A. D. Buckingham, D. Neumark, R. K. Pierens y J. H. Williams, *Mol. Phys.* **43**, 1015, (1981).
62. B. Armstrong, *J. Chem. Engn. Data* **26**, 168, (1981).
63. K. H. Simmrock, R. Janowsky y A. Ohnsorge, "Critical Data of Pure Substances." vol. I, Chemistry Data Series II, DECHEMA: Frankfurt, 1986.
64. R. C. Reid, J. M. Prausnitz y B. E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids." 4th. ed. McGraw-Hill: Singapore, 1988.
65. A. Guggenheim, *J. Chem. Phys.* **13**, 253, (1945).
66. P. Pfeuty y G. Toulouse, "Introduction to the Renormalization Group and to Critical Phenomena." Wiley, New York, 1977.
67. I. M. Klotz y R. M. Rosenberg, "Chemical Thermodynamics." Benjamin, Menlo Park, California, 1986.
68. W. J. Moore, "Physical Chemistry." 5th ed., Longman, London. 1972.
69. P. Padilla y S. Lago, *Fluid Phase Equil.* **48**, 53, (1989).
70. T. Kristof, J. Liszi y I. Szalai, *Mol. Phys.* **89**, 931, (1996).
71. T. Kristof, J. Liszi y I. Szalai, *Mol. Phys.* **90**, 1031, (1997).
72. G. A. Petersson y M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **94**, 6081, (1991).

73. G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley y J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.* **89**, 2193, (1988).
74. T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel y P. V. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **4**, 294, (1983).
75. M. J. Frisch, J. A. Pople y J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **80**, 3265, (1984).
76. S. Calero, B. Garzón, S. Jorge, J. A. Mejías, J. Tortajada y S. Lago, *J. Phys. Chem.* **104**, 5808, (2000).
77. B. Kuchta, R. D. Etters y R. Le Sar, *J. Chem. Phys.* **97**, 5662, (1992).
78. D. Steele, J. Yarwood, (eds.) "Spectroscopy and Relaxation of Molecular Liquids." Elsevier: Amsterdam, 1991.
79. D. R. Lide y H. V. Kehiaian, "CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data." CRC Press: Boca Raton, 1994.
80. "Handbook of Chemistry and Physics." 80th Ed.; CRC Press: Boca Raton, 1999
81. L. A. Woolf, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **78**, 583, (1982).
82. T. I. Cox, M. R. Battaglia y P. A. Madden, *Mol. Phys.* **38**, 1538, (1979).
83. H. W. Spiess, D. Schweitzer, U. Haeberlein, K. H. Hauser, *J. Magn. Reson.* **5**, 101, (1971).
84. D. J. Tildesley y P. A. Madden, *Mol. Phys.* **42**, 1137, (1981).
85. D. J. Tildesley y P. A. Madden, *Mol. Phys.* **48**, 129, (1983).
86. H. J. Böhm, C. Meissner y R. Ahlrichs, *Mol. Phys.* **53**, 651, (1984).
87. B. Zhu, J. Lee, G. W. Robinson, *Mol. Phys.* **65**, 65, (1988).
88. D. Kivelson, *Discuss. Faraday Soc.* **11**, 7, (1977).
89. G. R. Alms, D. R. Bauer, J. I. Brauman, R. Pecora, *J. Chem. Phys.* **59**, 5310, (1973).
90. F. J. Bartoli, T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.* **56**, 413, (1972).
91. W. G. Rothschild, *J. Chem. Phys.* **57**, 991 (1972).
92. R. J. Le Sar, *Chem. Phys.* **86**, 4138, (1987).
93. S. Lago, *J. Chem. Phys.* **83**, 2405, (1985).
94. S. A. Kirillov *Chem. Phys. Lett.* **303**, 37, (1999).
95. H. Topalian, J. F. Maguire y J. P. McTague, *J. Chem. Phys.* **71**, 1884, (1979).
96. T. Keyes, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 2921, (1997).

97. C. Reichardt, "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry." 2nd. ed., Verlag Chemie, New York, 1988.
98. B. Riddick, W. A. Bunger y T. K. Sakano, "Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification." 4th ed., Wiley, New York, 1986.
99. M. McHugh y V. Krukonis, "Supercritical fluid extraction." Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1994.
100. W. Duschek, R. Kleinrahm y W. Wagner, *J. Chem. Therm.* **22**, 841, (1990).
101. M. Takahashi, N. Shibasaki-Kitakawa, C. Yokoyama y S. Takahashi, *J. Chem. Engn. Data* **41**, 1495, (1996).
102. R. S. Berry, S. A. Rice y J. Ross, "Physical Chemistry." Wiley & Sons, New York, 1980.
103. R. M. Lynden-Bell y W. A. Steele, *J. Phys. Chem.* **88**, 6514, (1984).
104. A. I. Burshtein y S. I. Temkin, "Spectroscopy of Molecular Rotation of Gases and Liquids." Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
105. P. S. Hubbard, *Phys. Rev. A*, **6**, 2421, (1972).
106. S. Kinoshita, Y. Kai, M. Yamaguchi y T. Yagi, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 148, (1995).
107. M. Neelakandan, D. Pant y E. L. Quitevis, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 2936, (1997).
108. T. Kihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 289, (1951).
109. C. Cercignani, "The Boltzmann Equation and Its Applications." Springer Verlag, New York, 1988.

4. Simulación de moléculas angulares rígidas

En los capítulos anteriores nos hemos centrado en las propiedades de sistemas moleculares formados por partículas lineales o pseudolineales. Sin embargo la mayoría de los sistemas moleculares reales no presentan dicha linealidad. En los dos últimos capítulos de este trabajo vamos a considerar dos tipos de sistemas no lineales en los que utilizaremos un potencial intermolecular y un potencial atomístico respectivamente.

Nuestro primer sistema está formado por moléculas angulares con lugares singulares, *sites*, ($\alpha\beta\gamma$), simétricas y no simétricas pero rígidas (sin grados de libertad interna vibracional) con un ángulo de 109.5° .

Hemos realizado simulaciones por el método de Monte Carlo en el colectivo NVT con objeto de obtener información cuantitativa de la influencia que las distancias $\alpha\beta$ y $\beta\gamma$ ($L_{\alpha\beta}$ and $L_{\beta\gamma}$), la temperatura y la densidad ejercen sobre la presión, la energía interna y las funciones estructurales de estos sistemas. Para ello hemos considerado tres modelos moleculares distintos; el primero es un modelo angular simétrico que pretende reproducir las propiedades termodinámicas y estructurales del propano ($L_{\alpha\beta}^* = L_{\beta\gamma}^* = 0.4123$). El segundo modelo es asimétrico, con $L_{\alpha\beta}^* = 0.4123$ y $L_{\beta\gamma}^* = 0.6$. Por último hemos considerado un tercer modelo simétrico con distancias más largas que el del propano, concretamente $L_{\alpha\beta}^* = L_{\beta\gamma}^* = 0.6$. Además de estudiar las propiedades termodinámicas y estructurales, el método de Monte Carlo también nos ha permitido estimar las propiedades críticas de estos tres modelos.

Las simulaciones por ordenador han jugado un importante papel a la hora de entender numerosas propiedades físicas y químicas de los fluidos. Los dos métodos más extendidos para modelizar fluidos son el de Monte Carlo (MC) y el de Dinámica Molecular (MD)¹. Si consideramos una molécula rígida, en ambos casos el potencial intermolecular permite obtener la energía (MC) y fuerzas (MD) que determinan la evolución de los sistemas. En vista de la importancia de estos métodos se han realizado numerosos estudios para comprobar la eficacia de ambas técnicas².

Desde los comienzos de la simulación por ordenador se han realizado grandes esfuerzos por obtener modelos de potencial intermolecular que permitan reproducir un sistema de la forma más realista posible. Cuanto más sencillo de manejar resulta un potencial más se aleja, normalmente, de un potencial real³. Dentro de los potenciales moleculares, Kihara⁴ propuso uno que depende únicamente de la distancia mínima entre las moléculas y de los parámetros intermoleculares ϵ y σ . A pesar de ser muy simple, este potencial reproduce muy bien diversas propiedades de fluidos lineales y pseudolineales tanto apolares⁵ como multipolares^{5,6,7}. Por otra parte, en los últimos años las simulaciones por el método de Monte Carlo se han empleado ampliamente en la determinación de propiedades estructurales^{8,9} y conformacionales¹⁰ de los fluidos de Kihara. Este método también se ha empleado en la determinación de propiedades termodinámicas para un extenso grupo de fluidos tales como los dos centros Lennard-Jones¹¹ o los lineales con multipolo de Kihara^{12,13}.

Fluidos angulares como el propano se han estudiado de forma amplia tanto experimental¹⁴ y teóricamente¹⁵ como por simulación^{7,16}. El propano siempre ha suscitado bastante interés debido a su relación con la industria petroquímica y aún hoy se continúan obteniendo nuevas propiedades experimentales en su región crítica¹⁷. Aunque el primero de los modelos que se publicaron para reproducir este fluido fue uno de tres centros,^{18,19,20} aún continúa la búsqueda de nuevos potenciales intermoleculares²¹.

Gracias a la simulación y a la utilización de diversos tipos de potenciales se han podido estudiar temas tales como la difusión de este alcano en silicalita²² o su adsorción en superficies de óxido²³. Además, se han realizado simulaciones MD para este alcano con el potencial intermolecular de Kihara¹⁶. Uno de los objetivos de este capítulo es reproducir las propiedades termodinámicas y estructurales del propano utilizando el método de Monte Carlo ya que para el potencial de Kihara este método es computacionalmente mucho más barato que el de Dinámica Molecular. Pensamos que el ahorro en tiempo computacional nos facilitará en un futuro el estudio de sistemas multipolares más complejos tales como el ozono, algunos aldehídos o incluso el agua.

Nuestro segundo objetivo en este capítulo ha sido analizar la influencia de las longitudes de enlace $L_{\alpha\beta}^*$ y $L_{\beta\gamma}^*$ en el sistema ($L^*=L/\sigma$). A partir del modelo diseñado para el propano (modelo M1) con $L_{\alpha\beta}^* = L_{\beta\gamma}^* = 0.4123$ hemos desarrollado otro (modelo M2) consistente en moléculas asimétricas con $L_{\alpha\beta}^* = 0.4123$ y $L_{\beta\gamma}^* = 0.6$ y un tercer modelo simétrico (modelo M3) que reproduce moléculas simétricas más largas que las primeras con $L_{\alpha\beta}^* = L_{\beta\gamma}^* = 0.6$. De esta forma, no sólo hemos determinado las propiedades termodinámicas y estructurales de estos sistemas sino que además se ha

podido proporcionar una estimación cualitativa de la temperatura, presión y densidad crítica en cada uno de los tres casos.

Para llevar a cabo este estudio es necesario en primer lugar hacer una descripción del potencial intermolecular utilizado así como de las condiciones en las que se han realizado las simulaciones MC para los tres modelos angulares. En segundo lugar se analizarán las energías internas y presiones obtenidas por simulación. Gracias a que las simulaciones MC se han llevado a cabo a lo largo de cuatro isoterms en cada uno de los modelos, hemos podido estimar las propiedades críticas de los mismos. En un tercer paso, hemos determinado las propiedades estructurales de estos sistemas, pudiéndose comprobar el efecto que la elongación, presión y temperatura provocan en las funciones de distribución radial y las site-site. Las funciones de distribución site-site no se habían obtenido con anterioridad por simulación para esta clase de sistemas. En un último paso, hemos aplicado en este estudio las simulaciones MC a un sistema real de propano obteniendo nuevos puntos termodinámicos y comparando con simulaciones realizadas previamente con este potencial por el método MD y con el experimento.

4.1 Simulaciones por el método de Monte Carlo. Potencial intermolecular y correcciones de largo alcance

El método de simulación empleado aquí viene descrito por un potencial intermolecular muy repulsivo a distancias pequeñas y que se hace atractivo variando lentamente a medida que aumentan las separaciones. Como ya hemos dicho, la característica fundamental del potencial de Kihara⁴ es su dependencia con la distancia mínima entre moléculas. En el caso de moléculas lineales la estructura molecular venía dada por una varilla infinitamente delgada sobre la que se situaba el eje molecular^{24,25} de manera que para obtener la distancia mínima entre moléculas sólo era necesario evaluar la distancia entre estas varillas con $L^* = L/\sigma$. De forma similar hemos definido un potencial para moléculas angulares $\alpha\beta\gamma$ formadas por dos varillas conectadas como se puede ver en la figura 4.1. El vector que une los centros de masas es r_{12} , las orientaciones con respecto al eje de coordenadas molecular vienen dadas por Ω_1 y Ω_2 y $r_{\alpha\beta}$ es el vector que une la posición α de la molécula 1 con la posición β de la molécula 2 ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$). La distancia mínima entre las moléculas será la menor de las cuatro distancias mínimas entre las varillas que forman la molécula 1 y las que forman la molécula 2.

El potencial intermolecular utilizado viene definido por la ecuación (2.2) donde ϵ y σ son los parámetros intermoleculares y $\rho_{ij}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2)$, que vamos a escribir simplemente como ρ , es el vector distancia mínima entre una de las varillas de la molécula 1 y otra de la molécula 2. El algoritmo para obtener las distancias mínimas será el mismo que se ha utilizado para el caso de moléculas lineales y pseudolineales²⁶.

Las simulaciones MC han tenido lugar en el colectivo canónico utilizando 256 partículas de forma que cada ciclo proporciona 256 configuraciones moleculares. Hemos utilizado entre 3000 y 6000 ciclos para alcanzar el equilibrado y de 6000 a 9000 ciclos adicionales para promediar.

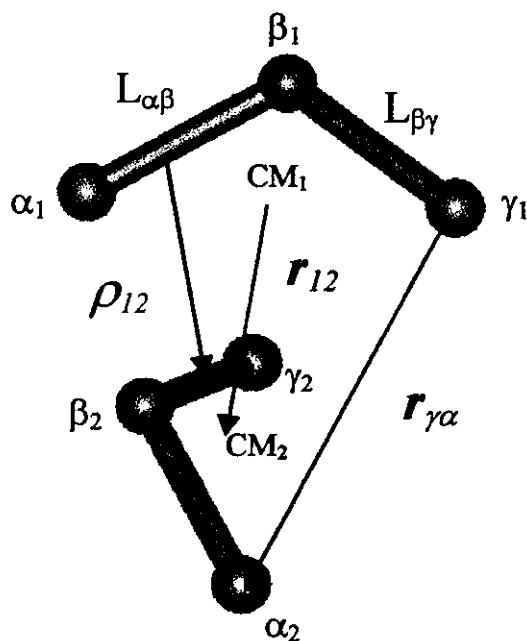


Figura 4.1 Geometría para las moléculas angulares $\alpha\beta\gamma$ utilizadas en este trabajo. En el modelo M1 $L_{\alpha\beta}^* = L_{\beta\gamma}^* = 0.4123$, en el modelo M2 $L_{\alpha\beta}^* = 0.4123$, $L_{\beta\gamma}^* = 0.6$ y en el modelo M3 $L_{\alpha\beta}^* = L_{\beta\gamma}^* = 0.6$. El ángulo es 109.5° en todos los casos.

El potencial se ha truncado a una distancia de $r_c = 4\sigma$ considerando que el medio es uniforme a partir de esta distancia. Las contribuciones de largo alcance para la energía y la presión vienen dadas por las expresiones²⁷:

$$U^{\text{LR}} = 2n\pi \int_{r_c}^{\infty} r_{12}^2 \langle u(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) \rangle_g dr_{12} \quad (4.1)$$

$$p^{\text{LR}} = -\frac{2}{3} n^2 \pi \int_{r_c}^{\infty} r_{12}^3 \left\langle \frac{du(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2)}{dr_{12}} \right\rangle_g dr_{12} \quad (4.2)$$

donde la g que aparece como subíndice en los corchetes indica el promedio geométrico.

Las propiedades termodinámicas obtenidas de forma directa son la energía interna, U y la presión, p . Estas mismas simulaciones proporcionan además la función de distribución par $g(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2)$ y las funciones de correlación site-site $g_{AB}(r_{AB})$ ($A, B = \alpha, \beta, \gamma$). Estas funciones toman un valor de uno cuando la distancia entre los centros de masa es mayor que r_c .

Las simulaciones MC se han llevado a cabo para tres modelos angulares $\alpha\beta\gamma$ en los que la masa molecular se ha distribuido para reproducir dos grupos CH_3 en los extremos (α y γ) y un grupo CH_2 en la posición central (β). Las únicas diferencias entre los tres modelos estriban en las distancias de enlace de forma que los dos modelos simétricos M1 and M3 ($L_{\alpha\beta}^* = L_{\beta\gamma}^*$) se han modelado con $L_{\alpha\beta}^* = 0.4123$ y 0.6 respectivamente y el modelo asimétrico M2 con $L_{\alpha\beta}^* = 0.4123$ y $L_{\beta\gamma}^* = 0.6$. Las simulaciones MC se han realizado a cuatro temperaturas diferentes barriendo un amplio rango de densidades de forma que para cada isoterma se han simulado 19, 17 y 16 estados termodinámicos para los modelos M1, M2 y M3 respectivamente.

4.2 Propiedades termodinámicas, estructurales y críticas

Para determinar las propiedades termodinámicas y estructurales de los tres modelos mencionados anteriormente hemos aplicado el método de MC en el colectivo NVT. En todos los casos se han realizado simulaciones sobre cuatro isotermas ($T^* = T/(\epsilon/k_B) = 0.6, 0.8, 0.9$ y 1) en un amplio rango de densidades que varía en función de las distancias de enlace de cada modelo y de la isoterma considerada. Así, para el modelo M1 la tabla 4.1 presenta los resultados obtenidos para un rango de densidades que va desde $n^* = 0.01$ hasta $n^* = 0.44$. En el caso de los otros dos modelos M2 y M3, se ha partido de densidades más bajas debido a que presentan mayores distancias de enlace. Los resultados obtenidos para estos modelos se muestran en las tablas 4.2 y 4.3 respectivamente.

Los valores de energía son más positivos (menores en valor absoluto) a las temperaturas más altas y las densidades más bajas. La influencia de la longitud es un factor importante en las propiedades termodinámicas. Para una temperatura fija las presiones más altas y las energías más positivas corresponden al modelo con mayor elongación ($(L_{\alpha\beta}^* = L_{\beta\gamma}^* = 0.6)$, es decir, el modelo M3 aunque para ser rigurosos la comparación debería hacerse a igual fracción de empaquetamiento.

En las regiones de estabilidad mecánica y termodinámica la presión debe de aumentar con la temperatura y también con la densidad por lo que observando las tres tablas anteriores podemos hacer una estimación muy cualitativa de las propiedades críticas para nuestros modelos. Así, según muestra la tabla 4.1 la temperatura crítica para el modelo M1 es ligeramente superior a $T_c^* = 0.9$. Para esta temperatura se puede estimar una presión crítica $p_c^* = 0.04$ y una densidad crítica $n_c^* = 0.12$. Estas propiedades

están reducidas de la forma usual en función de los parámetros intermoleculares σ y ϵ . Para el modelo con mayores distancias de enlace, M3 hemos estimado una temperatura crítica alrededor de $T_c^*=0.8$, con presión y densidad crítica $p_c^*=0.024$ y $n_c^*=0.08$ respectivamente. Por último, para el modelo asimétrico M2 las propiedades críticas están entre los dos casos anteriores. Observando la tabla 4.2 hemos estimado unos valores de $T_c^*=0.85$, $p_c^*=0.03$ y $n_c^*=0.1$.

