



FACULTAD DE CIENCIAS

LICENCIADO EN FÍSICA

Mayo 2013

TRABAJO FIN DE CARRERA

**MÉTODO DE MODELIZACIÓN
MOLECULAR MEDIANTE POTENCIALES
EFECTIVOS DIRECCIONALES**

Javier Villar Raba

Dirigido por:
Julio Largo Maeso

Resumen

Los modelos que representan un sistema, muchas veces, tienen mayor detalle del necesario para reproducir una determinada propiedad. Por ello y dado el gran número de simulaciones que se deben realizar, es interesante trabajar con modelos que sean lo más sencillos posibles, sin renunciar a sus características principales.

En el presente trabajo lo que buscamos es identificar un procedimiento de obtención de potenciales efectivos direccionales. Entendiendo por potenciales efectivos direccionales a aquellos que permiten simular o tratar un fluido hipotético cuyas partículas interaccionen mediante ese potencial efectivo de tal manera que dicho fluido hipotético presente alguna (o todas) las propiedades características de un sistema más realista.

En general ese potencial efectivo se obtiene integrando los grados de libertad que se consideran superfluos del modelo original (o más detallista) y en general incluyen un promedio sobre las orientaciones de las partículas. Nosotros consideramos que dada la influencia creciente de las interacciones direccionales y la gran influencia que tiene sobre el diagrama de fases, en determinados casos el promedio esférico puede eliminar grados de libertad relevantes.

Queriendo obtener un compromiso entre detalle (modelos atómicos) y simplicidad (modelo efectivo isótropo) trabajamos en conseguir un modelo efectivo que conserve la direccionalidad de las interacciones entre las moléculas, manteniendo en lo posible la sencillez del modelo efectivo.

Índice

I	Fundamentos teóricos	1
1.	Introducción	1
2.	Simulación por Monte Carlo	4
2.1.	Método de Monte Carlo	4
2.2.	Importancia del muestreo	6
2.3.	Método de Metrópolis	7
2.4.	Modelización de fluidos	9
2.5.	Colectivo Canónico	10
2.6.	Detalles de las simulaciones	12
3.	Obtención de modelos efectivos	13
3.1.	Motivación de los modelos “grano-grueso”	13
3.2.	Potencial de fuerza media	15
3.3.	IBI: Inversión del factor de Boltzmann Iterativo	16
4.	¿Qué se pierde al hacer un modelo de “grano-grueso”?	17
4.1.	Problemas de representatividad	19
4.2.	Problemas de transferencia	20
II	Un ejemplo de aplicación del método: CH₄	22
5.	Modelos atomísticos y moleculares para el CH ₄	22
5.1.	Modelo TraPPE-UA	23
5.2.	Modelo TraPPE-EH	23
6.	¿Existe un orden orientacional en las moléculas tetraédricas ?	26
7.	Estudio por simulación del problema	30
7.1.	Determinación del potencial efectivo isótropo	30
7.2.	Estudio del orden estructural	35
7.3.	Determinación del potencial efectivo direccional	36

7.4. Procedimiento de construcción del potencial efectivo	39
7.5. Obtención de la probabilidad conjunta de θ_1 y θ_2	43
8. Resultados	45
9. Conclusiones	49
A. Implementación del modelo en las simulaciones	51
B. Tratamiento de las correcciones de largo alcance	53

Parte I

Fundamentos teóricos

1. Introducción

Algunos problemas de Mecánica Estadística son resueltos de forma exacta, es decir, conseguir específicamente todas las propiedades microscópicas de un sistema permitiendo, a veces de manera sencilla, obtener resultados de las propiedades macroscópicas. Pero la realidad es que hay muy pocos problemas que son resueltos de forma exacta, sin embargo la mayoría deben ser tratados mediante aproximaciones. Para ello se utilizan simulaciones computacionales que consiguen dar resultados “prácticamente exactos” respecto al modelo planteado. Por lo que pueden ser considerados como test de teorías y lo más importante es que muchos resultados pueden ser comparados con datos experimentales reales. Además si el modelo computacional es bueno, se pueden predecir resultados en zonas difícilmente accesibles experimentalmente y permitir interpretar resultados. En definitiva las simulaciones computacionales proveen una ruta desde los detalles microscópicos de un sistema (masa y carga de los átomos, interacciones, geometría molecular, etcétera) hacia sus propiedades macroscópicas de interés experimental (ecuación de estado, parámetros de órdenes estructurales y demás). Además esto es útil ya que puede ser muy difícil y hasta imposible de realizar experimentos bajo condiciones extremas de Temperatura y presión, mientras que una simulación del material bajo estas condiciones es perfectamente realizable.

Las simulaciones computacionales permiten el estudio de las propiedades de sistemas de muchas partículas. En un experimento típico, se mide normalmente una propiedad promediada sobre un gran número de partículas. Para lo cual, es necesario tener claros qué tipos de promedios permiten computar. Para comprender esto, se debe recurrir a la Termodinámica y a la Mecánica Estadística.

La Termodinámica es una poderosa teoría fenomenológica de gran generalidad, construida sobre la base de hipótesis simples. El concepto fundamental introducido en dichas hipótesis es la *entropía*, que entra en la formulación de manera abstrac-

ta, a través de un principio variacional que determina los estados de equilibrio. No obstante, en el formalismo resultante, la entropía es uno más entre un amplio conjunto de parámetros extensivos, junto con la energía, los números molares, el volumen, etcétera. La Termodinámica brinda una descripción macroscópica del comportamiento de sistemas compuestos por un número gigantesco de partículas interactuantes. Estas partículas (átomos, moléculas, etcétera) obedecen las leyes de la mecánica (leyes de Newton en una descripción clásica o la ecuación de Schrödinger, en una descripción cuántica). Una descripción macroscópica, por lo tanto, debe basarse en la dinámica de un sistema de muchos cuerpos, los cuales pueden ser idealizados como partículas puntuales o como pequeños cuerpos con pocos grados internos de libertad. Es la Mecánica Estadística la que establece la conexión entre los niveles de descripción microscópico y macroscópico. Al tratar un número muy grande de partículas, lo primero a destacar es la necesidad de una descripción probabilística del estado de los sistemas. Dado un sistema bajo ciertos vínculos (por ejemplo, volumen, energía, número de partículas), el estado microscópico del sistema deberá ser compatible con éstos. Existe una enorme cantidad de estados microscópicos compatibles con dichos valores, a este conjunto se lo denomina estado *macroscópico* o *macroestado*.

Desde un punto de vista macroscópico, la especificación de unas pocas variables globales es suficiente para determinar todas las propiedades de un sistema en equilibrio. En otras palabras, fijar las condiciones iniciales macroscópicas permite especificar completamente el problema termodinámico. Sin embargo, cuando los sistemas son pensados como una colección de partículas, la especificación de las condiciones iniciales macroscópicas no determina unívocamente las condiciones mecánicas iniciales. Existe un gran número de microestados compatibles con casi cualquier condición macroscópica que se pueda fijar. Al repetir un experimento varias veces, la probabilidad de preparar el sistema en las mismas condiciones iniciales microscópicas es infinitesimal. No obstante, los fenómenos observados a escala macroscópica son en cierto sentido equivalentes y deben ser tratadas igualmente. La expresión matemática de este concepto se basa en asignar una probabilidad a todos los posibles estados del sistema al tiempo cero. Mediante este procedimiento es claro que, para cualquier condición inicial, el resultado para cualquier magnitud macroscópica será siempre el mismo.

Esta teoría brinda una predicción acerca del resultado promedio de un número grande de experimentos realizados bajo condiciones idénticas, pero no ofrece una predicción precisa del resultado del mismo.

En una descripción estadística de un sistema de muchos cuerpos, el objeto representativo del sistema es una colección de puntos en el espacio de las fases, cada uno con un peso estadístico o probabilidad. En otras palabras, el estado microscópico del sistema está descrito por una variable vectorial aleatoria, los diferentes puntos en el espacio de las fases en los cuales puede encontrarse el sistema, constituyen los valores posibles de dicha variable. La Mecánica Estadística se basa en determinar cuál es la distribución de probabilidad correcta de esta variable. Dicha distribución de probabilidad debe depender de las propiedades mecánicas microscópicas y debe ser independiente del tiempo para un sistema en equilibrio.

2. Simulación por Monte Carlo

La simulación por Monte Carlo (MC) resulta un instrumento efectivo para el estudio de las propiedades de equilibrio de fluidos. El aumento en la potencia de cálculo de los ordenadores así como el desarrollo de algoritmos de simulación permiten simplificar la determinación de propiedades termodinámicas de equilibrio una vez conocido el potencial de interacción que actúa entre las moléculas que componen el fluido.

El método de Monte Carlo (MC) es quizá el método más usado en mecánica estadística computacional. En particular la técnica de Metrópolis-Montecarlo ha sido muy usada en el estudio de fluidos. Nos centraremos en simulaciones de sistemas en el colectivo canónico, es decir, un sistema con un número fijo de partículas (N) en un volumen (V) dado y a una Temperatura (T).

2.1. Método de Monte Carlo

El método de Monte Carlo es un método probabilístico (estocástico), en contraposición de los métodos determinísticos (para una descripción completa del método ver la referencia [3]). Por proceso estocástico se entiende una secuencia de estados cuya evaluación viene determinada por sucesos al azar.

En las simulaciones de MC en sistemas moleculares, se generan secuencias de configuraciones con una distribución de probabilidad determinada y las propiedades termodinámicas del sistema se calculan como promedios a partir de estas configuraciones. Se comienza escribiendo la expresión clásica de la función de partición del colectivo Canónico Q .

$$Q = a \int \int e^{-\frac{H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)}{k_B T}} d\vec{r}^N d\vec{p}^N \quad (1)$$

donde $\vec{r}^N$ se refiere a las coordenadas de posición de las N partículas y $\vec{p}^N$ corresponde al momento de todas las partículas N . Además k_B es la constante de Boltzmann y T es la Temperatura. La función $H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ es el hamiltoniano del sistema, en el cual se expresa la energía total del sistema aislado como función de la posición y momento de las partículas implicadas: $H = K + U$, donde K es

la energía cinética del sistema y U es la energía potencial. Finalmente, a es una constante de proporcionalidad elegida de tal forma que la suma sobre todos los estados cuánticos se aproxime a la función de partición clásica en el límite $\hbar \rightarrow 0$. En el caso de un sistema de N átomos idénticos el valor de la constante es:

$$a = \frac{1}{h^{3N} N!} \quad (2)$$

Si la función de potencial U no depende de las velocidades y por lo tanto sólo depende de la configuración del sistema, se puede escribir el hamiltoniano de la forma:

$$H(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} + U(\vec{r}^N) \quad (3)$$

donde se ha tenido en cuenta que la energía cinética del sistema no relativista es $K = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m}$.

Esto conlleva poder separar las integrales,

$$Q = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\frac{\sum_i |\vec{p}_i|^2}{2mk_B T}} d\vec{p}^N \int e^{-\frac{U(\vec{r}^N)}{k_B T}} d\vec{r}^N \quad (4)$$

y en este caso la integral sobre los momentos puede ser resuelta analíticamente

$$\int e^{-\frac{\sum_i p_i^2}{2mk_B T}} d\vec{p}^N = (2\pi mk_B T)^{\frac{3N}{2}} \quad (5)$$

Luego, la función de partición canónica puede ser expresada como:

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \int e^{-\frac{U(\vec{r}^N)}{k_B T}} d\vec{r}^N \quad (6)$$

donde la integral sobre las posiciones es a menudo referida como la integral configuracional Q_c

$$Q_c = \int e^{-\frac{U(\vec{r}^N)}{k_B T}} d\vec{r}^N \quad (7)$$

Si se quiere conocer el valor de una propiedad termodinámica A se puede esperar que el valor promedio de dicha propiedad se obtenga:

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\vec{r}^N, \vec{p}^N) e^{-\beta H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)} d\vec{r}^N d\vec{p}^N}{\int e^{-\beta H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)} d\vec{r}^N d\vec{p}^N} \quad (8)$$

siendo $\beta = 1/k_B T$. En esta ecuación, la función A puede depender del momento y de la posición. Como K es una función cuadrática de momento, la integración sobre los momentos puede ser resuelta analíticamente. Por lo tanto, para la mayoría de los casos los promedios que solo dependen del momento son fáciles de evaluar. Siempre y cuando A no dependa de $\vec{p}$, el problema más difícil es el cálculo de promedios cuya función es del tipo $A(\vec{r}^N)$.

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Q_c} \int A(\vec{r}^N) e^{-\frac{U(\vec{r}^N)}{k_B T}} d\vec{r}^N \quad (9)$$

En algunos casos excepcionales la integral multidimensional puede ser calculada analíticamente en las coordenadas de las partículas para conseguir un valor de la propiedad que se quiere obtener. En el resto de casos para encontrar una posible solución se recurre a métodos numéricos. Una vez definido la naturaleza del problema numérico que hay que resolver, se utiliza el método de Monte Carlo.

2.2. Importancia del muestreo

Antes de discutir la importancia del muestreo, veamos la técnica Monte Carlo más simple: el muestreo aleatorio. Se supone que se quiere evaluar numéricamente la integral uni-dimensional I .

$$I = \int_a^b f(x) dx \quad (10)$$

En lugar de usar la forma convencional, donde se evalúa el integrando en valores predeterminados de abscisa, la ecuación 10 puede evaluarse como:

$$I = (b - a) \langle f(x) \rangle \quad (11)$$

donde $\langle f(x) \rangle$ denota el promedio no ponderado de $f(x)$ en el intervalo $[a, b]$. Este promedio se determina al evaluar $f(x)$ en un gran rango L de valores de x distribuidos aleatoriamente en el intervalo $[a, b]$. Es evidente que como $L \rightarrow \infty$, este procedimiento debería dar el valor correcto de I . Sin embargo, este método es poco usado para evaluar promedios como en la ecuación 9, porque la mayoría de los valores caerían en la zona donde el factor de Boltzmann es insignificante (cuando

la energía tiende a infinito y su peso estadístico es pequeño). Debido a ello es más interesante muestrear muchos puntos en la región donde el factor de Boltzmann es grande y poco en el resto. Esta es la razón por la que se define la importancia en el muestreo.

2.3. Método de Metrópolis

El método de Metrópolis genera una cadena de Markov para crear configuraciones de modo aleatorio cuya distribución límite tiende a una función determinada, dependiendo del colectivo en el que se lleve a cabo la simulación. Recordando que un proceso de Markov se define como un proceso estocástico en el que la probabilidad condicional de pasar de un estado determinado a otro únicamente depende del valor de la variable en un instante cualquiera anterior.

