

# L'efecte dioxà sobre el moment bipolar de l'àcid malònic

Eudald Vilaseca i Font

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tesisenxarxa.net](http://www.tesisenxarxa.net)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tesisenred.net](http://www.tesisenred.net)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tesisenxarxa.net](http://www.tesisenxarxa.net)) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

DEPOSIT T8 VIL  
R.29479

U N I V E R S I T A T   D E   B A R C E L O N A

DEPARTAMENT DE QUÍMICA-FÍSICA

"L'EFECTE DIOXA SOBRE EL MOMENT

DIPOLAR DE L'ACID MALÒNIC."



Memoria presentada per a  
optar al grau de Doctor en  
Química pel Llicenciat n'  
Eudald VILASECA i FONT.

Barcelona, desembre del 1985.

### 3.4.2.- CARACTERÍSTIQUES DE LA SIMULACIÓ.

#### 3.4.2.1.- NOMBRE DE MOLECULES I CONDICIONS DE CONTORN.

El principal entrebanc de les simulacions de líquids molèculars és el temps de càlcul que requereix un estudi força realista. D'aquí ve que s'hagin de simplificar al màxim les funcions de potencial. Però, no essent això suficient s'ha de recórrer a simplificar també el sistema simulador, formant-el amb un nombre reduït de molècules, normalment entre 50 i 500 segons la complexitat del potencial, el qual lògicament està lluny de qualsevol quantitat macroscòpica.

Per a la simulació del líquid dioxà s'han emprat 64 molècules que han estat situades a dins d'un cub d'aresta 20.88 Å, d'acord amb la densitat experimental de 1.0269 gr/cc que presenta aquest líquid a la temperatura de 25°C per a la que s'han efectuat els càlculs.

Per tal d'evitar efectes de superfície s'ha immers el cub amb les 64 molècules en una xarxa infinita de cubs idèntics (amb la mateixa quantitat de molècules i igualment distribuïdes) a ell mateix (figura 3.10). D'aquesta manera cada molècula pot interaccionar també amb les de les caixes veïnes fent l'efecte de que es trobi situada al bell mig del líquid. Un altre efecte d'absència de parets el dóna el fet de que durant la simulació una molècula amb els seus desplaçaments pot sortir del cub creuant els seus límits. La condició periòdica de contorn farà que a la vegada, pel punt oposat, entri la molècula imatge de la primera, mantenint-se així sempre constant el nombre de molècules a la cel·la d'

estudi.

#### 3.4.2.2.- ABAST DEL POTENCIAL.

Tenint en compte que el potencial d'interacció en tre dues molècules tendeix a zero quan la seva separació creix molt, per a evitar de perdre el temps en calcular energies quasi negligibles es fa l'aproximació de truncar el potencial a un valor d' $r$  determinat (suficientment gran com perquè l'error comès sigui petit), considerant-se, per tant, només la interacció entre molècules separades per una distancia menor a la de truncació.

Si bé el procediment d'usar un radi de truncació és senzill en sistemes on el tamany de la mostra és gran, la seva aplicació en sistemes reduïts s'ha de fer des d'un altre punt de vista, el qual imposa a la vegada condicions a la seva construcció.

L'abast del potencial no pot ser mai més llarg que la meitat de l'aresta del cub, perquè sino es donaria el cas de que una mateixa molècula interaccionaria a la vegada amb una altra i la seva imatge. Això significa que si no es vol cometre gaire error amb la truncació l'aresta ha de tenir una llargada raonable, condicionant, d'aquesta manera, el nombre de molècules del sistema. És a dir, el potencial determina el tamany del sistema.

En el present treball el potencial d'interacció dioxà-dioxà es fa quasi bé zero a partir de 9.5 Å (figura 3.8), per tant, l'error comès en prendre una mostra de 64

molècules és petit, ja que això permet un radi de truncació de 10.4 Å. Cada molècula de dioxà interacciona, doncs, amb totes les que estan a dins d'una esfera de radi 10.40 Å centrada en ella mateixa.

Es considera que una molècula està a dins de l'esfera d'interacció d'una altra quan hi té el seu centre de masses. Si això es compleix es calcula l'energia d'interacció amb la molècula sencera, encara que una part d'ella pugui estar fora de l'esfera. De la mateixa manera, si porcions de molècules entren en l'esfera d'interacció sense fer-ho el seu centre de masses no es té en compte la seva interacció. Amb aquestes condicions i amb el radi de truncació abans senyalat cada molècula de dioxà del nostre sistema simulador interacciona en promig amb altres 33 molècules.

A la figura 3.10 es mostra a tall d'exemple la cel·la d'un sistema bidimensional rodejada de les rèpliques corresponents, indicant-s'hi l'abast del potencial.

#### 3.4.2.3.- CONFIGURACIÓ INICIAL.

La simulació Monte Carlo comença a partir d'una configuració inicial per a anar evolucionant cap a configuracions d'equilibri. Aquesta evolució demana menys passos de càlcul quan més proxima a l'equilibri estigui la configuració de partida.

Hi ha diferents tècniques per a generar la configuració inicial, essent les més útils les que repeteixen l'estructura que presenta el compost en estat sòlid. No dispo-

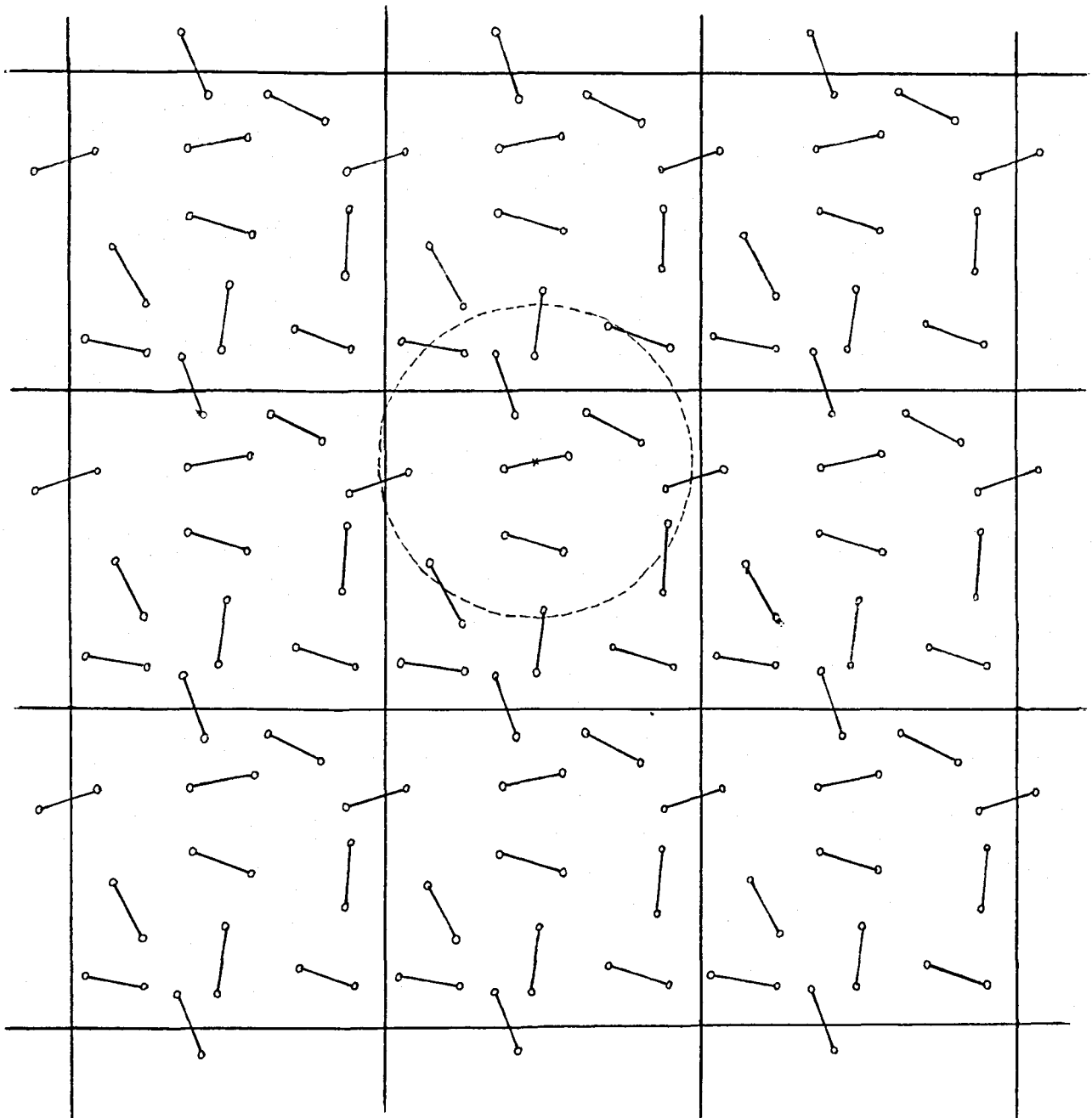


FIGURA 3.10 - Xarxa bidimensional de cel.les amb idèntica con figuració molecular. La circumferència indica l'abast del po tencial de la molècula que hi ha en el seu centre. La inter acció es produeix només amb aquelles molècules que tenen el seu centre de masses a l'interior de la mateixa.

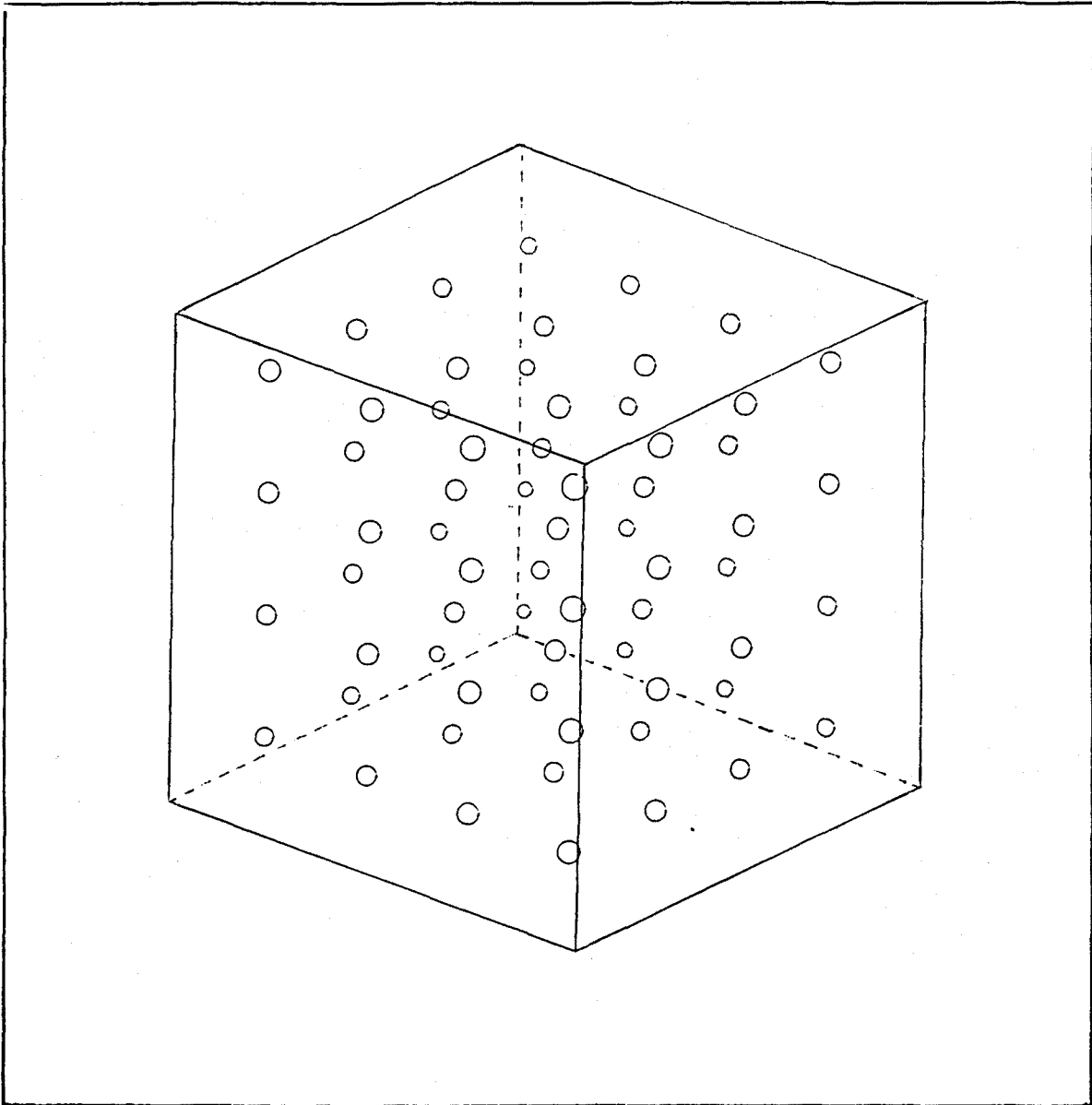


FIGURA 3.11 - Distribució inicial de les molècules de dioxà a dins del cub de simulació. Cada molècule ve representada mitjançant una esfera.

sant d'aquesta informació pel dioxà s'ha generat, en el present treball, una configuració pseudo-aleatòria de baixa energia. S'han col·locat les molècules de dioxà en posicions equidistants formant una xarxa de  $4 \times 4 \times 4$ , essent la separació entre dues molècules veïnes de 5.22 Å, i donant-li a cada una d'elles una orientació en l'espai totalment a l'atzar.

L'origen de coordenades del sistema ha estat situat en el centre del cub, i s'han numerat les molècules, la qual cosa permet seguir les seves evolucions, començant en el vertex negatiu i acabant en el positiu (figura 3.11).

#### 3.4.2.4.- COORDENADES MOLECULARS I DELS CENTRES D'INTERACCIÓ.

En tot moment durant la simulació Monte Carlo del líquid dioxà cal conèixer les coordenades de totes les molècules. Encara que a l'hora de calcular l'energia d'interacció segons el potencial de l'equació 3.20 és necessari de saber les coordenades dels centres de càrrega, aquestes es poden deduir ràpidament de les coordenades moleculars.

La posició de cada molècula està definida per 6 coordenades, tres espacials, que donen la posició del seu centre de masses respecte de l'origen de coordenades situat en el centre del cub, i tres angulars, que indiquen la orientació de la molècula en l'espai. Com a coordenades angulars s'han emprat els angles d'Euler, els quals indiquen rotacions entorn a uns eixos que es mouen amb la molècula per a portar-la a qualsevol orientació. La definició dels angles d'Euler utilitzats és (figura 3.12) :



$\alpha$ )  $0 \leq \alpha < 2\pi$  . Rotació entorn a l'eix z molecular.

$\beta$ )  $0 \leq \beta \leq \pi$  . Rotació entorn a l'eix y molecular, tenint en compte la posició en que l'ha deixat la rotació .

$\gamma$ )  $0 \leq \gamma < 2\pi$  . Rotació entorn a l'eix z molecular després d'haver efectuat les dues rotacions anteriors.

Totes les rotacions són en sentit positiu (antihorari), i els camps de variació són els adequats per a aconseguir sense repetició totes les possibles orientacions espacials.