Tabla 4.1 Propiedades termodinámicas en unidades reducidas para el modelo M1. Los números entre paréntesis indican el error cometido en la última cifra decimal.

n^*	$T^*=0.6$		$T^*=0.8$		$T^*=0.9$		$T^*=1$	
	p^*	U^*	p^*	U^*	p^*	U^*	p^*	U^*
0.01	0.0048 (1)	-0.25 (2)	0.0074 (2)	-0.17 (1)	0.0083 (1)	-0.16 (1)	0.0095 (1)	-0.14 (1)
0.04	0.004 (2)	-1.18 (9)	0.019 (5)	-0.72 (6)	0.023 (1)	-0.65 (3)	0.029 (1)	-0.62 (3)
0.08	0.001 (7)	-2.36 (5)	0.027 (6)	-1.29 (7)	0.038 (4)	-1.22 (7)	0.051 (4)	-1.12 (5)
0.10	-0.009 (1)	-2.9 (1)	0.026 (6)	-1.58 (6)	0.04 (1)	-1.47 (4)	0.059 (6)	-1.40 (7)
0.12	-0.02 (1)	-3.1 (1)	0.022 (9)	-1.91 (9)	0.04 (1)	-1.68 (4)	0.063 (9)	-1.65 (6)
0.16	-0.04 (2)	-3.1 (1)	0.03 (2)	-2.38 (7)	0.04 (2)	-2.18 (5)	0.09 (1)	-2.11 (5)
0.20	-0.07 (3)	-3.58 (8)	-0.02 (2)	-2.80 (6)	0.03 (2)	-2.65 (4)	0.10 (3)	-2.56 (3)
0.21	-0.02 (3)	-3.49 (9)	-0.01 (2)	-2.93 (6)	0.04 (2)	-2.86 (5)	0.10 (7)	-2.68 (4)
0.23	-0.1 (3)	-3.59 (4)	-0.03 (3)	-3.14 (5)	0.03 (3)	-3.03 (4)	0.17 (4)	-2.94 (3)
0.25	-0.13 (4)	-3.83 (8)	-0.02 (4)	-3.34 (4)	0.04 (4)	-3.27 (4)	0.15 (4)	-3.21 (3)
0.27	-0.16 (4)	-3.98 (5)	0.08 (5)	-3.65 (2)	0.14 (4)	-3.56 (3)	0.24 (5)	-3.48 (2)
0.29	-0.06 (6)	-4.10 (4)	0.17 (7)	-3.71 (2)	0.26 (5)	-3.63 (3)	0.42 (6)	-3.59 (2)
0.32	-0.08 (4)	-4.31 (3)	0.32 (6)	-4.08 (2)	0.46 (5)	-4.01 (3)	0.81 (8)	-3.92 (3)
0.34	-0.06 (6)	-4.53 (3)	0.48 (5)	-4.31 (5)	0.66 (8)	-4.24 (2)	0.93 (8)	-4.17 (3)
0.36	0.06 (6)	-4.86 (2)	0.76 (9)	-4.63 (2)	0.96 (7)	-4.55 (3)	1.15 (6)	-4.47 (2)
0.38	0.29 (5)	-5.13 (2)	1.05 (9)	-4.88 (3)	1.33 (7)	-4.79 (3)	1.64 (9)	-4.69 (3)
0.40	0.75 (8)	-5.33 (2)	1.53 (7)	-5.13 (2)	1.57 (9)	-5.03 (3)	2.44 (9)	-4.84 (3)
0.42	1.33 (9)	-5.54 (2)	2.3 (1)	-5.25 (3)	2.67 (7)	-5.14 (3)	3.3 (1)	-4.95 (4)
0.44	2.6 (1)	-5.48 (4)	3.1 (1)	-5.47 (3)	3.6 (1)	-5.33 (3)	4.3 (2)	-5.09 (5)

Las simulaciones por Monte Carlo en el colectivo NVT nos han permitido además obtener las funciones de distribución radial (rdf) y las funciones de correlación site-site (sscf) para los tres modelos. Así, las figuras 4.2 y 4.3 muestran la influencia de la densidad y de la temperatura en las rdf mientras que la figura 4.4 muestra el efecto que producen en ellas las distancias de enlace ($L_{\alpha\beta}$ y $L_{\beta\gamma}$). A una temperatura fija, a medida que se reduce la densidad el primer pico de la función de correlación radial se hace más alto. Este efecto también se manifiesta con las distancias de enlace de las moléculas tal y como se observa en la figura 4.4. De esta forma cuanto mayores son las distancias de enlace más bajo es el primer pico de la función de distribución radial y más tarda la función en hacerse distinta de cero. Por otra parte, según muestra la figura 4.3, las rdf son prácticamente independientes de la temperatura cuando la densidad es alta. A densidades más bajas la influencia de la temperatura es un poco mayor, pero en general se observa que la densidad tiene un efecto mucho mayor que la temperatura

Propiedades termodinámicas, estructurales y críticas

sobre estas funciones apareciendo los primeros picos más altos en aquellos sistemas en los que las densidades y las temperaturas son más bajas.

Tabla 4.2 Propiedades termodinámicas en unidades reducidas para el modelo M2. Los números entre paréntesis indican el error cometido en la última cifra decimal.

n^*	$T^*=0.6$		$T^*=0.8$		$T^*=0.9$		$T^*=1$	
	p^*	U^*	p^*	U^*	p^*	U^*	p^*	U^*
0.01	0.0048 (1)	-0.27 (2)	0.0074 (1)	-0.18 (1)	0.0083 (1)	-0.17 (1)	0.0094 (1)	-0.16 (1)
0.04	0.002 (3)	-1.8 (1)	0.017 (2)	-0.77 (3)	0.022 (1)	-0.71 (3)	0.027 (1)	-0.66 (3)
0.08	-0.01 (1)	-2.6 (2)	0.026 (4)	-1.36 (5)	0.037 (5)	-1.30 (5)	0.032 (4)	-1.21 (4)
0.10	-0.01 (1)	-2.53 (9)	0.023 (8)	-1.73 (6)	0.04 (1)	-1.65 (7)	0.057 (7)	-1.50 (4)
0.12	-0.02 (1)	-2.77 (5)	0.02 (1)	-1.95 (1)	0.04 (1)	-1.85 (4)	0.06 (1)	-1.77 (5)
0.16	-0.03 (2)	-3.14 (6)	0.03 (3)	-2.46 (6)	0.06 (2)	-2.35 (5)	0.11 (2)	-2.29 (6)
0.20	-0.06 (2)	-3.25 (4)	0.03 (6)	-3.1 (1)	0.06 (2)	-2.90 (4)	0.13 (3)	-2.84 (3)
0.21	-0.04 (3)	-3.48 (5)	0.01 (3)	-3.16 (6)	0.07 (3)	-3.07 (3)	0.12 (3)	-2.95 (3)
0.23	-0.12 (3)	-3.78 (7)	0.01 (4)	-3.43 (6)	0.09 (4)	-3.34 (4)	0.16 (3)	-3.26 (2)
0.25	-0.11 (4)	-4.06 (5)	0.01 (4)	-3.68 (2)	0.11 (4)	-3.62 (2)	0.22 (4)	-3.56 (2)
0.27	-0.16 (5)	-4.21 (2)	0.18 (5)	-4.04 (5)	0.28 (5)	-3.97 (3)	0.41 (5)	-3.87 (2)
0.29	0.13 (5)	-4.28 (2)	0.36 (5)	-4.12 (2)	0.55 (6)	-4.05 (2)	0.73 (6)	-3.99 (2)
0.32	0.12 (5)	-4.83 (2)	0.71 (7)	-4.60 (2)	0.92 (7)	-4.52 (2)	1.18 (6)	-4.42 (3)
0.34	0.42 (6)	-5.13 (2)	1.1 (1)	-4.86 (4)	1.5 (1)	-4.73 (3)	1.8 (1)	-4.61 (4)
0.36	0.8 (7)	-5.42 (2)	1.8 (1)	-5.03 (4)	--	--	--	--
0.38	1.4 (1)	-5.65 (3)	--	--	--	--	--	--
0.40	2.4 (1)	-5.75 (4)	--	--	--	--	--	--

Tabla 4.3 Propiedades termodinámicas en unidades reducidas para el modelo M3. Los números entre paréntesis indican el error cometido en la última cifra decimal.

n^*	$T^*=0.6$		$T^*=0.8$		$T^*=0.9$		$T^*=1$	
	p^*	U^*	p^*	U^*	p^*	U^*	p^*	U^*
0.01	0.0046 (2)	-0.31 (2)	0.0073 (2)	-0.20 (2)	0.0083 (1)	-0.19 (1)	0.0094 (2)	-0.17 (1)
0.04	0.01 (1)	-2.0 (1)	0.015 (2)	-0.85 (4)	0.02 (1)	-0.80 (3)	0.026 (2)	-0.73 (3)
0.08	0.01 (1)	-2.7 (2)	0.024 (3)	-1.51 (5)	0.037 (5)	-1.39 (5)	0.053 (6)	-1.30 (4)
0.10	-0.02 (1)	-2.6 (1)	0.024 (2)	-1.80 (5)	0.04 (1)	-1.71 (6)	0.059 (8)	-1.63 (4)
0.12	-0.03 (1)	-2.8 (1)	0.05 (2)	-2.15 (6)	0.07 (1)	-1.99 (3)	0.07 (1)	-1.96 (4)
0.16	-0.04 (2)	-3.3 (1)	0.07 (2)	-2.68 (3)	0.12 (3)	-2.60 (5)	0.17 (3)	-2.54 (4)
0.20	-0.06 (2)	-3.46 (6)	0.11 (4)	-3.21 (5)	0.19 (4)	-3.14 (3)	0.28 (4)	-3.08 (4)
0.21	-0.01 (4)	-3.72 (6)	0.14 (4)	-3.35 (5)	0.22 (4)	-3.28 (2)	0.3 (5)	-3.24 (3)
0.23	-0.1 (4)	-4.07 (3)	0.19 (5)	-3.68 (2)	0.29 (5)	-3.62 (3)	0.39 (5)	-3.52 (3)
0.25	-0.15 (4)	-4.31 (3)	0.28 (4)	-3.98 (2)	0.44 (6)	-3.92 (2)	0.57 (6)	-3.84 (3)
0.27	0.09 (5)	-4.52 (2)	0.65 (8)	-4.25 (3)	0.62 (6)	-4.23 (2)	0.81 (5)	-4.14 (2)
0.29	0.4 (5)	-4.77 (3)	1.4 (2)	-4.2 (1)	1.0 (1)	-4.60 (3)	1.19 (7)	-4.44 (3)
0.32	0.69 (7)	-5.36 (2)	2.2 (3)	-4.7 (2)	1.8 (8)	-4.95 (3)	2.2 (1)	-4.78 (4)
0.34	1.34 (8)	-5.66 (3)	--	--	--	--	--	--
0.36	2.3 (1)	-5.84 (4)	--	--	--	--	--	--
0.38	3.7 (1)	-5.88 (3)	--	--	--	--	--	--

Las funciones de correlación site-site presentan en conjunto el mismo comportamiento frente a la temperatura, densidad y distancia de enlace que las funciones de distribución radial. Para moléculas angulares del tipo $\alpha\beta\gamma$ se pueden obtener seis sscfs como se muestra en la figura 4.5 para nuestro modelo M2. Las sscfs para los otros dos modelos M1 y M3 se muestran en la figuras 4.6 y 4.7 donde las seis funciones anteriores han quedado reducidas a tres debido a la simetría de las moléculas. En general, el número de sscfs para moléculas con n centros de interacción diferentes es $n(n+1)/2$. En todos los casos se observa que es $g(r_{\beta\beta})$ la función de correlación que presenta el primer máximo más alto. El primer pico correspondiente a las funciones de correlación $g(r_{\alpha\alpha})$ y $g(r_{\gamma\gamma})$, funciones diferentes en el caso del modelo asimétrico, son también muy marcados, pero considerablemente más bajos y anchos que el pico correspondiente a la función $g(r_{\beta\beta})$.

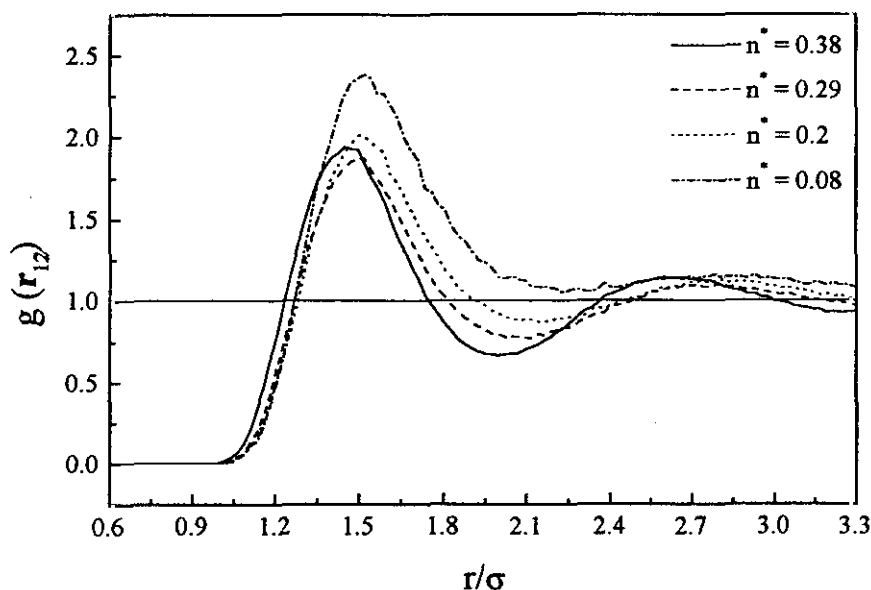


Figura 4.2 Función de distribución radial para el modelo M1 a $T^* = 0.8$.

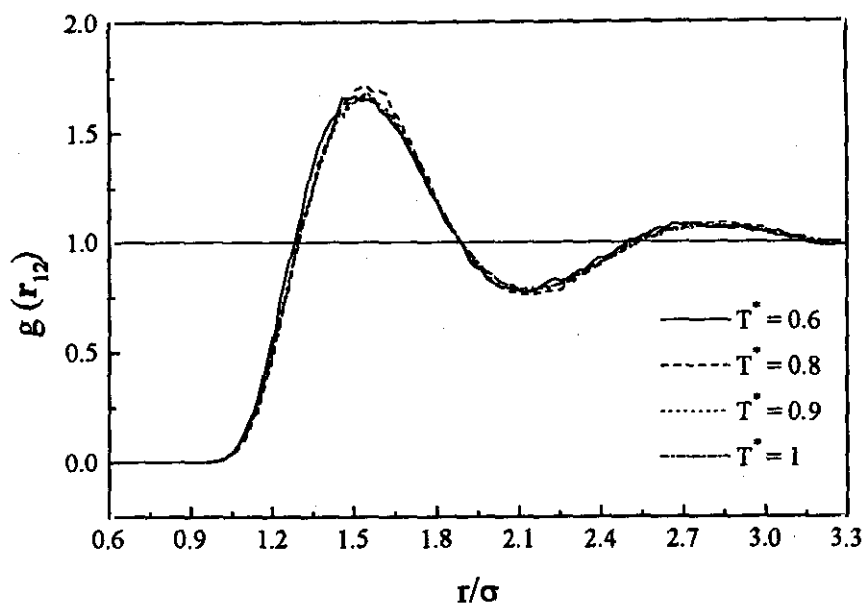


Figura 4.3 Función de distribución radial para el modelo M2 a $n^* = 0.29$.

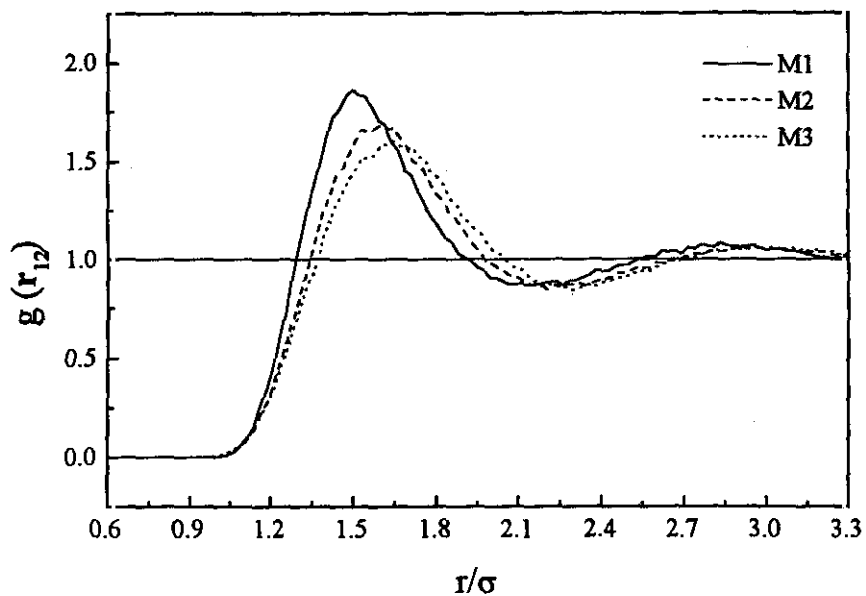


Figura 4.4 Funciones de distribución radiales a $n^* = 0.2$ y $T^* = 0.9$ para los tres modelos.

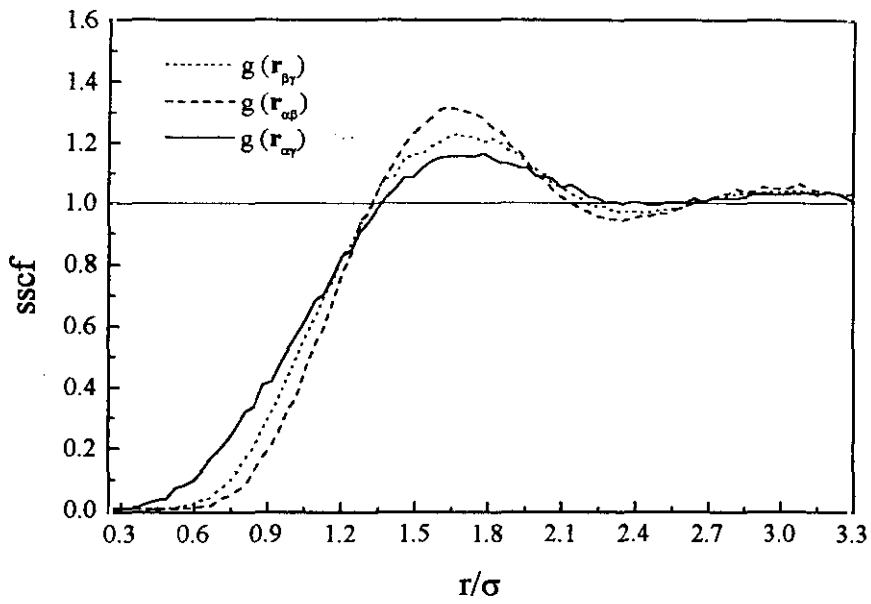


Figura 4.5a Funciones de correlación site-site para el modelo asimétrico M2 a $T^*=0.8$ y $n^*=0.2$.

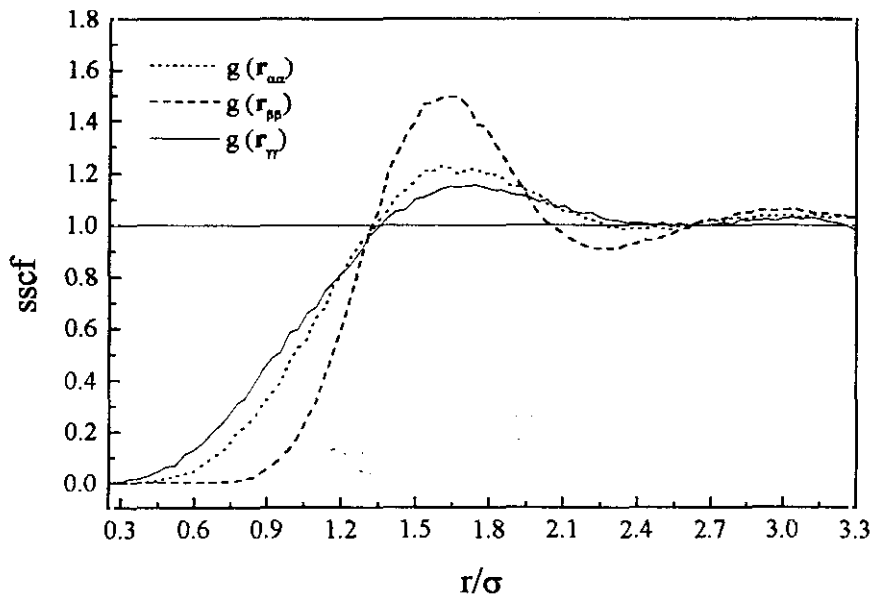


Figura 4.5b Funciones de correlación site-site para el modelo asimétrico M2 a $T^*=0.8$ y $n^*=0.2$.