Veamos ahora el procedimiento que sigue el método de Metrópolis para determinar la probabilidad de transición $\pi(o \rightarrow n)$ de pasar del estado (anterior) o a un estado (nuevo) n . Si se supone que la probabilidad de encontrar el sistema en una configuración o es proporcional a $N(o)$ y en la configuración n es proporcional a $N(n)$. Los elementos de matriz deben satisfacer una condición evidente; una vez se alcanza una distribución de equilibrio no debe destruirse. Esto quiere decir que, en el equilibrio, el número promedio de movimientos aceptados al abandonar una configuración o debe ser exactamente igual al número promedio de movimientos aceptados al pasar de la configuración n a la o . Esta condición de reversibilidad implica lo siguiente:

$$N(o)\pi(o \rightarrow n) = N(n)\pi(n \rightarrow o) \quad (12)$$

Veamos cómo $\pi(o \rightarrow n)$ se construye en la práctica, recordando que un movimiento Monte Carlo consta de dos etapas. En la primera etapa, se realiza un movimiento de prueba del estado o al estado n , denotando la matriz de transición que determina la probabilidad de realizar un movimiento de prueba de o a n por $\alpha(o \rightarrow n)$, siendo $\alpha(o \rightarrow n)$ una matriz de la cadena de Markov. En la segunda etapa se trata de tomar la decisión de aceptar o rechazar el movimiento, para ello se denota la probabilidad de aceptar un movimiento de prueba de o a n por

$acc(o \rightarrow n)$, así:

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n) \times acc(o \rightarrow n) \quad (13)$$

En el esquema original del método de Metrópolis α se elige como una matriz simétrica $\alpha(o \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow o)$, por lo que la ecuación 12 puede escribirse en términos de $acc(o \rightarrow n)$ como:

$$N(o) \times acc(o \rightarrow n) = N(n) \times acc(n \rightarrow o) \quad (14)$$

De la ecuación anterior se tiene:

$$\frac{acc(o \rightarrow n)}{acc(n \rightarrow o)} = \frac{N(n)}{N(o)} = e^{-\beta[U(n)-U(o)]} \quad (15)$$

Expresándose la probabilidad de aceptación de un movimiento de la forma:

$$acc(o \rightarrow n) = \min(1, e^{-\beta[U(n)-U(o)]}) \quad (16)$$

Por último, veamos ahora el procedimiento habitual para aplicar el método de Metrópolis.

1. Se genera un movimiento de prueba de la configuración o a la configuración n .
2. Se calcula la probabilidad de aceptación de acuerdo con la ecuación 16.
3. Para decidir si se acepta o rechaza el movimiento, en una distribución uniforme se genera un numero aleatorio, $Ranf$, en el intervalo $[0, 1]$.
4. Se acepta el movimiento de prueba, si $Ranf < acc(o \rightarrow n)$ y en caso contrario se rechaza.

Una vez se han realizado los pasos anteriores, se evalúan los promedios de cualquier magnitud física en el colectivo correspondiente, mediante un promedio de la forma:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A_i \quad (17)$$

donde n es el numero de configuraciones que se han muestreado a lo largo de la simulación y A_i es el valor de la magnitud A en la configuración i .

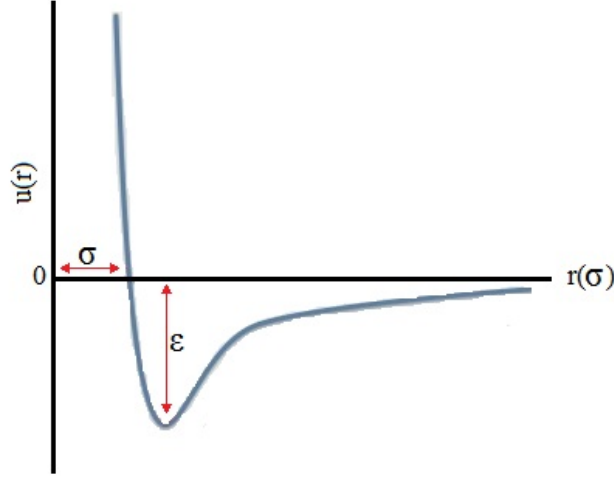


Figura 1: Forma típica de un potencial intermolecular para moléculas no polarizadas y neutras.

2.4. Modelización de fluidos

Para poder aplicar el formalismo de la Mecánica Estadística y así obtener las propiedades termodinámicas se debe obtener la función de partición (ecuación 6). Para realizar el cálculo de la misma se utilizará el método de Monte Carlo (que utiliza implícitamente la hipótesis ergódica). Para el cálculo de la parte configuracional será necesario conocer la energía configuracional.

En un gas real monoatómico de moléculas neutras no polarizadas, las fuerzas intermoleculares son isótropas y derivan de un potencial de interacción de simetría esférica $u(r)$. Se deberá conocer este potencial de interacción o las fuerzas intermoleculares del que derivan, para así poder imponer una forma funcional a dicho potencial, generalmente, interacción átomo-átomo y simetría esférica. Así mismo se supondrá que es aditivo por pares y por lo tanto la energía total será la suma de la energía de interacción de todos los pares.

$$U = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N u(r_{ij}) \quad (18)$$

Dicha energía de interacción será, por ejemplo, un potencial de Lennard-Jones:

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (19)$$

donde r representa la separación entre partículas, σ el diámetro de las partículas y la distancia a la cual el potencial se anula y ϵ el parámetro de energía de las interacciones y el valor absoluto de la energía en el mínimo de potencial, de manera que coinciden con los parámetros correspondientes representados en la Figura 1.

2.5. Colectivo Canónico

En el colectivo canónico el número de partículas, Temperatura y volumen están fijadas. La función de partición es:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int e^{-\beta U(\vec{r}^N)} d\vec{r}^N \quad (20)$$

donde $\Lambda = \sqrt{h^2/(2\pi m k_B T)}$ es la longitud de onda térmica de De Broglie. A partir de la función de partición se deduce que la probabilidad de encontrar una configuración $\vec{r}^N$ viene dada por:

$$N(\vec{r}^N) \propto e^{-\beta U(\vec{r}^N)} \quad (21)$$

Las ecuaciones 20 y 21 son las ecuaciones básicas para la simulación en el colectivo canónico.

Simulación en el Colectivo Canónico

En el colectivo canónico [4], se tiene que muestrear la distribución dada por la ecuación 21. Esto se realiza siguiendo el siguiente esquema.

1. Seleccionamos una partícula aleatoria y se calcula la energía de dicha configuración $U(o)$.
2. A la partícula seleccionada se le da un desplazamiento aleatorio, de la forma:

$$r(o) \rightarrow r(o) + \Delta(Ranf - 0.5) = r(n) \quad (22)$$

donde $\Delta/2$ es el máximo desplazamiento, ya que $Ranf$ es un número aleatorio comprendido entre 0 y 1. El valor de Δ debe ser elegido tal que el muestreo sea óptimo (es decir con una aceptación del 40 %-60 %). La nueva configuración es denotada n y su energía $U(n)$

3. El movimiento es aceptado con una probabilidad

$$acc(o \rightarrow n) = \min(1, e^{-\beta[U(n)-U(o)]}) \quad (23)$$

si el paso es rechazado se mantiene la antigua configuración.

Función de distribución radial

Para determinar las propiedades termodinámicas de N partículas, es conveniente utilizar la función de distribución radial [6].

La función de distribución radial, también llamada función correlación de pares, es una medida de la correlación entre las partículas de un sistema. Específicamente da una medida de la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia $r = |\vec{r}|$ de otra partícula tomada como referencia.

La característica más básica de un líquido es que posee un orden de corto alcance y desorden a largo alcance. La función $g(r)$ resulta entonces una buena herramienta para determinar la fase en la que se encuentra un determinado sistema, pues provee una descripción directa del orden posicional de las moléculas. Como dos moléculas, en general, no pueden estar a una distancia algo más corta que el diámetro molecular $\varrho < \sigma$, debe cumplirse:

$$g(r) = 0 \quad 0 \leq r \leq \varrho \quad (24)$$

La localización del primer pico en $g(r)$ es la distancia a los primeros vecinos. En los líquidos, debido al orden de corto alcance, habrá una “capa” de primeros vecinos alrededor de una cierta distancia; en contraste al orden de largo alcance en un cristal, la próxima capa de próximos vecinos en el líquido será mucho menos prominente. Las correlaciones en las posiciones moleculares, *mueren* rápidamente en un líquido, provocando que $g(r)$ tienda a la unidad (valor correspondiente a la completa descorrelación entre las posiciones de las partículas) en una distancia de unos pocos diámetros moleculares.

Además la función de distribución radial permite obtener:

$$N(r) = 4\pi\rho \int_r^{r+dr} r^2 g(r) dr \quad (25)$$

donde $N(r)$ representa la cantidad de partículas situadas a una distancia r de cada partícula.

Ahora bien, interesa obtener la función de distribución radial, el procedimiento para obtener dicha función es el siguiente. Al final de cada ciclo, donde un ciclo está compuesto por una serie de intentos de movimiento y al ser en las partículas esféricas, el único movimiento posible es el de traslación, se miden las distancias a las que se encuentran todas las partículas de las demás. El resultado se agrupa por intervalos $(r_i - \Delta r/2, r_i + \Delta r/2)$ y se construye de esa manera un histograma. Ahora si se llama N_i al número de partículas que se encuentra a una distancia de otra comprendida en el intervalo $(r_i - \Delta r/2, r_i + \Delta r/2)$ y $\langle N_i \rangle$ a su valor medio en un cierto número de ciclos, la función de distribución radial vendrá dada por:

$$g(r_i) = 2 \frac{\langle N_i \rangle}{(N-1)\rho \frac{4}{3}\pi \left((r_i + \frac{\Delta r}{2})^3 - (r_i - \frac{\Delta r}{2})^3 \right)} \quad (26)$$

donde el factor 2 se introduce para tener en cuenta que las interacciones son por pares y no se cuenta cada par dos veces y se divide entre $N-1$ en lugar de N porque cada partícula puede interaccionar con las demás, pero no consigo misma.

2.6. Detalles de las simulaciones

Se realizaron simulaciones de Monte Carlo, en el colectivo NVT y μ VT para Temperaturas entre 150K y 300K. Para más detalles consultar [1] y [3].

Los resultados de las simulaciones se refieren a 2 moléculas de CH_4 , encerradas en una caja cúbica con volumen constante, el tamaño de la caja se ajusta con el fin de obtener la densidad deseada.

En cambio en las simulaciones en el colectivo macrocanónico μ VT el lado L de la caja de simulación mide 10σ .

Las interacciones moleculares fueron truncadas a una distancia “*cutoff*” de $9\text{\AA}$ mediante el método de truncado [3] y se añadieron correcciones de largo alcance.

3. Obtención de modelos efectivos

Los modelos que representan un sistema, muchas veces, tienen mayor detalle del necesario para reproducir una determinada propiedad. Por ello y dado el gran número de simulaciones que se deben realizar, es interesante trabajar con modelos que sean lo más sencillos posibles, sin renunciar a sus características principales [7].

Si conseguimos simplificar los modelos, manteniendo su capacidad predictiva, podremos estudiar un mayor número de mezclas por simulación.

3.1. Motivación de los modelos “grano-grueso”

Las simulaciones por ordenador como Monte Carlo o Dinámica Molecular, son herramientas importantes y de uso constante para el estudio de sistemas moleculares. De hecho, para un hamiltoniano determinado, estos métodos pueden suministrar soluciones numéricas de magnitudes medibles experimentalmente.

Tres cuestiones prácticas son fundamentales al planificar una simulación por ordenador. Todas son importantes y deben ser resueltas en conjunto:

1. Tamaño del sistema.
2. Tiempo de muestreo.
3. Precisión del modelo.

Dentro de las opciones se quiere siempre obtener la solución óptima, que la simulación sea factible, los resultados fiables, significativos y no tremendamente costosos.

Las aproximaciones o fuentes de error inherentes al proceso de simulación (muestreo limitado del espacio configuracional, tamaño finito de la caja de simulación, etcétera) normalmente son insignificantes (según la magnitud a medir) y suelen estar bajo control. No es así en cuanto a las modelizaciones de las moléculas. Los potenciales de interacción obtenidos mediante cálculos de mecánica cuántica son en general más detallados y posiblemente más fiables que los potenciales por pares parametrizados empíricamente. Sin embargo, estos potenciales ab-initio son mu-

cho más costosos de utilizar debido a su complicada forma funcional, además sólo pueden ser obtenidos para pequeñas moléculas. Hoy en día los potenciales de interacción más utilizados son aquellos de interacción sitio-sitio, es decir potenciales por pares, normalmente parametrizados para reproducir algún conjunto de datos experimentales.

La solución de la ecuación de Schrödinger para el núcleo y los electrones determina, fundamentalmente, las propiedades de los fluidos moleculares, pero para la gran mayoría de aplicaciones esta formulación resulta demasiado costosa de resolver. Para reducir el coste, se realizan aproximaciones “coarse-grained” o a “grano-grueso” o mejor traducido a *grandes rasgos* o *grosso modo*, para así quedarse sólo con las características más relevantes del sistema. De esta forma se tiene un modelo menos completo pero más práctico y/o efectivo.

Un modo bastante común de simplificar el problema es la integración de los grados de libertad cuánticos con el objetivo de obtener un potencial efectivo de interacción clásico. Esto puede ser llevado a cabo mediante consideraciones analíticas o a través del ajuste de propiedades termodinámicas y/o estructurales de calidad suficiente. Para ello hay que buscar un compromiso entre precisión y simplicidad del modelo.

En general, los métodos de obtención de modelos aproximados tratan de buscar la manera de representar un modelo que considere todos los átomos de la molécula mediante uno menos estructurado, por lo tanto más sencillo y computacionalmente mucho más eficiente. Un modelo aproximado obtenido de forma adecuada debe mantener tantas propiedades del modelo original como sea posible o requerida por la cuestión a resolver. En su mejor versión, las estrategias de “coarse-grained” facilitan una visión de lo esencial de un sistema despojado de todos los detalles no esenciales.

Desde un punto de vista práctico, es deseable el establecimiento de un procedimiento estándar de obtención de estos modelos simplificados de moléculas, en vista de poder obtener de manera sencilla un potencial de interacción que nos permita calcular un amplio rango de propiedades de una forma lo más automática posible.

En principio es posible derivar el potencial efectivo mediante la simulación de un sistema reducido del modelo más detallado. La simulación del modelo completo

da lugar a una muestra representativa del colectivo estadístico. Después de retirar los grados de libertad que no interesan nos quedaremos con un conjunto de configuraciones del sistema reducido. El objetivo es tratar de encontrar un potencial efectivo que reproduzca este conjunto de configuraciones y los valores medios correspondientes tan fielmente como sea posible. Para ello hay que resolver el problema inverso: reconstruir el potencial de interacción a partir de los promedios. A pesar de que se pueden utilizar diferentes observables, una buena opción es la función de distribución radial. La función de distribución radial da una detallada representación de las propiedades estructurales del sistema, la cual se puede obtener por simulación molecular del sistema completo, además pueden encontrarse datos experimentales de la función de distribución radial, por ejemplo, obtenidos por difracción de rayos-x o difracción de neutrones, para un gran número de líquidos formados por moléculas pequeñas.

Como los potenciales efectivos se pueden construir a partir de las funciones de distribución radial, estos potenciales tratarán de reproducir fundamentalmente las propiedades estructurales.

3.2. Potencial de fuerza media

En la bibliografía [15] se ha propuesto invertir las funciones de distribución radial para un sistema monocomponente tomando la inversa del factor de Boltzmann de $g(r)$

$$g(r) \sim e^{-\beta u(r)} \quad (27)$$

$$u(r) = -k_B T \ln g(r) \quad (28)$$

Sin embargo esto sólo es exacto en el límite de sistemas infinitamente diluidos, esto es, con $\rho \rightarrow 0$. En realidad el potencial de fuerza media debe ser definido como una energía libre más que como una energía potencial (excepto para el caso $\rho = 0$) y sería función de la Temperatura y la densidad.

$$F(r) = -k_B T \ln g(r) \quad (29)$$

Una vez que se dispone de un conjunto de datos de la función de correlación entre pares de sitios de interacción $g(r)$, por ejemplo mediante una simulación

previa del modelo a simplificar, se tendrá para esa $g(r)$ un potencial equivalente de fuerza media.

$$u(r) = -k_B T \ln g(r) \quad (30)$$

Estos potenciales son por definición aditivos por pares pero no pueden ser utilizados en simulación por ordenador porque en realidad contienen también el efecto cooperativo de interacción a varios cuerpos.