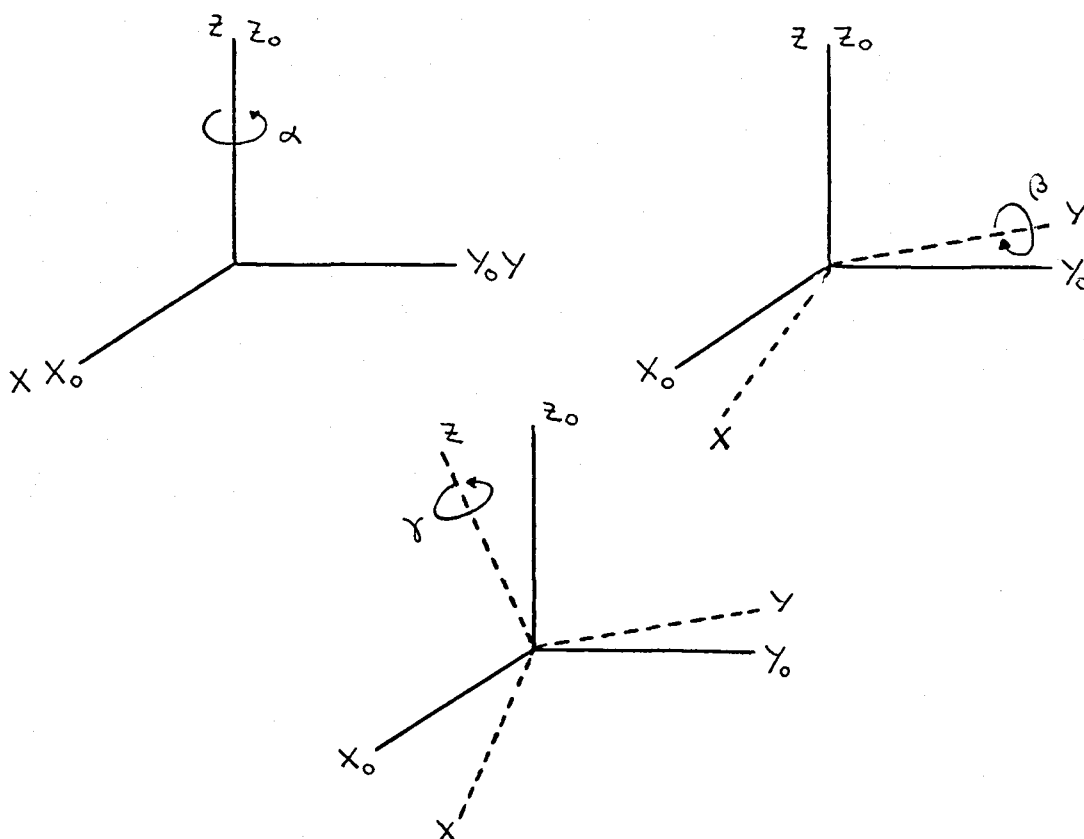


FIGURA 3.12 - Definició dels angles d'Euler utilitzada en el present treball. Els eixos  $X_0$ ,  $Y_0$  i  $Z_0$  constitueixen un sistema fixe paral.lel al del centre del cub. Els eixos  $X$ ,  $Y$  i  $Z$  es mouen amb la molècula.

El sistema d'eixos que es mou amb la molècula de dioxà té el seu origen en el centre de masses de la mateixa, els eixos X i Z estan en el pla definit pels quatre carbonis prenent Z la direcció de l'eix de simetria  $C_2$  i l'X el sentit adequat per a que orientant l'eix Y segons la regla de la ma dreta quedi un dels oxigens en el quadrant XY positiu. (figura 3.13).

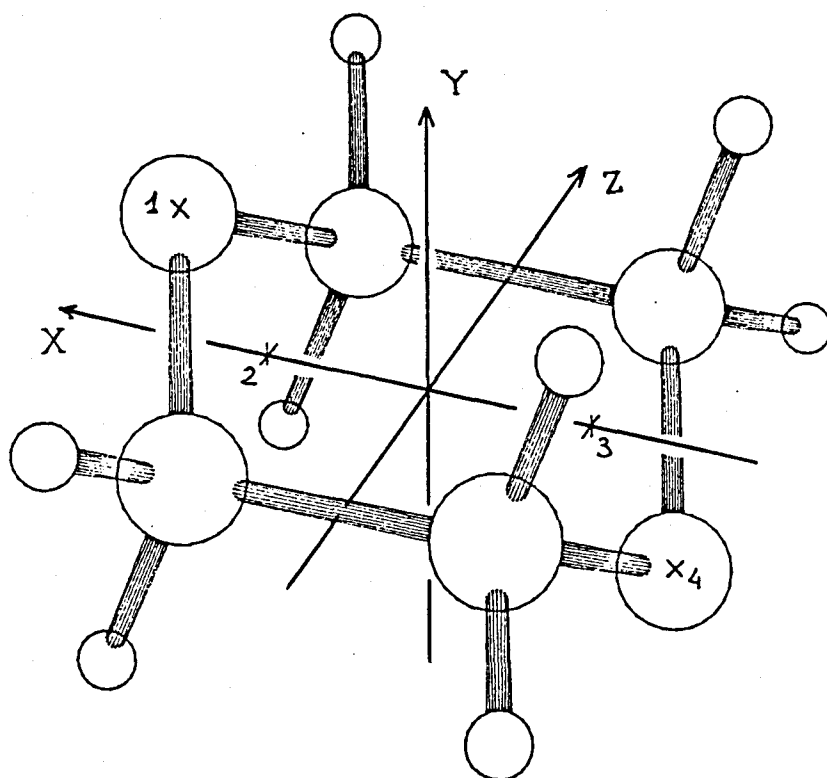


FIGURA 3.13 - Disposició dels eixos de coordenades definits en la molècula de dioxà. Els punts numerats corresponen als quatre centres de càrrega del potencial exp-6-càrregues (equació 3.20).

Les coordenades que els centres de càrrega del potencial exp-6-càrregues tenen respecte del sistema d'eixos moleculars són, d'acord amb Kimura i col. (308), les indicades a la taula 3.8. Aquestes són mantingudes fixes durant tota la simulació, ja que es considera que el dioxà conserva una estructura rígida (veure secció 3.4.1.1.1.) de cadira.

<u>centre de càrrega</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	1.2323	0.6727	0.0000
2	0.7700	0.0000	0.0000
3	-0.7700	0.0000	0.0000
4	-1.2323	-0.6727	0.0000

TAULA 3.8 - Coordenades cartesianes, en Å, dels centres de càrrega que el potencial exp-6-càrregues defineix en la molècula de dioxà.

Com que el programa de simulació elaborat pel present estudi conserva per a cada molècula només les seves 6 coordenades, a l'hora de calcular la interacció entre dues d'elles cal determinar el valor de les coordenades dels centres càrrega. Per a fer-ho cal partir de les coordenades de la taula 3.8 i modificar-les d'acord amb els valors de les coordenades moleculars i amb l'ajut de la corresponent matriu de rotació.

Els angles d'Euler donen una matriu de rotació (equació 3.22) que transforma les coordenades cartesianes dels centres de carrega de la taula 3.8 a les que els corres

pon segons l'orientació molecular. L'existència d'un centre d'inversió en la molècula simplifica el càlcul, ja que les coordenades dels centres 3 i 4 són iguals però de signe contrari a les de 2 i 1, respectivament. Aquest mateix element de simetria junt amb la manera en que s'han definit els eixos moleculars permeten, també, de reduir el camp de definició dels angles d'Euler, que queda com

$$\begin{aligned} 0 \leq \alpha < \pi \\ 0 \leq \beta \leq \pi \\ 0 \leq \gamma < \pi \end{aligned} \tag{3.21}$$

$$\left( \begin{array}{ccc} \cos\alpha \cdot \cos\beta \cdot \cos\gamma & -\cos\alpha \cdot \cos\beta \cdot \cos\gamma & \cos\alpha \cdot \sin\beta \\ -\sin\alpha \cdot \sin\gamma & -\sin\alpha \cdot \cos\gamma & \\ \\ \sin\alpha \cdot \cos\beta \cdot \cos\gamma & -\sin\alpha \cdot \cos\beta \cdot \sin\gamma & \sin\alpha \cdot \sin\beta \\ +\cos\alpha \cdot \sin\gamma & +\cos\alpha \cdot \cos\gamma & \\ \\ -\sin\beta \cdot \cos\gamma & \sin\beta \cdot \sin\gamma & \cos\beta \end{array} \right) \tag{3.22}$$

Les coordenades de posició del centre de masses de la molècula donen la translació que cal aplicar als valors obtinguts en la rotació anterior per determinar les coorde-

nades dels centres de càrrega respecte del sistema d'eixos del centre del cub. Conegudes aquestes hom pot ja calcular la distància entre les càrregues de dues molècules interaccionants i, utilitzant l'equació 3.20, determinar l'energia d'interacció.

#### 3.4.2.5.- CÀLCUL DE L'ENERGIA I GENERACIÓ DE CONFIGURACIONS.

L'energia del sistema és en cada moment la suma de tots els parells d'interaccions entre molècules separades per menys de 10.40 Å. La cadena de configuracions generada a partir de la configuració inicial passa per una sèrie de punts que tenen cada vegada l'energia més baixa, fins a arribar a una colla de configuracions per a les que l'energia s'estabilitza amb lleugeres oscil·lacions entorn a un valor d'equilibri. És amb les configuracions de la zona d'equilibri que s'analitzen les propietats i el comportament del sistema.

Totes les configuracions generades formen part d'una cadena de Markov construïda segons el mètode de Metropolis (235,236). Per a passar d'una configuració de la cadena a la següent s'escull aleatòriament una de les 64 molècules de diòxid i es modifiquen a l'atzar, dins d'uns certs marges, les seves sis coordenades:

$$x_i = x_i + (2\delta_1 - 1) \cdot DI$$

$$y_i = y_i + (2\delta_2 - 1) \cdot DI$$

$$z_i = z_i + (2\delta_3 - 1) \cdot DI$$

$$\begin{aligned}\alpha_i &= \alpha_i + (2\delta_4 - 1) \cdot AI \\ \beta_i &= \beta_i + (2\delta_5 - 1) \cdot AI \\ \gamma_i &= \gamma_i + (2\delta_6 - 1) \cdot AI\end{aligned}\tag{3.23}$$

On  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$ ,  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  i  $\gamma_i$  són les coordenades de la molècula  $i$ -èssima,  $\delta_4$ ,  $\delta_5$ ,  $\delta_6$  sis numeros aleatoris independents definits uniformement entre 0 i 1,  $DI$  la modificació màxima de la posició, i  $AI$  la màxima modificació angular. Seguidament es compara l'energia de la nova configuració amb la de l'anterior. Per a fer això, com que les dues configuracions només es diferencien per la posició d'una de les seves molècules, n'hi ha prou amb avaluar el canvi energètic sofert per la molècula moguda. Si la seva energia ha disminuït, la nova configuració s'incorpora a la cadena de Markov. Si ha augmentat, es genera un altre numero aleatori  $\xi$  entre 0 i 1 i es compara amb  $\exp(-\Delta E/RT)$ , on  $\Delta E$  és l'increment energètic. Si  $\xi$  és menor que l'exponencial també s'accepta la configuració, en cas contrari és rebutjada i en la cadena de Markov es compte de nou la configuració de partida. I així successivament d'acord amb l'esquema:

si  $\Delta E \leq 0 \rightarrow$  configuració acceptada,

si  $\Delta E > 0 \rightarrow$  es genera un  $\xi$  uniformement distribuït entre 0 i 1,

si  $\xi \leq \exp(-\Delta E/RT) \rightarrow$  conf. acceptada

si  $\xi > \exp(-\Delta E/RT) \rightarrow$  conf. rebutjada

És interessant de comparar el mecanisme descrit aquí amb l'usat en la secció 2. per a calcular el moment dipolar mig de l'àcid malònic. En els dos casos la cadena de Markov constitueix un recorregut pels punts de baixa energia de les corresponents hipersuperfícies de potencial. L'única diferència està en que allà l'espai de configuracions és bi dimensional, mentre que aquí és de dimensió  $64 \times 6 = 384$ . Això comporta que en el segon cas la cadena de configuracions ha de ser més llarga per a cobrir bé totes les zones permeses. Si en el cas de la rotació interna de l'àcid malònic són suficients de dues a cinc mil configuracions, en la simulació del líquid dioxà se n'han de generar de cinc-centes mil en amunt.

El valor dels increments espacial i angular màxims, DI i AI, ha estat establert per tanteig de manera que determinin un percentatge de passos rebutjats entre el 50 i 60%, la qual cosa permet assegurar una bona anàlisi de l'hipersuperfície de potencial i una ràpida convergència del procés. En la present simulació del líquid dioxà s'ha pres  $DI = 0.1 \text{ \AA}$  i  $AI = 12.0$  graus.

#### 3.4.2.6.- RETENCIÓ D'INFORMACIÓ I LONGITUD DE LA SIMULACIÓ.

Totes les propietats termodinàmiques i estructurals que es calculen pel líquid dioxà s'obtenen promitjant els va lors corresponents a les configuracions d'equilibri. Per això, després d'haver generat un nombre prudencial de configuracions que permeti d'assegurar que s'ha assolit l'equilibri, la qual

cosa es fa palesa quan l'energia ja no minva més i es manté fluctuant entre uns valors constants, hom pot començar a conservar la informació de les noves configuracions, que serà analitzada més endavant.

Per a assegurar la independència de les configuracions promitjades no s'agafen totes les de la cadena de Markov d'equilibri, sino només una de cada  $n$ , essent  $n = 4 \times 64$  un valor aconsellable. Això implica que si la cadena està constituida per unes 256000 configuracions, només 1000 d'elles seran analitzades. El nombre és reduït però la informació continguda és suficient per a obtenir uns resultats representatius.

Per a no enlentir el procés de simulació i donar més llibertat d'acció el càlcul de les propietats que interessen es fa en un programa a part, guardant-se en memòria durant l'execució d'aquell la informació corresponent a les configuracions escollides, la qual està constituida per l'energia del sistema i les sis coordenades de cada una de les 64 molècules de dioxà.

Inicialment s'han generat 256000 configuracions, de les quals l'única informació que s'ha conservat és la seva energia, que ha servit de criteri per a saber si s'arribava a l'equilibri. En un càlcul següent s'han generat 260000 configuracions, conservant-se la informació d'una de cada 325, obtenint, per tant, 800 configuracions per a analitzar. Emperò, una anàlisi detallada de la variació de l'energia al llarg de la cadena de Markov ha mostrat encara una lleugera tendència a la baixa, no podent-se assegurar que les confi-



gurances pertanyin a l'equilibri. No han estat, doncs, estudiades i s'ha realitzat un nou càlcul de 240000 configuracions de les que se n'han conservat 800 (una de cada 300), les quals sí pertanyen a l'equilibri i han estat utilitzades per a calcular les propietats del sistema.

A la figura 3.14 s'hi representa la variació d'energia del sistema al llarg de tota la simulació, i a la figura 3.15 es mostra més detalladament la variació corresponent a les darreres 240000 configuracions. A la figura 3.16 hi ha dibuixada una de les configuracions d'equilibri.