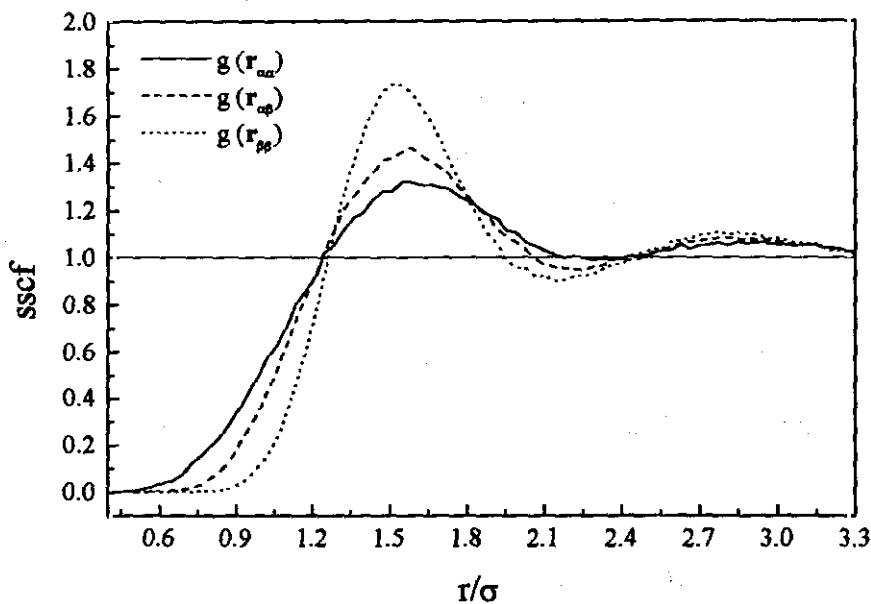


Figura 4.6 Funciones de correlación site-site para el modelo simétrico M1 a $T^*=0.8$ y $n^*=0.2$.

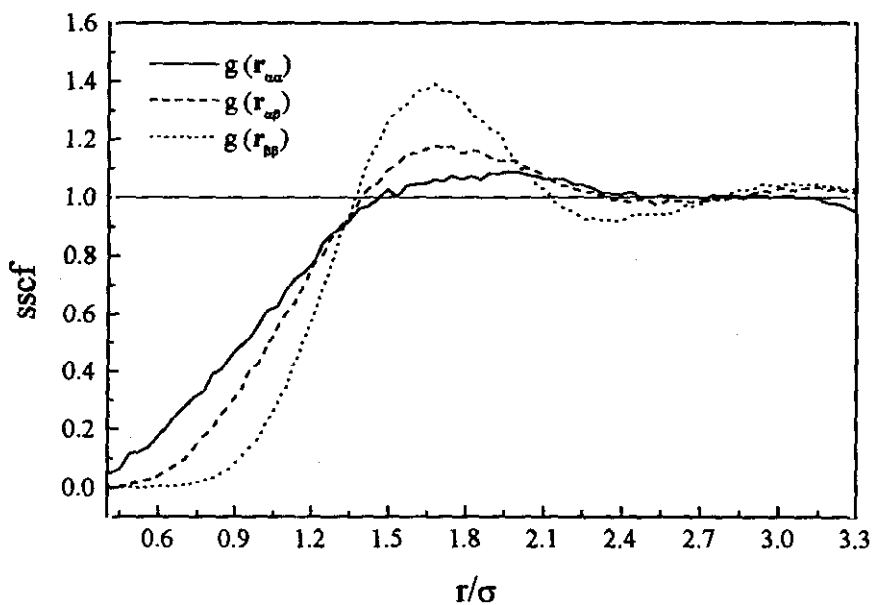


Figura 4.7 Funciones de correlación site-site para el modelo simétrico M3 a $T^*=0.8$ y $n^*=0.2$.

4.3 Aplicación del modelo a la molécula de propano

Los modelos descritos anteriormente se pueden aplicar al estudio de las propiedades termodinámicas y estructurales de sustancias reales si se dispone de unos buenos parámetros intermoleculares. En este apartado vamos a utilizar el primero de los modelos (modelo M1 con $L_{\alpha\beta}^* = L_{\beta\gamma}^* = 0.4123$) para reproducir el propano. Para ello se han realizado nuevas simulaciones por MC en el colectivo NVT manteniendo las condiciones utilizadas en nuestros modelos angulares. Estas simulaciones se han llevado a cabo a altas densidades y cinco temperaturas distintas. En la tabla 4.4 se recogen las presiones obtenidas en nuestras simulaciones MC y en el trabajo realizado por nuestro grupo con simulaciones MD¹⁶. La comparación de ambos resultados muestra que el acuerdo entre presiones $p^* = p\sigma^3/(\varepsilon/k_B)$, es bastante bueno incluso en los casos más extremos, es decir, para las presiones más altas.

En la tabla 4.5 se muestra una detallada comparación entre los resultados de nuestras simulaciones MC, los obtenidos por MD y los experimentales¹⁴. Para pasar de unidades reducidas a unidades reales hemos utilizado como parámetros intermoleculares $\varepsilon/k_B = 398.5$ K y $\sigma = 3.6095$ Å, propuestos por nuestro grupo¹⁶. Teniendo en cuenta que el error estimado para los valores experimentales de la presión y la energía es de un 2% podemos ver que el acuerdo entre los tres casos es bastante bueno. El hecho de que los valores obtenidos para la energía en nuestras simulaciones, $U^* = U/(N\varepsilon)$, sean siempre más positivos que los experimentales sugiere que el potencial que estamos utilizando presenta interacciones más atractivas que el real. Las presiones son también más altas que las experimentales.

Tabla 4.4 Presión en unidades reducidas obtenidas mediante el método MC para el propano utilizando el modelo M1. En la última columna de la tabla se muestran los resultados MD a las mismas condiciones de temperatura y densidad. Los números entre paréntesis indican el error cometido en la última cifra decimal.

T^*	n^*	p^* (MC)	p^* (MD)
0.514	0.41	0.47 (5)	0.51
0.587	0.35	-0.13 (6)	-0.19
0.587	0.37	-0.09 (6)	-0.001
0.587	0.41	0.85 (8)	0.74
0.594	0.40	0.71 (8)	0.49
0.738	0.32	0.05 (4)	0.01
0.812	0.25	-0.02 (3)	-0.05
0.812	0.28	-0.01 (3)	-0.01
0.812	0.32	0.17 (4)	0.12
0.812	0.4	1.53 (9)	1.38

Tabla 4.5 Resultados MC para el propano obtenidos a partir del modelo M1, resultados MD a las mismas temperaturas y densidades y valores experimentales para la presión y la energía del sistema. Los números entre paréntesis indican el error cometido en la última cifra decimal.

T (K)	n (mol/l)	p (bar) (MC)	P (bar) (MD)	p (bar) (Exp)	U/Nk _B T (MC)	U/Nk _B T (MD)	U/Nk _B T (Exp)
234.11	14.48	994 (93)	862	817	-9.43 (0.04)	-9.61	-9.61
204.95	14.48	554 (64)	598	396	-11.01 (0.03)	-11.13	-11.22
294.09	11.37	58 (47)	14	17	-5.67 (0.03)	-5.64	-5.78
236.71	14.1	831 (98)	579	553	-8.98 (0.04)	-9.06	-9.25
323.78	11.17	206 (48)	140	144	-5.07 (0.03)	-4.96	-5.07
323.78	14.12	1789 (105)	1609	1612	-6.32 (0.03)	-6.31	6.38

Los parámetros intermoleculares que hemos utilizado se ajustaron con la intención de comparar la eficacia de dos modelos de potencial, el de Kihara y el varilla-varilla¹⁶ fijando la misma forma molecular para ambos modelos. Esto justifica el hecho de que los resultados calculado por el método de Dinámica Molecular¹⁶ estén más próximos a los valores experimentales que los nuestros.

Gracias a que en el apartado anterior hicimos una estimación cualitativa de las propiedades críticas para los tres modelos angulares podemos comparar ahora los obtenidos para el modelo M1 con los determinados experimentalmente para un sistema de propano²⁸. El paso de propiedades reducidas a unidades reales se ha realizado utilizando cuatro grupos distintos de parámetros intermoleculares. El primer grupo considerado es el obtenido por nuestro grupo¹⁶ y que ya hemos mencionado anteriormente. El segundo y tercer grupos fueron obtenidos por Pavlíček y colaboradores en 1992 y 1995 respectivamente^{29,30}. Por último se va a utilizar un cuarto grupo obtenido también por nuestro grupo en 1997 utilizando en este caso el método de Monte Carlo en el Colectivo de Gibbs⁷. Los valores de los parámetros intermoleculares, las propiedades críticas en cada uno de los casos y las experimentales para el propano aparecen en la tabla 4.6.

Según se observa en la tabla 4.6. el tercer grupo de parámetros es claramente el que peor se ajusta a nuestro modelo de potencial ya que tanto la presión como la densidad y la temperatura críticas están sobreestimadas si se comparan con las experimentales. Las comparaciones entre el experimento y los resultados obtenidos al aplicar los otros tres grupos de parámetros son bastante razonables. Las temperaturas críticas obtenidas en los tres casos presentan una desviación máxima del 6% con respecto a la experimental y siempre son menores que ésta última. Lo mismo ocurre con las densidades aunque en éstas las desviaciones son algo mayores (entre un 13% y un 16%). Por el contrario las presiones críticas están sobreestimadas excepto para el segundo grupo de parámetros³⁰.

Tabla 4.6 Propiedades críticas y distancias CH₃-CH₂ para el propano. Las propiedades críticas se han obtenido de valores experimentales y de los valores críticos estimados para el modelo M1. Los parámetros intermoleculares considerados han sido propuestos por distintos autores.

Conjunto de parámetros	ϵ/k_B (K)	σ (Å)	$L_{\text{CH}_3\text{-CH}_2}$ (Å)	T_c (K)	n_c (mol/l)	p_c (bar)
Experimental	-	-	1.54	369.85	4.95	42.5
Referencia 16	398.5	3.6095	1.49	358.65	4.23	46.8
Referencia 29	396.2	3.799	1.57	356.58	3.63	39.9
Referencia 30	471.26	3.1926	1.32	424.13	6.12	80
Referencia 7	392.59	3.59	1.48	353.33	4.31	46.9

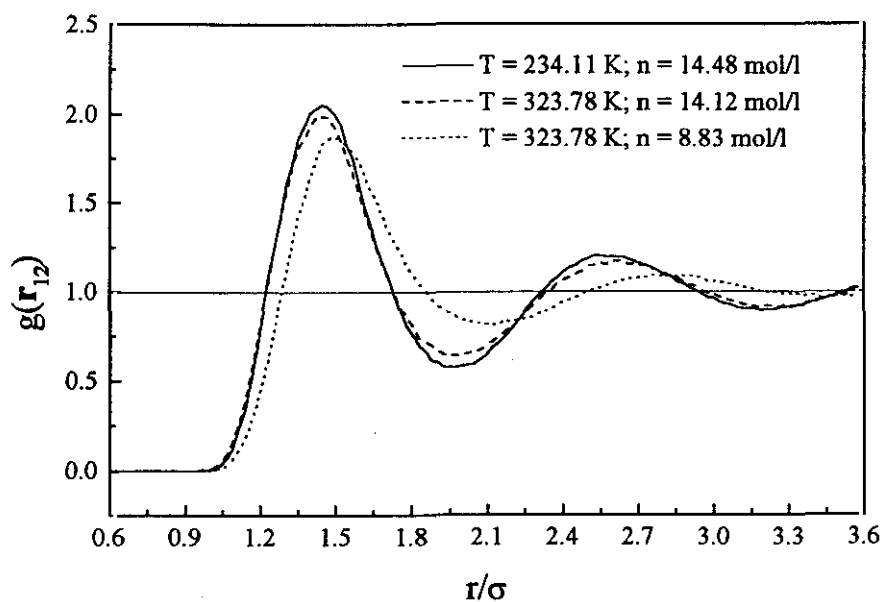


Figura 4.8. Funciones de distribución radiales para el propano a tres estados termodinámicos.

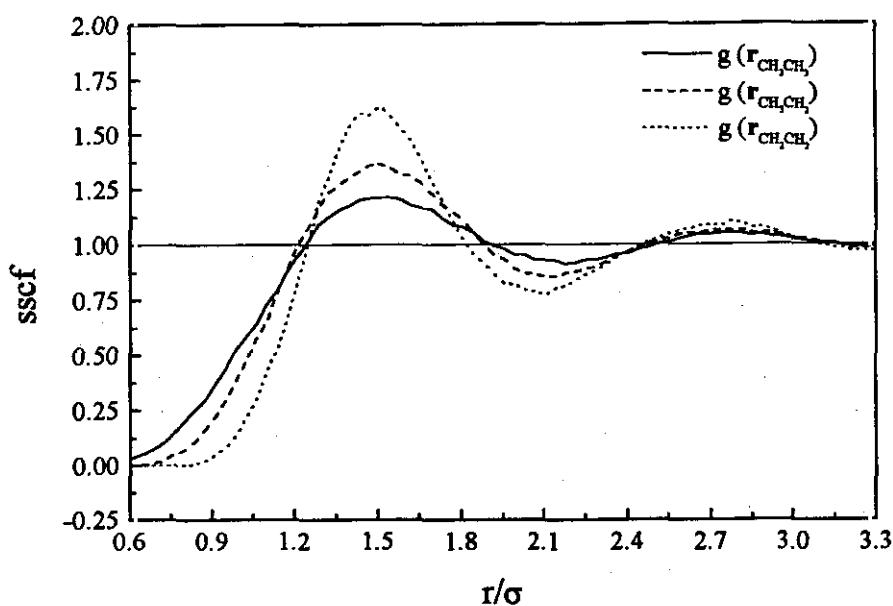


Figura 4.9 Funciones de correlación site-site para el propano a 294.09 K y 11.37 mol/l.

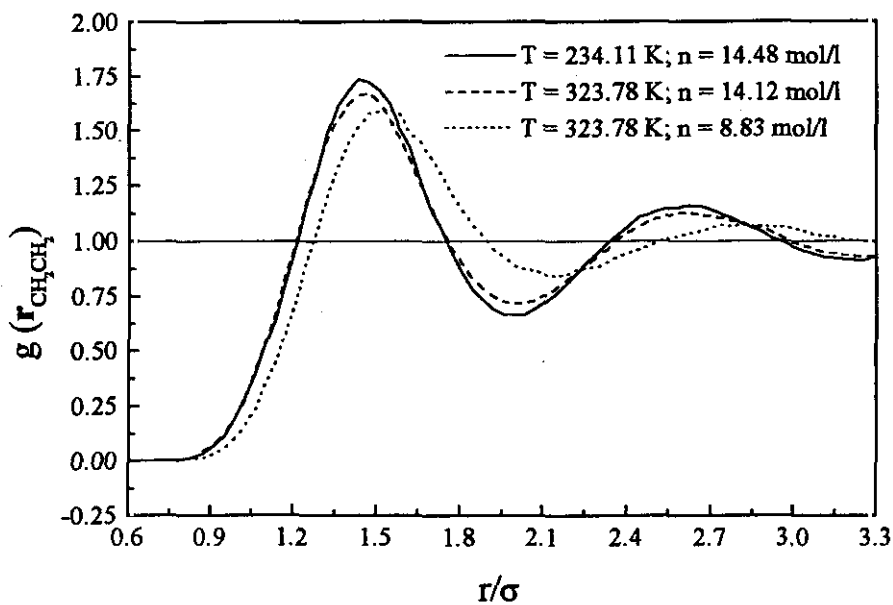


Figura 4.10 Funciones de correlación site-site $g(r_{CH_2CH_2})$ para el propano a tres estados termodinámicos.

Por último hemos determinado las funciones de distribución radial y las site-site para el propano. La figura 4.8 muestra las funciones de distribución radial para el sistema de propano a tres estados termodinámicos diferentes. Analizando en primer lugar las curvas correspondientes a los dos estados con la misma densidad, se observa que en ambos casos aparecen dos máximos. El primero a 5.2 Å y el segundo, más pequeño y más ancho a 9.5 Å con un mínimo en 6.8 Å. Tal y como vimos en el caso de los tres modelos angulares, $g(r_{12})$ es prácticamente independiente de la temperatura hasta el punto de que una diferencia de 100 K manteniendo la densidad fija proporciona funciones muy similares. Esto no ocurre sin embargo cuando lo que variamos es la densidad manteniendo fija la temperatura. En ese caso los picos correspondientes a la función de más baja densidad están bastante más desplazados hacia la derecha. La simetría de la molécula de propano nos proporciona finalmente tres funciones de correlación site-site. En la figura 4.9 se muestra como el mayor máximo lo alcanza la función $g(r_{\text{CH}_2\text{CH}_2})$ seguido de las $g(r_{\text{CH}_3\text{CH}_2})$ y $g(r_{\text{CH}_3\text{CH}_3})$. Si además comparamos la figura 4.10 con la 4.8 podemos observar que la función de distribución $g(r_{12})$ y la de correlación $g(r_{\text{CH}_2\text{CH}_2})$ son muy parecidas debido a que el centro de masas de la molécula está situado en el mismo eje que la posición CH_2 (los subíndices de las funciones g en las sscfs se han suprimido para simplificar la notación). La ventaja de obtener simultáneamente las rdfs y las sscfs es aquí muy clara ya que existen datos experimentales de difracción de rayos X^{31} y el análisis simultáneo de los datos de difracción y termodinámicos permitirá discriminar entre los diferentes tipos de potencial. Este análisis, sin embargo, va más allá de los objetivos propuestos en esta memoria.

Referencias

1. M. P. Allen y D. J. Tildesley. "Computer Simulations of Liquids." Clarendon Press: Oxford U.K., 1987.
2. W.L. Jorgensen y J. Tirado-Rives. *J. Phys. Chem.* **100**, 14508, (1996).
3. A. J. Stone. "The theory of intermolecular forces", Oxford University Press, 1997.
4. T. Kihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 289, (1951).
5. S. Calero, B. Garzón, S. Jorge, J.A. Mejías, J. Tortajada y S. Lago, *J. Phys. Chem.* **104**, 5808, (2000).
6. S. Calero, B. Garzón, L. G. MacDowell y S. Lago. *J. Chem. Phys.* **107**, 2034, (1997).
7. S. Lago, B. Garzón, S. Calero y C. Vega. *J. Phys. Chem. B* **101**, 6763, (1997).
8. M. Dijkstra y R. Evans. *J. Chem. Phys.* **112**, 1449, (2000).
9. P. Jedlovsky y R. Vallauri. *Mol. Phys.* **93**,15, (1998).
10. C-Y. Shew y A. Yethiraj. *J. Chem. Phys.* **110**, 5437, (1999).
11. G. Kronome, J. Liszi y I. Szalai. *Mol. Phys.* **93**,279, (1998).
12. C. Vega y K. E. Gubbins. *Mol. Phys.* **72**, 881 (1992).
13. B. Garzón, S. Lago y C. Vega. *Mol. Phys.* **96**,123, (1999).
14. B. A. Younglove y J. F. Ely, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16**, 577, (1987).
15. R. Lustig, *Mol. Phys.* **59**, 173, (1986).
16. C. Vega y S. Lago, *J. Chem. Phys.* **93**, 8171, (1990).
17. I.M. Abdulagatov, L. N. Levina, Z. R. Zakartaev y O. N. Mamchenkova, *J. Chem. Therm.* **27**, 1385, (1995).
18. R. Lustig y W. R. Steele, *Mol. Phys.* **65**, 475, (1988).
19. S. Toxvaerd, *J. Chem. Phys.* **91**, 3716, (1989).
20. S. Gupta, J. Yang y N. R. Kestner, *J. Chem. Phys.* **89**, 3733, (1988).
21. J.P.M. Trusler, W.A. Wakeham y M.P. Zarri, *Mol. Phys.* **90**, 695, (1997).
22. J. B. Nicholas, F. R. Trow, J. E. Mertz, L. E. Iton y A. J. Hopfinger, *J. Phys. Chem.* **97**, 4149, (1993).
23. A. Kramper, A. Auroux y M. Baerns. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1069, (2000).
24. T. Boublik, *J. Chem. Phys.* **87**, 1751, (1988).
25. P. Padilla y S. Lago. *Fluid Phase Equil.* **48**, 53, (1989).