3.3. IBI: Inversión del factor de Boltzmann Iterativo

El método de Inversión del factor de Boltzmann Iterativo tiene su fundamento teórico en que todas las propiedades termodinámicas de un sistema, cuyas partículas interactúan mediante una serie de potenciales $u^{(1)}(r)$, $u^{(2)}(r_1, r_2)$, $\dots$, $u^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$, siendo $u^{(i)}$ la interacción a i -cuerpos, pueden conocerse a partir de las distribuciones a varios cuerpos $\rho^{(1)}(r)$, $\rho^{(2)}(r_1, r_2)$, $\dots$, $\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$. En la práctica el cálculo de correlaciones a más de tres cuerpos $i \geq 3$ es muy costoso y por ello sólo las interacciones a dos cuerpos son tenidas en consideración.

Este método utiliza las diferencias que se obtienen entre las funciones de distribución generadas a partir de un supuesto potencial con respecto a las funciones de distribución que se quieren reproducir, para así mejorar el potencial efectivo de forma sucesiva y convergente. El algoritmo de optimización es muy poderoso, alcanzándose la convergencia al cabo de pocas iteraciones.

Para llevar a cabo esta aproximación [11] se empieza con una aproximación inicial del potencial de interacción por pares $u_0(r)$, tras $(i + 1)$ pasos de iteración, el potencial tiene la siguiente forma:

$$u_{i+1}(r) = u_i(r) + k_B T \ln \frac{g_i(r)}{g_{\text{objetivo}}(r)} \quad (31)$$

donde $g_{\text{objetivo}}(r)$ es la función de distribución radial que queremos ajustar y reproducir, mientras $g_i(r)$ es la función de distribución radial del i -ésimo paso iterativo.

Una buena aproximación inicial es el potencial de fuerza media:

$$u_0(r) = -k_B T \ln g_{\text{objetivo}}(r) \quad (32)$$

que es exacta para un sistema interaccionando mediante un potencial a pares y su densidad tendiendo a cero. La convergencia se alcanza cuando un determinado parámetro de convergencia:

$$f_{objetivo} = \int_{r_{min}}^{r_{max}} w(r) (g(r) - g_i(r))^2 dr \quad (33)$$

sea menor que un valor determinado. Aquí se puede hacer $w(r) = \exp(-kr)$ como función de peso con el fin de penalizar las desviaciones a distancias pequeñas.

4. ¿Qué se pierde al hacer un modelo de “grano-grueso”?

Tal como se puede suponer, los modelos más o menos simplificados no pueden reproducir todas y cada una de las propiedades del modelo completo (aquel que considera todos los detalles o al menos todos los átomos), por lo tanto cada uno tiene que obtener o ajustar su modelo teniendo en mente la cuestión que quiere resolver.

Si se está más interesado en reproducir las propiedades estructurales de un fluido molecular en unas condiciones determinadas de presión o volumen y Temperatura, la construcción de la interacción efectiva consistirá en dos pasos.

1. En primer lugar se hará una inversión del factor de Boltzmann iterativo. Con este esquema construiremos un potencial efectivo que reproduzca la función de distribución radial de la molécula (entre los centros de masa por ejemplo) o la función de distribución radial entre dos centros activos. De esta manera si las propiedades están muy relacionadas con la estructura estarán mejor reproducidas mediante el modelo aproximado.
2. Se refinara el potencial efectivo obtenido en el paso anterior con el fin de obtener otras propiedades en las que estemos interesados. Esta corrección lógicamente afectará la precisión con la que se obtienen otras propiedades (procurando que sean no relevantes en el problema a estudiar). Este ajuste se puede realizar en cada uno de los pasos iterativos o al final del proceso.

La presión de este modelo simplificado, parametrizado mediante el método descrito con anterioridad, no es la misma que en el sistema original. Por ejemplo si se sustituye una molécula de agua por una esfera, la estructura interna de la molécula se pierde así como todas las interacciones intramoleculares y por consiguiente su contribución a la presión.

Un perfecto ajuste de la función de distribución radial si reproduciría perfectamente la compresibilidad, que es la que determina las fluctuaciones de densidad (siempre que las interacciones a dos cuerpos fuesen las dominantes). En general no se puede esperar que estos modelos sencillos reproduzcan las propiedades termodinámicas de forma correcta sin un ajuste posterior.

En el artículo original que introduce el método de inversión iterativa del factor de Boltzmann, se introduce una corrección lineal en el potencial con el fin de obtener la presión correcta, con el coste de perder parte de la precisión en la función de distribución radial (y por lo tanto en la compresibilidad). La corrección al potencial (esférico) es la siguiente:

$$\Delta u(r) = A \left(1 - \frac{r}{r_c} \right) \quad (34)$$

Para determinar el valor de la constante A , se parte de la expresión del virial de la presión:

$$p_i V = N k_B T - \frac{2}{3} \pi N \rho \int_0^\infty r^3 \frac{du_i(r)}{dr} g_i(r) dr \quad (35)$$

donde $u_i(r)$ y $g_i(r)$ son el potencial y la función de distribución radial después de i procesos. El potencial corregido debería ajustar a la presión correcta $p_{objetivo}$, que viene dada por:

$$p_{objetivo} V \approx N k_B T - \frac{2}{3} \pi N \rho \int_0^\infty r^3 \frac{d}{dr} [u_i(r) + \Delta u_i(r)] g_i(r) dr \quad (36)$$

La forma aproximada de la ecuación aparece debido al hecho de que $g_i(r)$ es la función de distribución radial del sistema no corregido. Por lo tanto la constante A_i satisface la siguiente relación:

$$- \left[\frac{2\pi N \rho}{3r_{cut}} \int_0^{r_{cut}} r^3 g_i(r) dr \right] A_i \approx (p - p_{objetivo}) V \quad (37)$$

Normalmente es necesario más de un paso en la corrección de la presión hasta obtener la $p_{objetivo}$ (ya que modificando el potencial se modifica la $g(r)$ que se había obtenido). Un modo de hacerlo es ir introduciendo la corrección de la presión en cada paso del IBI.

4.1. Problemas de representatividad

Hay que decir que no está probado que para una $g(r)$ determinada exista siempre un potencial aditivo por pares $u(r)$ que pueda generar la misma correlación de pares. Lo que si se puede demostrar es que si tal potencial puede ser determinado, este sería único, a parte de una constante.

Esto no implica que otras funciones de correlación de orden superior, tales como $g^{(3)}(r_{12}, r_{23}, r_{13})$, sean correctamente reproducidas. Por supuesto si $g(r)$ es generada por un Hamiltoniano con un potencial de interacción isótropo y aditivo por pares, entonces una inversión correcta da lugar a un potencial efectivo, $u_g^{ef}(r)$, que también reproducirá exactamente las funciones de correlación de orden superior. Pero si $g(r)$ es generado por un Hamiltoniano con un potencial con algún término de interacción anisótropo con efectos a más cuerpos, luego $u_g^{ef}(r)$ generará diferentes funciones de correlación de orden superior.

Si ahora se calcula la energía interna de exceso con $u_g^{ef}(r)$, en general no se reproducirá la energía interna del sistema original de forma correcta. Incluso si se obtuviese un potencial que reprodujese esta energía $u_g^{ef}(r)$, que puede tener muchas formas diferentes y no tendría porque tener la misma forma que $u_g^{ef}(r)$, por lo tanto los problemas de representatividad del potencial no pueden ser fácilmente evadidos.

Una ventaja de la unicidad de $u_g^{ef}(r)$ es que, por construcción, genera funciones de correlación de pares de forma correcta y las propiedades termodinámicas pueden obtenerse a través de la ruta de la compresibilidad.

$$\rho k_B T K_T = 1 + 4\pi\rho \int r^2 [g(r) - 1] dr \quad (38)$$

donde K_T es la compresibilidad isoterma. Esta relación puede ser derivada en el colectivo gran canónico (también llamado colectivo macrocanónico) y es independiente de la forma del Hamiltoniano subyacente. Sin embargo, su uso práctico es

limitado, primero porque uno necesita $g(r)$ para luego poder obtener $u_g^{ef}(r)$, y sobre todo porque otras propiedades termodinámicas de interés, como la presión, están relacionadas con la compresibilidad mediante la integración sobre la densidad, lo que significaría tener que derivar un nuevo potencial para cada uno de los puntos de estado.

Problemas de este tipo se denominan problemas de representatividad, es decir, para un estado termodinámico determinado, no es posible representar múltiples propiedades termodinámicas de un sistema con un solo potencial efectivo.

La presión obtenida por la ruta del virial de los modelos simplificados no concuerda con aquella propia del modelo completo. Esta desviación es significativa y refleja el hecho de que los modelos efectivos o simplificados se aproximan a un sistema con mayor número de grados de libertad, con interacciones anisótropas, etcétera. Los modelos efectivos que han sido corregidos para obtener la presión del modelo completo, efectivamente la reproducen dentro de las barras de error, lo que indica que la corrección de presión está bien planteada. Pero el efecto colateral de la corrección sobre la presión es la fuerte desviación que aparece en la compresibilidad isoterma. El acuerdo entre la compresibilidad isoterma del modelo completo con el modelo efectivo es mucho mejor sin correcciones en la presión que con ellas.

4.2. Problemas de transferencia

Las propiedades termodinámicas pueden ser obtenidas por medio de los potenciales efectivos a través de diversos caminos.

Uno puede, por ejemplo, obtener el potencial haciendo uso de datos en un solo punto de estado y extender su uso para calcular propiedades termodinámicas para otros puntos de estado, como, ocurre cuando se parametriza un fluido real mediante un potencial tipo Lennard-Jones de tal manera que el punto crítico en ambos sistemas coincida.

Sin embargo, uno también puede obtener un potencial efectivo para cada estado termodinámico y calcular las propiedades termodinámicas con este conjunto de potenciales efectivos. Esto requiere simular repetidamente con el fluido más complejo, consiguiendo un modelo más representativo que permite obtener el potencial

más completo.

Por construcción ambos modelos el sencillo y el original deben tener la misma compresibilidad isoterma K_T . La presión se puede obtener integrando la compresibilidad con la densidad.

A pesar de que es posible construir de esta manera todo el diagrama $P-V$ para obtener correctamente las propiedades termodinámicas, conllevaría la inversión de cada estado termodinámico y por lo tanto tendríamos que simular completamente el sistema original.

Se puede medir la presión por la ruta del virial para el potencial efectivo mediante la conocida relación:

$$p = \rho k_B T - \frac{2\pi\rho^2}{3} \int r^3 g(r) \frac{du(r)}{dr} dr \quad (39)$$

Por lo que se debe buscar un modo de poder obtener un potencial efectivo que sea significativo, es decir, que represente bien las propiedades que interesen en el problema considerado. Además este potencial tiene que variar estrictamente con el estado termodinámico (sería función de ρ y T), con lo que si se quiere una expresión más o menos tratable, hay que ser capaz de minimizar la dependencia en ρ y T o englobarlas de una forma funcional, todo ello con el fin de que una vez obtenido el potencial efectivo en unos estados termodinámicos concretos, se consiga transferir a otros puntos del diagrama sin perder representatividad.

En definitiva sabiendo que los potenciales efectivos reproducen la función de distribución radial para un estado termodinámico en concreto y sabiendo que no pueden suministrar valores precisos de la energía interna o del virial, hace plantearse la relevancia de escoger la estrategia adecuada para obtener el potencial efectivo.

Se debe tomar un compromiso y decidir que propiedad reproducir según la cuestión a resolver. Una mayor precisión en el ajuste de una propiedad puede suponer un peor desempeño en otras propiedades.

Parte II

Un ejemplo de aplicación del método: CH_4

5. Modelos atomísticos y moleculares para el CH_4

El sistema de partículas modelado aquí, consta de moléculas de metano (CH_4), consideradas rígidas. Esta molécula posee una simetría tetraédrica perfecta. Su centro de masa es el carbono y los átomos de hidrógeno se encuentran ligados a éste, formando un tetraedro perfecto (Figura 2).

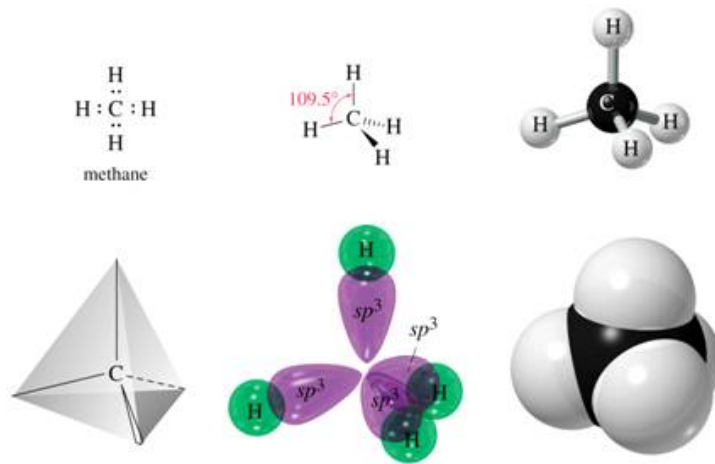


Figura 2: Esquematización de una molécula de metano, el centro de masa es el carbono y en sus extremos contiene hidrógeno, formando un tetraedro perfecto.

Para modelizar un fluido como el metano (no polar y de simetría casi esférica), existen diferentes aproximaciones, pero nos fijaremos en dos de ellas, que además han sido obtenidas por los mismos autores y presentan características particularmente interesantes para este estudio.

5.1. Modelo TraPPE-UA

El modelo TraPPE-UA (potencial transferible para el equilibrio de fases del átomo unido) [9] para alcanos busca la obtención de un pseudoátomo que represente a cada uno de los grupos que forma el carbono en un alcano. Por lo tanto, para el metano, esto consiste en unir cada carbono y sus hidrógenos en una única interacción, lo que conduce a que el metano sea representado por un solo pseudoátomo, que interacciona mediante un potencial de tipo Lennard-Jones:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (40)$$

donde los parámetros r , σ y ε representan la separación entre partículas, el diámetro de las partículas y el parámetro de energía de las interacciones, respectivamente.

Para poder realizar una correcta parametrización de los parámetros σ y ε . En la simulación, para el modelo TraPPE-UA, el radio de truncamiento se sitúa en $r_c = 14\text{\AA} \approx 3.75 \sigma$ y se incluyen correcciones analíticas de largo alcance.

TraPPE-UA		
pseudoátomo	$\varepsilon/k_B(\text{K})$	$\sigma(\text{\AA})$
CH ₄	148	3.73
CH ₃	98	3.75
CH ₂	46	3.95

Tabla 1: Valores de la parametrización para el modelo TraPPE-UA de diferentes moléculas que contienen hidrógeno y carbono según un potencial de Lennard-Jones [9].

El modelo TraPPE [10] da una parametrización ligeramente diferente al fluido de Lennard-Jones con $\varepsilon/k_B=149.9 \text{ K}$ y $\sigma=3.7327 \text{ \AA}$, se supone que es debido al diferente radio de corte r_c .

5.2. Modelo TraPPE-EH

Con el fin de intentar mejorar los resultados obtenidos mediante el modelo TraPPE-UA, los autores [2] construyen un modelo alternativo en el cuál además de un centro de Lennard-Jones sobre el carbono, se consideran de forma explícita

los átomos de hidrógeno mediante cuatro sitios Lennard-Jones situados en el centro del enlace C-H. El modelo se parametriza ajustando las propiedades del modelo a aquellas de la rama líquida del fluido monocomponente. Esto permite una representación más real de la forma de la molécula, siendo el objetivo final obtener una parametrización que consiga un mejor acuerdo con los datos experimentales del equilibrio de fases del metano, pero pagando un alto precio computacional.