#### 3.4.2.7.- ESQUEMA DEL PROGRAMA DE SIMULACIÓ.

Per a optimitzar al màxim el temps de càlcul, s'ha el programa d'una forma ben adaptada al tipus de líquid simulat, però lleugeres modificacions permeten de generalitzar-el a qualsevol líquid molecular.

Ha estat escrit en FORTRAN 77 i esquemàticament està estructurat de la següent manera:

1) Entrada de les condicions de treball.

Nombre de molècules.

Nombre de centres d'interacció per molècula.

Densitat del líquid.

Temperatura.

Pes molecular.

Abast del potencial.

Incrementos màxims de posició i angular.

Coordenades de referència de la molècula.

Paràmetres del potencial.

Longitud de la cadena de Markov.

2) Generació de la configuració inicial.

Assignació a cada molècula de les seves 6 coordenades.

Determinació de l'energia del sistema inicial.

3) Construcció de la cadena de configuracions.

Moviment aleatori d'una molècula escollida a l'atzar.

Càlcul de l'energia de la nova configuració.

Aplicació de l'algorisme de Metropolis per a decidir si s'accepta la nova configuració.

Si no és acceptada es repeteix a la cadena de Markov la configuració anterior.

Si és acceptada se la incorpora a la cadena de Markov.

Si s'escau es guarda en memòria la darrera configuració de la cadena.

Es retorna al principi del bloc 3 si encara no s'ha completat tota la cadena de Markov.

4) Sortida de dades.

Escriu tota la informació de la darrera configuració.

Les configuracions seleccionades per a analitzar.

Nombre de configuracions generades.

Nombre de passos acceptats per  $\Delta E \leq 0$ .

Nombre de passos acceptats per  $p \leq \exp(-\Delta E/RT)$ .

Nombre de passos rebutjats.

Temps de càlcul.

### 3.4.2.8.- TAULA RESUM DE LES CARACTERÍSTIQUES DE LA SIMULACIÓ.

Nombre de molècules	: 64
Temperatura	: 298.16 K
Densitat del líquid	: 1.0269 gr./c.c.
Aresta del cub	: 20.88 Å
Configuració inicial	: molècules equidistants orientades aleatòriament.
Funció de potencial	: exp-6-càrregues (eq. 3.20)
Paràmetres del potencial	: (veure taula 3.7).
Abast del potencial	: 10.40 Å.
Variació màxima d'una coordenada de posició	: $\pm 0.1$ Å
Variació màxima d'una coordenada angular	: $\pm 12.0^\circ$
Nombre de configuracions generades	: 756,000
Percentatge de configuracions acceptades	: 46.5%
Nombre de configuracions prèvies	: 516,000
Nombre de configuracions d'equilibri	: 240,000
Velocitat de simulació	: 66 configuracions/segon.
Temps de càlcul global	: 3h 30 min.
Ordinador	: IBM 3083

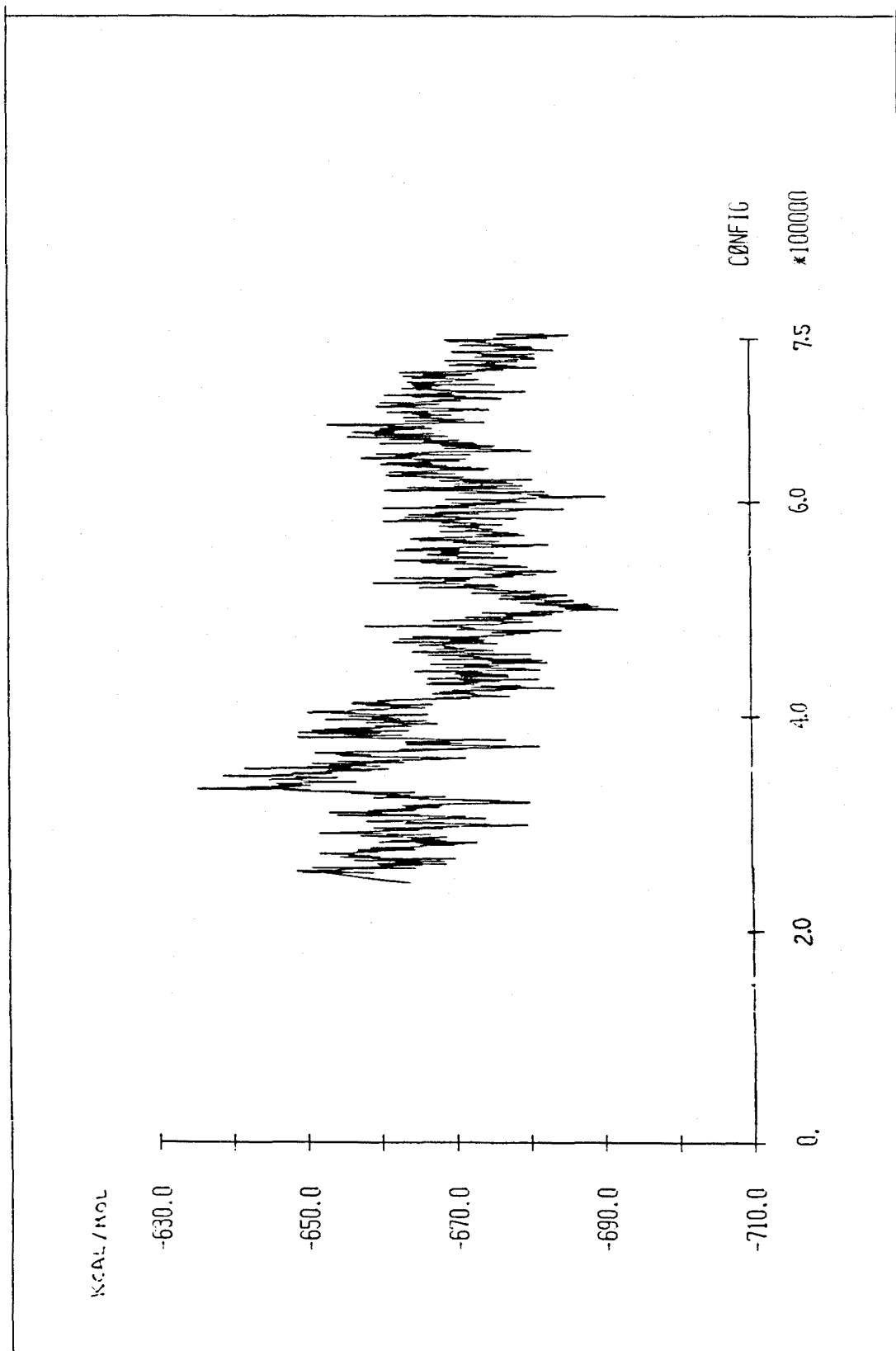


FIGURA 3.14 - Variació de l'energia del sistema al llarg de la simulació.

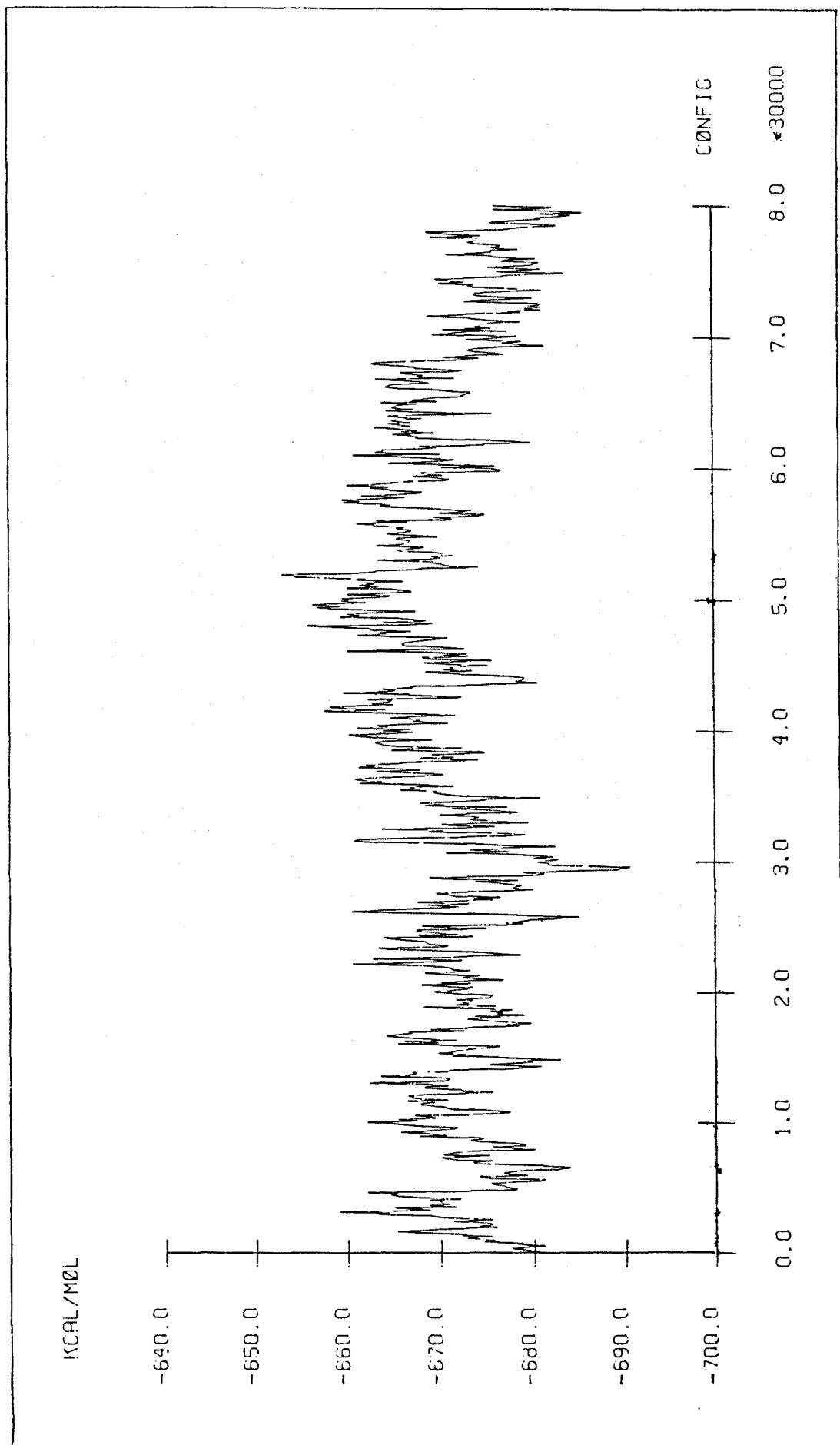


FIGURA 3.15 - Variació de l'energia del sistema en els 240000 configuracions d'equilibri.

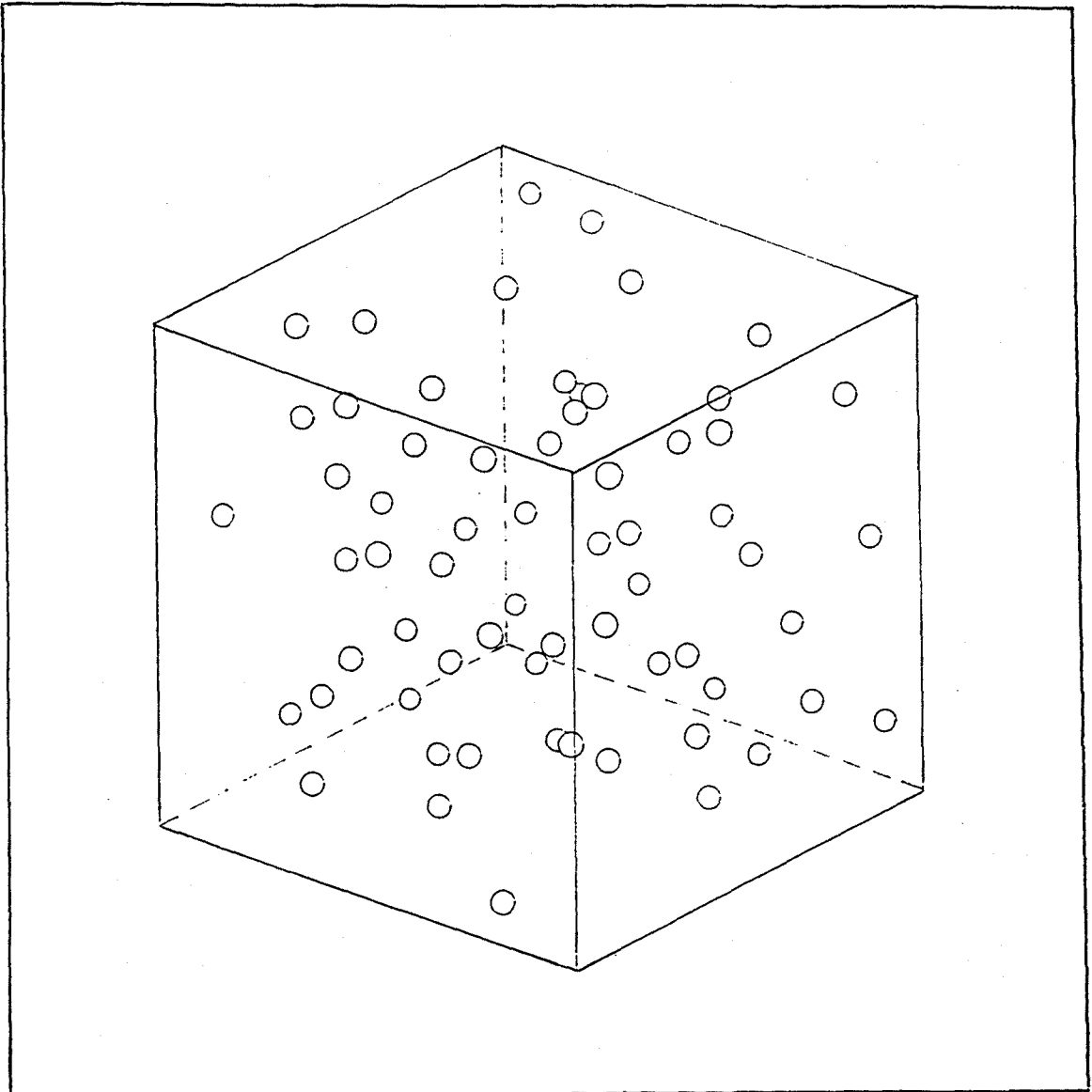


FIGURA 3.16 - Distribució de les molècules de dióxà a dins del cub de simulació segons una de les configuracions d'equilibri de la cadena de Markov.

### 3.4.3.- RESULTATS.

En la present simulació del líquid dioxà a 25°C s'han obtingut diversos tipus de resultats. Uns de caire estructural que permeten de deduir els condicionaments que imposa el potencial a l'estructura del líquid i comprovar, per comparació amb mesures experimentals, el grau de realisme del mateix. S'obtenen també resultats termodinàmics que serveixen igualment de test pel model de líquid emprat. Finalment, s'han calculat propietats microscòpiques, com la funció de distribució de l'energia d'interacció entre parells de molècules, les quals aporten una informació complementària sobre el comportament del sistema a nivell molecular.