26. C. Vega y S. Lago. *Comput. Chem.* **18**, 55, (1994).
27. I. Nezbeda, J. Kolafa y S. Labík. *Czech. J. Phys. B*, **39**, 65, (1989).
28. J. A. Riddick. W. B. Bunger, T. K. Sakano. "Organic Solvents. Physical properties and methods of purification." Vol. 2. 4th edition. Wiley-Interscience publication 1986.
29. J. Pavlíček y T. Boublík. *J. Phys. Chem.* **96**, 5, (1992).
30. J. Pavlíček, K. Aim y T. Boublík. *J. Phys. Chem.* **99**, 42, (1995).
31. A. Habenschuss y A. H. Narten. *J. Chem. Phys.* **85**, 6022, (1986).

5. Simulación de proteínas y péptidos

En los capítulos anteriores hemos visto cómo un potencial intermolecular sencillo permite obtener una diversidad de propiedades para moléculas pequeñas. Sin embargo, buena parte del esfuerzo computacional y estadístico actual está centrado en la bioquímica. Nosotros queremos con este capítulo abrir una pequeña ventana de lo que es hoy la simulación aplicada a sistemas biológicos. Los péptidos y las proteínas son moléculas constituidas por un gran número de átomos de forma que para poder modelarlos con relativa exactitud no podemos utilizar potenciales intermoleculares siendo necesario recurrir a los campos de fuerza. Al contrario de los potenciales intermoleculares, que nos permitían obtener las más diversas propiedades del sistema, los campos de fuerza están parametrizados para una sola propiedad.

A continuación vamos a presentar los resultados obtenidos al aplicar la técnica de Dinámica Molecular a sistemas tan complejos como las biomoléculas. Aunque muchos conceptos son aplicables tanto a las moléculas más pequeñas como a las macromoléculas, estas últimas plantean cuestiones y problemas especiales tales como la determinación de sus tamaños, las formas y longitudes de sus cadenas poliméricas o las grandes desviaciones que presentan sus disoluciones con respecto a la idealidad. Por estas razones, no podemos recurrir a un potencial molecular sencillo como en los capítulos anteriores y hemos utilizado el programa GROMOS96.

El conjunto de programas GROMOS96, predice la dependencia de una conformación molecular en función del medio en el que se encuentre (agua, metanol, cloroformo, DMSO, un disolvente apolar, etc.), calcula las distancias relativas de enlace para evaluar las diferencias en la energía libre entre varios complejos moleculares a partir de integración termodinámica, teoría de perturbaciones y extrapolaciones, predice

los cambios energéticos y estructurales ocasionados al modificar aminoácidos en enzimas o pares de bases en el ADN y también predice propiedades de los materiales en condiciones extremas de temperaturas y presión que experimentalmente son inaccesibles.

La estructura de las proteínas está jerarquizada de tal manera que tiene una estructura primaria, la más simple, una estructura secundaria que nos da la disposición de los átomos que constituyen la proteína y las orientaciones entre ellos y una estructura terciaria que nos da la disposición de la proteína en el medio. En este capítulo vamos a estudiar concretamente un dominio N terminal SH3 de la proteína Grb2 del ratón y un péptido de quince aminoácidos procedente de la proteína Sos2 del ratón.

Los dominios SH3 (Src homology 3) son pequeños módulos de aproximadamente 50-70 residuos que aparecen en la mayoría de las proteínas involucradas en rutas de señalización celulares^{1,2,3}. En los últimos años se ha determinado la estructura de la mayor parte de estos dominios tanto por rayos X como por espectroscopía RMN. La ventaja de esta última técnica sobre los rayos X es que la espectroscopía RMN puede utilizarse para obtener información de la dinámica de átomos o grupos de átomos específicos en la disolución molecular mientras que la difracción por rayos X proporciona únicamente una indicación directa de la movilidad atómica en el cristal, que generalmente es más reducida que la movilidad en disolución.

La técnica cristalográfica de difracción de rayos X se ha utilizado en dominios SH3 aislados de la espectrina del cerebro del pollo⁴, en el gen humano *fyn*⁵ y la proteína humana *Csk*⁶, en las familias Src de la proteína *Lck*⁷, y en el *Grb2*⁸. La técnica espectroscópica RMN se ha utilizado para estudiar los dominios SH3 en forma aislada de la fosfolipasa *C-yl*⁹, la subunidad p85 del fosfoinositol 3'-kinasa^{10,11}, la proteína *GTPasa*¹², la *Grb2*¹³, y la de la mosca *Drosophila Drk*¹⁴. En conjunto, todas estas moléculas presentan una estructura más o menos homóloga con hojas β de triple cadena orientadas perpendicularmente las unas de las otras.

La *Grb2* (Growth factor receptor bound protein 2)^{15,16,17} es una proteína adaptadora que actúa como mediadora en la interacción entre proteínas. Más concretamente, esta proteína es una de las que están involucradas en las rutas de señalización estimuladas por el factor de crecimiento^{18,19,20}. La proteína *Grb2* está formada por un dominio central SH2 (Src homology 2) unido a dos dominios laterales SH3 C y N terminal (C-SH3 y N-SH3)^{21,22}, que tienen la capacidad de reconocer determinadas secuencias de aminoácidos en la proteína diana. Generalmente, los dominios SH2 y SH3 aparecen próximos en la secuencia proteica siguiendo un espaciado regular. Sin embargo, esto no ocurre en todos los casos ya que existen proteínas que sólo poseen uno de estos dominios y otras que pueden tener varias versiones de cada uno de ellos sin un orden particular entre ellos.

En la proteína *Grb2* el dominio SH2 se une a proteínas fosforiladas en residuos de tirosina, mientras que los dos dominios SH3 interactúan con múltiples proteínas ricas en prolina²³. Maignan y colaboradores²⁴ estudiaron la estructura en estado cristalino de la proteína de mamífero *Grb2* en ausencia de ligandos ricos en prolina observando una

conformación dimérica. Este dímero se forma en primer lugar por una interacción entre el carbono terminal del dominio C-SH3 de una de las moléculas y el dominio SH2 y el carbono terminal del dominio C-SH3 de la otra, y en segundo lugar por la interacción entre los dominios N y C terminal SH3 de cada una de las subunidades. Sin embargo, estudios de RMN más recientes de la proteína y de los dominios SH2 y SH3 aislados indican que en disolución las subunidades son independientes²⁵. Estos dominios regulan la actividad, localización y reconocimiento del sustrato de tirosín-quinasas (proteínas que añaden el fostato, son solubles y actúan sobre residuos de tirosina)^{26,27,28} y regulan las interacciones entre proteínas en cascada de señales uniéndose de forma específica a regiones ricas en prolina de otras proteínas diana^{29,30}.

Las interacciones específicas dentro del mismo dominio o entre él y una proteína hacen que el dominio SH3 no presente una estabilidad uniforme^{31,32}. De esta forma, mientras que algunos dominios aislados forman estructuras plegadas en disolución, el dominio N SH3 del Grb2 presenta un equilibrio entre los estados plegado y no plegado en medio ácido (pH=3.5)³³. Se ha encontrado un equilibrio similar, pero a pH neutro, para el dominio N-SH3 de la proteína adaptadora de la *Drosophila* Drk en medio acuoso^{34,35}. Curiosamente, el análisis por RMN ha demostrado que este equilibrio no aparece cuando el dominio N-SH3 de la proteína Grb2 se une a un péptido rico en prolina^{36,37}.

Un gran número de experimentos^{27,28,38,39,40,41,42,43} confirman el hecho de que los péptidos ricos en prolina actúan como ligandos de dominios SH3. Concretamente, uno de los ejemplos que mejor caracteriza la interacción proteína-proteína mediada por dominios SH3 es el enlace del Grb2 con las proteínas Sos (Son-of-sevenless). Estas proteínas son imprescindibles para la activación de otra proteína mediadora, la Ras, que aparece en la mayoría de los seres vivos^{15,44,45}.

Las células de los mamíferos contienen dos proteínas Sos, que si bien son diferentes, están muy relacionadas. Estas proteínas son la Sos1 y la Sos2^{44,46,47}. Aunque estructuralmente ambas proteínas son muy similares lo cierto es que no se conoce aún el grado de solapamiento que existe entre sus propiedades biológicas y bioquímicas. La parte del carboxilo terminal de estas proteínas contienen segmentos ricos en prolina que son los que se unen a los dominios SH3 de la Grb2 siendo más frecuente la unión con los N-SH3 que con los C-SH3 según han demostrado algunos estudios mutagénicos^{45,48,49}.

Técnicas espectroscópicas de RMN determinaron el complejo que se forma entre el dominio N-SH3 de la proteína del ratón Grb2 y el péptido mSos2-A formado por los 15 residuos comprendidos entre el 1264 y el 1278 de la proteína del ratón mSos-2 cuya secuencia es (SPLLPKLPPKTYKRE)^{36,46}, ver apéndice con los términos para los códigos de una sola letra de los aminoácidos. Este péptido interacciona con el N-SH3 del Grb2 de forma muy similar a como lo hace el péptido mSos1-E, de diez fragmentos (VPPPVPPRRR) comprendidos entre los residuos 1152 y 1161 de la proteína del ratón mSos1.^{36,38,50,51} La determinación de la estructura molecular por espectroscopía RMN está basada en la combinación de resultados experimentales (distancias entre protones obtenidas a partir de intensidades NOE) y datos empíricos

(utilizados para definir el campo de fuerzas). Los resultados de los que se dispone son generalmente insuficientes para obtener una única solución no sólo a causa de las limitaciones de la técnica sino también debido al hecho de que en disolución las moléculas pueden variar sus conformaciones por efecto del movimiento térmico. En este contexto, un conjunto de estructuras RMN representa soluciones individuales a un grupo de restricciones en lugar de a un grupo de conformaciones accesibles de la molécula en disolución (donde las probabilidades serían individuales).

En este capítulo, presentamos los resultados obtenidos de realizar tres simulaciones MD de 10 nanosegundos cada una para el dominio N-SH3 correspondiente a la proteína Grb2 del ratón a pH prácticamente neutro (pH=6) y a temperatura ambiente (303K). En una de ellas se ha estudiado la dinámica del dominio N-SH3 aislado mientras que en las otras dos simulaciones se ha tenido en cuenta el efecto que una concentración salina (50 mM de sulfato de sodio) y un péptido (el mSos2-A) ejercen sobre la estabilidad del dominio N-SH3. Hemos podido comparar todo el conjunto de configuraciones obtenidas en nuestras simulaciones con aquellas determinadas por espectroscopia de RMN^{36,50} poniendo especial interés en dos aspectos de la dinámica. El primero de ellos es la estabilidad relativa (estructura secundaria, puentes de hidrógeno y desviaciones cuadráticas medias de las posiciones atómicas a partir de la estructura RMN) y la flexibilidad estructural (desviaciones cuadráticas medias de las fluctuaciones posicionales y transiciones de ángulos diedros) del dominio SH3 en presencia o ausencia del fragmento peptídico de Sos2 y de sulfato de sodio. El segundo es la forma específica en que interactúan el dominio SH3 y el fragmento peptídico del Sos2.

5.1 Modelos moleculares para el dominio N-SH3 y para el péptido mSos2-A

Tanto las simulaciones como el análisis de resultados se han realizado utilizando el conjunto de programas GROMOS96^{52,53}. Las simulaciones se han realizado para tres sistemas moleculares. El primero de ellos es un complejo entre el dominio N-SH3 y el péptido mSos2-A en agua (Sim-A), el segundo es el dominio N-SH3 aislado en un medio acuoso (Sim-B) y el último es el dominio N-SH3 aislado en una disolución 50 mM de sulfato de sodio (Sim-C). El modelo molecular se ha tomado del GROMOS96 (force field 43A1). En este modelo los átomos de hidrógeno alifáticos se agrupan con el átomo de carbono al que van unidos^{52,54}.

Las coordenadas iniciales del dominio SH3 y del péptido mSos2-A las hemos tomado del PDB (the Brookhaven Protein Data Bank), entrada *lgrb*, primer modelo. Hemos descartado los residuos que van del -8 al 0 y del 60 al 65 (etiquetados así en el Protein Data Bank). Las coordenadas de los átomos de hidrógeno unidos a nitrógeno oxígeno y a carbonos aromáticos se han generado a partir de geometrías estándar. La carga de los grupos ionizables se eligió para obtener un pH igual a 6.

El soluto en cada uno de los casos (SH3/mSos2-A o bien SH3 aislado) se colocó en el centro de una caja octaédrica truncada (figura 1.3) eligiendo una distancia mínima inicial de 1.8 nm entre las paredes de la caja y cualquiera de átomos de la proteína. Las moléculas de agua se han introducido dentro de la caja utilizando bloques de 216 moléculas de agua obtenidas con el modelo SPC⁵⁵. Hemos eliminado todas aquellas moléculas de agua en las que el átomo de hidrógeno diste inicialmente menos de 0.23 nm de un átomo (distinto de un átomo de hidrógeno) de la proteína.

En uno de los dos sistemas en los que consideramos el dominio SH3 aislado hemos añadido un total de 5 iones SO_4^{2-} y 10 iones Na^+ para tener una concentración aproximadamente 50mM de sulfato de sodio (Na_2SO_4) tratando de reproducir las condiciones experimentales³⁶. Hemos modelizado los grupos de sulfato como moléculas flexibles constituidas por cinco átomos⁵². Los iones se han introducido en el sistema de forma aleatoria remplazando moléculas de agua. Los tamaños de cada uno de los sistemas así como los números de átomos de cada grupo molecular se recogen en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Diferencias entre los sistemas utilizados para las simulaciones del dominio N-SH3 correspondiente a la proteína Grb2.

	Sim-A	Sim-B	Sim-C
Número de residuos de dominio SH3	59	59	59
Número de residuos del péptido mSos2-A	15	-	-
Número de moléculas de agua	10035	5547	5516
Número de átomos de soluto	780	621	621
Número de átomos de Na_2SO_4	-	-	35
Número de átomos de H_2O	30105	16641	16548
Dimensiones iniciales de la caja (nm)	8.5371	7.0467	7.0467

Para relajar las primeras capas de moléculas de agua y amoldarlas a la proteína hemos realizado una primera minimización del sistema en el que las posiciones de los átomos de soluto (proteína/péptido y sal) se mantienen restringidos. A continuación hemos realizado una segunda minimización de energía en la que se eliminan las restricciones. Consideramos que las minimizaciones terminan cuando el cambio de energía por paso se hace menor de 0.1 kJ mol^{-1} .

Las tres simulaciones se han realizado para 10 ns, a 303 K y presión de 1 atm. Las velocidades iniciales de los átomos se han obtenido a partir de una distribución de Maxwell-Boltzmann a 100 K. La temperatura de los tres sistemas se mantuvo a 100 K durante los primeros 25 ps, y después se incrementó a 200 K y a 303 K en intervalos sucesivos de 25 ps. Durante estos 75 ps iniciales en los cuales el sistema se ha ido

calentando, los átomos de soluto se han mantenido posicionalmente restringidos utilizando una interacción armónica con una constante de fuerza de $2500 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$, relajando a $250 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ en los últimos 25 ps.

Durante la simulación mantenemos fijas la temperatura y la presión⁵⁶. Las temperaturas del soluto y del disolvente son independientes acoplándose al baño de temperatura. La presión del sistema (calculada a partir del virial molecular) se acopla al baño de presión con un escalado isotrópico y un tiempo de relajación de 0.5 ps. Para la compresibilidad isotérmica del sistema hemos estimado un valor de $4.575 \cdot 10^{-4} (\text{kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-3})^{-1}$ a 303 K y 1 atmósfera de presión⁵². Las longitudes de enlace se han adaptado a los valores experimentales⁵² utilizando el algoritmo SHAKE⁵⁷.

Hemos utilizado el algoritmo de integración leap-frog con $\delta t = 2 \text{ fs}$. Las interacciones no enlazantes se evaluaron utilizando un doble método. Las interacciones de corto alcance de Van der Waals y las interacciones electrostáticas se evalúan en cada intervalo δt utilizando una lista de parejas de grupos con cargas con un radio de corte de 0.8 nm. Las interacciones de largo alcance de Van der Waals y las electrostáticas entre grupos de carga que se encuentran comprendidos entre el radio de corte inferior (0.8 nm) y el superior (1.4 nm) se evalúan cada 10 fs. En este punto la lista de parejas también se actualiza. El radio de corte se aplica a los centros de geometría de los grupos de carga del soluto y a los átomos de oxígeno de las moléculas de agua. Las interacciones que tienen lugar más allá de 1.4 nm, se aproximan por corrección del campo de reacción apantallado (Poisson-Boltzmann) considerando el medio electrostático continuo con una permitividad dieléctrica igual a la utilizada en el modelo de agua⁵⁸ ($\epsilon_2 = 54.0$).

El análisis se ha realizado utilizando coordenadas de trayectoria y energías que se han almacenado en intervalos de 0.5 ps. Los primeros 200 ps de cada una de las simulaciones se han considerado para equilibrar los sistemas y por tanto no se han tenido en cuenta al hacer los promedios. El ajuste por mínimos cuadrados de las coordenadas atómicas para calcular las desviaciones cuadráticas medias de las diferencias entre posiciones atómicas (RMSD) y las desviaciones cuadráticas medias de las fluctuaciones entre posiciones atómicas (RMSF) se han basado en los átomos de la cadena principal de todos los residuos del dominio SH3 y del péptido mSos2-A excluyendo en ambos casos el último residuo.

Los puentes de hidrógeno se han calculado con arreglo a un criterio geométrico⁵⁹. Así definimos un puente de hidrógeno por un ángulo mínimo dador-hidrógeno-aceptor de 135° y una distancia máxima hidrógeno-aceptor de 0.25 nm.

La estructura secundaria de la proteína se ha determinado con el programa PROCHECK⁶⁰.