átomos	$\varepsilon/k_B(\text{K})$	$\sigma(\text{\AA})$
C-C	0.01	3.31
H-H	15.3	3.31
C-H	$\sqrt{0.153}$	3.31

Tabla 2: Parámetros del modelo TraPPE-EH para la molécula CH_4 [2]. En la simulación, para el modelo TraPPE-EH, el radio de truncamiento se sitúa en $r_c = 9\text{\AA} \approx 2.71 \sigma$ y se incluyen correcciones analíticas de largo alcance.

Así los 5 átomos que forman el CH_4 interaccionan mediante el siguiente potencial de interacción:

$$u_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (41)$$

donde r_{ij} , ε_{ij} y σ_{ij} son la separación entre partículas, el parámetro de energía de las interacciones y el diámetro de las partículas, respectivamente para los átomos i y j . Los valores de ε y σ , discriminados según la interacción atómica correspondiente se observa en la Tabla 2. Los parámetros de interacción entre partículas distintas se calculan usando las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot [8].

Promedio aritmético para σ :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (42)$$

Promedio geométrico para ε :

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \quad (43)$$

La localización del punto crítico de este modelo pueden consultarse en la Tabla 3 y verse en la Figura 3.

	$T_c(\text{K})$	$\rho_c \text{ (g/ml)}$
Modelo TraPPE-EH	189.6	0.161
Experimental	190.5	0.163

Tabla 3: Valores del punto crítico tanto para el modelo TraPPE-EH como el valor experimental para la molécula CH_4 .

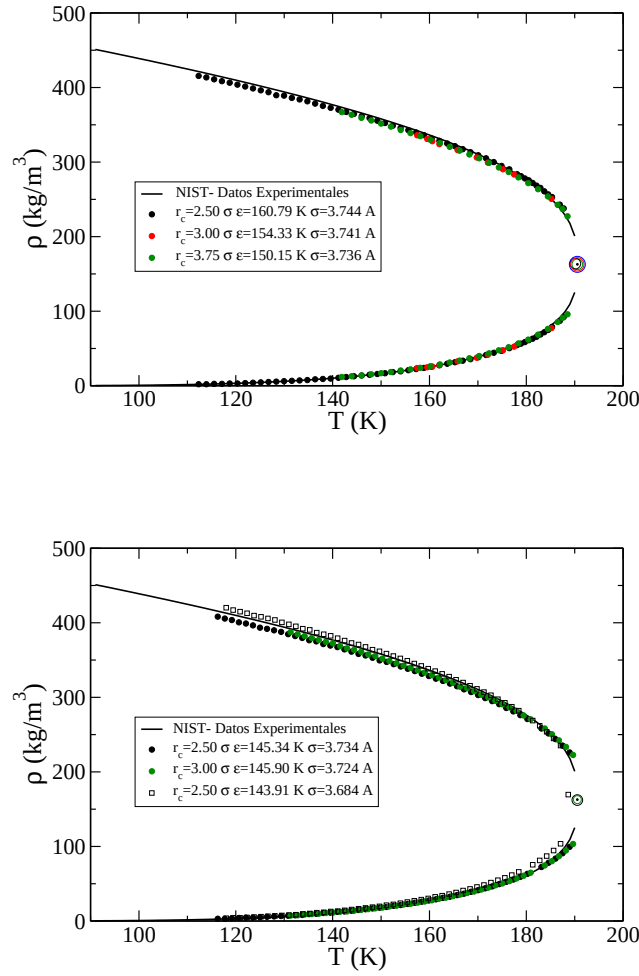


Figura 3: Modelización de la curva de equilibrio líquido-vapor del CH_4 , mediante las parametrizaciones del potencial de interacción de Lennard-Jones sin correcciones de largo alcance (arriba) y con correcciones de largo alcance (abajo). Resultados tomados de la referencia [1] y una referencia del método de simulación empleado se puede ver en [5].

6. ¿Existe un orden orientacional en las moléculas tetraédricas ?

En un artículo reciente de R. Rey [13], con el título “Is there a common orientational order for the liquid phase of tetrahedral molecules?” se llama la atención sobre la existencia de un cierto orden orientacional en las moléculas tetraédricas que difiere según la distancia a la que se encuentren.

Para ello se utiliza una división de las posibles orientaciones relativas de las moléculas de una forma clara y sistemática que es descrita en un artículo anterior del mismo autor [12].

Las correlaciones orientacionales juegan un papel esencial en el análisis estructural de materiales moleculares, estudiados en sus fases ordenadas o parcialmente ordenadas. Para describir el orden orientacional en sistemas como el estudiado aquí se ha recurrido a un método que clasifique las configuraciones según lo ideado por Rey [12] para sistemas moleculares líquidos compuestos por moléculas perfectamente tetraédricas (XY_4).

Definición geométrica

El criterio para definir los distintos ordenes orientacionales, se basa en una simple construcción geométrica, dado un par de moléculas tetraédricas, se consideran dos planos cuya normal tiene la misma dirección que la línea que une los dos centros moleculares y cada uno de los cuales contiene al centro molecular correspondiente, como se observa en la Figura 5 (en el caso de las moléculas estudiadas aquí el centro coincide con el centro de masa, es decir, el C). Ambos planos definen un espacio entre las moléculas, en el que hay, siempre de forma bien definida, entre al menos un y como mucho tres átomos de cada molécula. La clasificación que propone Rey [12] denota a cada configuración como $(i:j)$ donde i y j son el número de átomos de cada una de las moléculas dentro del espacio definido por los planos, por lo tanto, $i, j=1, 2$ o 3 . Además por cuestiones de simetría se verifica:

$$(i:j)=(j:i)$$

Las seis clases que se obtienen de la forma descrita pueden ser apreciadas en los recuadros de la Figura 4.

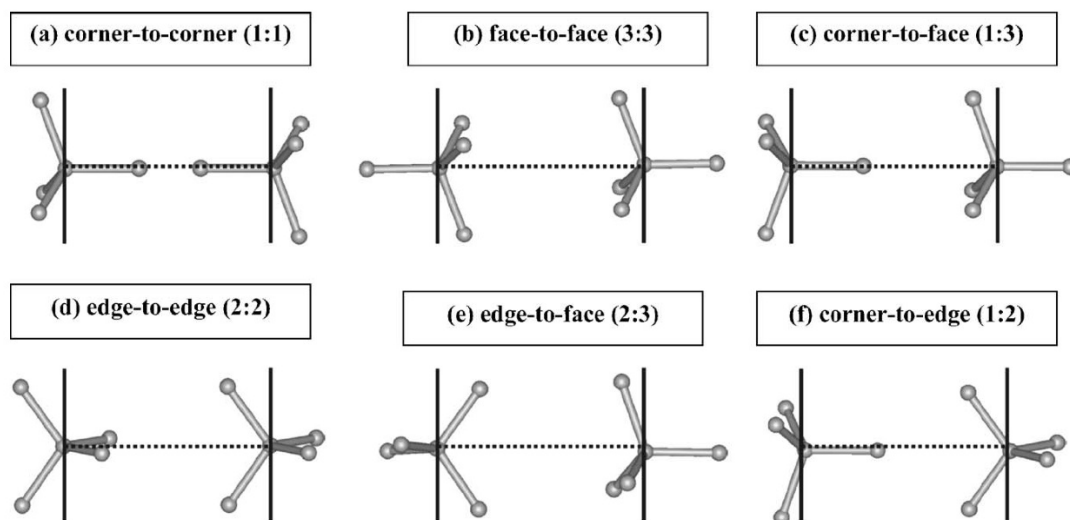


Figura 4: Representación gráfica de las seis clases que resultan de la definición geométrica: (a) 1:1 o corner-to-corner; (b) 3:3 o face-to-face; (c) 1:3 o corner-to-face; (d) 2:2 o edge-to-edge; (e) 2:3 o edge-to-face; y (f) 1:2 o corner-to-edge. Figura tomada de [12].

Una cuestión a considerar es el grado de flexibilidad de estas definiciones, es decir, hasta cuándo las moléculas pueden ser clasificadas en una u otra configuración. La Figura 5 muestra la deformación extrema que puede aplicarse a una configuración “corner-to-corner” (1:1) ideal.

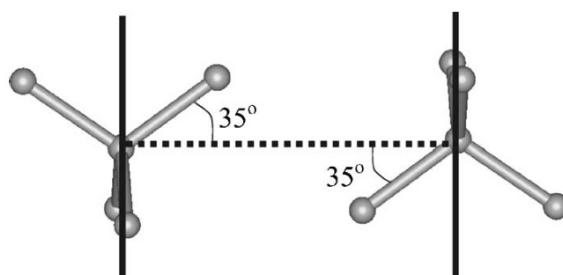


Figura 5: Configuración no ideal que aún se asigna a la clase corner-to-corner, ambas moléculas han sido giradas en sentido antihorario aproximadamente $\approx 35^\circ$ [12].

La clasificación de las moléculas en una u otra configuración puede ser resuelta si se definen los siguientes vectores unitarios.

- $\vec{R}_{MN}$, con dirección igual a la línea que une los centros de las moléculas consideradas (llamadas M y N) y sentido tal que, por convención, el final del vector se encuentre en la molécula N .
- $\vec{A}_k$ con $A = Y_i, Z(i = 1, 2, 3)$, cuatro vectores con la dirección de la ligadura entre X y el átomo correspondiente, y comienzo en X ($k = M$ o N según sean átomos de una u otra molécula).

Sea μ_A (ν_A) el ángulo entre la ligadura $X - A$ para la molécula M (para la molécula N) (ver figura 6), entonces:

- $\vec{R}_{MN} \cdot \vec{A}_M = \cos(\mu_A) > 0 \rightarrow \mu_A < \frac{\pi}{2}$
Implica que el átomo A_M está dentro de la región entre los planos que definen las configuraciones.
- $\vec{R}_{MN} \cdot \vec{A}_N = \cos(\nu_A) < 0 \rightarrow \nu_A > \frac{\pi}{2}$
Implica que el átomo A_N está dentro de la región entre los planos que definen las configuraciones.

Una vez que se establece la cantidad de átomos de cada molécula entre los planos, la configuración correspondiente queda determinada.

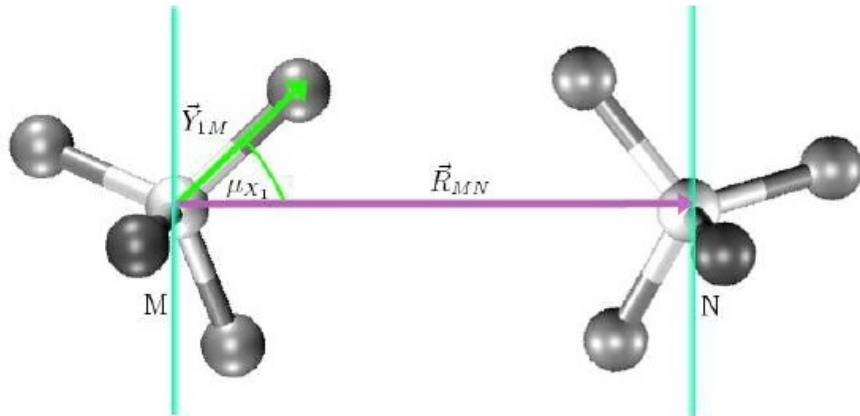


Figura 6: Contrucción geométrica para la determinación de las configuraciones orientacionales.

Para analizar el orden orientacional de las moléculas, es de suma importancia estudiar las orientaciones aleatorias; pues a grandes distancias entre los centros de masa moleculares las orientaciones de las moléculas deben ser aleatorias.

Dado un par de moléculas tetraédricas, es posible calcular la probabilidad $P_{i:j}$ de que, luego de rotaciones aleatorias de cada una de ellas i de los átomos de cualquiera de las moléculas y j de la otra se encuentren entre los dos planos paralelos que pasan por los centros moleculares.

Sea p_i la probabilidad de que haya i átomos de una de las moléculas en el espacio definido por los dos planos, entonces como las rotaciones son independientes:

$$P_{i:j} = \begin{cases} 2p_i p_j & \text{si } j \neq i \\ p_i^2 & j = i \end{cases} \quad (44)$$

Además por cuestiones de simetría $p_1 = p_3$ y junto con la condición de normalización $p_1 + p_2 + p_3 = 1$ se tiene que $p_2 = 1 - 2p_1$; con lo que el problema se reduce a calcular una sola incógnita. El cálculo analítico de esta probabilidad viene descrito en [12], siendo el resultado que se obtiene:

$$p_1 = \frac{1}{2} - \frac{2}{\pi} \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right) \quad (45)$$

Con estas ecuaciones, ya se tiene resuelto el problema y las probabilidades se recogen en la Tabla 4:

Configuración orientacional	Probabilidad
$P_{1:1} = P_{3:3}$	0.03079 (3 %)
$P_{1:2} = P_{2:3}$	0.22780 (23 %)
$P_{1:3}$	0.06158 (6 %)
$P_{2:2}$	0.42120 (42 %)

Tabla 4: Datos de las probabilidades para las distintas configuraciones orientacionales.

7. Estudio por simulación del problema

7.1. Determinación del potencial efectivo isótropo

Para comenzar se quiere comprobar si las dos parametrizaciones que nos da Siepmann para el caso del metano TraPPE-UA y TraPPE-EH son coherentes entre sí. Para lo cual se va a determinar el potencial efectivo en el modelo TraPPE-EH y comparar los resultados con los datos dados para el modelo TraPPE-UA y TraPPE. Es decir, vamos a proceder a integrar los grados de libertad orientacionales de los átomos de hidrógeno, para obtener un potencial efectivo isótropo con el cual comparar el modelo de un sólo átomo también propuesto por los autores.

Se empieza realizando simulaciones en el colectivo NVT (canónico) a varias Temperaturas con:

- 2 moléculas del modelo TraPPE-EH a densidades muy bajas. Al tener dos partículas no aparecen oscilaciones en la $g(r)$ causadas por la presencia de terceras partículas.

Luego, realizando la simulación únicamente con dos partículas, para que no intervengan interacciones a más de dos cuerpos, y a muy baja densidad se obtiene la distribución radial del sistema (Figura 7).

Si se realiza la inversión del factor de Boltzmann de la función de distribución radial obtenida mediante simulación para dos partículas (equivalente a $\rho \rightarrow 0$):

$$u_2^{ef}(r) = -k_B T \ln g(r) \quad (46)$$

se obtiene un potencial efectivo u_2^{ef} independiente de la Temperatura y no muestra efectos a varios cuerpos, es decir, no presenta oscilaciones (Figura 7). Además la forma funcional del potencial efectivo, sin ser específicamente un potencial de Lennard-Jones, se asemeja bastante a éste. Por tanto realizando un ajuste de forma independiente para cada una de las Temperaturas e imponiendo la forma de un potencial de Lennard-Jones (Figura 7), se determinan los parámetros característicos (Tabla 5).