#### 3.4.3.1.- PROPIETATS ESTRUCTURALS.

##### 3.4.3.1.1.- FUNCIONS DE CORRELACIÓ.

La simulació Monte Carlo feta és un recorregut per les zones de baixa energia de l'hipersuperfície d'energia configuracional del sistema líquid dioxà. Una comptabilització adequada de les configuracions generades pot donar una idea de quines són les zones de major probabilitat i en certa manera de com és la funció de distribució configuracional  $f(\vec{r})$ , on  $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  i N el nombre total de molècules.

Però a nivell d'informació estructural del líquid simulat té més interès, per ser realment factible i fàcilment interpretable, el càlcul de la funció de correlació  $g(\vec{r})$ , i més concretament la d'ordre par  $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , ja que aquesta in-

dica fins a quin punt es desvia la distribució de molècules en el líquid respecte de la que tindria si aquest no estigués gens estructurat.

La dificultat que sol comportar el tractament de la part angular de la  $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  en líquids moleculars fa que sovint es treballi amb funcions de correlació atòmiques o de centres moleculars que només depenen de la separació d'aquests, són les anomenades funcions de distribució radial  $g_{\alpha\beta}(r)$ . La seva definició és:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{\rho_{\alpha\beta}(r)}{\rho_{\beta}^{\circ}} \quad (3.24)$$

on  $\rho_{\alpha\beta}(r)$  és la densitat d'àtoms  $\beta$  que hi ha a una distància  $r$  de  $\alpha$  i  $\rho_{\beta}^{\circ}$  és la densitat mitja d'àtoms  $\beta$  en el líquid,  $N_{\beta}/V$ .  $g_{\alpha\beta}(r)$  representa així les fluctuacions en la densitat local degudes a l'estructuració del líquid. L'anàlisi de les diferents funcions de distribució radial àtom-àtom permet de treure conclusions sobre la disposició relativa promig de les molècules del líquid.

La manera pràctica de calcular la  $g_{\alpha\beta}(r)$  es basa en la següent expressió:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{\langle n_{\alpha\beta}(r) \rangle}{\rho_{\beta}^{\circ} 4\pi r^2 \Delta r} \quad (3.25)$$

en la que  $\langle n_{\alpha\beta}(r) \rangle$  és el nombre mig d'àtoms  $\beta$  que estan situats a una distància  $r \pm \frac{1}{2} \Delta r$  de l'àtom  $\alpha$ . Aquest pro-



mig s'obté comptant totes les distàncies  $r$  que apareixen en totes i cada una de les configuracions guardades per a analitzar.

Pel cas del líquid dioxà s'han calculat funcions de distribució radial àtom-àtom, centre de masses-àtom, centre de masses-centre de masses, i càrrega negativa-càrrega positiva.

#### 3.4.3.1.1.1.- FUNCIO DE DISTRIBUCIO RADIAL CENTRE DE MASSES-CENTRE DE MASSES.

La funció de distribució radial centre de masses-centre de masses,  $g_{\text{cm-cm}}(r)$ , (figura 3.17), presenta un pic molt pronunciat centrat a 5.1 Å. Això és conseqüència de l'acció atractiva de les forces intermoleculares que tendeixen a agrupar les molècules del líquid. L'alçada del pic és notable i es pot explicar per la forta capacitat estabilitzadora de la interacció quadrupol-quadrupol. La posició del mateix es correspon a la barrera de potencial introduïda a 5.0 Å, punt entorn el qual les forces intermoleculares presenten el seu mínim. Es pot interpretar, doncs, que el potencial utilitzat provoca un fort apropament entre les molècules del líquid.

A 6.7 Å apareix el primer mínim de la corba, podent-se afirmar que entre 5.0 i 6.7 Å es situa la primera esfera de coordinació d'una molècula de dioxà qualsevol. Integrant la  $g_{\text{cm-cm}}(r)$  entre aquests extrems s'obté un nombre de coordinació de 9.4 molècules. Aquest valor és força elevat si hom té en compte que el valor màxim que es pot obtenir (cas d'

empaquetament compacte d'esferes idèntiques) és 12.

A  $10.1 \text{ \AA}$  la funció de distribució radial cm-cm presenta un nou màxim que supera la unitat i que pot ser interpretat com degut a la segona esfera de coordinació. La posició d'aquest segon màxim es correspon precisament amb una distància intermolecular igual a dues vegades  $5.0 \text{ \AA}$  (la posició del mínim de potencial) o, el que és el mateix, al doble del diàmetre de la molècula de dioxà segons el potencial utilitzat. La menor consistència de la segona esfera de coordinació fa que aquest màxim de la  $g_{\text{cm-cm}}(r)$  sigui baix i ample.

#### 3.4.3.1.1.2.- FUNCIONS DE DISTRIBUCIÓ RADIAL ÀTOM-ÀTOM.

##### 3.4.3.1.1.2.1.- G(R) OXIGEN-OXIGEN.

El fet de que la funció de distribució radial oxigen-oxigen,  $g_{\text{O-O}}(r)$ , (figura 3.18), presenti dos màxims ben diferenciats significa que hi ha dues distàncies oxigen-oxigen que es repeteixen amb més freqüència que les altres. Si hom té en compte la geometria del dioxà i els valors d' $r$  a que apareixen aquests màxims, la conclusió a que s'arriba és que en el líquid dioxà la disposició (zx) (figura 3.7) és per a cada parell de molècules la més freqüent.

En l'orientació (zx) del dímer dioxà-dioxà (figura 3.19) només hi ha dues distàncies oxigen-oxigen diferents. A més a més els valors que els correspon quan les dues molècules estan separades  $5.1 \text{ \AA}$  són  $4.0$  i  $6.6 \text{ \AA}$ , els quals són

força coincidents amb 4.4 i 6.7 Å, les posicions dels màxims de la funció de distribució radial oxigen-oxigen.

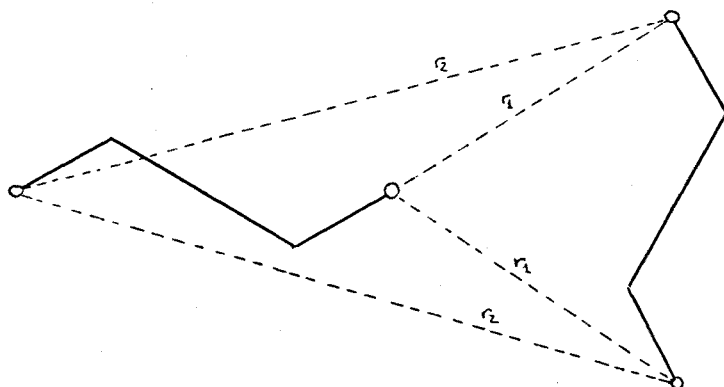


FIGURA 3.19 - Distàncies entre els oxigens de dues molècules de diòxid disposades entre si segons l'orientació (zx).

La forma de la funció de potencial exp-6-càrregues corrobora també aquest resultat. Representant, respecte de la distància intermolecular, l'energia d'interacció per a cada una de les orientacions característiques del dímer diòxid-diòxid (figura 3.20) s'observa que són les orientacions (zx) i (zd) les més estabilitzadores. Això justifica que puguin ser adoptades amb més freqüència.

#### 3.4.3.1.1.2.2.- G(R) OXIGEN-CARBONI I G(R) CARBONI-CARBONI.

Aquestes dues funcions de distribució radial, representades a les figures 3.21 i 3.22 respectivament, són

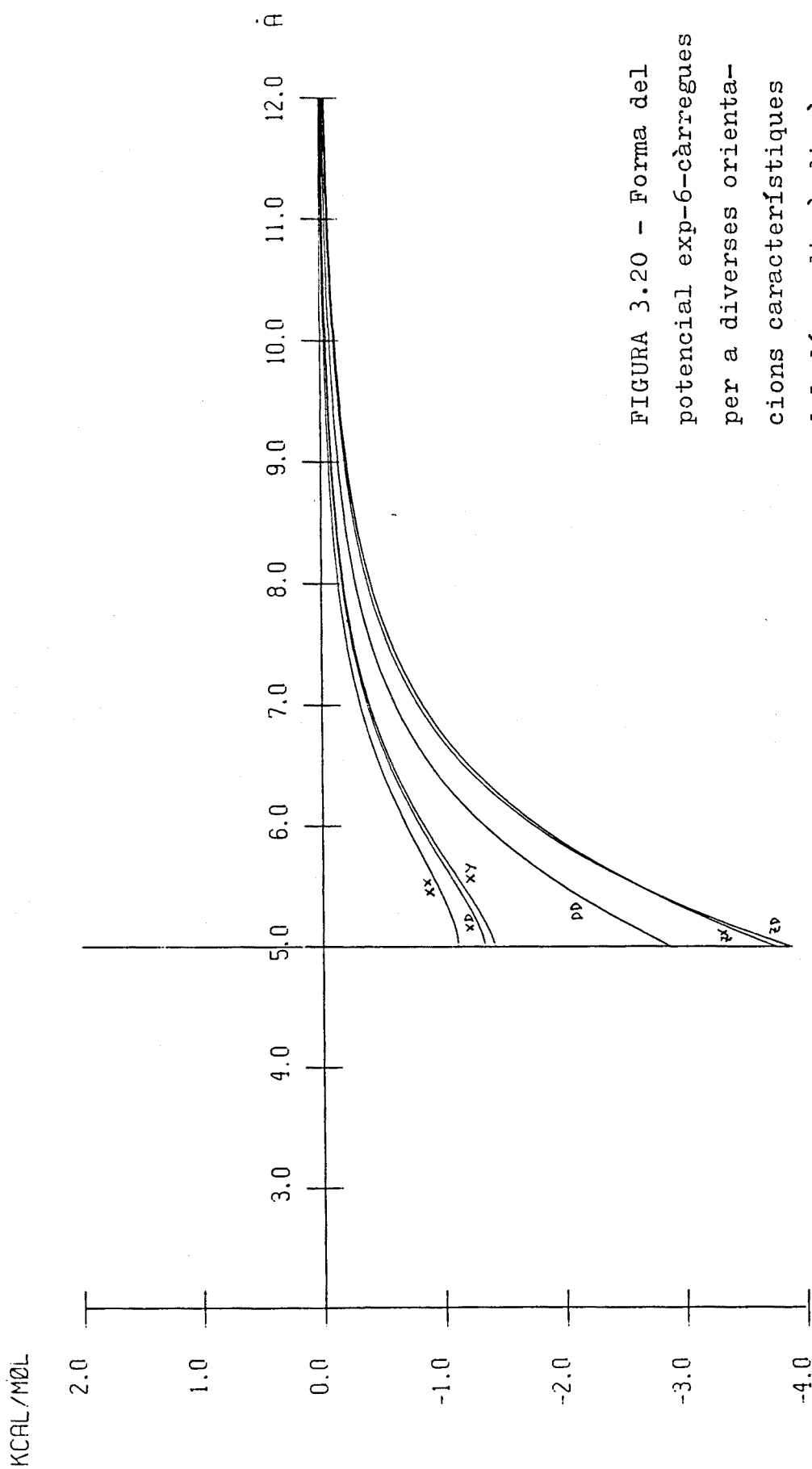


FIGURA 3.20 - Forma del potencial exp-6-càrregues per a diverses orientacions característiques del dímer dioxà-dioxà.

pràcticament idèntiques entre si i la seva forma, una ampla banda centrada entre 5.3 i 5.4 Å, no permet pas treure cap mena de conclusió sobre l'estructura del líquid dioxà.

Encara que hi hagi una orientació preferent entre les molècules del líquid, aquestes dues funcions de distribució radial difícilment ho poden reflexar degut al gran nombre de distàncies O..C i C..C que hi ha entre les dues molècules de dioxà. Els pics que aquestes distàncies farien aparèixer en la  $g(r)$ , degut a la seva proximitat, se solapen per a donar una ampla banda.

### 3.4.3.1.1.3.- FUNCIONS DE DISTRIBUCIO RADIAL CENTRE DE MASSES -ATOM.

#### 3.4.3.1.1.3.1.- G(R) CENTRE DE MASSES-OXIGEN.

La funció de distribució radial centre de masses-oxigen,  $g_{cm-O}(r)$ , (figura 3.23), presenta entre 3.5 i 7.4 Å una ampla banda amb tres màxims ben diferenciats. El primer, amb una alçada inferior a 1.0, es situa a 4.0 Å, el segon, més ample, es troba a 5.6 Å, i el tercer, el més alt i pronunciat, està a 6.4 Å.

A 7.4 Å la  $g_{cm-O}(r)$  hi té el seu primer mínim important, i a partir d'aquest punt la funció torna a augmentar el seu valor fins arribar a 1.0.

L'ampla banda de la funció de distribució és produïda bàsicament per les distàncies centre de masses-oxigen

que s'estableixen entre una molècula de dioxà i les que estan en la seva primera esfera de coordinació. La integració de  $\int g_{\text{cm}-\text{O}}(r) \cdot 4\pi r^2 \cdot 2\rho \, dr$  des de 0 fins al mínim situat a 7.4 Å dona 23.3 àtoms d'oxigen, és a dir, 11.65 molècules de dioxà, valor lleugerament superior a 9.4 molècules que és el que s'obté en integrar la funció de distribució radial cm-cm fins al seu primer mínim a 6.7 Å, el qual marca el radi de la primera esfera de coordinació.

El fet de que en aquesta banda hi hagi tres màxims ben diferenciats indica que hi ha unes distàncies centre de masses-oxigen preferents, la qual cosa significa que les molècules no s'orienten aleatòriament entre si. Els valors d'aquestes distàncies són, a més, compatibles amb l'orientació (zx) que la funció  $g_{\text{O}-\text{O}}(r)$  senyala com la més probable pel dímer dioxà-dioxà. En aquesta disposició (zx), anomenada també "T", hi ha tres distàncies diferents centre de masses-oxigen (figura 3.24), que pel cas d'una separació intermolecular de 5.1 Å (la més freqüent) prenen els valors de 3.7, 5.3 i 6.5 Å, els quals són molt pròxims als màxims de la funció de distribució radial  $g_{\text{cm}-\text{O}}(r)$ .

De l'anàlisi de la funció de distribució radial centre de masses-oxigen també es dedueix, doncs, que les molècules del líquid dioxà tendeixen a disposar-se perpendicularment entre si.

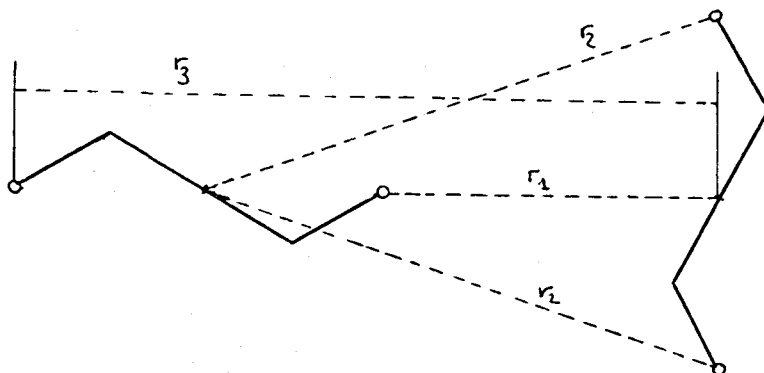


FIGURA 3.24 - Distàncies entre el centre de masses i els oxígens de dues molècules de dioxà disposades segons l'orientació (zx).