5.2 Comparación entre la simulación y los resultados experimentales para el dominio N-SH3 y el péptido mSos2-A

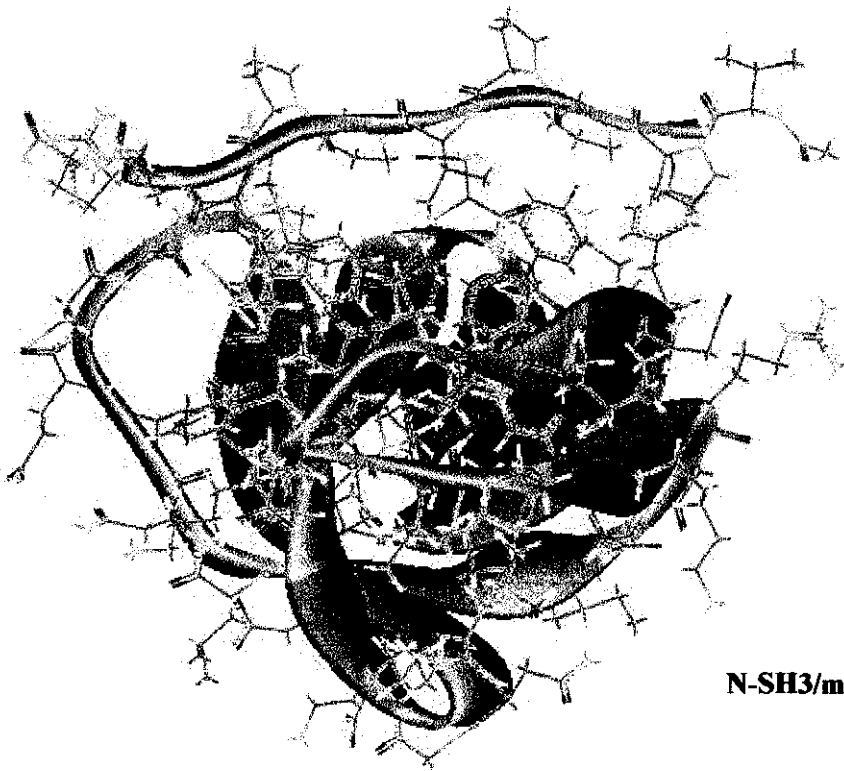
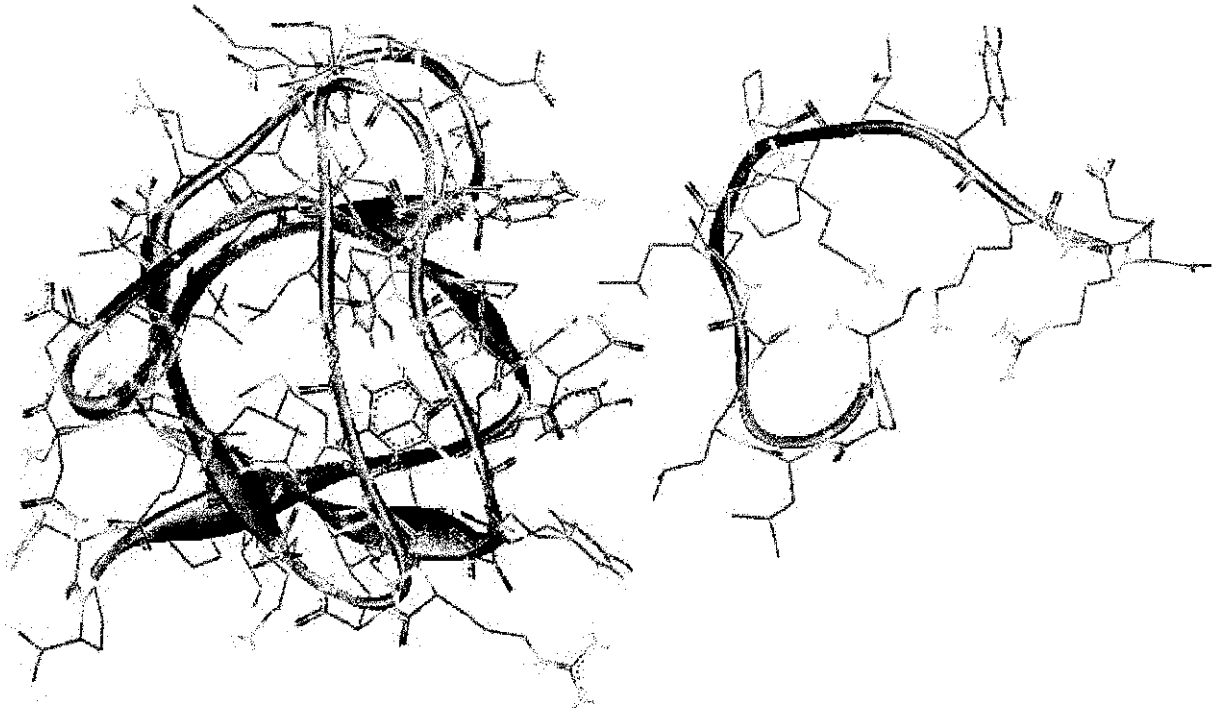
Para simplificar el análisis dividiremos esta discusión en tres partes. En primer lugar vamos a comparar los resultados experimentales con los datos procedentes de la simulación Sim-A (dominio SH3/péptido mSos2-A). En segundo lugar estableceremos una comparación entre los resultados obtenidos a partir de la simulación Sim-A y la simulación Sim-B (dominio SH3) y por último compararemos las simulaciones Sim-B y Sim-C (dominio SH3 con una disolución 50mM de Na₂SO₄). En la figura 5.1 se muestran las estructuras de los complejos entre el dominio N-SH3 y los péptidos mSos2-A y mSos1-E. Estas estructuras se han obtenido experimentalmente por RMN y las hemos utilizado en este trabajo como referencia. En la figura 5.2 aparecen las estructuras resultantes de las distintas simulaciones MD.

La figura 5.3 muestra la desviación cuadrática media correspondiente a las posiciones atómicas de la cadena principal (RMSD) a partir de estructura obtenida por RMN (primer modelo del PDB) para el dominio SH3 (panel A) y para el péptido mSos2-A (panel B). Las RMSD para el dominio alcanzan un valor de alrededor de 0.15 nm en los primeros 200 ps y permanecen estables durante la mayor parte de la simulación. Esto es indicativo de una elevada estabilidad estructural y de una desviación muy baja con respecto al modelo RMN. Las RMSD para el péptido mSos2 son considerablemente mayores, puesto que el péptido abandona rápidamente su conformación de la estructura RMN y adopta una conformación más extendida aumentando su área de contacto con el dominio SH3.

A partir de nuestras simulaciones podemos obtener la estructura secundaria y terciaria del dominio SH3 en las condiciones descritas con anterioridad. La estructura secundaria de la proteína para las 29 estructuras RMN se muestra en la figura 5.4 en función del número de residuo y del número de estructura. La estructura secundaria obtenida en la simulación Sim-A aparece en el panel izquierdo de la figura 5.5 en función del número de residuo y del tiempo de simulación. Los residuos que van del 1 al 59 corresponden al dominio N-SH3 y los que van del 60 al 74 corresponden al péptido mSos2-A.

Según observamos en las figuras 5.4 y 5.5, la estructura secundaria de todos los elementos presentes en los modelos RMN se mantienen estables a lo largo de los 10 ns de simulación. También se observa claramente que las hebras β son ligeramente más largas (en uno o dos residuos) en las estructuras procedentes de la simulación.

N-SH3/mSos2-A



N-SH3/mSos1-E

Figura 5.1 Estructuras RMN de los complejos entre el dominio N-SH3 del Grb2 y los péptidos mSos2-A y mSos1-E.

Sim-A (5ns)



Sim-A (10 ns)

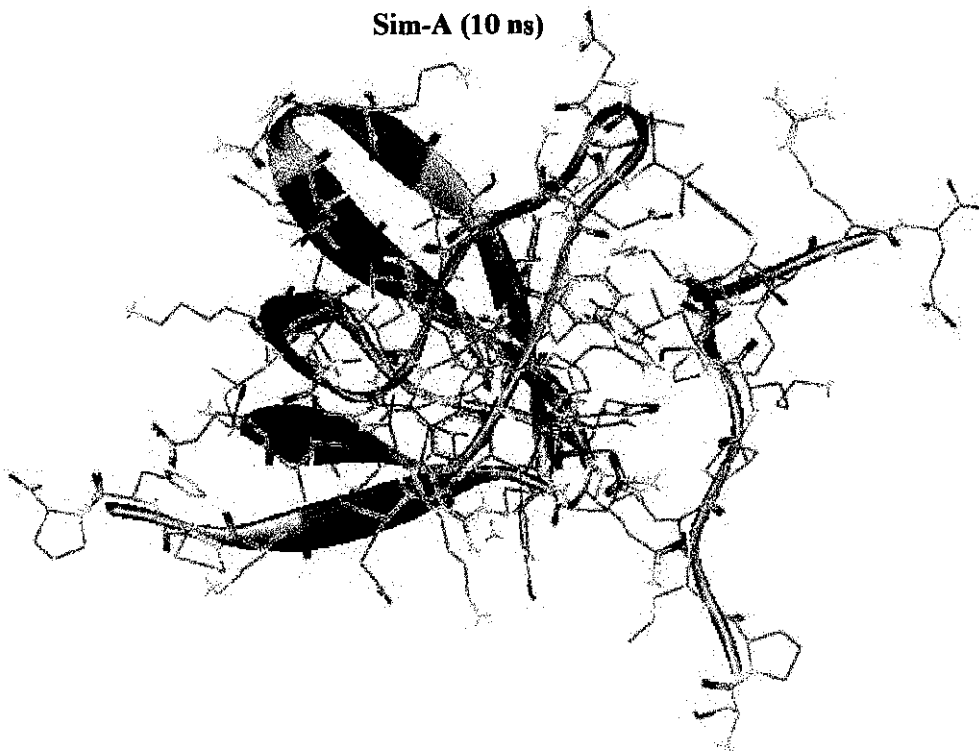


Figura 5.2a Estructuras del dominio N-SH3 de la proteína Grb2 y del péptido de 15 residuos mSos2-A obtenidas en las distintas simulaciones MD.

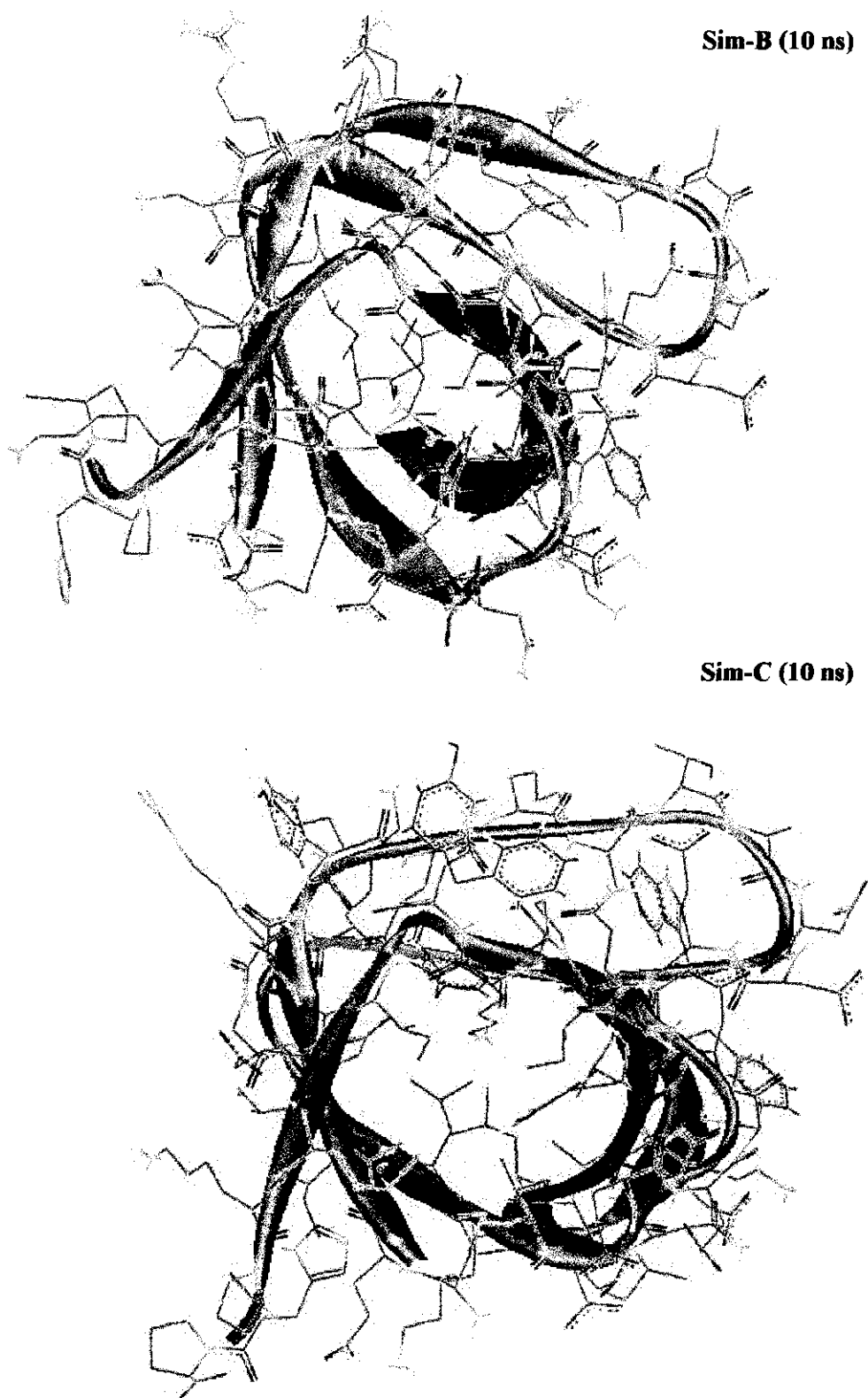


Figura 5.2b Estructuras del dominio N-SH3 de la proteína Grb2 obtenidas en las distintas simulaciones MD.

El panel de la derecha de la figura 5.5 muestra también las desviaciones cuadráticas medias de las fluctuaciones entre posiciones atómicas (RMSF) por residuo para la cadena principal (promediando sobre los átomos de N, C α , y C). Se puede comprobar que las regiones en las que el RMSF es más alto se corresponde con aquellas en las que se pierde la estructura secundaria y viceversa. También se puede ver como las RMSF para los residuos correspondientes al péptido son claramente más altos que los correspondientes al dominio. Esto se debe a las enormes transiciones conformacionales que se producen en el péptido a lo largo de la simulación y a la gran amplitud de las fluctuaciones.

Los residuos Leu-4 y Lys-10 del péptido, son los que están más involucrados en la interacción con la proteína mostrando unos valores de RMSF relativamente más bajos que el resto. La Leu-4 interactúa con la subunidad que llamaremos S1, formada por la cavidad originada por los anillos aromáticos de la Tyr-52 y Tyr-7 en el dominio SH3. La Lys-10 interactúa con los residuos de la subunidad S3 formada por dos bucles del dominio SH3 que abarcan las secuencias cargadas más negativamente. Podemos definir una tercera subunidad de unión, la S2, como una hendidura formada por las cadenas aromáticas laterales de los residuos Tyr-52, Phe-9 y Trp-36 del dominio SH3³⁶. Aunque aparecen fluctuaciones RMSF altas en la cadena principal, la cadena lateral de la Leu-7 ocupa esta subunidad en la simulación en concordancia con el experimento.

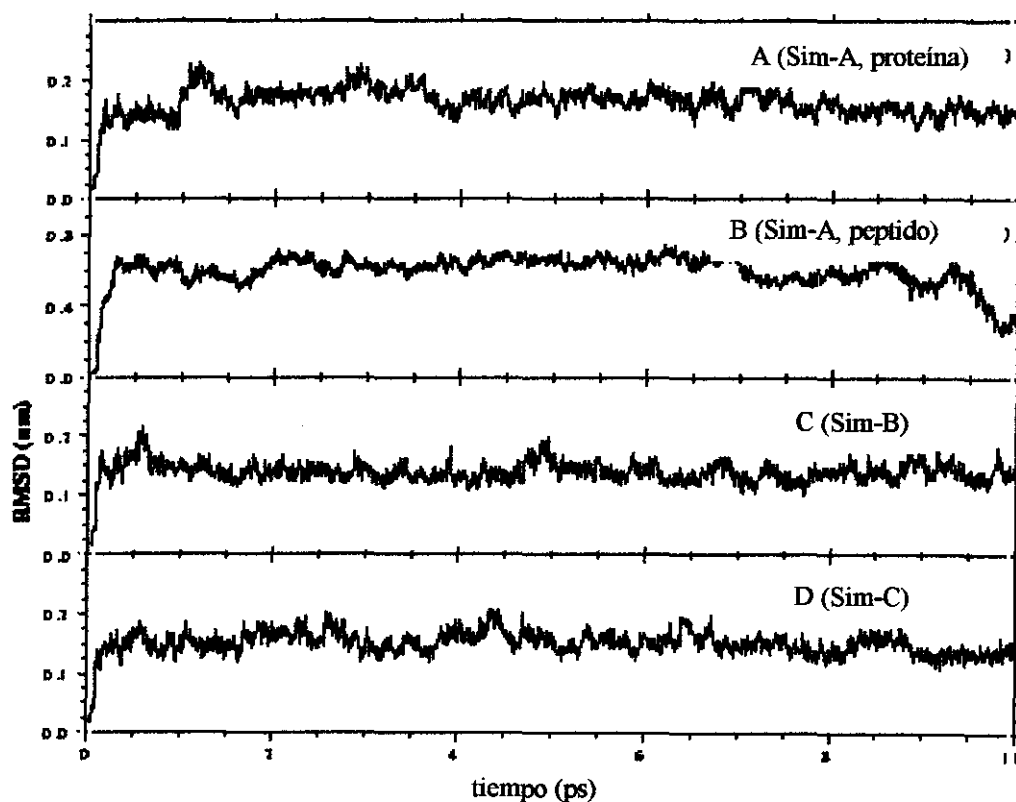


Figura 5.3 Desviación del dominio SH3 a partir del modelo 1 correspondiente a la estructura RMN.

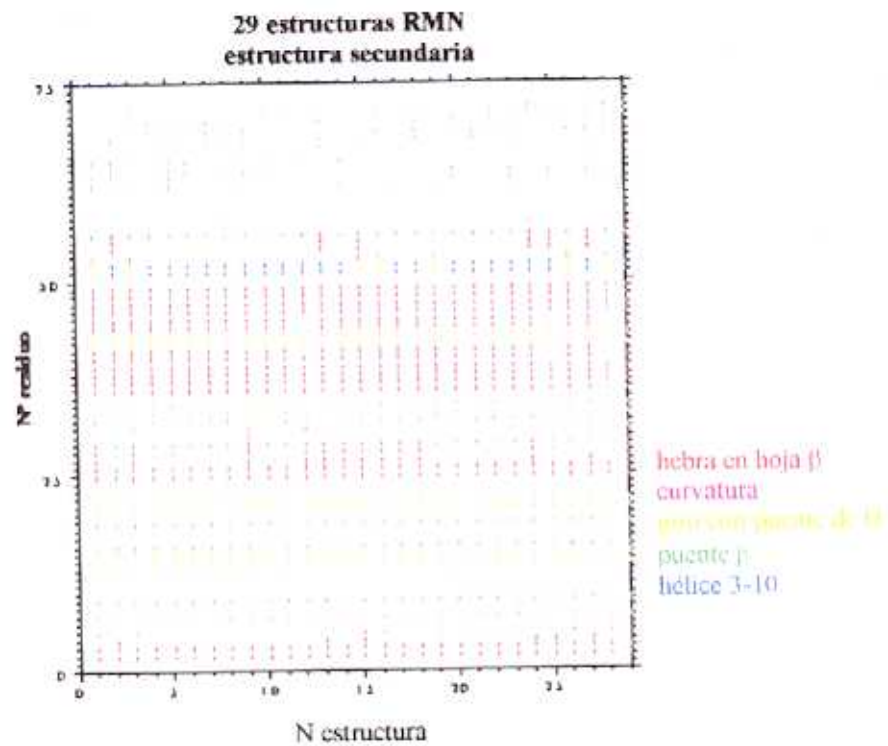


Figura 5.4 Estructura secundaria correspondiente a los 29 modelos del dominio N-SH3 de la proteína Grb2 obtenidos por resonancia RMN.

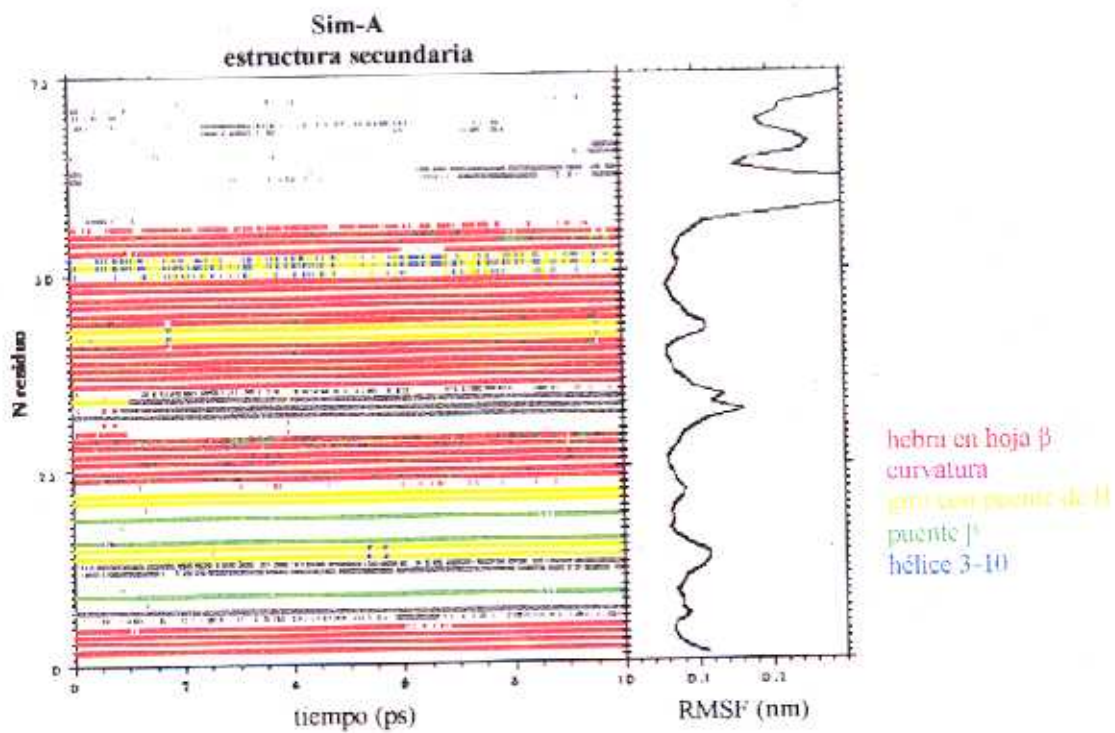


Figura 5.5 Estructura secundaria correspondiente al complejo N-SH3/mSos2-A obtenida por simulación (Sim-A).