Si ahora se representan los datos de la Tabla 5, puede verse claramente que los

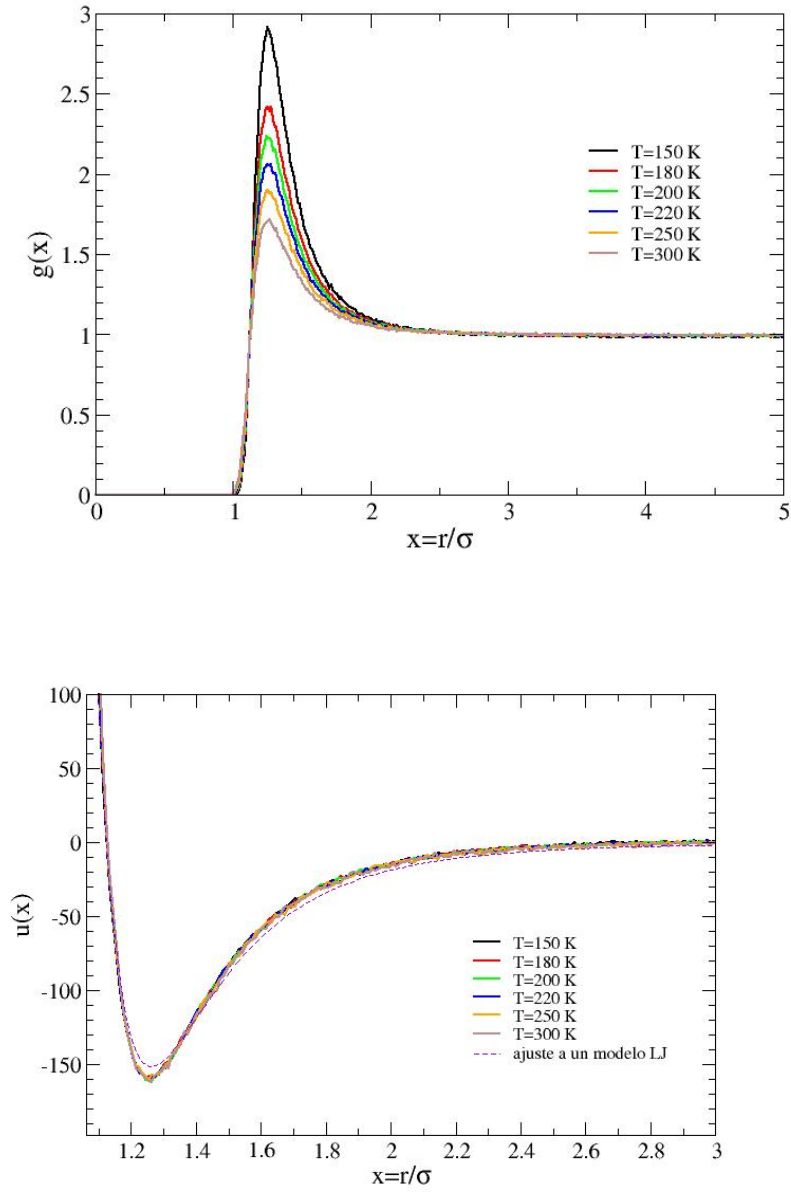


Figura 7: Arriba se muestra la función de distribución radial obtenida con dos partículas. Abajo el potencial efectivo obtenido al realizar la inversión del factor de Boltzmann y ajuste del mismo a un potencial de Lennard-Jones $u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$.

T	$\varepsilon/k_B(K)$	$d(\sigma)$
150	151.32	1.1241
180	151.23	1.1259
200	151.89	1.1261
220	151.52	1.1258
250	151.60	1.1260
300	152.50	1.1271

Tabla 5: Datos del ajuste del potencial efectivo a las diferentes Temperaturas mediante un potencial de Lennard-Jones. Comenzando con una Temperatura inferior a la Temperatura crítica ($T < t_c$) y terminando con una mayor ($T > t_c$). Siendo $t_c = 190.5K$

parámetros característicos son independientes de la Temperatura (Figura 8), esto era esperado ya que el potencial eficaz tampoco dependía de la Temperatura.

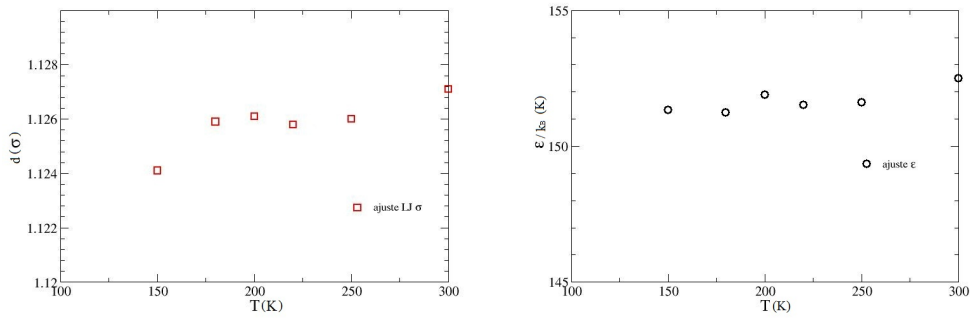


Figura 8: Representacion de los parámetros característicos (σ , ε) frente a la Temperatura.

Ahora se quiere comparar la parametrización obtenida en la simulación según el modelo TraPPE-EH, con los datos por la bibliografía para el modelo TraPPE-UA y TraPPE, los resultados de dicha comparación se muestran en la Tabla 6. En vista a esta comparación, se puede afirmar que los parámetros de ambos modelos son completamente similares y tienen la misma forma funcional, diferenciándose únicamente en el radio de corte tomado.

En conclusión, la consideración de un fluido efectivo (modelo TraPPE-UA o TraPPE) en lugar del modelo TraPPE-EH en cuanto a los resultados de las pro-

iedades termodinámicas tales como la energía interna U o $g(r)$ sería irrelevante, otra cosa sería lo concerniente a la presión.

Modelo	ε/k_B (K)	σ (Å)
TraPPE-UA	148	3.73
TraPPE	149.9	3.7327
TraPPE-EH	151.5	$1.126 \times 3.31 = 3.73$

Tabla 6: Parámetros correspondientes a los modelos TraPPE-UA, TraPPE y el potencial efectivo obtenido a partir del modelo TraPPE-EH.

Por otra parte se han calculado los puntos críticos de cada uno de los modelos siendo coherentes con los datos de la bibliografía.

Si se compara como varía la energía con la densidad en las proximidades del punto crítico para cada uno de los modelos TraPPE-EH y TraPPE-UA, se ve que concuerdan perfectamente si se expresa la densidad en unidades reducidas con el mismo valor de σ .

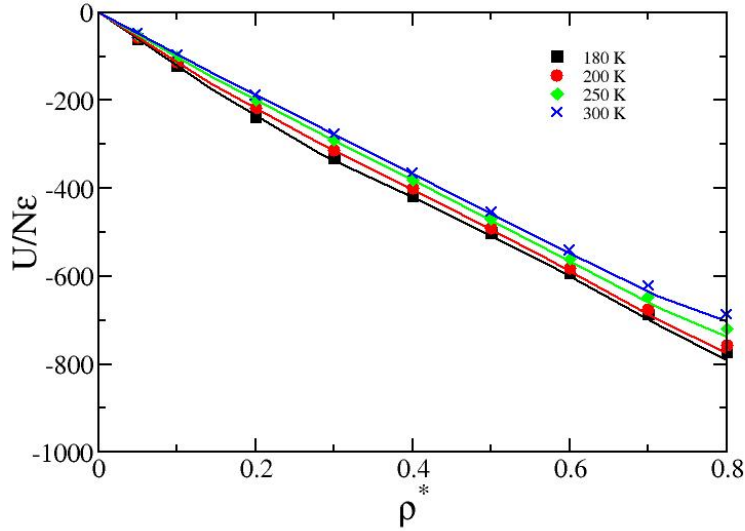


Figura 9: Energía de exceso obtenida con TraPPE-UA y TraPPE-EH, para los mismos valores de densidad reducida (escalada) y Temperatura. Hay que tener en cuenta que ambos potenciales tiene un radio de corte diferente y una pequeña variación en la t_c .

En conclusión, la consideración de un fluido efectivo en un sólo átomo en lugar del TraPPE-EH en cuanto a la localización del diagrama de fases es irrelevante (del orden del 3 % en energía y del 1 % en la densidad), que además pueden ser debidos más al diferente punto de truncamiento del potencial que al método de inversión utilizado.

En definitiva, con el potencial efectivo isótropo obtenido, se ha demostrado que no solo se reproducen las propiedades estructurales como $g(r)$ o energéticas U , sino que también se reproduce la localización del equilibrio líquido-vapor (Figura 3). A todo punto para estas propiedades resulta análogo el potencial descrito que el potencial más detallado.

A continuación se quiere ver si se puede obtener un potencial efectivo que mediante un potencial con un solo centro de interacción mantenga información estructural relevante. Un buen fluido de prueba sigue siendo el CH_4 .

7.2. Estudio del orden estructural

Se va a realizar el estudio de Rey sobre el modelo TraPPE-EH con 500 partículas. El resultado se muestra en la Figura 10.

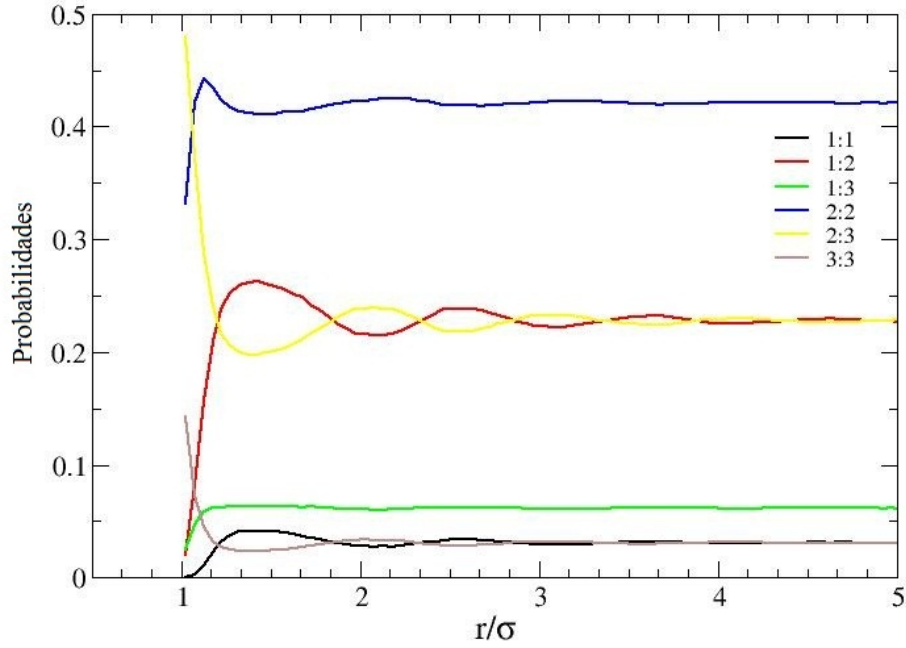


Figura 10: Probabilidades encontradas para las 6 configuraciones de Rey a 245K.

La Figura 10 muestra las probabilidades, según la clasificación de Rey, obtenidas para cada configuración en función de la distancia entre carbonos para una Temperatura de 245 K. Las grandes fluctuaciones señalan la existencia de un fuerte orden orientacional, empezando a cortas distancias y propagándose a largo alcance.

Los porcentajes a los que tienden las distribuciones a grandes distancias se corresponden con los resultados analíticos calculados por Rey (ver Tabla 4).

Los resultados se corresponden de forma clara con los encontrados por Rey para el Tetracloruro de Carbono [12].

7.3. Determinación del potencial efectivo direccional

Para responder a la cuestión reflejada por Rey [12] sobre el posible orden estructural en fluidos compuestos por moléculas tetraédricas, se debe tener en cuenta que haciendo una integración isótropa, se ha perdido la información referente a las orientaciones de las partículas entre sí. Por ello se plantea en este trabajo conseguir un potencial efectivo, sencillo de evaluar, pero que mantenga la información estructural relevante.

Para obtener el potencial efectivo direccional se realizan simulaciones en el colectivo canónico con 2 moléculas a través del modelo TraPPE-EH.

Durante la simulación se mide la distancia entre los centros de masa del metano, es decir, la distancia entre los centros del carbono. Además, para dar importancia a la localización de los hidrógenos de la molécula, durante la simulación se ha medido el ángulo mínimo θ que forma el vector que une el carbono con cada uno de los átomos de hidrógeno y el vector que une las posiciones de los carbonos, es decir, entre los hidrógenos pertenecientes a cada una de las moléculas de metano (CH_4) más cercanos a la otra molécula.

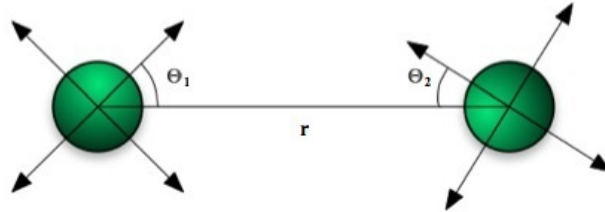


Figura 11: Representación esquemática de dos moléculas tetraédricas.

De esta manera se ha obtenido una distribución de probabilidad (ver Figura 12) que nos da información, aparte de la probabilidad de tener las dos moléculas a una determinada distancia, también sobre la probabilidad de que las moléculas estén orientadas de una forma determinada.

Una vez adquirida la distribución de probabilidad, se va a comprobar que cumple un requisito básico y es que debe estar normalizada a la unidad, esto matemática-

mente se expresa como:

$$\frac{1}{2} \int_0^\pi \frac{h_\theta(\theta)}{h_\theta^\infty(\theta)} \sin \theta d\theta = 1 \quad (47)$$

Luego aplicando la Ecuación 47, se puede comprobar fácilmente que dicha integral vale la unidad, tal como muestra la Figura 12.

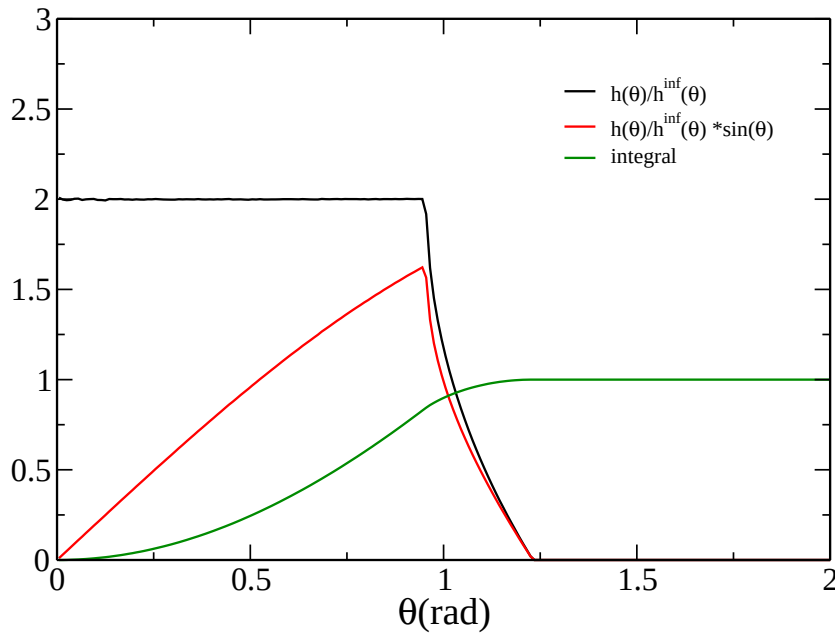


Figura 12: Distribución de probabilidad que viene dada por la línea negra, mientras la línea roja representa la distribución de probabilidad multiplicada por el seno del ángulo y por último la línea verde indica el valor de la integral dada por la Ecuación 47.

De esta forma observando la Figura 12, se ve claramente que la probabilidad es constante hasta un ángulo de $\theta = 54^\circ$ disminuyendo paulatinamente hasta tener una probabilidad cero entorno a $\theta \approx 72^\circ$, luego parece que no hay una orientación privilegiada en las moléculas. En principio parece que no hay que preocuparse de las orientaciones y por lo tanto un modelo esférico puede ser capaz de reproducir la gran mayoría de las propiedades termodinámicas del CH_4 .