3.4.3.1.1.3.2.- G(R) CENTRE DE MASSES-CARBONI.

La funció de distribució radial centre de masses-carboni,  $g_{\text{cm-C}}(r)$ , (figura 3.25), és molt semblant a la  $g_{\text{cm-O}}(r)$ . La diferència està en que l'ampla banda situada entre 3.5 i 7.4 Å no presenta aquí uns màxims ben definits.

L'absència d'aquests màxims, conseqüència del gran nombre de distàncies centre de masses-carboni que hi ha per a cada disposició del dímer dioxà-dioxà, no permet emetre cap conclusió sobre quina és l'orientació relativa més freqüent en el líquid dioxà.

Emperò, la similitud entre la banda de la  $g_{\text{cm-C}}(r)$  i la de la  $g_{\text{cm-O}}(r)$  reforça la hipotesi de que la disposició

(zx) és la més adoptada, ja que la mínima i la màxima distància cm-C que implica aquesta orientació coincideixen amb els extrems de la banda quan la separació intermolecular és 5.1 Å (figura 3.26). El que no es pot afirmar, dins de l'orientació perpendicular dels eixos oxigen-oxigen, és quina serà la configuració més freqüent del dímer.

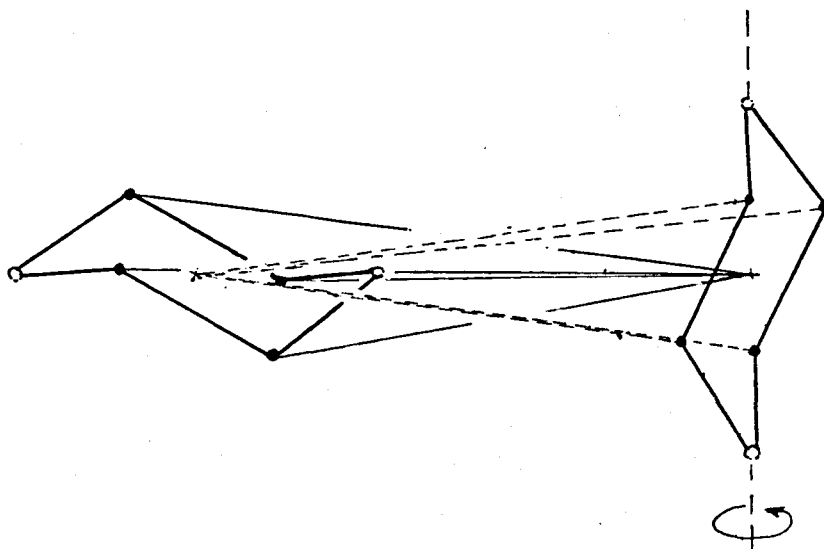


FIGURA 3.26 - Distàncies centre de masses-carboni entre dues molècules de diòxid en l'orientació (zx). Notar que amb la mateixa disposició relativa dels eixos oxigen-oxigen hi ha un gran nombre de configuracions diferents del dímer conseqüència de la rotació de cada molècula de diòxid entorn a aquests mateixos eixos. Cada configuració té unes distàncies centre de masses-carboni diferents.



Representació gràfica de les funcions de distribució radial  
del líquid dioxà.

FIGURA 3.17 -  $G(r)$  centre de masses-centre de masses.

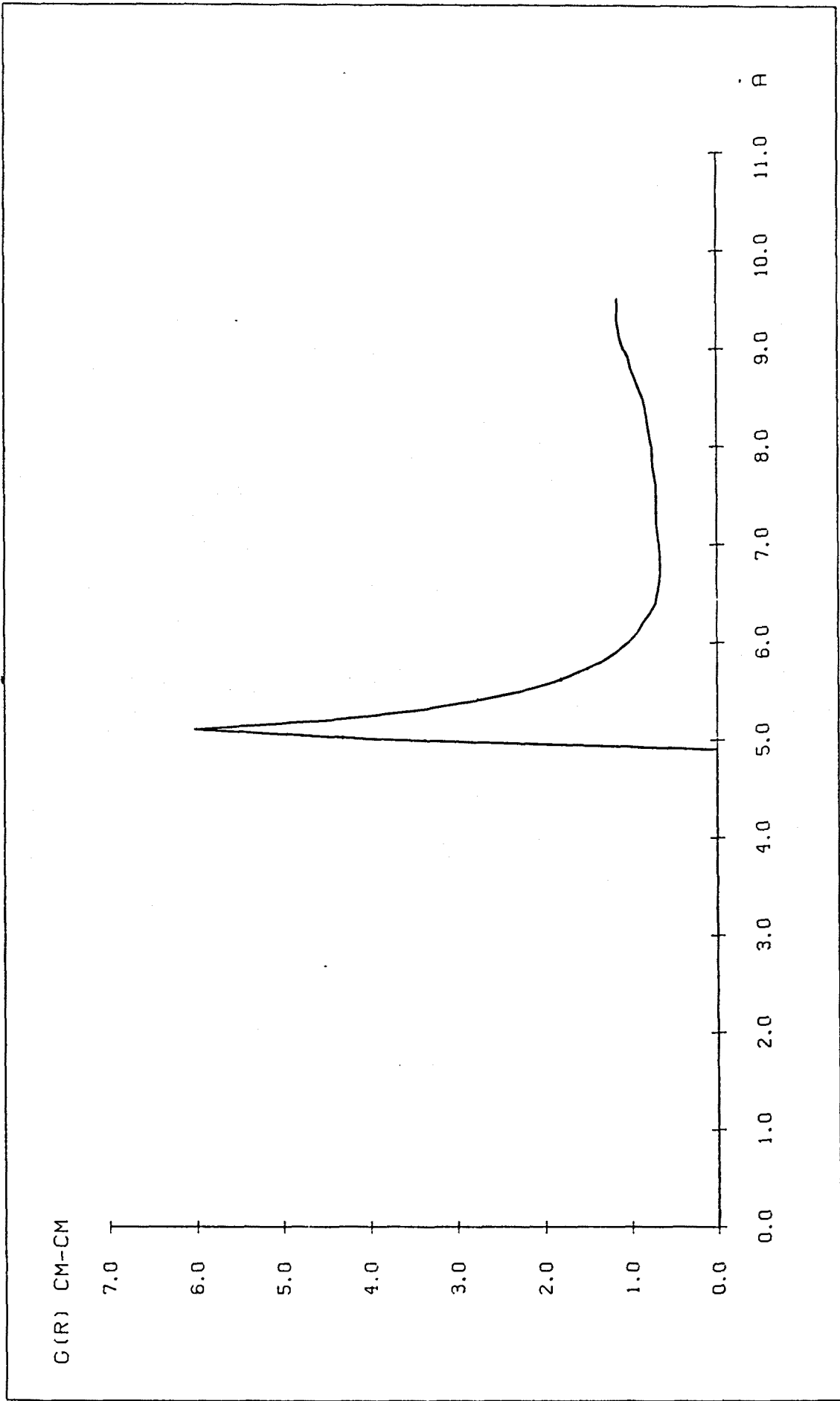
FIGURA 3.18 -  $G(r)$  oxigen-oxigen.

FIGURA 3.21 -  $G(r)$  oxigen-carboni.

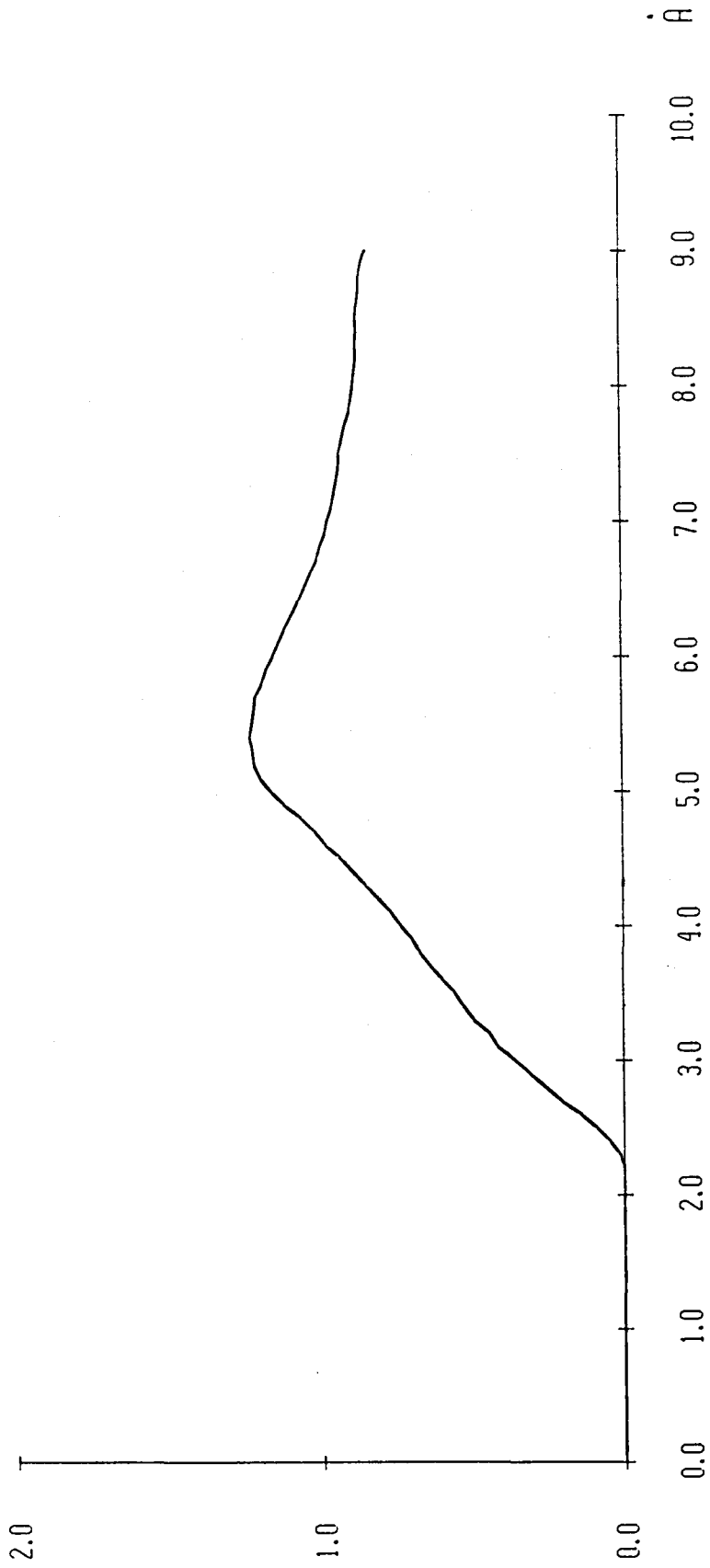
FIGURA 3.22 -  $G(r)$  carboni-carboni.

FIGURA 3.23 -  $G(r)$  centre de masses-oxigen.

FIGURA 3.25 -  $G(r)$  centre de masses-carboni.