Comparación entre la simulación y el experimento

Los puentes de hidrógeno intramoleculares que aparecen en siete o más de las 29 estructuras RMN (24%) se muestran en la tabla 5.2. En la simulación Sim-A prácticamente todos los puentes de hidrógeno observados experimentalmente aparecen en más de un 30% de las estructuras analizadas. Sólo dos de ellos están en un porcentaje considerablemente más bajo (2Glu-NH - 56Lys-O y 52Tyr-NH - 49Pro-O) aunque aparece. Enlaces de hidrógeno adicionales que no están presentes en las estructuras RMN pero si en la obtenida por simulación se muestran en la tabla 5.3 junto con aquellos puentes de hidrógeno que aparecen en las estructuras RMN en muy bajo porcentaje (en una o dos de las 29 estructuras RMN).

Tabla 5.2 Puentes de hidrógenos presentes en siete o más de las 29 estructuras experimentales obtenidas por RMN (24%) y su porcentaje a lo largo del tiempo de simulación.

	RMN (%)	Sim-A (%)	Sim-B (%)	Sim-C (%)
2Glu-NH - 56Lys-O	100	12	-	-
3Ala-NH - 25Leu-O	65.5	94	94.8	94.2
9Phe-NH - 19Phe-O	65.5	63	65.3	61.8
11Ala-NH - 18Ser-O _γ	37.9	65.5	73.3	82.5
16Glu-NH - 13Ala-O	51.7	50.1	55.8	47
17Leu-NH - 47Phe-O	24.1	75.1	82.5	80.4
19Phe-NH - 9Phe-O	96.5	58.4	69.8	77.7
21Arg-NH - 8Asp-O _{δ2}	27.6	48.5	46.9	42.0
22Gly-NH - 5Ala-O	86.2	69.3	72.7	78.1
23Asp-NH - 20Lys-O	100	90.5	83.9	75.5
25Leu-NH - 3Ala-O	100	95.6	89.4	90.6
26Lys-NH - 40Glu-O	69	55.6	73.4	68.9
28Leu-NH - 38Lys-O	31	31.8	28.5	27.3
29Asn-NH - 38Lys-O	86.2	92.3	72.8	81.2
37Tyr-NH - 48Ile-O	65.5	86.6	83.9	87.3
38Lys-NH - 29Asn-O	79.3	55.3	44	30.1
39Ala-NH - 46Gly-O	75.9	96.3	96.5	94.5
44Lys-NH - 41Leu-O	100	41.4	41.1	43.2
46Gly-NH - 39Ala-O	65.5	86.2	87.8	95.3
47Phe-NH - 15Asp-O	100	87.7	90.8	91.7
48Ile-NH - 37Tyr-O	31	98.5	99.2	98.7
50Lys-NH - 35Asn-O	65.5	90.1	87.2	74.2
52Tyr-NH - 49Pro-O	100	29.8	46.8	50.3
53Ile-NH - 50Lys-O	44.8	44.8	78.1	74
56Lys-NH - 2Glu-O	62	87	47.1	33.4

Los puentes de hidrógeno péptido-proteína y péptido-péptido se resumen en la tabla 5.4. Experimentalmente sólo aparece en una de las estructuras RMN un puente de

hidrógeno entre el péptido y la proteína (50Lys-N ζ -H ζ_1 – 71Tyr-O η). Los símbolos que acompañan a los átomos hacen referencia a la posición de los carbonos respecto del C α . Este puente no se observa en la simulación Sim-A, aunque en ella aparecen otros puentes entre el péptido y la proteína. Sin embargo, con excepción del 36Trp-N ϵ_1 H ϵ_1 – 67Pro-O presente en el 41% de las estructuras analizadas procedentes de la simulación, el resto aparecen en porcentaje muy bajo. Los puentes de hidrógenos péptido-péptido son también prácticamente inexistentes en las estructuras experimentales. Sólo hemos observado seis puentes de este tipo y aparecen como mucho de dos de las 29 estructuras RMN. En la simulación Sim-A encontramos tres puentes de hidrógeno péptido-péptido con un porcentaje menor del 7% y distintos de los que aparecen en las estructuras RMN.

Tabla 5.3 Puentes de hidrógeno adicionales que aparecen de forma significativa (más del 40%) en una o más simulaciones. El asterisco(*) indica puentes de hidrógeno que además aparecen en estructuras experimentales aunque en porcentaje muy bajo (menor del 24%)

	Sim-A (%)	Sim-B (%)	Sim-C (%)
2Glu-NH – 58His-N ϵ_2	49.3	-	-
4Ile-NH – 54Glu-O	89.1	91.3	84.9
5Ala-NH – 23Asp-O	96.4	94.7	95.6
7Tyr-NH – 52Tyr-O	73.7	80.5	79.6
12Thr-NH – 16Glu-O ϵ_1 *	48.4	55.1	37.8
12Thr-NH – 16Glu-O ϵ_2 *	43.2	35.5	55.4
12Thr-O γ_1 N γ_1 – 16Glu-O ϵ_1	45	53.9	38.1
12Thr-O γ_1 N γ_1 – 16Glu-O ϵ_2	42	37.6	52.8
13Ala-NH – 16Glu-O ϵ_1 *	45.2	34.6	43.4
13Ala-NH – 16Glu-O ϵ_2	35.5	46	37.7
27Val-NH – 1Met-O*	65.6	41.9	56.1
35Asn-NH – 33Asp-O δ_1 *	63.4	49.3	61
36Trp-NH – 33Asp-O δ_2	19.5	40.2	30.1
40Glu-NH – 26Lys-O	97.7	98	98
41Leu-NH – 44Lys-O*	94.1	94.5	96.4
51Asn-NH – 35Asn-O δ_1	67.3	72.3	36.7
54Glu-NH – 4Ile-O*	89.3	97.4	97.2

La diferencia fundamental entre las simulaciones Sim-A y Sim-B estriba en la presencia y ausencia del péptido mSos2-A, respectivamente. Como ocurría para el caso de la simulación Sim-A, el análisis de la variación en los parámetros estructurales sugiere que el sistema se ha equilibrado en unos pocos picosegundos. Después del equilibrado y tal y como se muestra en la figura 5.3, las desviaciones cuadráticas medias con respecto a la estructura RMN en esta simulación son de aproximadamente 0.15 nm, es decir, son claramente más bajas que las obtenidas para la simulación Sim-A.

Comparación entre la simulación y el experimento

Finalmente podemos observar en esta misma figura que las desviaciones con respecto a la estructura RMN en el caso de la simulación en medio iónico Sim-C son mayores que en la Sim-B pero menores que las obtenidas para Sim-A. Sin embargo, las diferencias entre unas y otras no son demasiado significativas.

Tabla 5.4 Porcentajes de puentes de hidrógeno entre la proteína y el péptido, el péptido y la proteína y péptido-péptido en la simulación Sim-A y las estructuras obtenidas experimentalmente por RMN.

	Sim-A (%)	RMN (%)
Proteína (dador) – péptido (acceptor)		
36Trp-N ϵ 1H ϵ 1 – 67Pro-O	41.3	-
50Lys N ζ -H ζ 1 – 71Tyr-O η		3.4
51Asn-N δ 2H δ 22 – 64Pro-O	6.7	-
52Tyr-O η H η – 64Pro-O	22.3	-
Péptido (dador) - proteína (acceptor)		
62Leu-NH – 7Tyr-O η	8.8	-
66Leu-NH – 52Tyr-O η	6.0	-
69Lys-NH – 16Glu-O ϵ 1	15	-
69Lys-NH – 16Glu-O ϵ 2	11.7	-
70Thr-O γ 1-H γ 1 – 33Asp-O δ 2	19.3	-
70Thr-O γ 1-H γ 1 – 33Asp-O δ 1	13.3	-
71Tyr-O η -H η – 15Asp-O δ 2	27.5	-
71Tyr-O η -H η – 15Asp-O δ 1	20.0	-
Péptido (dador) - péptido (acceptor)		
63Leu-NH – 74Glu-O ϵ 1		3.4
65Lys-NH – 63Leu-O		6.9
66Leu-NH – 64Pro-O		3.4
69Lys-NH – 67Pro-O		6.9
69Lys-N ζ -H ζ 3 – 70Thr-O γ 1		3.4
69Lys-N ζ -H ζ 1 – 71Tyr-O η	5.8	-
69Lys-N ζ -H ζ 2 – 71Tyr-O η	5.3	-
70Thr-NH – 68Pro-O	6.2	-
73Arg-NH2-H η 22 – 74Glu-O ϵ 1		6.9

Las estructuras secundarias de la proteína para las simulaciones Sim-B y Sim-C se muestran respectivamente en los paneles izquierdos de las figuras 5.6 y 5.7 en función del número de residuo y del tiempo de simulación. Al igual que ocurría en la simulación Sim-A, la estructura secundaria es en general estable a lo largo de los diez nanosegundos de simulación. En los paneles de la derecha se muestran también las fluctuaciones correspondientes a las desviaciones cuadráticas medias para las posiciones de los átomos de N, C α y C que forman la cadena principal.

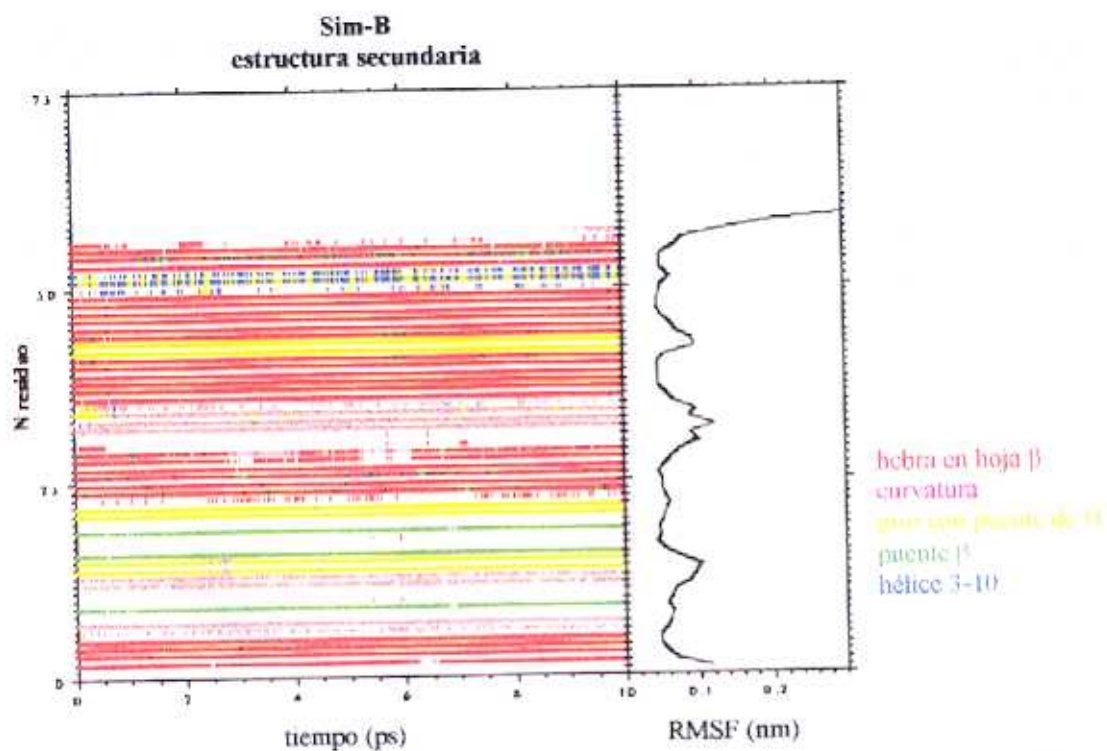


Figura 5.6 Estructura secundaria para el dominio aislado N-SH3 obtenido por simulación (Sim-B).

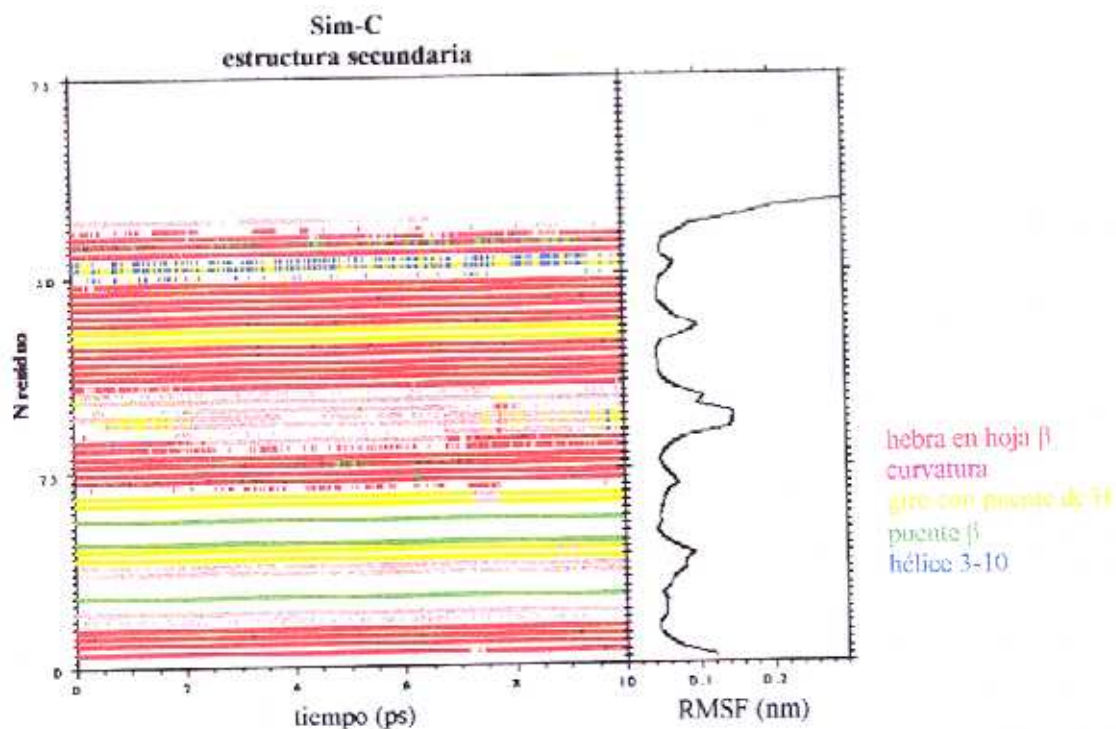


Figura 5.7 Estructura secundaria para el dominio aislado N-SH3 en disolución 50mM de sulfato de sodio obtenido por simulación (Sim-C)

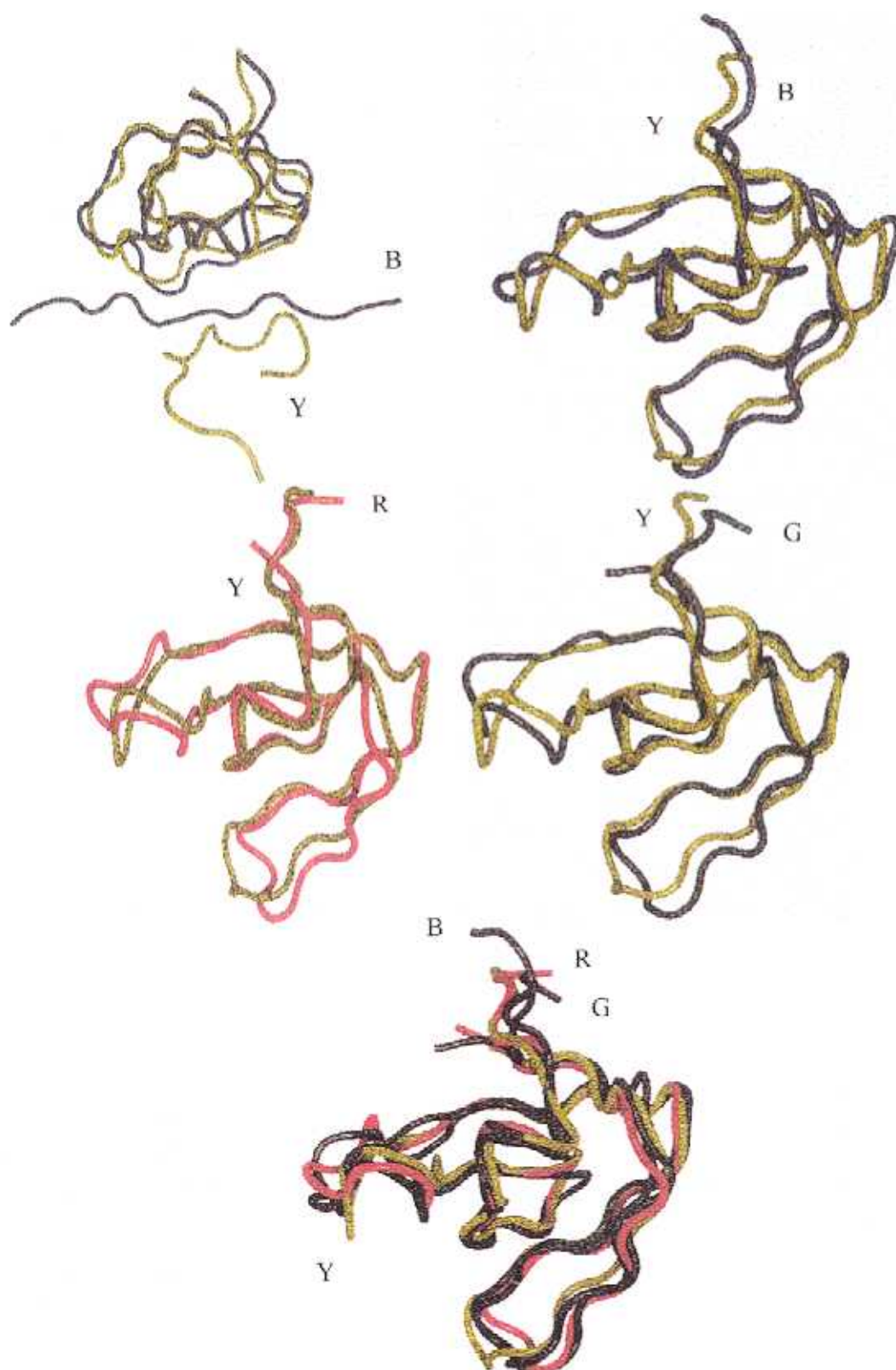


Figura 5.8 Estructuras obtenidas para el dominio N-SH3 del Grb2. Amarillo (Y) RMN, azul (B) Sim-A, rojo (R) Sim-B y verde (G) Sim-C.

Como se puede ver en las figuras anteriores, tanto en la simulación Sim-B la estructura secundaria se muestra tan estable como en la simulación Sim-A y las diferencias entre ellas son mínimas. Esto se refleja también en la formación de los puentes de hidrógeno que son prácticamente iguales en las tres simulaciones como muestran las tablas 5.3 y 5.4. Las diferencias más sustanciales en la simulación Sim-B se producen en los residuos terminales. Por ejemplo los puentes 2Glu-NH - 56Lys-O y 2Glu-NH - 58His-Nε2 aparecen en la simulación Sim-A pero no lo hacen en Sim-B. Por otra parte el puente de hidrógeno 56Lys-NH - 2Glu-O aparece en ambas simulaciones pero en porcentaje muy diferente (mucho mayor en presencia del péptido que en ausencia del mismo). Las diferencias entre los puentes de hidrógeno de las simulaciones Sim-B y Sim-C son prácticamente nulas, lo más significativo es la presencia del puente de hidrógeno 2Glu-NH - 56Lys-O que aparece en la estructura RMN y también en la simulación Sim-A, pero no lo hace en ninguna de las otras dos simulaciones.