Considerando todas las distancias se está viendo que a nivel global no hay una orientación preferente. Pero puede que se esté disfrazando un comportamiento diferente a cortas distancias debido a la poca relevancia de ese intervalo sobre la estadística del conjunto. Por eso se va a calcular esa misma probabilidad para tres intervalos de r . Es decir, de distancias entre las partículas, la elección de dichos intervalos se basa en los resultados de Rey [12] y se divide el rango de interacción en una zona donde predominan las interacciones repulsivas, otra en la que predominan las interacciones atractivas, y otra zona donde la orientación de las partículas entre sí es prácticamente aleatoria. Así se puede discriminar la influencia de cada término en la orientación de las moléculas.

La simulación nos da una distribución de probabilidad que se muestra en la Figura 13. Ahora para comprobar que está normalizada correctamente se aplica el mismo procedimiento ya reseñado.

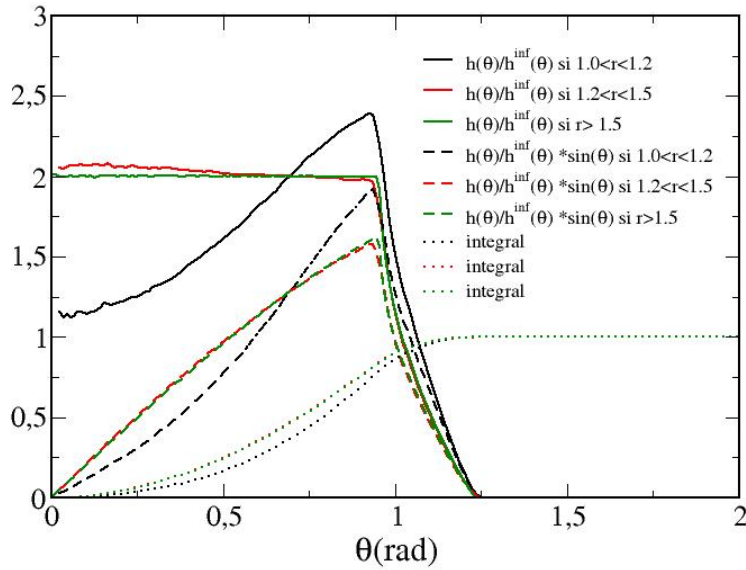


Figura 13: Las líneas continuas negra, roja y verde muestran la distribución de probabilidad, mientras las líneas discontinuas negra, roja y verde presentan la distribución de probabilidad multiplicada por el seno del ángulo y por último las líneas punteadas negra, roja y verde indica el valor de la integral dada por la Ecuación 47.

Observando la Figura 13, se ve que únicamente hay diferencias para $r < 1.2$. Mientras que para $1.2 < r < 1.5$ y para $r > 1.5$ se tiene prácticamente la misma probabilidad, además los tres casos alcanzan la probabilidad cero para el mismo ángulo. Luego lo primero a notar es que la diferencia principal está a muy cortas distancias, lo que nos lleva a decir que esto se debe a factores geométricos de la forma de las moléculas. Es decir, la desviación de la orientación a cortas distancias respecto al comportamiento aleatorio es debida a la geometría de la molécula casi exclusivamente y determinado por las interacciones repulsivas.

7.4. Procedimiento de construcción del potencial efectivo

Se va a plantear un método para la construcción de un potencial efectivo que reproduzca la dependencia de las moléculas con la orientación y la distancia entre ellas. Para ello se procederá como ya se ha visto anteriormente para el caso de simetría esférica (ver apartado 7.1), aunque en este caso se está interesado en reproducir la distribución en las orientaciones de las moléculas, con lo que hay que considerar no solo la inversión de $h(r)$ (equivalente a una $P(r)$), sino también la probabilidad de que se encuentren dos moléculas a una determinada distancia r , con una orientación relativa determinada $h(r, \theta_1, \theta_2)$.

A partir de las simulaciones realizadas para un gran número de configuraciones del sistema compuesto por dos moléculas TrAPPE-EH, se han obtenido las siguientes probabilidades normalizadas:

- La probabilidad normalizada de encontrar dos partículas a una distancia relativa entre sus centros de masa, $h(r)$, esto lleva a que $h(r)$ coincida con la definición de la función de distribución radial $g(r)$, que deberá cumplir:

$$\frac{1}{L^3} \int_0^\infty 4\pi r^2 h(r) dr = 1 \quad (48)$$

- Las probabilidades normalizadas de encontrar dos partículas con una orientación determinada h_{θ_1} y h_{θ_2} del ángulo θ_1 y θ_2 respectivamente, cumplirán que:

$$\frac{1}{2} \int_0^\pi h_\theta(\theta) \sin(\theta) d\theta = 1 \quad (49)$$

Ahora hay que preguntarse si la probabilidad $h_\theta(\theta)$ depende de la Temperatura, porque ya se sabe que $h(r)$ que coincide con $g(r)$ (Figura 7) no depende de la Temperatura. Para comprobar esto se realizan simulaciones a diferentes Temperaturas y se puede ver en la Figura 14 que la probabilidad $h_\theta(\theta)$ tampoco depende de la Temperatura.

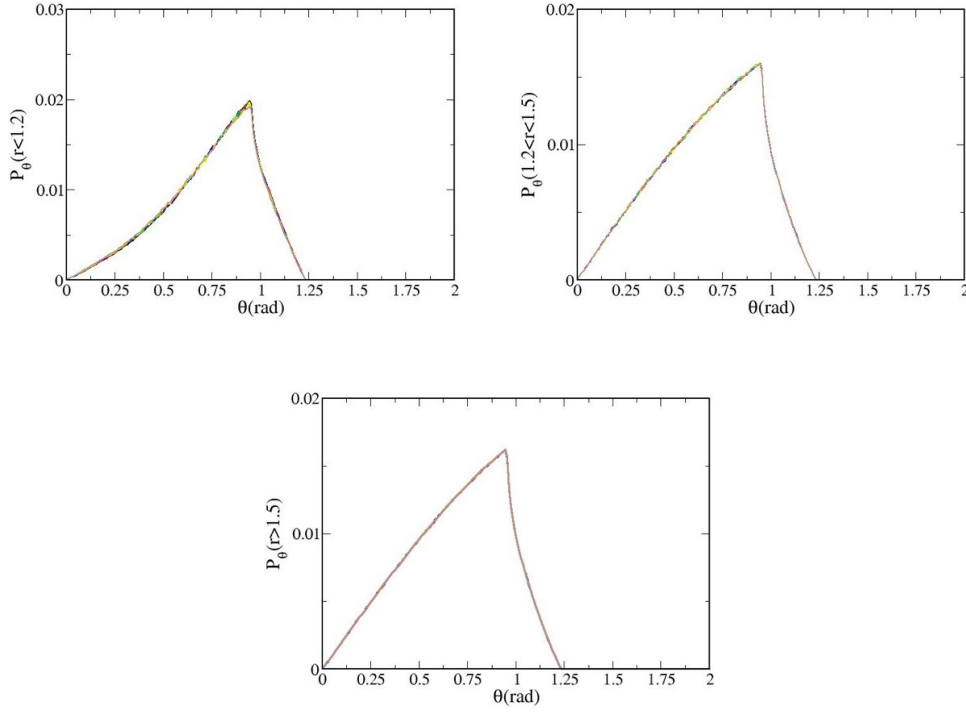


Figura 14: Representación de $h_\theta(\theta)$ en los tres tramos considerados, a diferentes Temperaturas, vemos que dicha probabilidad es independiente de la Temperatura.

A partir de las probabilidades anteriores se puede obtener una probabilidad conjunta de encontrar dos moléculas a una distancia relativa r , con ángulos θ_1 y θ_2 como:

$$h(r, \theta_1, \theta_2) = h(r)h_\theta(\theta_1)h_\theta(\theta_2) \quad (50)$$

En esta aproximación, se ha despreciado cualquier tipo de correlación entre distancias relativas y ángulos. Esto en realidad no es así, ya que a distancias próximas la distribución de ángulos de orientación no es homogénea. Sin embargo, es cierto

que, dentro de unos intervalos de r la probabilidad h_θ si permanece independiente de r . Esto permite hacer por tramos una definición de la probabilidad conjunta de la siguiente manera:

$$h(r, \theta_1, \theta_2) = \begin{cases} h(r)h_\theta(\theta_1)h_\theta(\theta_2) & \text{si } r < 1.2\sigma \\ h^\infty(r)h_\theta^\infty(\theta_1)h_\theta^\infty(\theta_2) & \text{si } 1.2\sigma < r \end{cases} \quad (51)$$

Si se desestima la distribución angular o correlación angular, esto se consigue integrando sobre todos los ángulos, se puede obtener el potencial efectivo esférico:

$$\beta V_s(r) = -\ln \left(\frac{h(r)}{h^\infty(r)} \right) \quad (52)$$

En cambio si se quiere mantener las correlaciones angulares, el potencial efectivo direccional queda como:

$$\beta V_d(r, \theta_1, \theta_2) = -\ln \left(\frac{h(r)h_\theta(\theta_1)h_\theta(\theta_2)}{h^\infty(r)h_\theta^\infty(\theta_1)h_\theta^\infty(\theta_2)} \right) \quad (53)$$

donde se ha dividido por $h^\infty(r)$ que es la probabilidad para una distancia, r , mayor que el rango de interacción entre dos moléculas, de esta manera se garantiza que a largas distancias:

$$\begin{cases} V_s(r) = 0 \\ V_d(r, \theta_1, \theta_2) = 0 \end{cases} \quad (54)$$

Resulta que si ahora se aplican las propiedades de logaritmos a la ecuación 53, el potencial efectivo direccional queda como tres contribuciones de r , θ_1 y θ_2 que son independientes entre sí.

$$\beta V_d(r, \theta_1, \theta_2) = -\ln \left(\frac{h(r)}{h^\infty(r)} \right) - \ln \left(\frac{h_\theta(\theta_1)}{h_\theta^\infty(\theta)} \right) - \ln \left(\frac{h_\theta(\theta_2)}{h_\theta^\infty(\theta)} \right) \quad (55)$$

Ahora hay que ver como se determinan $h(r)$, $h_\theta(\theta_1)$ y $h_\theta(\theta_2)$. En el caso de $h(r)$, como ya se dijo anteriormente, coincide con la definición de la función de distribución radial del par, $g(r)$ (ver Figura 7). Esto nos lleva a escribir la ecuación 55 como:

$$\beta V_d(r, \theta_1, \theta_2) = -\ln \left(\frac{g(r)}{g^\infty(r)} \right) - \ln \left(\frac{h_\theta(\theta_1)}{h_\theta^\infty(\theta)} \right) - \ln \left(\frac{h_\theta(\theta_2)}{h_\theta^\infty(\theta)} \right) \quad (56)$$

donde $g^\infty(r)$ es el valor que toma $g(r)$ para distancias mayores que el rango de interacción entre las moléculas, luego $g^\infty(r) = 1$. Y teniendo en cuenta la siguiente ecuación:

$$u_2^{ef}(r) = -k_B T \ln g(r) \quad (57)$$

Luego se puede escribir la ecuación 56 de la siguiente forma:

$$\beta V_d(r, \theta_1, \theta_2) = \beta u_2^{ef}(r) - \ln \left(\frac{h_\theta(\theta_1)}{h_\theta^\infty(\theta)} \right) - \ln \left(\frac{h_\theta(\theta_2)}{h_\theta^\infty(\theta)} \right) \quad (58)$$

siendo el potencial efectivo $u_2^{eff}(r)$ un potencial de Lennard-Jones que se corresponde con el isótropo obtenido anteriormente:

$$u_2^{ef}(r) \approx 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma^{ef}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^{ef}}{r} \right)^6 \right] \quad (59)$$

Asi cuando medimos la probabilidad de que aparezca un determinado ángulo θ , es decir $P(\theta)$, en realidad interviene también la función $\sin(\theta)$. Esto quiere decir, que aunque la influencia del potencial no alcance a las partículas debido a que estén lo suficientemente alejadas entre sí, su distribución de ángulos no es homogénea sino que siguen una distribución marcada por $\sin(\theta)$. Para retirar el efecto natural de la misma es por lo que se define $h_\theta(\theta)$ de la siguiente manera:

$$\frac{h_\theta(\theta)}{h_\theta^\infty(\theta)} = \frac{P(\theta)}{\sin(\theta)} \frac{1}{\int_0^\pi \frac{P(\theta)}{\sin(\theta)} d\theta} \quad (60)$$

comentar que el factor $1/2$ de la definición dada por la ecuación 49, no se ha considerado ya que se cancela en el cociente $\frac{h_\theta(\theta)}{h_\theta^\infty(\theta)}$. Además $\int_0^\pi \frac{P(\theta)}{\sin(\theta)} d\theta = 1.1795$ y $P(\theta) = \frac{P[\theta]}{\Delta\theta}$ luego se puede escribir la ecuacion 60 como:

$$\frac{h_\theta(\theta)}{h_\theta^\infty(\theta)} = \frac{P[\theta]}{\Delta\theta \sin(\theta)} \frac{1}{1.1795} \quad (61)$$

Con esta definición se consigue que a largas distancias lo que sí es independiente del ángulo es $h_\theta(\theta)$ y además esté normalizado por definición.

Si ahora se sustituye la ecuación 60 en la ecuación 58 se tiene el potencial efectivo direccional con todas sus variables conocidas:

$$\beta V_d(r, \theta_1, \theta_2) = \beta u_2^{eff}(r) - \ln \left(\frac{P_\theta[\theta_1] P_\theta[\theta_2]}{(\Delta\theta 1.1795)^2 \sin(\theta_1) \sin(\theta_2)} \right) \quad (62)$$

7.5. Obtención de la probabilidad conjunta de θ_1 y θ_2

Una prueba, que aún no se ha realizado y que hay que llevar a cabo es demostrar que la correlación entre θ_1 y θ_2 es cero, es decir que son ángulos independientes, cosa que se ha supuesto pero no se ha comprobado. Una forma de verlo es si puede obtener $h_\theta(\theta_1^2 + \theta_2^2)$ a partir de $h_\theta(\theta)$.

Es decir, que se cumple la siguiente condición:

$$P(\theta_{12} = \theta_1^2 + \theta_2^2) = \sum_{\theta_1=0}^{\pi} \sum_{\theta_2=0}^{\pi} P(\theta_1)P(\theta_2)\delta(\theta_{12} - (\theta_1^2 + \theta_2^2)) \quad (63)$$

Además que satisfaga la condición de normalización:

$$1 = \sum_{\theta_1=0}^{\pi} \sum_{\theta_2=0}^{\pi} P(\theta_1)P(\theta_2) = \sum_{\theta_1=0}^{\pi} \sum_{\theta_2=0}^{\pi} P(\theta_{12}) \quad (64)$$

Y en términos de los histogramas:

$$P[\theta_{12}] = \sum_{\theta_{12}}^{\pi/\Delta\theta} \sum_{\theta_{12}}^{\pi/\Delta\theta} \frac{P[\theta_1]}{\Delta\theta_1} \Delta\theta_1 \frac{P[\theta_2]}{\Delta\theta_2} \Delta\theta_2 \delta(\theta_{12} - (\theta_1^2 + \theta_2^2)) \quad (65)$$

Por otro lado hay que tener en cuenta que se va a clasificar este histograma como:

$$P(\theta_{12}) = \frac{P[\theta_{12}]}{\Delta\theta_{12}} \quad (66)$$

Así cuando para un determinado valor de θ_{12} le asocie la probabilidad $P(\theta_{12})$, seguirá estando normalizada, ya que:

$$\int P(\theta_{12})d\theta_{12} = \sum_{\theta_{12}} \frac{P[\theta_{12}]}{\Delta\theta_{12}} \Delta\theta_{12} = 1 \quad (67)$$

Y en la figura 15 se ven diferencias en los distintos tramos estudiados para r , es decir, da igual medir un ángulo u otro ya que resultan ángulos independientes y por lo tanto es correcto tratarlos de forma independiente.