G(R)  $\text{\AA}$ -C



$G(R) \text{ } \emptyset-\emptyset$

2.0

1.0

0.0

0.0

1.0

2.0

3.0

4.0

5.0

6.0

7.0

8.0

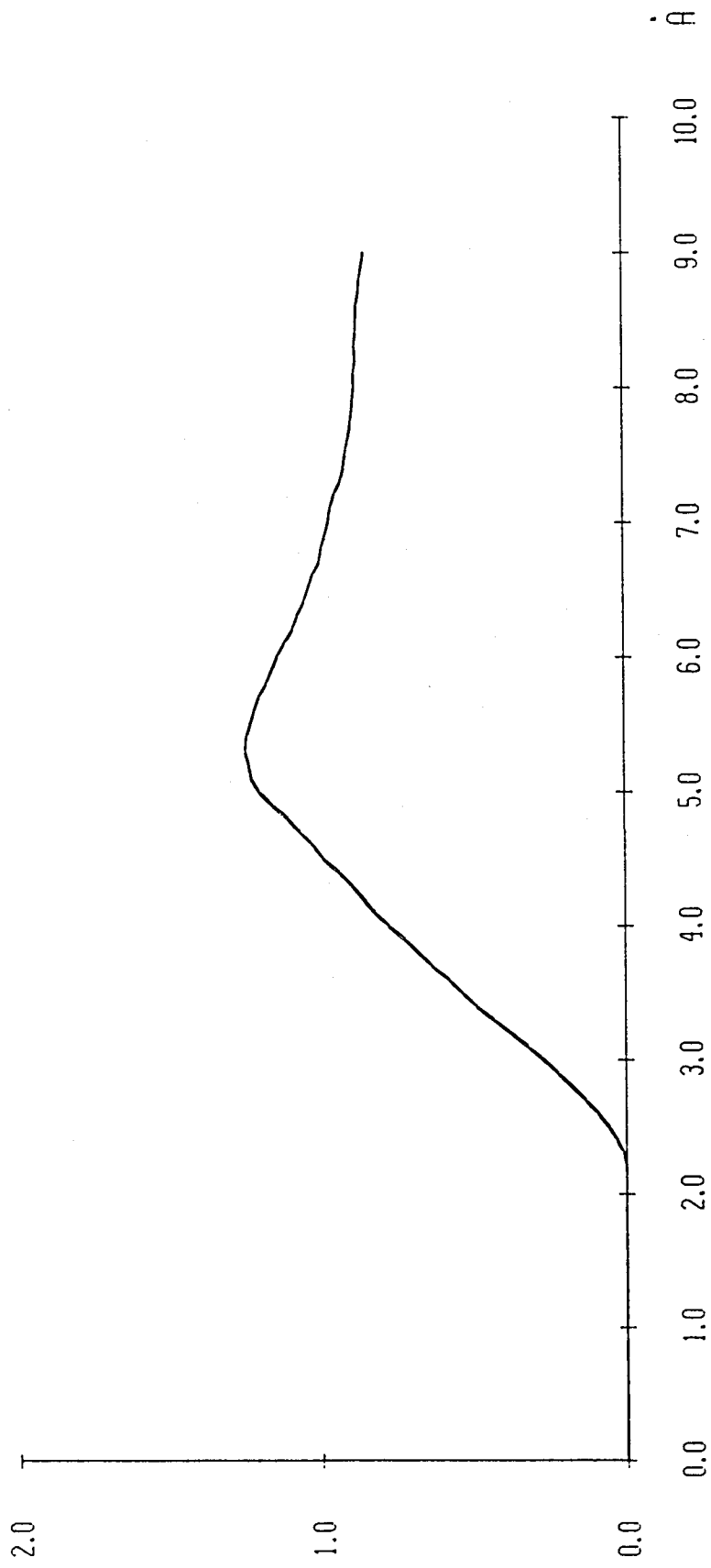
9.0

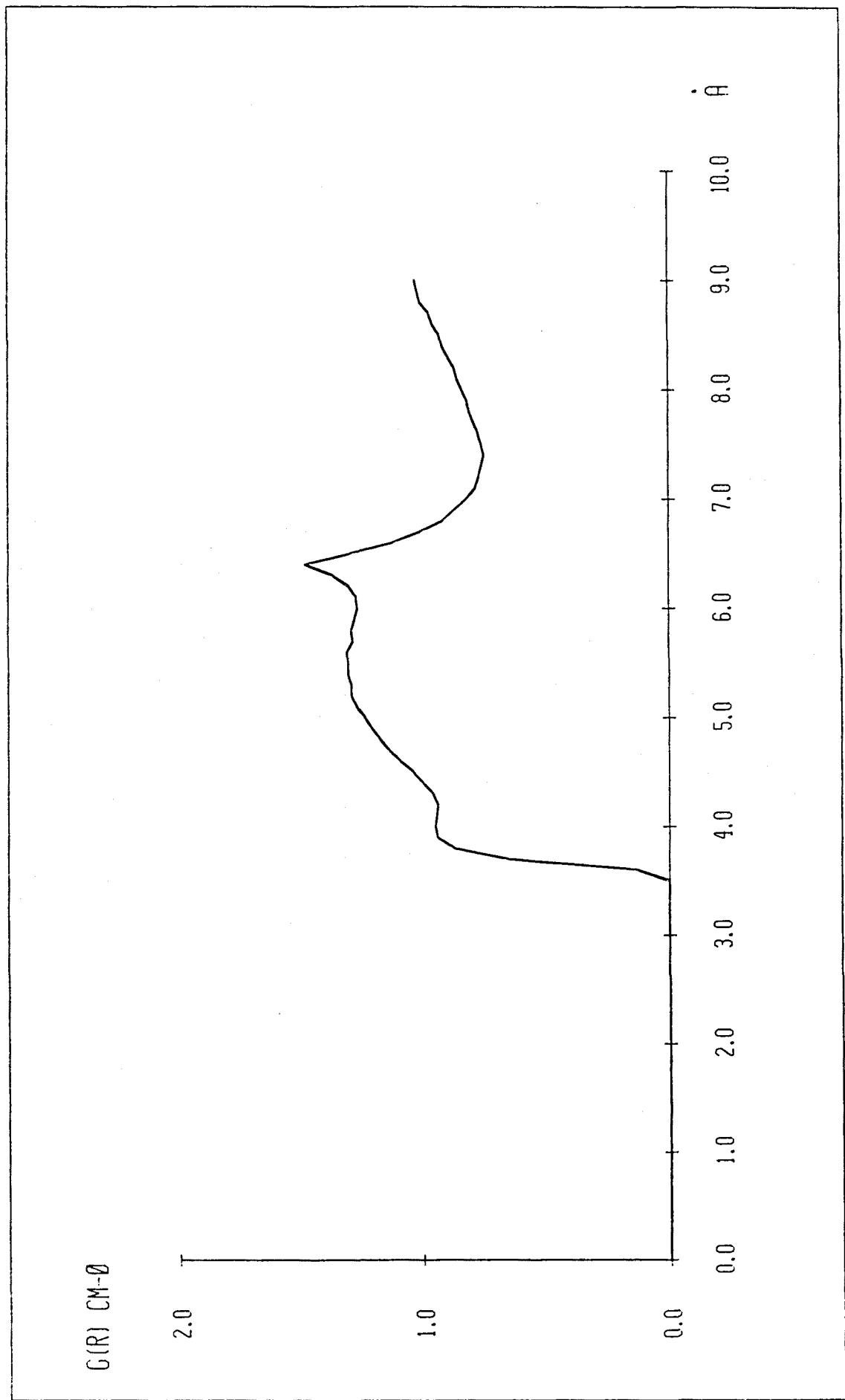
10.0

$\text{\AA}$

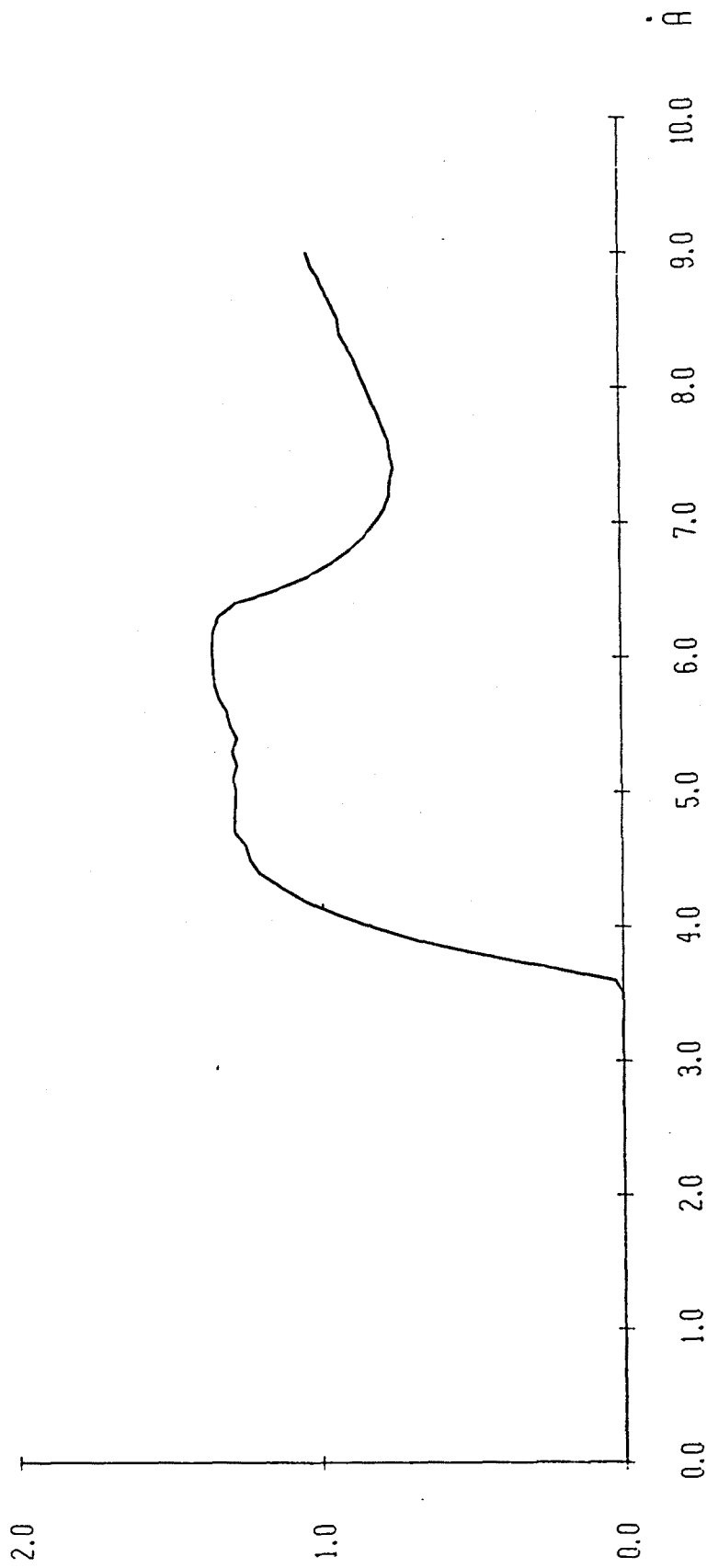


G(R) C-C





G(R) CM-C



3.4.3.1.1.4.- RELACIÓ ENTRE LES FUNCIONS DE DISTRIBUCIÓ RADIAL I EL POTENCIAL INTERMOLECULAR.

Els resultats estructurals obtinguts en una simulació Monte Carlo d'un líquid són fortament dependents del tipus de potencial utilitzat. En el present treball el potencial  $\exp-6$ -càrregues, definit a l'equació 3.20, és un potencial d'esferes de van der Waals amb càrregues simulant un quadrupol en el seu interior, i és d'esperar una interpretació de les  $g(r)$  obtingudes en funció de les característiques del mateix.

A la vegada, és interessant de comparar el potencial aquí emprat amb d'altres de similars estudiats per altres autors. Entre ells es pot destacar el treball de Wojcik i Gubbins (257) que simulen pel mètode de Monte Carlo líquids de molècules diatòmiques usant un potencial d'esferes dures amb càrregues puntuals formant un quadrupol lineal segons la figura:

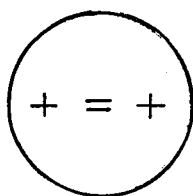


FIGURA 3.27 - Potencial d'esfera dura amb un quadrupol lineal fet de càrregues puntuals.

Patey i Valleau (331) també estudien líquids d'esferes dures contenint un quadrupol en el seu interior mitjançant càlculs Monte Carlo i teoria de perturbació termodinàmica.



I Ricci i col. (287) analitzen l'aplicabilitat d'un potencial de Lennard-Jones centrat al mig de la molècula de  $\text{Br}_2$  més un quadrupol puntual en la simulació Monte Carlo del líquid  $\text{Br}_2$ . Un potencial similar és usat per Berne i Harp (286) en l'estudi per Dinàmica Molecular del líquid  $\text{N}_2$ .

La característica diferencial del potencial exp-6-càrregues aquí utilitzat és que les càrregues de l'interior de l'esfera de van der Waals simulen un quadrupol que no és ben lineal (figura 3.28). La seva diferent distribució lògicament pot implicar un distint comportament del mateix, esdevenint els resultats obtinguts aquí una nova aportació de dades "experimentals" a les teories d'estat líquid.

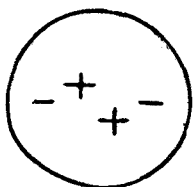


FIGURA 3.28 - Distribució de les càrregues a l'interior de l'esfera de van der Waals del potencial exp-6-càrregues.

A la figura 3.29 estan representades les  $g(r)$  centre de masses-centre de masses, centre de masses-càrrega positiva i càrrega positiva-càrrega positiva obtingudes per Wojcik i Gubbins en el seu treball (257), així com les corresponents a un líquid d'esferes dures sense cap càrrega en el seu interior.

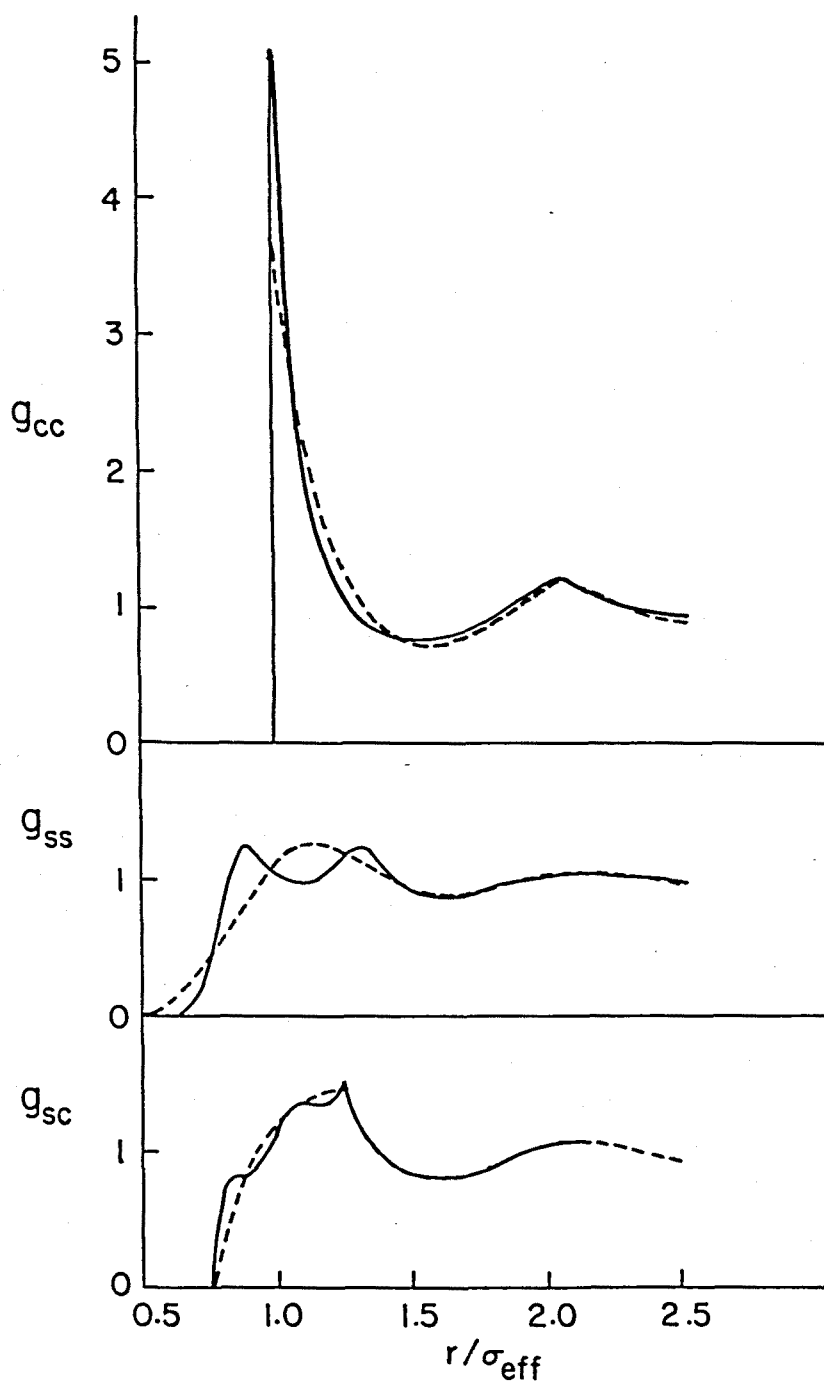


FIGURA 3.29 - Funcions de distribuci3 radial centre de masses -centre de masses ( $g_{cc}$ ), c3rrega positiva-c3rrega positiva ( $g_{ss}$ ) i centre de masses-c3rrega positiva ( $g_{cs}$ ) per un fluid de ED + QCP (—) i un de ED (---).  $\sigma_{\text{eff}}$  3s el di3metre de l'esfera.

La  $g_{\text{cm-cm}}(r)$  de la figura 3.29 és pràcticament idèntica a la obtinguda en el nostre treball (figura 3.17). En ella es veu com l'existència d'un quadrupol augmenta el caràcter atractiu de les forces intermoleculares donant un pic més pronunciat que en el cas d'un potencial d'esferes dures i prou on la proximitat de les molècules és imposada en definir la densitat del líquid. En el nostre cas el pic de la  $g_{\text{cm-cm}}(r)$  en el punt de mínima distància intermolecular està lleugerament més accentuat degut a l'acció suplementària de les forces de van der Waals. Igualment, aquests tres potencials: esferes dures (ED), esferes dures-quadrupol de càrregues puntuals (ED + QCP) i l'exp-6-càrregues que és una esfera de van der Waals més un quadrupol de càrregues puntuals (VW + QCP), presenten el segon màxim de la  $g_{\text{cm-cm}}(r)$  a la mateixa posició i amb la mateixa alçada.

Les  $g(r)$  càrrega positiva-càrrega positiva,  $g_{\text{SS}}$ , i centre de masses-càrrega positiva,  $g_{\text{CS}}$ , corresponents al potencial ED + QCP de Wojcik i Gubbins (figura 2.29), són també coincidents amb la  $g_{\text{O-O}}(r)$  (figura 3.18) i la  $g_{\text{cm-O}}(r)$  (figura 3.23), respectivament, del potencial VW + QCP del nostre treball. Aquells autors, igual com s'ha fet aquí, justifiquen la forma de les funcions de distribució radial obtingudes amb l'adopció preferent d'una orientació relativa tipus T (figura 3.30) entre les molècules del líquid.