La estructura y la variabilidad conformacional del dominio SH3 y el péptido mSos2-A en todos los casos simulados se puede observar en la figura 5.8 donde se comparan la estructura experimental RMN con las obtenidas en las simulaciones Sim-A, Sim-B y Sim-C. El color amarillo corresponde a la estructura del modelo 1 obtenida experimentalmente por RMN. El color azul es para la Simulación Sim-A (N-SH3/mSos2-A), el color rojo para la simulación Sim-B (N-SH3 aislado) y el color verde para la simulación Sim-C (N-SH3 en disolución 50 mM de sulfato de sodio). Por último, los desplazamientos cuadráticos medios de posiciones atómicas y de los ángulos diedros para todas las simulaciones se muestran en las figuras 5.9-5.12

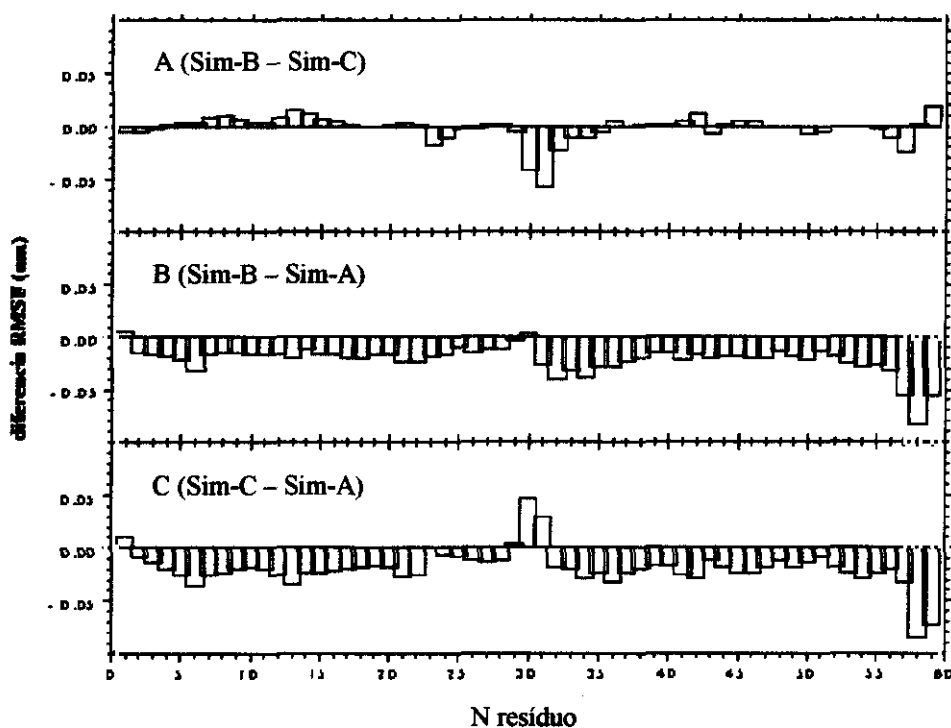


Figura 5.9 Promedios relativos de las fluctuaciones RMS correspondientes a las posiciones atómicas de la cadena principal.

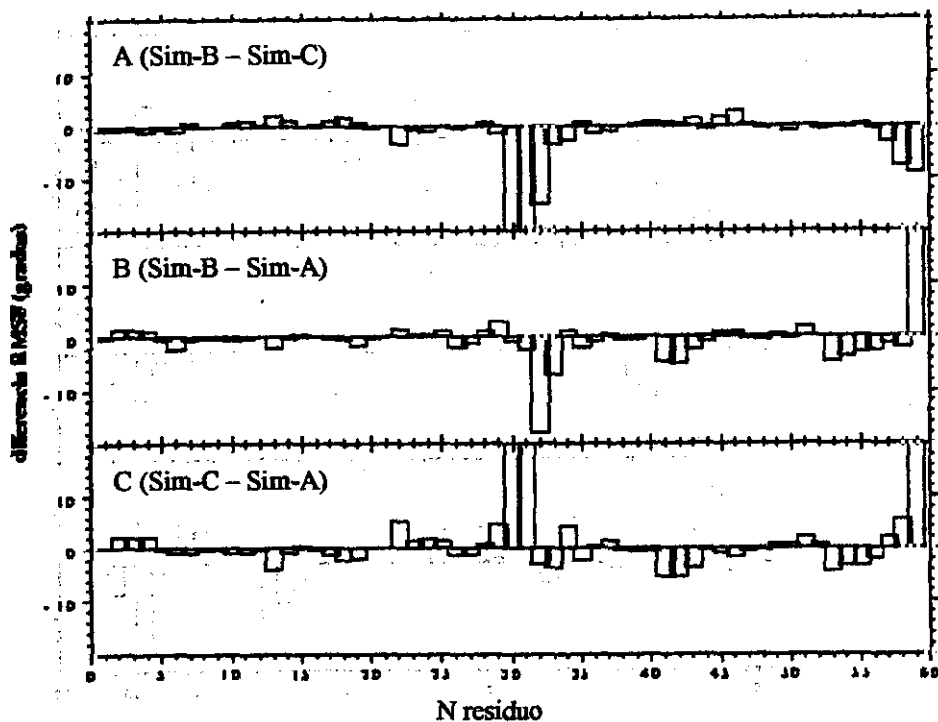


Figura 5.10 Promedios relativos de las fluctuaciones RMS correspondientes a los ángulos diedros de la cadena principal.

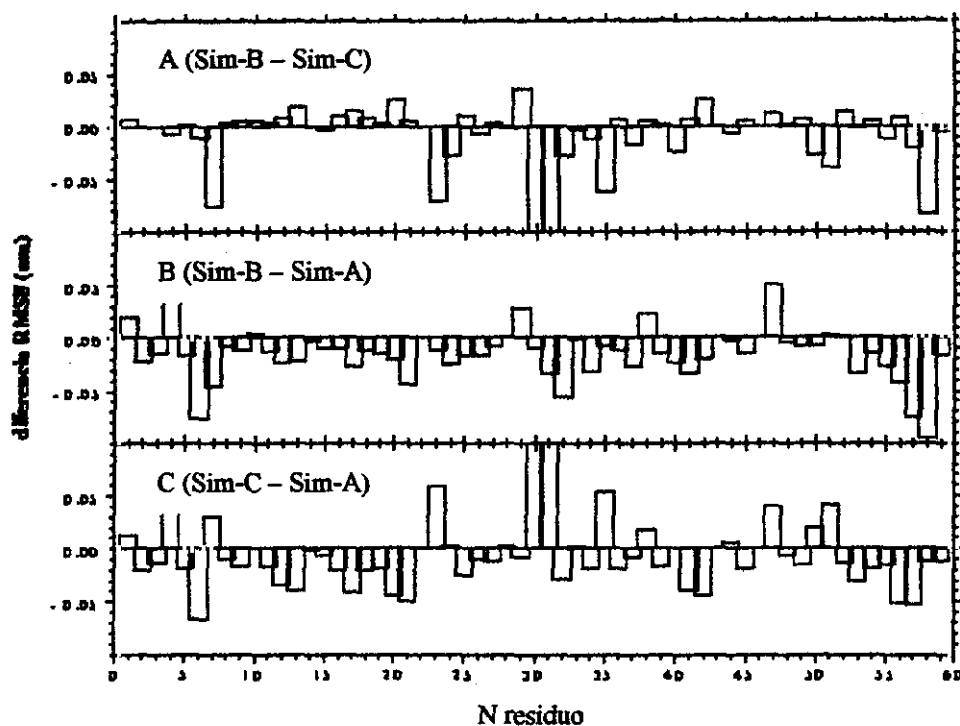


Figura 5.11. Promedios relativos de las fluctuaciones RMS correspondientes a los ángulos diedros de la cadena principal.

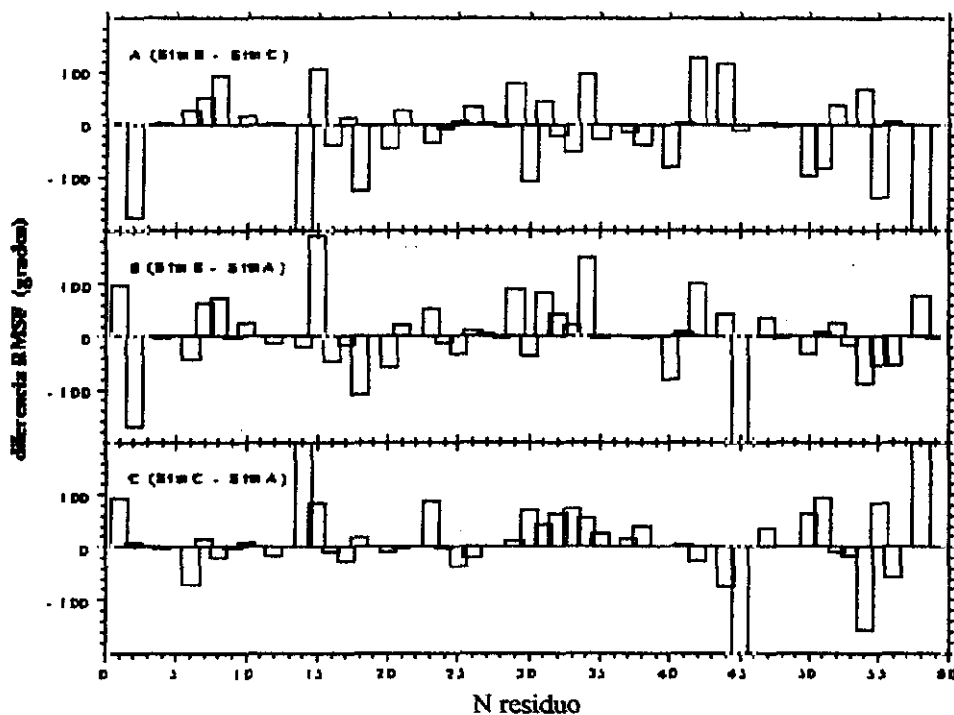


Figura 5.12. Promedios relativos de las fluctuaciones RMS correspondientes a los ángulos diedros de cadenas laterales.

En la figura 5.9 se muestran los promedios relativos de las fluctuaciones cuadráticas medias correspondientes a la cadena principal. Así, por ejemplo en la figura 5.9 A aparece para cada uno de los residuos el promedio RMS de la simulación Sim-B menos el de la simulación Sim-C de manera que si la barra es negativa la fluctuación para ese residuo en concreto es mayor en la simulación Sim-C que en la simulación Sim-B. Lo mismo podemos decir para la figura 5.11 pero ahora se analizan las fluctuaciones promedio de las posiciones atómicas de cadenas laterales. Las figuras 5.10 y 5.12 muestran las fluctuaciones de ángulos diedros (también promedio de los tres diedros de la cadena principal por residuo) para la cadena principal y las laterales respectivamente.

Referencias

1. C. A. Koch, D. Anderson, M. F. Moran, C. Ellis y T. Pawson. *Science*, **252**, 668, (1991).
2. D. Bar-Sagi, D. Rotin, A. Batzer, V. Mandiyan y J. Schlessinger. *Cell*, **74**, 83, (1993).
3. T. Pawson y G. D. Gish. *Cell*, **71**, 359, (1992).
4. A. Musacchio, M. E. M. Noble, R. Pauptit, R. Wierenga y M. Saraste. *Nature*, **359**, 851, (1992).
5. M. E. M. Noble, A. Musacchio, M. Saraste, S. A. Courtneidge y R. K. Wierenga. *EMBO J.* **12**, 2617, (1993).
6. T. V. Borchert, M. Mathieu, J. P. Zeelen, S. A. Courtneidge y R. K. Wierenga. *FEBS Lett.* **341**, 79, (1994)
7. M. J. Eck, S. K. Atwell, S. E. Shoelson y S. C. Harrison. *Nature*, **368**, 764, (1994).
8. L. Guruprasad, V. Dhanaraj, D. Timm, T. L. Blundell, I. Gout y M. D. Waterfield. *J. Mol. Biol.* **248**, 856, (1995).
9. D. Kohda, H. Hatanaka, M. Odaka, V. Madiyan, A. Ullrich, J. Schlessinger y F. Inagaki. *Cell*, **72**, 953, (1993).
10. S. Koyama, H. Yu, D. C. Dalgarno, T. B. Shin, L. D. Zydowski y S. L. Schreiber. *Cell*, **72**, 945, (1993).
11. G. W. Booker, I. Gout, A. K. Downing, P. C. Driscoll, J. Boyd, M. D. Waterfield y I. D. Campbell. *Cell*, **73**, 813, (1993).
12. Y. S. Yang, C. Garbay, M. Duchesne, F. Cornille, N. Jullian, N. Fromage, B. Tocque y B. P. Roques. *EMBO J.* **13**, 1270, (1994).
13. D. Kohda, H. Teresawa, S. Ichkawa, K. Ogura, H. Hatanaka, V. Mandiyan, A. Ullrich, J. Schlessinger y F. Inagaki. *Structure*, **2**, 1029, (1994).
14. O. Zhang, L. E. Kay, J. P. Olivier y J. D. Forman-Kay. *J. Biomol. NMR* **4**, 845, (1994).
15. L. Buday y J. Downward. *Cell*, **73**, 611, (1993).
16. S. E. Egan, B. W. Giddings, M. W. Brooks, L. Buday, A. M. Sizeland y R. A. Weinberg. *Nature*, **363**, 45, (1993).

17. L. C. Cantley, K. R. Auger, C. Carpenter, B. Duckworth, A. Graziani, R. Kepeller y S. Soltoff. *Cell*, **64**, 281, (1992).
18. E. J. Lowenstein, R. J. Daly, A. G. Batzer, W. Li, B. Margolis, R. Lammers, A. Ullrich, E. Y. Skolnik, D. Bar-Sagi y J. Schlessinger. *Cell*, **70**, 431, (1992).
19. P. Chardin, D. Cussac, S. Maignan y A. Ducruix. *FEBS Lett.* **369**, 47 (1995).
20. M. A. Simon, G. S. Dodson y G. M. Rubin. *Cell*, **73**, 169, (1993).
21. S. G. Clark, M. J. Stern y H. R. Horvitz. *Nature*, **356**, 340, (1992).
22. J. P. Olivier, T. Raabe, M. Henkenmeyer, B. Dickson, G. Mbamalu, B. Margolis, J. Schlessinger, E. Hafen y T. Pawson. *Cell*, **73**, 179, (1993).
23. J. A. Simon y S L. Schreiber. *Curr. Biol.* **2**, 53, (1995).
24. S. Maignan, J. P. Guilloteau, N. Fromage, B. Arnoux, J. Becquart y A. Ducruix. *Science*, **268**, 291, (1995).
25. S. Yuzawa, M. Yokochi, S. Tsuchiya, H. Teresawa, D. Kohda, J. Schlessinger, K. Miura y F. Inagaki. NMR analysis of a modular protein: Case study of Grb2, Proceedings of the XVIIth International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems, Keystone, Colorado, Agosto 18-23, 1996.
26. A. Mussachio, T. Gibson, V-P. Lehto y M. Saraste. *FEBS Lett.* **307**, 55, (1992).
27. B. J. Mayer y D. Baltimore. *Cell Biol.* **3**, 8, (1993).
28. T. Pawson y J. Schlessinger. *Curr. Biol.* **3**, 434, (1993).
29. T. Pawson. *Nature*, **373**, 575, (1995).
30. R. Ren, B. J. Mayer, P. Cicchetti y D. Baltimore. *Science*, **259**, 1157, (1993).
31. H. Yu, M. K. Rosen, T. B. Shin, C. Seidel-Dugan, J. S. Brugge y S. L. Schreiber. *Science*, **258**, 1665, (1992).
32. N. A. Farrow, O. Zhang, J. D. Forman-Kay y L. E. Kay. *Biochemistry*, **36**, 2390, (1997).
33. N. Goudreau, F. Cornille, M. Duchesne, F. Parker, B. Tocqué, C. Garbay y B. P. Roques. *Nat. Struc. Biol.* **1**, 898, (1994).
34. O. Zhang y J. D. Forman-Kay. *Biochemistry*, **34**, 6784, (1995).
35. N. A. Farrow, O. Zhang, J. D. Forman-Kay y L. E. Kay. *Biochemistry*, **34**, 868, (1995).

Referencias

36. M. Wittekind, C. Mapelli, B. T. Farmer II, K-L. Suen, V. Goldfarb, J. Tsao, T. Lavoie, M. Barbacid, C. A. Meyers y L. Mueller. *Biochemistry*, **33**, 13531, (1994).
37. H. Teresawa, D. Kohda, H. Hatanaka, S. Tsuchiya, K. Ogura, S. Ishii, V. Mandiyan, A. Ullrich, J. Schlessinger y F. Inagaki. *Nat. Struct. Biol.* **1**, 891, (1994).
38. A. Musacchio, M. Saraste y M. Wilmanns. *Nat. Struct. Biol.* **1**, 546, (1994).
39. H. Yu, J. K. Chen, S. Feng, D. C. Dalgarno, A. W. Brauer y S. L. Schreiber. *Cell*, **76**, 933, (1994).
40. S. Feng, J. K. Chen, H. Yu, J. A. Simon y S. L. Schreiber. *Science*, **266**, 1241, (1994).
41. J. Kuriyan y D. Cowburn. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **3**, 828, (1993).
42. W. A. Lim, F. M. Richards y R. Fox. *Nature*, **372**, 375, (1994).
43. I. Gout, R. Dhand, I. D. Hiles, M. J. Fry, G. Panayotou, P. Das, O. Truong, N. F. Totty, J. Hsuan, G. W. Booker, I. D. Campbell, M. D. Waterfield, *Cell*, **75**, 25, (1993).
44. P. Chardin, J. H. Camonis, N. W. Gale, L. van Aelst, J. Schlessinger, M. H. Wigler y D. Bar-Sagi. *Science*, **260**, 1338, (1993).
45. M. Rozakis-Adcock, R. Fernley, J. Wade, T. Pawson y D. Bowtell. *Nature*, **363**, 83, (1993).
46. D. Bowtell, P. Fu, M. Simon y P. Senior. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **89**, 6511, (1992).
47. S. Yang, L. van Aelst y D. Bar-Sagi. *J. Biol. Chem.* **270**, 18212, (1995).
48. N. Li, A. Batzer, R. Daly, V. Yajnik, E. Skolnik, P. Chardin, D. Bar-Sagi, B. Margolis y J. Schlessinger. *Nature*, **363**, 85, (1993).
49. M. Vidal, N. Goudreau, F. Cornille, D. Cussac, E. Gincel y C. Garbay. *J. Mol. Biol.* **290**, 717, (1999).
50. M. Wittekind, C. Mapelli, V. Lee, V. Goldfarb, M. S. Friedrichs, C. A. Meyers y L. Mueller. *J. Mol. Biol.* **267**, 933, (1997).
51. J. K. Chen, W. S. Lane, A. W. Brauer, A. Tanaka y S. L. Schreiber. *Am. Chem. Soc.* **115**, 12591, (1993).
52. W. F. van Gunsteren, S. R. Billeter, A. A. Eising, P. H. Hünenberg, P. Krüger, A. E. Mark, W. R. P. Scott y I. G. Tironi. *Biomolecular Simulation: "The GROMOS 96 Manual and User Guide."* Zürich, 1996.

53. W. R. P. Scott, P. H. Hünenberg, I. G. Tironi, A. E. Mark, S. R. Billeter, J. Fennen, A. E. Torda, T. Huber, P. Krüger y W. F. van Gunsteren. *J. Phys. Chem. A* **103**, 3596, (1999).
54. X. Daura, A. E. Mark y W. F. van Gunsteren. *J. Comput. Chem.* **19**, 535, (1998).
55. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren y J. Hermans. "Interaction models for water in relation to protein hydration." Dordrecht, The Netherlands 1981.
56. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. Dinola y J. R. Haak. *J. Chem. Phys.* **81**, 3684, (1984).
57. J. P. Ryckaert, G. Ciccotti y H. J. C. Berendsen. *J. Comput. Phys.* **23**, 327, (1977).
58. P. E. Smith y W. F. van Gunsteren. *J. Chem. Phys.* **100**, 3169, (1994).
59. W. Kabsch y C. Sander. *Biopolymers*, **22**, 2577, (1983).
60. R. A. Laskowski, M. W. MacArthur, D. S. Moss y J. M. Thornton. *J. Appl. Cryst.* **26**, 283, (1993).

Resumen y Conclusiones

En este trabajo hemos estudiado mediante técnicas de simulación las propiedades de coexistencia en el equilibrio líquido-vapor y también las propiedades termodinámicas, estructurales, dieléctricas, dinámicas y espectroscópicas de una gran diversidad de sistemas moleculares. De esta forma hemos trabajado con tres tipos de modelos moleculares. Por un lado se han considerado modelos de fluidos lineales y pseudolineales polares definidos por un potencial intermolecular y una contribución electrostática debida a interacciones de tipo dipolar, cuadrupolar, multipolar o bien debida a la presencia de cargas puntuales. El segundo grupo de modelos reproduce fluidos angulares no polares con o sin simetría axial. Por último hemos realizado simulaciones de biomoléculas, en concreto un dominio correspondiente a una proteína pequeña del ratón y un péptido de quince residuos. El principal objetivo de los modelos moleculares es el de poder aplicarlos a sistemas reales en los que podamos comparar las distintas propiedades con las que proporciona el experimento. Desde este punto de vista, hemos considerado moléculas lineales con cuadrupolo (Cl_2 y CS_2), moléculas lineales con multipolo (N_2O), moléculas angulares simétricas (C_3H_8), péptidos (*mSos2-A*) y proteínas (*N-SH3* de la *Grb2*).