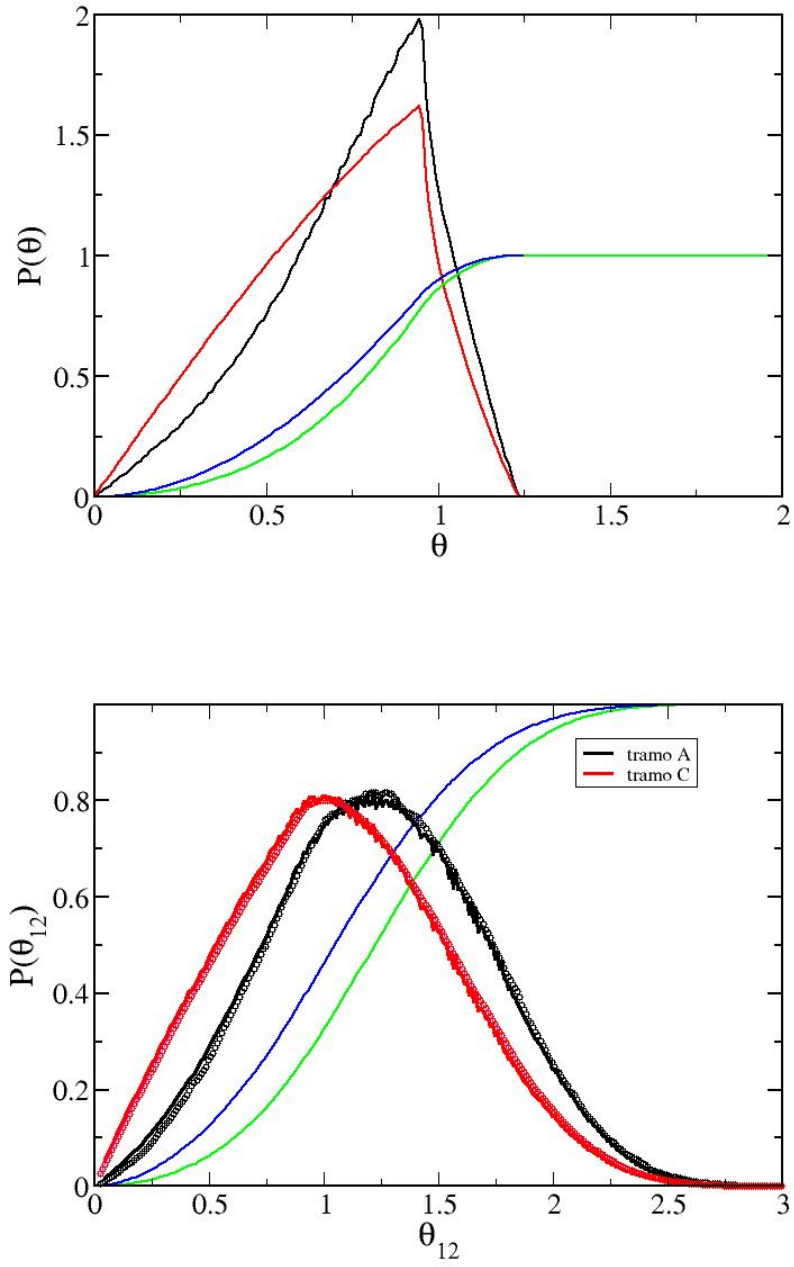


Figura 15: Arriba se muestra la probabilidad obtenida de forma independiente mientras abajo se muestra la probabilidad obtenida de forma conjunta. En ambos casos se ve que hay diferencias en los distintos tramos estudiados, con lo que θ_1 y θ_2 son independientes.

8. Resultados

En este apartado se presentaran los resultados que se obtienen mediante la simulación del potencial efectivo direccional obtenido en el apartado anterior y se comparan con los resultados que se han obtenido mediante el modelo TraPPE-EH.

Para comenzar se procede de la siguiente manera, lo primero que se hace es comprobar que la función de distribución radial obtenida a partir del potencial efectivo direccional coincide con la obtenida a través del modelo TraPPE-EH (ver Figura 16), claramente se ve que el potencial efectivo direccional reproduce prácticamente el comportamiento de la función de distribución radial.

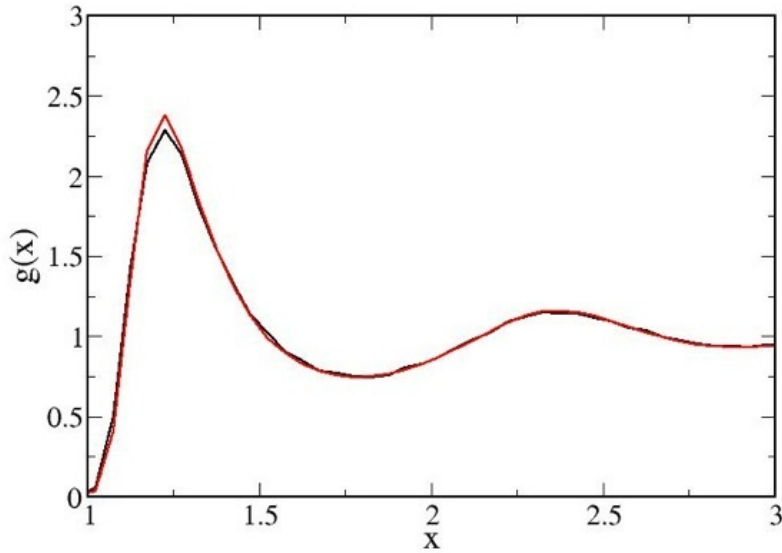


Figura 16: Función de distribución radial para una $\rho = 0.5$ y $T = 200K$. La línea negra representa la función de distribución radial obtenida mediante la simulación del potencial efectivo direccional. La línea roja representa la función de distribución radial obtenida mediante la simulación del modelo TraPPE-EH.

A continuación, se quiere comprobar que la probabilidad de que las moléculas estén orientadas de una forma determinada obtenida en tres tramos $r < 1.2$, $1.2 < r < 1.5$ y para $r > 1.5$ mediante la simulación del potencial efectivo direccio-

nal y el logrado mediante la simulación del modelo TraPPE-EH son equivalentes (Figura 17).

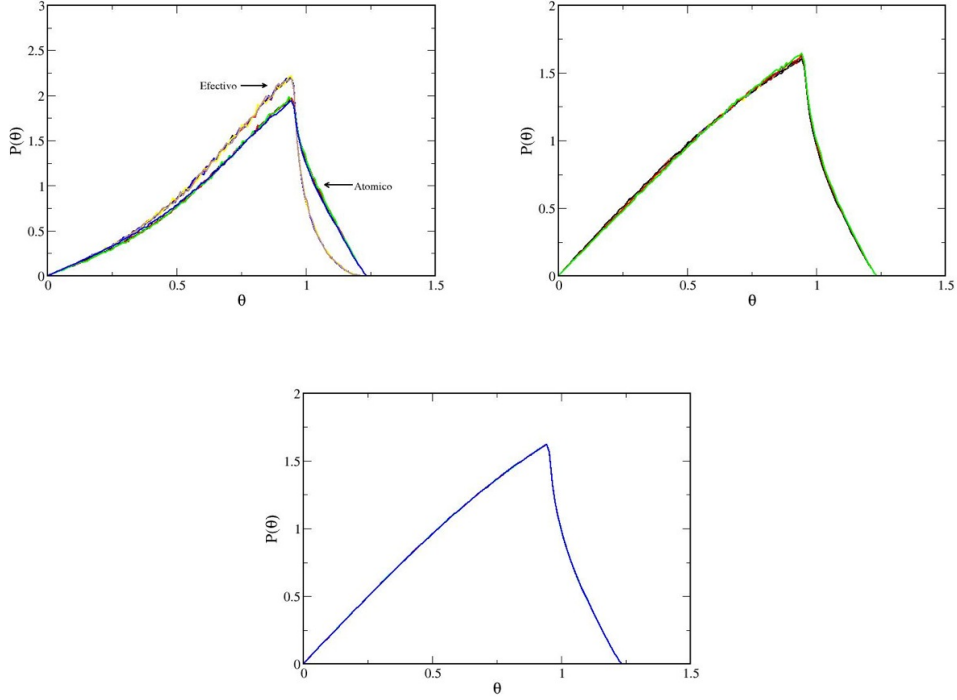


Figura 17: Representación de la probabilidad angular $P(\theta)$. La primera imagen muestra la distribución de ángulos para el tramo $r < 1.2$, tanto para el potencial efectivo direccional como para el modelo TraPPE-EH. La segunda imagen muestra la distribución de ángulos para el tramo $1.2 < r < 1.5$ tanto para el potencial efectivo direccional como para el modelo TraPPE-EH. La tercera imagen muestra la distribución de ángulos para el tramo $r > 1.5$ tanto para el potencial efectivo direccional como para el modelo TraPPE-EH.

La primera imagen de la Figura 17, que representa la probabilidad de que las moléculas estén orientadas de una forma determinada para el tramo $r < 1.2$, presenta una pequeña diferencia entre lo obtenido a través de la simulación del potencial efectivo direccional y mediante la simulación del modelo TraPPE-EH, esta discrepancia empieza en torno a 30° , aunque para ángulos más grandes (mayores 60°) los datos reproducidos son de menor calidad, pese a esto se puede decir que mediante la simulación del potencial efectivo direccional se consigue reproducir

con bastante precisión la distribución de ángulos obtenida a través de la simulación del modelo TraPPE-EH.

La segunda y tercera imagen de la Figura 17, también representa la probabilidad de que las moléculas estén orientadas de una forma determinada para los tramos $1.2 < r < 1.5$ y $r > 1.5$ respectivamente. En ambos casos, claramente, la distribución de ángulos obtenida mediante la simulación del modelo TraPPE-EH es la misma que la lograda mediante la simulación del potencial efectivo direccional.

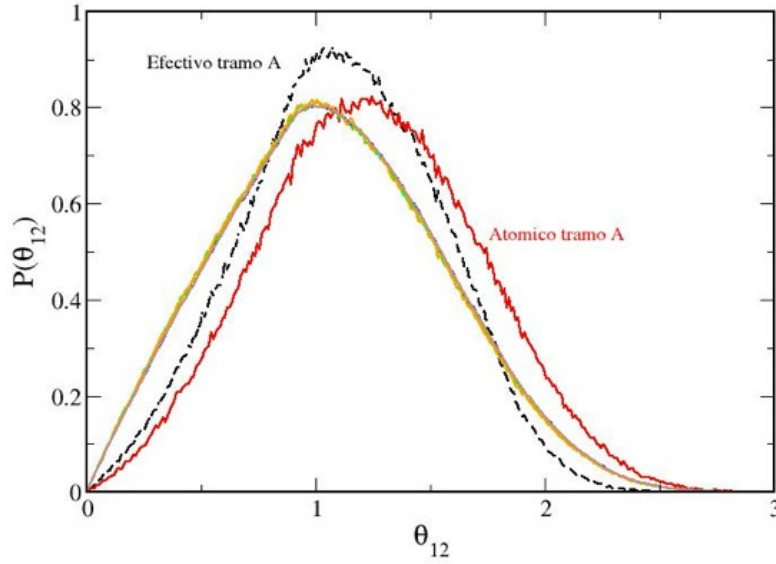


Figura 18: Representación de la probabilidad angular conjunta $P(\theta_{12})$. La línea negra y roja representan la distribución de probabilidad conjunta para el tramo $r < 1.2$, obtenidas mediante la simulación del potencial efectivo direccional y la simulación del modelo TraPPE-EH, respectivamente. El resto de líneas representan la distribución de probabilidad conjunta para los tramos $1.2 < r < 1.5$ y $r > 1.5$.

Por otra parte, también se quiere verificar que la probabilidad conjunta $P(\theta_{12})$ obtenida mediante la simulación del potencial efectivo direccional es equivalente a la conseguida a través de la simulación del modelo TraPPE-EH. Para comprobar esto se representa todo en la Figura 18 y puede verse que para el tramo $r < 1.2$, presenta diferencias entre lo obtenido a través de la simulación del potencial efecti-

vo direccional y mediante la simulación del modelo TraPPE-EH, esta discrepancia puede ser debida a que en 1.2 hay un salto en la distribución de los ángulos. Mientras para los tramos $1.2 < r < 1.5$ y $r > 1.5$ la distribución de ángulos obtenida mediante la simulación del modelo TraPPE-EH coincide con la lograda mediante la simulación del potencial efectivo direccional.

Para terminar con las simulaciones mediante el potencial efectivo direccional, se intenta obtener los resultados que ha obtenido Rey [13] (Figura 19).

Como puede verse en la Figura 19 las desviaciones más fuertes se producen en las situaciones 1:3 y para las situaciones 2:3 y 3:3 a cortas distancias, es decir, cuando el número de átomos entre los centros de masa es más alto. Estos resultados son lógicos ya que el potencial efectivo direccional solo mira el ángulo más pequeño y no el número de átomos entre los centros de masa. Esto quiere decir que no presenta una dependencia angular diferente según se encuentre en la situación 1:1 o 3:3. A pesar de todo esto, en general, los resultados son suficientemente correctos.

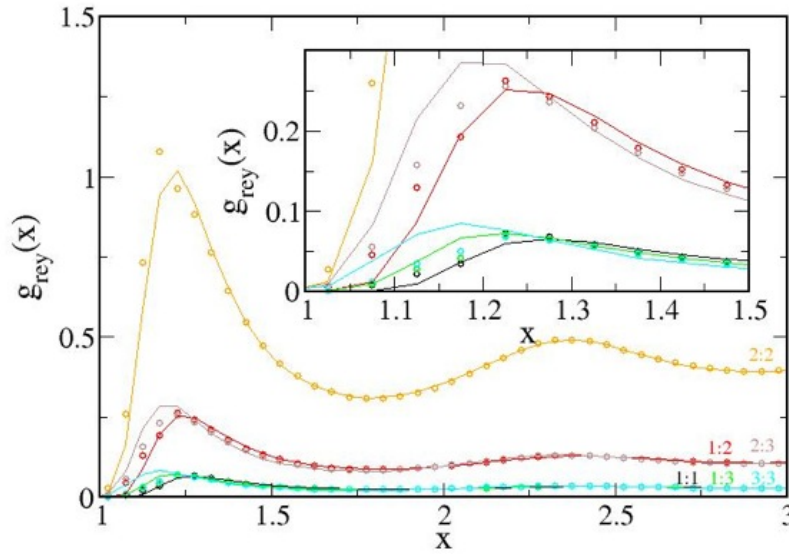


Figura 19: Representación de la g_{rey} para las 6 configuraciones de Rey obtenidas mediante la simulación del potencial efectivo eficaz.

9. Conclusiones

A partir del análisis de los resultados de las simulaciones de Monte Carlo, se ha estudiado el orden orientacional y realizado una parametrización de un fluido sencillo como es el metano CH_4 .

Para decidir las parametrizaciones, primero se determinó un potencial efectivo isótropo. Éste fue obtenido mediante la función de distribución de pares, ajustando el logaritmo de ella a un potencial de tipo Lennard-Jones.