Per la seva part, les funcions de distribució radial  $g_{\text{O-C}}(r)$  i  $g_{\text{C-C}}(r)$  són molt semblants a la  $g_{\text{SS}}$  del potencial d'esferes dures (figura 3.29), la qual cosa és lògica ja que el gran nombre de distàncies O-C i C-C de cada orientació del dímer dioxà-dioxà fa que no sigui possible d'iden

tificar-ne cap com a preferent, donant la impressió de que l'orientació relativa és totalment aleatòria.

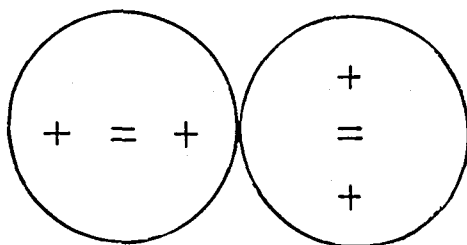


FIGURA 3.30 - Orientació preferent tipus T en molècules d'èferes dures amb un quadrupol lineal en el seu interior.

Resulta, doncs, que el potencial ED + QCP i el VW + QCP, malgrat les seves diferències (el primer no descriu les forces de dispersió, cosa que sí fa el segon; el quadrupol que representa el primer és lineal mentre que el del segon no), determinen un mateix comportament estructural dels líquids que descriuen. Com que són les càrregues elèctriques puntuals les que marquen l'anisotropia de les forces intermoleculares i les que, per tant, fan que unes orientacions estiguin més afavorides que d'altres, la similitud dels resultats fa pensar que la no alineació de les càrregues elèctriques en el model que hom ha construït per la molècula de dioxà no és prou important com per a donar lloc a unes altres orientacions d'alta probabilitat diferents de la (zx).

La disposició no lineal de les càrregues del qua-

drupol del potencial exp-6-càrregues fa que l'orientació (zd), que acosta un oxigen d'una molècula de dioxà a una de les càrregues positives de la seva veïna (figura 3.31), sigui tan estabilitzadora com l'orientació (zx) (figura 3.20). Emperò, les funcions de distribució radial obtingudes en la simulació Monte Carlo del líquid dioxà no permeten pas afirmar que aquesta orientació sigui adoptada amb massa freqüència. Malgrat tot, la poca diferència geomètrica entre l'orientació (zx) i la (zd) (figura 3.31) així com la seva similar importància energètica, suggereixen que l'orientació relativa més freqüent entre dues molècules de dioxà pot ser una situació entre mig d'aquestes dues, la qual segueix essent compatible amb les  $g(r)$  obtingudes.

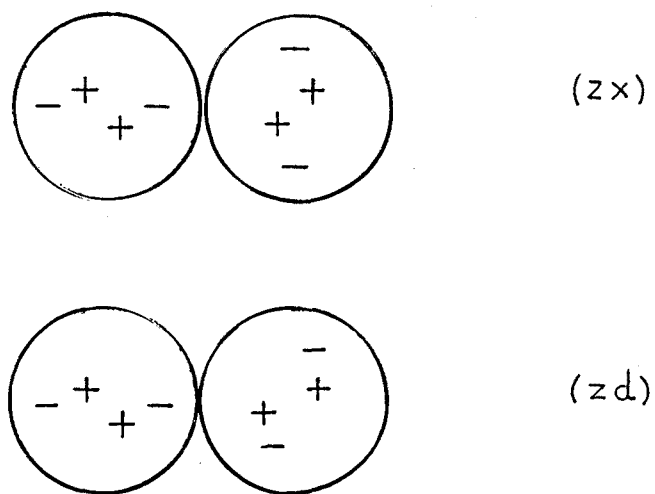


FIGURA 3.31 - Orientacions (zx) i (zd) entre dues molècules de dioxà. En el primer cas els dos eixos oxigen-oxigen formen un angle de 90 graus, i en el segon cas de 54.7.

La comparació de les  $g(r)$  aquí obtingudes amb les dels altres treballs mencionats anteriorment aporta poc de nou. Patey i Valleau (231) amb un potencial com el de Wojcik i Gubbins (257) obtenen uns resultats molt iguals. Ricci i col. (287) utilitzen un potencial de Lennard-Jones més un quadrupol puntual centrats al mig de la molècula de  $\text{Br}_2$  en la simulació Monte Carlo d'aquest líquid. El resultat, malgrat no ajustar-se totalment a l'experiència, mostra, igual que aquesta, que les molècules de  $\text{Br}_2$  tendeixen a disposar-se perpendicularment entre si (figura 3.32).

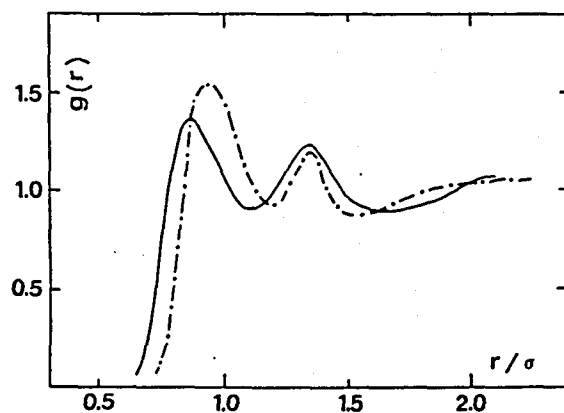


FIGURA 3.32 - Funció de distribució radial àtom-àtom obtinguda per Ricci i col. (287) en la simulació MC del líquid  $\text{Br}_2$  (—) i la obtinguda experimentalment (---).

#### 3.4.3.2.- PROPIETATS TERMODINÀMIQUES.

##### 3.4.3.2.1.- ENERGIA POTENCIAL INTERNA.

L'energia de cada configuració ve donada per la suma de les interaccions de tots els parells de molècules (d'acord amb l'aproximació de la secció 3.3.1.):

$$U_{\text{conf}} = \sum_{i < j} u_{ij} \quad (3.26)$$

Havent-se calculat el valor mig d'aquesta a partir de l'energia de les 800 configuracions guardades durant la simulació, s'ha obtingut pel líquid dioxà:

$$\langle U_{\text{conf}} \rangle = -670.959 \text{ Kcal/mol} \quad (3.27)$$

Com que aquesta energia es refereix a un sistema de 64 molècules, l'energia mitja per molècula és:

$$\langle U \rangle = \frac{\langle U_{\text{conf}} \rangle}{N} = \frac{-670.959}{64} = -10.484 \text{ Kcal/mol} \quad (3.28)$$

Es pot estimar d'una manera aproximada l'error comès en truncar el potencial d'interacció, i així obtenir una energia d'interacció per molècula més correcta. L'energia d'interacció d'una molècula amb les que estan situades més enllà de l'abast del seu potencial,  $r_t$ , es pot considerar com

$$\Delta U_{\text{corr}} = \int_{r_t}^{\infty} n(r) \cdot u(r) \cdot dr \quad (3.29)$$

Prenent  $u(r) = a \exp(-br) - cr^{-6}$ , d'on s'ha eliminat el terme coulòmbic en assumir que l'acció de les càrregues queda promitjada a zero.  $n(r)$  és el nombre de molècules que hi ha en un entorn  $dr$  situat a una distància  $r$  de la molècula de re-

ferència. D'acord amb l'expressió 3.25,  $n(r)$  està descrita com

$$n(r) = 4\pi r^2 \cdot \rho \cdot g(r) \, dr \quad (3.30)$$

essent  $\rho = N/V$ , la densitat de molècules en el líquid, i  $g(r)$  la funció de distribució radial centre de masses-centre de masses. Per tant, introduint 3.30 en 3.29 resulta

$$\Delta U_{\text{corr}} = 4\pi\rho \int_{r_t}^{\infty} r^2 \cdot g(r) \cdot u(r) \cdot dr \quad (3.31)$$

Si es considera que la  $g_{\text{cm-cm}}(r)$  és 1 a partir del radi de truncació,  $r_t$ , (veure figura 3.17), el càlcul de 3.31 queda molt simplificat.

Substituint  $u(r)$  per la seva expressió,  $g(r)$  per 1 i efectuant la integral, l'equació 3.31 es converteix en

$$\Delta U_{\text{corr}} = 4\pi\rho \left[ a \frac{2}{b^3} e^{-br_t} \left( 1 + br_t + \frac{b^2 r_t^2}{2} \right) - \frac{1}{3} \frac{c}{r_t^3} \right] \quad (3.32)$$

I donant als paràmetres els seus valors corresponents ( secció 3.4.2.8. ) resulta que la correcció al truncament és

$$\Delta U_{\text{corr}} = -1.683 \text{ Kcal/mol} \quad (3.33)$$

Finalment, si hom afegeix aquesta correcció al valor de 3.28 obté per a l'energia d'interacció mitja per molè



cula el resultat de

$$U = -12.167 \text{ Kcal/mol} \quad (3.34)$$

En sí aquesta energia no té cap significació macroscòpica, però a partir d'ella es pot calcular l'energia interna del líquid i d'altres propietats macroscòpiques.

#### 3.4.3.2.2.- ENTALPIA DE VAPORITZACIÓ.

L'entalpia de vaporització d'un líquid a gas ideal es defineix com

$$\Delta H_V^0 = \Delta E_V^0 + P \Delta V^0 \quad (3.35)$$

on  $\Delta E_V^0$  és la variació d'energia interna,

$$\Delta E_V^0 = E^0(\text{gas ideal}) - E(\text{líquid}) \quad (3.36)$$

Si hom considera que l'energia cinètica i vibracional és la mateixa en el líquid que en el gas, resulta que la variació d'energia interna és igual a menys l'energia potencial interna del líquid:

$$\Delta E_V^0 = -U \quad (3.37)$$

Es pot assumir, en considerar el gas ideal, que el segon terme de l'equació 3.35 és igual a  $RT$ , convertint-se l'expressió global en

$$\Delta H_V^0 = -U + RT \quad (3.38)$$

Introduint en l'equació anterior el valor obtingut en 3.14 per a l'energia potencial interna, i les valors corresponents d' $R$  i  $T$ , resulta que pel líquid dioxà l'entalpia de vaporització a gas ideal a  $25^\circ\text{C}$  és:

$$\Delta H_V^0 = 12.759 \text{ Kcal/mol} \quad (3.39)$$

Emperò, en la bibliografia (332,333), està registrada l'entalpia de vaporització del dioxà a la seva temperatura d'ebullició ( $101.32^\circ\text{C}$ ), per tant, per a poder comparar valors cal reduir-les a les mateixes condicions. La  $\Delta H_V^0$  a  $101.32^\circ\text{C}$  es pot calcular segons l'expressió:

$$\begin{aligned} \Delta H_V^0(101.32) &= (H_1(25) - H_1(101.32)) + \Delta H_V^0(25) + \\ &+ (H_V^0(101.32) - H_V^0(25)) \end{aligned} \quad (3.40)$$

La variació d'entalpia per portar el líquid dioxà de  $101.32^\circ\text{C}$  a  $25^\circ\text{C}$  es pot calcular com:

$$H_1(25) - H_1(101.32) = \int_{101.32}^{25} C_{p_1} dt \quad (3.41)$$

Utilitzant per a  $C_{p_1}$  el valor de 36.56 cal/mol·grau trobat experimentalment (332) s'obté:

$$H_1(25) - H_1(101.32) = -2.79 \text{ Kcal/mol} \quad (3.42)$$

Seguint el mateix criteri, la variació d'entalpia per a passar el vapor dioxà de 25°C a 101.32°C és:

$$H_V^0(101.32) - H_V^0(25) = \int_{25}^{101.32} C_{p_V} dt \quad (3.43)$$

Com que suposem que el gas és ideal (ho indica el superíndex o), a  $C_{p_V}$  se li pot assignar el valor de 4R, corresponent al cas de molècules amb 6 graus de llibertat. Resulta doncs,

$$H_V^0(101.32) - H_V^0(25) = 0.61 \text{ Kcal/mol} \quad (3.44)$$

Afegint, per tant, els resultats de 3.42 i 3.44 al valor de l'entalpia de vaporització a gas ideal a 25°C, hom obté per a la mateixa propietat a la temperatura d'ebullició del líquid dioxà:

$$\Delta H_V^0(101.32) = 10.58 \text{ Kcal/mol} \quad (3.45)$$

La  $\Delta H_V^0$  es relaciona amb la  $\Delta H_V$  mitjançant l'expressió:

$$\Delta H_V = \Delta H_V^0 - (H^0 - H) \quad (3.46)$$

d'on caldria conèixer el valor del terme entre parèntesi per a obtenir una variació d'entalpia en les mateixes condicions que la tabulada en la bibliografia. Emperò, mantenint l'aproximació de que el vapor dioxà es comporta idealment hom pot afirmar que:

$$\Delta H_V = \Delta H_V^0 = 10.58 \text{ Kcal/mol} \quad (3.47)$$

#### 3.4.3.2.3.- ANÀLISI DELS RESULTATS TERMODINÀMICS.

Els valors experimentals per a l'entalpia de vaporització del dioxà a la seva temperatura d'ebullició que hom troba a la bibliografia són:

$$H_V (101.32) = 8.55 \text{ Kcal/mol} \quad (333)$$

$$H_V (101.75) = 8.55 \text{ Kcal/mol} \quad (332)$$

on entre parèntesi s'indica la temperatura en graus Celsius.

Per tant, resulta que el valor obtingut mitjançant la simulació Monte Carlo del líquid dioxà és 2 Kcal/mol superior. Aquesta diferència és important si hom té en compte que en les simulacions d'aquest tipus sol ésser de l'ordre de 0.5-1.5 Kcal/mol. Malgrat tot, aquest resultat és fàcilment justificable, a la vegada que per si sol no té una importància decisiva a l'hora d'aprovar o desqualificar a un potencial.

Per una banda, està comprovat que la desavinència entre les variacions d'entalpia experimental i teòrica és ma jor quan més intenses són les forces intermoleculars. En aquestes condicions és menys justificable la suposada idealitat del gas, prenent importància el terme entre parèntesi de l'expressió 3.46 i invalidant l'aproximació de l'equació 3.47. A tall d'exemple tenim que Serrano i col. (295) obtenen una diferència de 0.5 Kcal/mol en la simulació del líquid ci clopentà, on només hi ha forces de van der Waals, mentre que Jorgensen (297) obté una diferència de 1.7 Kcal/mol en la si mulació del líquid HF, on hi ha importants forces electrostàtiques.

Com es pot deduir de les corbes de potencial dioxà-dioxà (figura 3.8), així com de la  $g_{\text{cm-cm}}(r)$  (figura 3.17), la interacció entre les molècules de dioxà és important. Malgrat ésser apolars la separació de càrrega que presenten provoca l'aparició de forces de consideració entre elles. Això, doncs, parla en contra de la idealitat del vapor de dioxà i justifica en cert grau l'elevat valor obtingut per a l'entalpia de vaporització.

També caldria pensar en la contribució d'altres aproximacions efectuades, com la igualació de l'energia cinètica en el líquid amb la del vapor, la consideració de la qual reduiria el valor obtingut fent l'error més petit.