Aunque hemos recurrido al método de Monte Carlo en el colectivo canónico para obtener la termodinámica y estructura de algunos modelos de fluidos, y a la técnica de Monte Carlo en el Colectivo de Gibbs para determinar la curva de equilibrio líquido-vapor de diversos sistemas lineales polares, el método de simulación más utilizado en este trabajo ha sido el de Dinámica Molecular. Con este método hemos obtenido en primer lugar la termodinámica, las funciones de distribución radial, las funciones de correlación espacial, las propiedades dieléctricas, las funciones de autocorrelación y las propiedades de transporte de gran número de modelos lineales polares analizando

detalladamente el efecto que la distribución de cargas ejerce sobre cada una de estas propiedades. Para ello hemos considerado dos posibles tipos de potencial electrostático. El debido a la presencia de un dipolo ideal (modelo KD) o bien el que se obtiene con un modelo de cargas puntuales (modelo KAC_λ). La ventaja de éste último estriba en que en algunos casos permite incorporar interacciones multipolares en teorías de fluidos moleculares sin necesidad de hacer todo el desarrollo multipolar. El potencial coulombico puede aparecer como tal (KAC_0) o bien apantallado (KAC_λ). Este apantallamiento está directamente ligado a una función que hemos llamado fuerza iónica efectiva y que también influye activamente en las distintas propiedades del sistema. Las conclusiones obtenidas a partir de nuestros resultados son las siguientes:

1. En general, las diferencias entre los modelos de cargas discretas considerados aquí y los modelos correspondientes al dipolo ideal son pequeñas en las distintas propiedades estudiadas para fluidos lineales con elongaciones reducidas menores o iguales que 0.8. Sin embargo, estas diferencias se hacen significativas a elongaciones mayores.

2. Ambos tipos de modelos son comparables a densidades de dipolo relativamente bajas ($m^{*2}=1$ y 2) pero no ocurre así cuando la densidad de dipolo es muy grande ($m^{*2}=4$) ya que en ese caso el potencial coulombico del modelo KAC_λ se hace extremadamente repulsivo. Este efecto se puede reducir aumentando la fuerza iónica efectiva del sistema, de forma que a valores infinitos de ésta el sistema se comporta como un fluido no polar.

3. Las diferencias en las propiedades termodinámicas entre ambos modelos no son muy grandes para pequeñas elongaciones y densidades de dipolo bajas. Con el modelo de cargas puntuales KAC_λ las energías internas del sistema se hacen más positivas que con el modelo de dipolo ideal KD. También se observan cambios en las presiones del sistema siendo más altas con el primer modelo que con el segundo.

4. La distribución de cargas también influye en la estructura del sistema. Esta influencia no es muy grande para la función de distribución radial y en general para los coeficientes pares del desarrollo en armónicos esféricos de la función de correlación total. Por el contrario, esta influencia es importante en el caso de los coeficientes impares. La influencia es mayor a las temperaturas más bajas y las densidades más altas.

5. Las funciones de distribución carga-carga presentan un comportamiento análogo al de las funciones de correlación par. Sólo cuando la distribución de cargas es muy elevada las diferencias son significativas. La temperatura no influye prácticamente en estas funciones, pero sí lo hace la densidad.

6. Utilizando uno de los coeficientes impares del desarrollo en invariantes rotacionales de la función de correlación total $g(1,2)$, se ha obtenido el factor de Kirkwood para los modelos simulados. A partir de este factor y de la fuerza dipolar del sistema se han calculado las constantes dieléctricas para cada uno de los mismos. La conclusión fundamental que sacamos de estos resultados es que la constante dieléctrica

depende de la temperatura y, por supuesto, del dipolo del sistema pero prácticamente no se ve afectada por la densidad del mismo ni tampoco por la elongación de las moléculas.

7. La función de autocorrelación traslacional de velocidades varía con la densidad y se ve poco influida por la temperatura. A mayor densidad más marcados son los mínimos y más negativos. La densidad de dipolo no le afecta demasiado, pero sí la elongación de las moléculas del sistema. Cuanto mayor es L^* más lenta es la relajación de la función. Las funciones de autocorrelación reorientacionales de primer y segundo orden se comportan frente a la densidad de forma contraria a la traslacional de velocidades. También se ven más influidas que ésta por el efecto de la temperatura. Aunque al aumentar la elongación se originan mínimos pronunciados, la función finalmente se relaja perdiendo la correlación. Sin embargo, en los modelos de cargas puntuales no apantallados y cuando la densidad de dipolo equivalente es muy alta las moléculas no logran perder la memoria reorientacional.

8. Los tiempos de correlación de velocidades traslacionales aumentan con la elongación y con la temperatura disminuyendo con la densidad y la densidad de dipolo. Estos tiempos son menores para el modelo de cargas puntuales que para el modelo de dipolo ideal. Los tiempos de correlación correspondientes a las velocidades angulares tienen el mismo comportamiento que los de velocidades traslacionales. Por el contrario, los tiempos reorientacionales de primer y segundo orden aumentan con la elongación, la densidad y la densidad de dipolo, disminuyen con el incremento de la temperatura y son mayores para el modelo de cargas puntuales que para el de dipolo ideal.

9. Como era de esperar, al hacer mayor la densidad de dipolo se produce una disminución en el coeficiente de difusión y un aumento en la viscosidad y la conductividad térmica de los sistemas. Aunque este comportamiento se produce en ambos tipos de modelos, las diferencias son más marcadas para el caso de las cargas puntuales.

10. La fuerza iónica efectiva es una función de la temperatura de cada estado y es también proporcional a la raíz cuadrada del apantallamiento del potencial coulombico. A medida que aumenta la fuerza iónica efectiva la energía del sistema se hace cada vez más negativa y la presión más baja. Los picos correspondientes a las funciones de correlación espaciales van haciéndose más pequeños con el incremento de la fuerza iónica efectiva, sobre todo en el caso de las funciones de correlación impares. En el caso de las propiedades dinámicas de los sistemas podemos decir que un incremento de fuerza iónica efectiva hace que aumenten los tiempos de correlación de velocidades (traslacionales y angulares) y por lo tanto el coeficiente de difusión de las moléculas. Por el contrario los tiempos de correlación reorientacionales de primer y segundo orden disminuirán lo mismo que la viscosidad del sistema.

11. El método de Dinámica Molecular nos ha permitido estudiar también una serie de propiedades menos frecuentes como son las involucradas en el proceso de transferencia de energía resonante de las moléculas, algunas propiedades espectroscópicas, las relaciones de Hubbard y el efecto que se produce sobre un sistema

al variar la distribución de masa se las moléculas que lo forman. Para ello se han considerado sistemas lineales polares modelados por un potencial intermolecular sencillo y una contribución electrostática resultante de un desarrollo multipolar. Uno de los factores más difíciles de estudiar que aparecen en la transferencia de energía resonante es el factor kappa cuadrado (κ^2). Este factor tiende a 2/3 de forma oscilante amortiguada o bien de forma exponencial. Al igual que ocurre con las funciones de correlación espaciales el factor κ^2 es mucho más sensible al cambio de densidad que al de temperatura.

12. De nuestras simulaciones hemos obtenido también el valor de $R_0(2/3)$, distancia a la cual el factor kappa cuadrado alcanza el valor asintótico de 2/3. Esta distancia disminuye al aumentar la densidad del sistema y se hace mayor cuando las elongaciones moleculares son muy grandes. Aunque parece ser que la energía se transfiere a largas distancias en estos casos (baja densidad y moléculas largas) también se produce transferencia de energía resonante en los modelos lineales más cortos. Tanto el factor κ^2 como la distancia $R_0(2/3)$, son prácticamente independientes del momento dipolar.

13. Mediante simulaciones de Monte Carlo en el Colectivo de Gibbs y utilizando modelos lineales con dipolo y/o cuadrupolo hemos obtenido los parámetros intermoleculares ϵ y σ para el cloro, el disulfuro de carbono y el óxido nitroso. En el caso del cloro hemos encontrado un potencial que reproduce con precisión las interacciones intermoleculares del sistema. Esto nos ha permitido reproducir con sorprendente exactitud sus propiedades de coexistencia en el equilibrio líquido-vapor, y propiedades dinámicas tales como la difusión, viscosidad y conductividad térmica a distintas temperaturas, los tiempos de correlación reorientacionales y el espectro Raman para los tres isótopos del Cl_2 . Las propiedades de coexistencia, dinámicas y espectroscópicas obtenidas para el disulfuro de carbono también son comparables con el experimento aunque en este caso el potencial no reproduce tan bien como en el caso del cloro las interacciones intermoleculares. Esto se debe probablemente a que el potencial real es más repulsivo que el que nosotros presentamos en este trabajo. Para el óxido nitroso la situación no está tan clara debido a la falta de datos experimentales. De todas formas, proponemos los parámetros de potencial y las distintas propiedades para esta molécula, a la espera de que se determinen experimentalmente en un mayor número de estados.

14. La obtención de los tiempos de correlación reorientacionales a partir del método de Dinámica Molecular nos ha permitido evaluar las relaciones de Hubbard de forma directa. Estas ecuaciones relacionan los tiempos de correlación de velocidades angulares con los reorientacionales de primer y segundo orden y con el momento de inercia del sistema. Si en un sistema formado por moléculas lineales vamos variando la distribución de masas a lo largo de la varilla obtendremos distintos momentos de inercia. La relación entre los momentos de inercia y los distintos tiempos de correlación (de velocidades y reorientacionales) en cada caso es siempre lineal. El coeficiente de difusión, viscosidad y conductividad térmica del sistema también experimentan una dependencia lineal frente al momento de inercia. Este experimento, comprobación de

las relaciones de Hubbard, sería imposible de realizar experimentalmente (con moléculas reales).

15. Mediante el método de Monte Carlo en el colectivo canónico se ha estudiado el efecto que provoca la simetría axial y la distancia de enlace sobre la presión, la energía, las propiedades críticas, las funciones de distribución radiales y las diversas funciones de correlación espaciales en sistemas constituidos por moléculas angulares rígidas. (dos modelos simétricos y uno asimétrico). Las funciones de distribución radial y las funciones de correlación site-site en estos sistemas (moléculas angulares rígidas) dependen fuertemente de la densidad, pero no tanto de la temperatura. Las simulaciones MC se realizaron a lo largo de cuatro isotermas distintas en cada uno de los sistemas lo que nos ha permitido hacer una estimación cualitativa de las propiedades críticas de los tres modelos.

16. Hemos utilizado uno de los tres modelos angulares para estudiar el comportamiento del propano obteniendo las propiedades termodinámicas y estructurales para este alcano. También hemos estimado la temperatura, presión y densidad crítica para el propano utilizando cuatro juegos distintos de parámetros intermoleculares. Comparando las propiedades termodinámicas obtenidas para el propano por MC en el colectivo canónico con valores experimentales y con las obtenidas previamente por nuestro grupo por el método MD llegamos a la conclusión de que ambos métodos reproducen bien dichas propiedades con la ventaja de que, para nuestro potencial intermolecular, el método de MC requiere menos tiempo de computación.

17. Hemos recurrido al conjunto de programas GROMOS96 para obtener la dinámica y estructura de un dominio proteico (el N-SH3 de la proteína Grb2 del ratón) en tres condiciones distintas; aislado en medio acuoso, aislado en un medio salino (50 mM de sulfato de sodio) y en presencia de un péptido de quince residuos (el mSos2-A del ratón). Aunque las simulaciones son bastante largas, 10 ns en cada uno de los casos, hemos observado que las estructuras finales son muy similares a las experimentales obtenidas por espectroscopía RMN (que hemos considerado como estructuras iniciales en la simulación). Las mayores diferencias entre el experimento y la simulación tienen lugar en el sistema más grande, es decir, en el formado por el dominio y el péptido (complejo N-SH3/mSos2-A). En esta simulación las fluctuaciones de la cadena principal del péptido y de la proteína se han analizado de forma separada.

18. Así como el dominio de la proteína no sufre variaciones estructurales significativas, el péptido se estira perdiendo completamente su conformación inicial y formando una estructura muy similar a la que presenta el péptido mSos1-E (formado por diez residuos) en presencia del mismo dominio N-SH3. El análisis de la estructura secundaria nos lleva a la conclusión de que el dominio N-SH3 tiene estructura de tres hebras β -lámina. La mayor parte de los puentes de hidrógeno observados experimentalmente se reproducen también al menos durante el 60% del tiempo de simulación. De nuevo las mayores discrepancias se observan en los puentes de hidrógeno péptido-péptido y péptido-proteína.

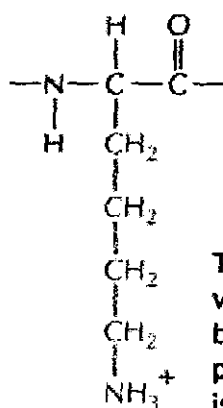
19. La presencia de iones en el medio provoca la desestabilización del dominio N-SH3 de la proteína Drk, dominio análogo al N-SH3 del Grb2 para la *Drosophila*, que pierde su estructura en una disolución 50 mM de sulfato de sodio. Sin embargo, el dominio N-SH3 de la Grb2 no se desestabiliza en presencia de iones tal y como hemos podido demostrar a través de nuestros resultados de simulación.

Aminoácidos: Fórmulas y Nomenclatura.

BASIC SIDE CHAINS

lysine

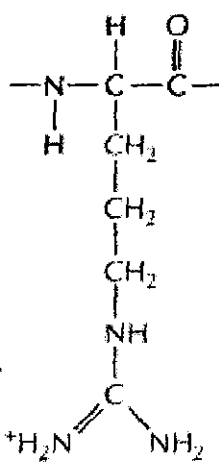
(Lys, or K)



This group is very basic because its positive charge is stabilized by resonance.

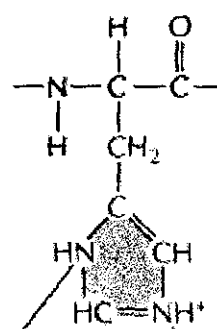
arginine

(Arg, or R)



histidine

(His, or H)

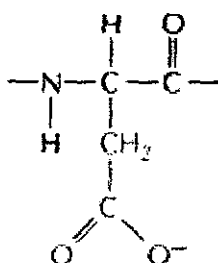


These nitrogens have a relatively weak affinity for an H⁺ and are only partly positive at neutral pH.

ACIDIC SIDE CHAINS

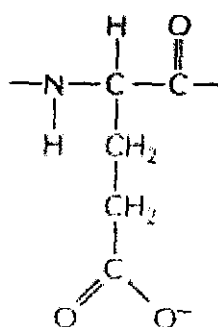
aspartic acid

(Asp, or D)

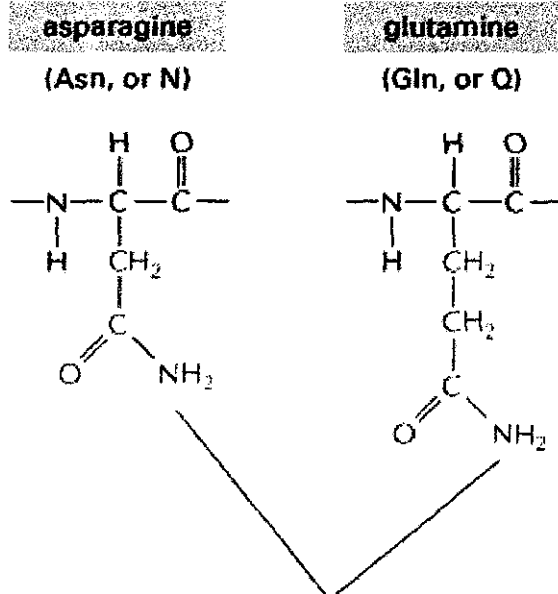


glutamic acid

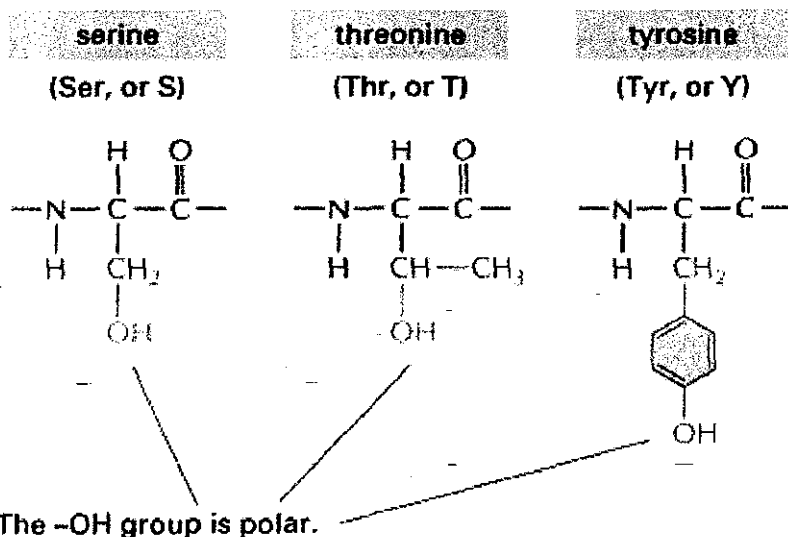
(Glu, or E)



UNCHARGED POLAR SIDE CHAINS



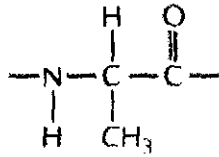
Although the amide N is not charged at neutral pH, it is polar.



NONPOLAR SIDE CHAINS

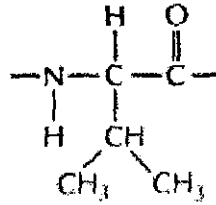
alanine

(Ala, or A)



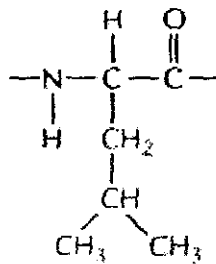
valine

(Val, or V)



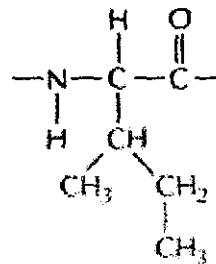
leucine

(Leu, or L)



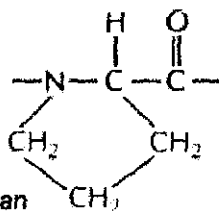
isoleucine

(Ile, or I)



proline

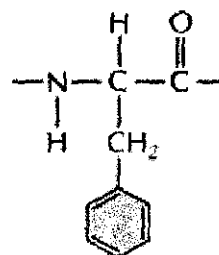
(Pro, or P)



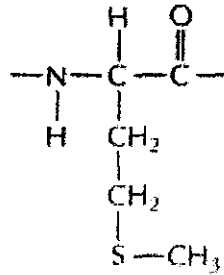
(actually an imino acid)

phenylalanine

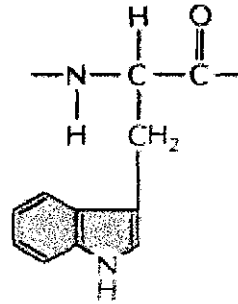
(Phe, or F)



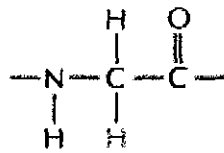
methionine
(Met, or M)



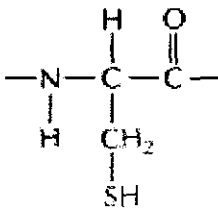
tryptophan
(Trp, or W)



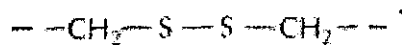
glycine
(Gly, or G)



cysteine
(Cys, or C)



Disulfide bonds can form between two cysteine side chains in proteins.



Referencia

B. Alberts, D. Bray, A. Johnson, J. Lewis, M. Roff, K. Roberts, P. Walter, "Essential Cell Biology. An introduction to the Molecular Biology of the Cell". Garland Publishing, New York, London 1997.