Una vez obtenido el modelo se comparan los resultados, para este modelo el resultado obtenido para el potencial efectivo isótropo, es decir sin incluir la dependencia angular, es perfecto tanto para la energía interna como para el equilibrio líquido-vapor y para la distribución radial. Luego el ajuste realizado a un potencial de Lennard-Jones es muy bueno.

Se utilizó un método planteado por Rey [12] para entender un orden estructural en moléculas del tipo XY_4 (Tetraédricas), llegando a la deducción que el orden estructural, observado en difracción de rayos-x, es debido a factores geométricos, es decir, es un orden debido a las fuerzas repulsivas de interacción y por lo tanto de muy corto alcance además es independiente de la Temperatura.

Por este motivo se propone un modelo en el que solo se tiene en cuenta la orientación de las moléculas a distancias muy cortas ($< 1.2\sigma$), con lo cuál durante las simulaciones solo se tiene que evaluar los ángulos θ_1 y θ_2 a distancias muy cortas (es decir una fracción pequeña de las veces).

Este modelo (potencial efectivo direccional) es 24 veces más rápido que el modelo atomístico TraPPE-EH entre dos moléculas ya que hay 25 interacciones por solo una del modelo molecular.

El potencial efectivo con dependencia angular, presenta muy buenos resultados en las propiedades del sistema, además consigue reproducir con bastante precisión la distribución de ángulos obtenida para el modelo TraPPE-EH. Aunque hay alguna discrepancia a distancias muy cortas (1.2σ) ya que en dicho punto hay un salto en la distribución de ángulos. Una línea de mejora puede ser el introducir una atenuación de la dependencia angular con la distancia para así conseguir amortiguar

ese efecto. Por ejemplo, de la siguiente manera:

$$\ln \left(\frac{h_\theta(\theta)}{h_\theta^\infty(\theta)} A e^{-kr} \right) \quad (68)$$

aunque no se ha llevado a cabo por sencillez del potencial y por utilizar un planteamiento lo más general posible. Además los resultados son suficientemente satisfactorios.

También se han comparado con los resultados obtenidos por Rey en las distribuciones angulares y los resultados son bastante buenos.

La ventaja de esta parametrización del CH_4 puede ponerse de manifiesto cuando se quiere estudiar propiedades de absorción, y su fácil extensión a otros sistemas.

Por último un trabajo futuro puede ser realizar esta parametrización con una molécula lineal, antítesis de una molécula esférica, y comprobar que dicho modelo también puede ser extrapolable a una molécula lineal ya que si mediante el tratamiento de coarse grained se es capaz de mantener toda la información relevante del sistema con una forma funcional más sencilla, el ahorro de tiempo en las simulaciones es muy considerable.

Por otra parte nos permite entender más fácilmente la física presente en el sistema.

A. Implementación del modelo en las simulaciones

En las simulaciones es conveniente poder expresar en unidades reducidas, magnitudes como Temperatura, presión, densidad, etcétera. Con lo cual hay que elegir una unidad práctica de energía, longitud y masa y expresar el resto de magnitudes en función de estas unidades. Una elección sencilla para dicha unidad básica es la siguiente:

- Unidad de longitud, σ .
- Unidad de energía, ε .
- Unidad de masa, m (la masa de los átomos en el sistema).

Y a partir de éstas unidades básicas, poner el resto de unidades en función de estas. Para el caso del potencial de Lennard-Jones, en términos de unidades reducidas, que se denotan con el subíndice *. El potencial de interacción lo definiremos como $u^* = u(r)/\varepsilon$ que será una función adimensional de la distancia reducida $r^* = r/\sigma$. Luego la ecuación 19 en unidades reducidas resulta:

$$u^*(r^*) = 4 \left[\left(\frac{1}{r^*} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r^*} \right)^6 \right] \quad (69)$$

Entonces esto es lo que hay que implementar:

- La unidad reducida de longitud σ la vamos a hacer equivalente a $3.31\text{\AA}$. Como todos los átomos tienen el mismo tamaño $\sigma_{ij} = 1$, para cualquier tipo de interacción (ver Tabla 7), los resultados de la simulación vendrán en unidades reducidas de σ siendo inmediata su puesta en unidades reales.
- En cuanto a la fuerza de interacción, generalmente se llamará Temperatura reducida a $T^* = k_B T / \varepsilon$ y $u^* = u(r) / \varepsilon$, pero existe un problema y es que ahora hay tres ε_{ij} diferentes, luego se elige una como referencia y el resto en función de ella. Se toma como referencia $\varepsilon / k_B = 0.01$ y se hace equivalente a 1. Luego se ponen el resto de ε_{ij} en función de dicha referencia (ver Tabla 7).

átomos	$\varepsilon/k_B(\text{K})$	σ
C-C	1	1
H-H	1530	1
C-H	$\sqrt{1530}$	1

Tabla 7: Parámetros del modelo TraPPE-EH en unidades reducidas. Siendo $\sigma = 3.31\text{\AA}$ y $\frac{\varepsilon}{k_B} = 0.01\text{K}$.

Por tanto para este modelo el carbono se sitúa en el cero relativo y el centro de interacción de los hidrógenos en la mitad del enlace de C-H es decir a $\frac{d_{C-H}}{2} = 0.55\text{\AA}$. Por lo tanto la arista del tetraedro tendrá una longitud de:

$$a = d_{H-H} = \frac{4}{\sqrt{6}} \frac{d_{C-H}}{2} = \frac{4}{\sqrt{6}} 0.55 = 0.90\text{\AA} \quad (70)$$

Pero lo que interesa es tenerlo en unidades reducidas, luego:

$$a^* = d_{H-H} = \frac{4}{\sqrt{6}} \frac{d_{C-H}}{2} = \frac{4}{\sqrt{6}} \frac{0.55}{3.31} = 0.2719\sigma \quad (71)$$

Conversión de unidades

En primer lugar la fuerza de interacción

$$\frac{\varepsilon}{k_B} = 0.01 [K] \quad (72)$$

se han mantenido estas unidades, así en unidades reducidas la Temperatura tiene el mismo valor que la Temperatura en grados Kelvin.

Del mismo modo la densidad la quiero en densidad numérica, no másica y en unidades de σ^3 :

$$\rho = 0.161 \frac{gr}{mL} \frac{10^6 mL}{m^3} \frac{1 mol}{16 gr} \frac{6.023 \cdot 10^{23} atoms}{mol} \frac{1 m^3}{10^{30} \text{\AA}^3} \quad (73)$$

$$\rho^* = \rho \left(\frac{gr}{mL} \right) \frac{6.023}{160} \frac{3.31^3 \text{\AA}^3}{\sigma^3} = \rho \left(\frac{gr}{mL} \right) 1.365139 \quad (74)$$

$$\rho_c^* = 0.2198 \quad (75)$$

B. Tratamiento de las correcciones de largo alcance

Generalmente para disminuir el tiempo de simulación, se procede a truncar a una determinada distancia el potencial de interacción, pero para esto hay que prestar especial atención al cálculo de las propiedades del sistema, como por ejemplo, localizar el punto crítico ya que depende fuertemente del tratamiento que se hace del potencial a largas distancias. Por tanto la cantidad de términos a considerar es infinita y por supuesto, imposible de llevar a la práctica. Para una función energía potencial de corto alcance, se puede restringir esa cantidad infinita de términos haciendo una aproximación. En este contexto, corto alcance significa que la energía potencial total de una partícula dada i , está dominada por las interacciones con las partículas vecinas que se encuentran a una distancia menor que una cota r_c , denominada distancia de *cut-off*. El error que se produce cuando se ignoran las interacciones con las partículas a distancias mayores se puede hacer arbitrariamente pequeño haciendo r_c suficientemente grande.

Si el potencial intermolecular no es rigurosamente nulo para distancias mayores a r_c , truncar las interacciones en r_c dará lugar a un error sistemático en U_{tot} . Si las interacciones intermoleculares decaen rápidamente, se puede corregir la energía añadiendo una contribución a U_{tot} :

$$U_{Tot} = \sum_{i < j} u_c(r_{ij}) + \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} 4\pi r^2 u(r) dr \quad (76)$$

donde u_c es la función de energía potencial truncada y $\rho = V/N$ es la densidad promedio. Al escribir esta expresión se está asumiendo implícitamente que la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia $r > r_c$ es independiente de la distancia, es decir, que la función de distribución radial es igual a 1, $g(r) = 1$.

De la ecuación 76 puede verse que la corrección a la energía potencial es infinita, salvo que la energía potencial $u(r)$ decaiga más rápido que r^{-3} (en tres dimensiones). Esta condición se satisface si las interacciones intermoleculares están dominadas por las fuerzas dispersivas. Sin embargo, para los casos de la interacción dipolar y de Coulomb, la corrección a la energía diverge y se debe recurrir a otro método.

Hay muchos factores que hacen que truncar el potencial sea dificultoso. Lo primero que hay que tener en cuenta es que aunque el valor absoluto de la función energía potencial decrece con la separación r entre partículas, para r grande, el número de vecinos cercanos es una función que se incrementa rápidamente. De hecho el número de partículas a una distancia r de un átomo dado se incrementa asintóticamente como r^{d-1} , donde d es la dimensión del sistema.

Se determina el efecto de truncar el potencial tridimensional de Lennard-Jones para un fluido, para este modelo la expresión viene dada por la ecuación 19. La energía potencial media de cualquier átomo i viene dada por:

$$u_i = \frac{1}{2} \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) u(r) dr \quad (77)$$

donde $\rho(r)$ indica la densidad media a una distancia r de un átomo dado i . Si se trunca el potencial a una distancia r_c , se ignora la siguiente contribución de largo alcance u_{lrc} .

$$u_{lrc} = \frac{1}{2} \int_{r_c}^\infty 4\pi r^2 \rho(r) u(r) dr \quad (78)$$

Para simplificar el cálculo de u_{lrc} , se supone que $r \geq r_c$ y que la densidad $\rho(r)$ es igual a la densidad promedio ρ . Si $u(r)$ es potencial de Lennard-Jones, se encuentra para u_{lrc} :

$$u_{lrc}(LJ) = \frac{8}{3} \pi \rho \varepsilon \sigma^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right] \quad (79)$$

En el caso particular en el que la distancia de $r_c = 2.5\sigma$, el potencial decae a un valor que es del orden de $\frac{1}{60}$ veces la profundidad del pozo que describe la función. Aunque este parece un valor pequeño, la corrección a la energía usualmente no es despreciable. Por ejemplo, para una densidad $\rho\sigma^3 = 1$, la corrección es -0.535ε [3]. Este número no es despreciable comparado con la energía potencial total por átomo (casi el 10 % comparado con una densidad típica de un líquido), por lo que a pesar de poder truncar el potencial, no se debe pasar por alto el efecto del truncamiento.

Hay varias maneras de truncar potenciales en las simulaciones. Aunque los métodos fueron diseñados para dar resultados similares, puede que éstos difieran significativamente, en particular en las proximidades del punto crítico, por ello hay que tener en cuenta que deben hacer las correspondientes correcciones de largo alcance que vienen descritas en la ecuación 79. Los métodos más usados para truncar el potencial son:

1. Truncamiento simple.
2. Truncamiento y elevación o desplazamiento.
3. Convención de la imagen mínima.

Truncamiento simple: El método más simple para truncar potenciales es ignorar todas las interacciones para distancias mayores a r_c . En tal caso el potencial es de la forma:

$$u_{trunc}(r) = \begin{cases} u(r) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (80)$$

Este potencial intermolecular presenta una discontinuidad y el truncamiento puede dar lugar a un error apreciable de la estimación de la energía potencial, comparada con el valor real (ecuación 19). Se puede realizar una corrección al potencial mediante la agregación del potencial dado por la ecuación 79 (correcciones a largo alcance).

Truncamiento y desplazamiento: el potencial es truncado y desplazado, de forma que se anula en la distancia de corte.

$$u_{tru-sh}(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (81)$$

En este caso, no hay discontinuidades en el potencial intermolecular. La ventaja de usar este potencial es que las fuerzas intermoleculares son siempre finitas. Por supuesto, las propiedades del potencial difieren del potencial sin truncamiento y del potencial con truncamiento pero no desplazado. Pero, como en el caso anterior,

se puede corregir, aproximadamente, el efecto del truncamiento del potencial intermolecular en la energía potencial, añadiendo correcciones de largo alcance dadas por la ecuación 79.

Convención de la mínima imagen: este método se menciona por completitud. Y además este método, que no puede ser usado en Dinámica Molecular, consiste en evaluar todas las interacciones de todas las partículas con todas, pero aplicando eso sí la convención de imagen mínima.

En vista de lo anteriormente expuesto, se observa que no solamente influye si truncamos el potencial y aplicamos correcciones de largo alcance, sino también del punto en donde se hace el truncamiento. Como los parámetros del potencial han sido ajustados para unas correcciones determinadas hay que ser cuidadoso en ese punto.

Referencias

- [1] Dante Sebastian Aparicio, Director Julio Largo. Parametrización del Metano, Dióxido de Carbono y sus mezclas mediante un fluido Lennard-Jones y su estudio por simulación molecular. Proyecto de Fin de Carrera, Universidad de Cantabria, 2012.
- [2] Bin Chen y J. Ilja Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. 3. explicit-hydrogen description of normal alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(25):5370–5379, 1999.
- [3] Daan Frenkel y Berend Smit. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, Inc., Orlando, FL, USA, 1st edition, 1996.
- [4] J. Largo. *Teoría y simulación de las propiedades de equilibrio de fluidos de pozo cuadrado*. <http://hdl.handle.net/10803/10641>, Universidad de Cantabria, 2003.
- [5] J. Largo, M. A. Miller, y F. Sciortino. The vanishing limit of the square-well fluid: The adhesive hard-sphere model as a reference system. *The Journal of Chemical Physics*, 128(13):134513, 2008.
- [6] J. Largo, J. R. Solana, S. B. Yuste, y A. Santos. Pair correlation function of short-ranged square-well fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 122(8):084510, 2005.
- [7] Julio Largo, Piero Tartaglia, y Francesco Sciortino. Effective nonadditive pair potential for lock-and-key interacting particles: The role of the limited valence. *Phys. Rev. E*, 76:011402, Jul 2007.
- [8] H. A. Lorentz. Ueber die anwendung des satzes vom virial in der kinetischen theorie der gase. *Annalen der Physik*, 248(1):127–136, 1881.
- [9] Marcus G. Martin y J. Ilja Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. 1. united-atom description of n-alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(14):2569–2577, 1998.

- [10] Dietmar Moller, Jorn Oprzynski, Andreas Muller, y Johann Fischer. Prediction of thermodynamic properties of fluid mixtures by molecular dynamics simulations: methane-ethane. *Molecular Physics*, 75(2):363–378, 1992.
- [11] Dirk Reith, Mathias Putz, y Florian Muller-Plathe. Deriving effective mesoscale potentials from atomistic simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 24(13):1624–1636, 2003.
- [12] Rossend Rey. Quantitative characterization of orientational order in liquid carbon tetrachloride. *The Journal of Chemical Physics*, 126(16):164506, 2007.
- [13] Rossend Rey. Is there a common orientational order for the liquid phase of tetrahedral molecules? *The Journal of Chemical Physics*, 131(6):064502, 2009.
- [14] Wei Shi y J.Karl Johnson. Histogram reweighting and finite-size scaling study of the lennard-jones fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 187-188(0):171 – 191, 2001.
- [15] A.K. Soper. Empirical potential monte carlo simulation of fluid structure. *Chemical Physics*, 202(2-3):295 – 306, 1996.