A tot això cal afegir-li una altra consideració, l'elevada simplicitat del potencial utilitzat. Dificilment un potencial d'aquestes característiques es comportarà quantitativament d'una manera idèntica al potencial real. La diferència obtinguda entre les variacions d'entalpia teòrica i

experimental, en bona part justificada per les aproximacions fetes en la seva deducció, no és tan gran com per a desqualificar el potencial, sino que més aviat permet afirmar que aquest, malgrat la seva simplicitat, té, en aquest sentit, un comportament força satisfactori.

### 3.4.3.3.- FUNCIONS DE DISTRIBUCIÓ ENERGETICA.

#### 3.4.3.3.1.- DISTRIBUCIÓ DE L'ENERGIA D'INTERACCIÓ ENTRE PARELLS DE MOLECULES.

A la figura 3.33 es representa el nombre mig de molècules que interaccionen amb un monòmer de dioxà a cada una de les energies indicades a l'eix d'abcises.

El fet de que la major part de les molècules del líquid estiguin més enllà de l'abast del potencial de la molècula de referència fa que en la figura hi aparegui un màxim ben a prop de 0 Kcal/mol.

Si la interacció del monòmer amb les molècules més properes fos tan feble com amb les llunyanes, la distribució no mostraria res més que el pic centrat en zero. En el cas extrem de líquids que presenten interaccions específiques intenses (pont d'hidrogen, per exemple), apareix en la distribució d'energies un nou pic, distingint-se clarament la interacció del monòmer amb les molècules més properes de la interacció amb les situades més lluny (71,83,273,297). En el cas del dioxà la distribució mostra un comportament entremig. En la distribució energètica hi ha una banda que correspon

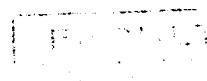
a les interaccions més estabilitzadores del potencial dioxà-dioxà, emperò, aquesta banda creix continuament des de -4.0 Kcal/mol fins a -0.5 Kcal/mol sense presentar cap màxim que la separi del pic de les interaccions febles o nul·les. La no existència d'un màxim a la zona de baixes energies indica que no hi ha cap interacció específica intensa entre les molècules de dioxà.

#### 3.4.3.3.2.- DISTRIBUCIÓ D'ENERGIES D'INTERACCIÓ.

En la figura 3.34 es representa en ordinades el nombre mig de molècules que interaccionen amb la resta del líquid a cada una de les energies indicades a l'eix d'abcises.

La distribució està centrada aproximadament a -21.0 Kcal/mol, valor que és correspon a dues vegades l'energia potencial mitja calculada, -10.484 kcal/mol (equació 3.28), la qual cosa és lògica ja que són dues les molècules implicades a cada interacció.

L'interès d'aquesta representació està en veure que la molècula de dioxà està immersa en un espectre continu d'interaccions amb el medi, fet indicatiu del bon funcionament de la simulació.



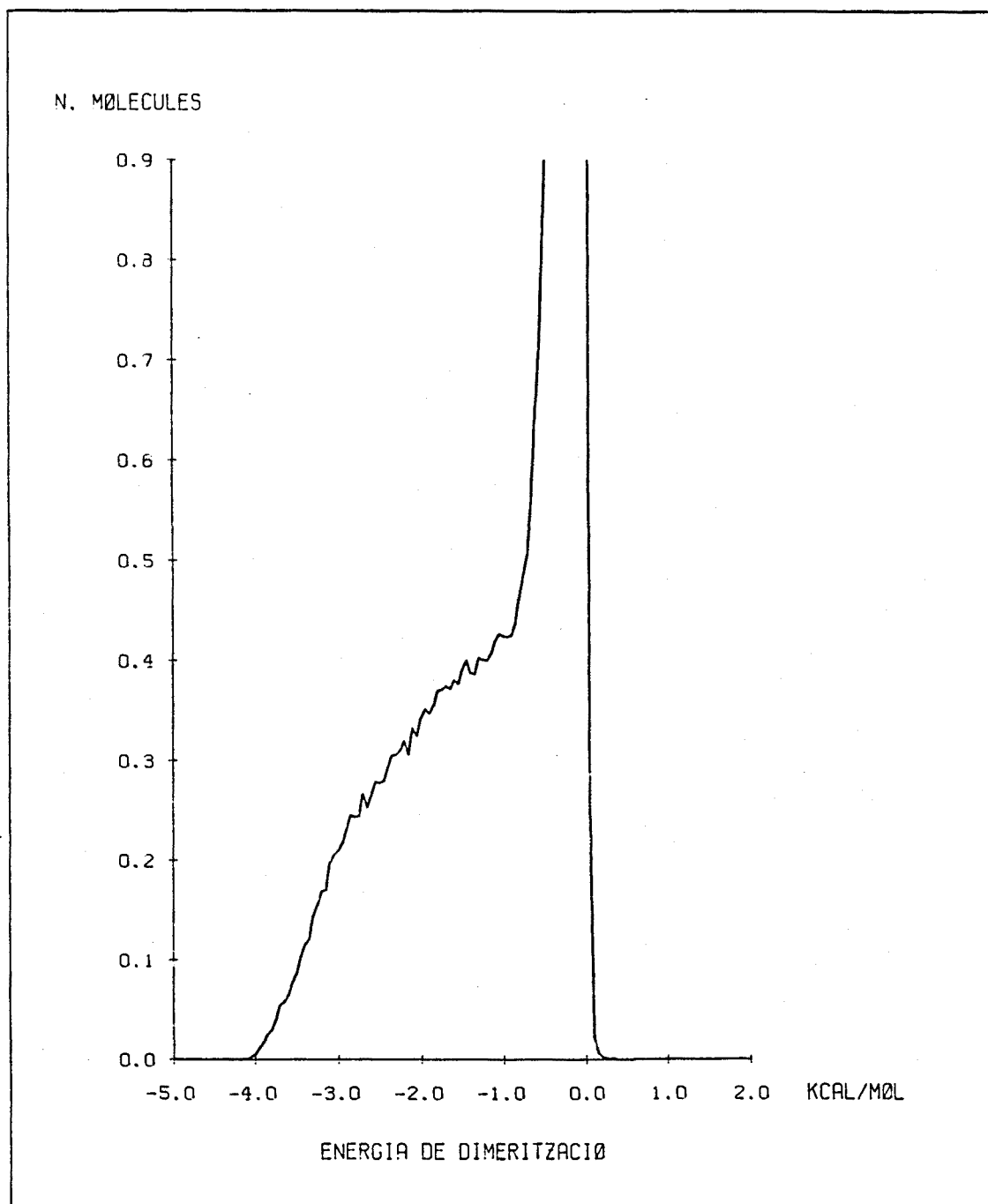


FIGURA 3.33 - Distribució de les molècules de dioxà segons l'energia de dimerització. A ordenades es representa el nombre mig de molècules que interaccionen amb un monòmer de dioxà a cada una de les energies d'abscises. El compte s'ha efectuat per a intervals de 0.05 Kcal/mol.



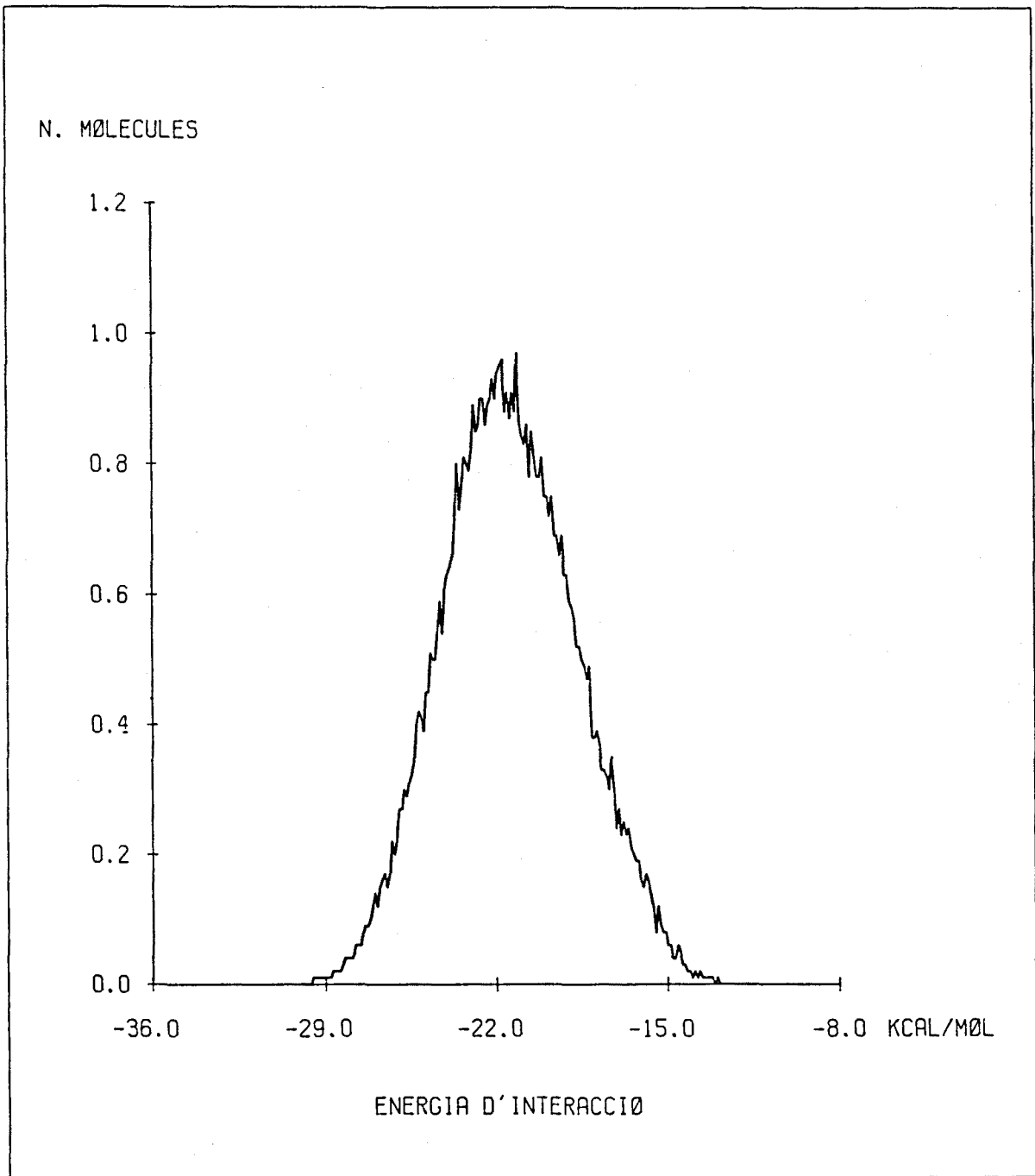


FIGURA 3.34 - Distribució de les molècules de dioxà segons l'energia amb la que interaccionen amb la resta del líquid.

4.- ESTUDI MONTE CARLO DE LA DISSO-  
LUCIÓ DILUIDA D'ÀCID MALÒNIC EN  
DIOXA.

#### 4.1.- SIMULACIÓ MONTE CARLO DE DISSOLUCIONS DILUIDES.

L'esquema bàsic de la simulació Monte Carlo d'una dissolució diluïda és idèntic al de la simulació d'un líquid. Es tracta de generar una cadena de Markov de configuracions del sistema a estudiar i promitjar entre les que corresponen a l'equilibri les propietats que interessin. Emperò, el fet d'haver en la dissolució més d'un tipus de molècula i en proporcions ben diferents comporta algunes alteracions del procediment.

Obviament, ara, a més a més del potencial d'interacció dissolvent-dissolvent, cal disposar d'una funció analítica per a la interacció solut-dissolvent. Mentre que, en ser la dissolució diluïda se suposa que les molècules de solut estan prou separades com perquè no interaccionin entre si.

El sistema simulador sol estar constituït per un cub amb  $N$  molècules de dissolvent i una sola molècula de solut que es manté immòbil en el centre del mateix. Emperò, les típiques condicions periòdiques de contorn utilitzades en la simulació de líquids ja no són tan vàlides i en segons quins casos cal buscar alternatives.

La raó principal d'una simulació d'aquest tipus és estudiar la naturalesa i conseqüències de les interaccions

solut-dissolvent. Veure, per una banda, com el dissolvent pot afectar al comportament del solut, i per l'altra, com la presència de la molècula de solut pot alterar l'estructura original del líquid dissolvent. Això significa que la part del sistema més interessant d'estudiar és la que envolta al solut. A diferència del què passava amb els líquids purs, ara ja no interessa pas escollir completament a l'atzar la molècula a moure per a passar d'una configuració de la cadena de Markov a la següent, sino que és millor moure preferentment les molècules veïnes del solut, ja que així s'accelera la convergència del procés

Si el solut, malgrat estar fixe en el centre del cub, és una molècula no rígida, cal afegir a les coordenades configuracionals del sistema, constituïdes per les coordenades de posició i orientació de totes les molècules de dissolvent, les seves pròpies coordenades conformacionals. I, per tant, tenir en compte també a la molècula de solut quan, per anar d'una configuració a una altra, s'ha d'escollir per a ser moguda una molècula qualsevol del sistema. A més, com que el què interessa estudiar és la mutua influència entre el solut i el dissolvent, cal procurar que la freqüència de moviments del solut sigui prou important com per a permetre una ràpida convergència del procés.

A continuació s'analitzen més a fons aquests trets diferencials de les simulacions de dissolucions diluïdes.

#### 4.1.1.- EFECTES DE CONTORN.

Els problemes de contorn es solen evitar en la si

mulació de líquids submergint la cel.la estudiada en una xarxa infinita de cel.les idèntiques. Però, en fer el mateix amb una dissolució ja no queda ben representada la dilució infinita. Encara que degut al truncament del potencial les molècules de solut de dues cel.les veïnes no poden interaccionar directament, sí que ho poden fer les seves esferes de solvatació, alterant-se mutuament les seves estructures.

Davant d'això hi ha dues correccions immediates. Una, menys bona, consisteix en reduir l'abast del potencial del solut i així disminuir el radi de l'esfera de dissolvent que sent la presència d'aquell. L'altra, més costosa, consisteix en engrandir la cel.la, augmentant, per tant, el nombre de molècules de dissolvent. D'aquesta manera s'aconsegueix allunyar les esferes de solvatació i disminuir la seva interacció. Owicki i Scheraga (330) en la simulació de la dissolució aquosa de metà van trobar que la primera forma de correcció no era bona, en canvi, sí que van aconseguir de millorar els resultats en augmentar de 64 a 100 el nombre de molècules d'aigua. Altres autors recórren també a aquesta segona opció, Sesé i Fernández (335) l acetona: 124  $CS_2$ ; Linse i col. (336), l benzè : 200 aigua; Bigot i Jorgensen (87), l n-butà : 128  $CCl_4$ ; Okazaki i col. (337), l metanol : 215 aigua.

Existeixen altres alternatives per a modelar els efectes de contorn. Warshel (338) col.loca la molècula de solut junt amb n molècules de dissolvent dins d'una cel.la esfèrica rodejada per una capa de molècules de dissolvent immòbils. Emperò, el problema que té és que aquesta capa externa pot condicionar molt l'estructura del líquid. Per això,

en la pràctica (13) s'utilitza una esfera més gran i es col·loquen totes les molècules de dissolvent en el seu interior. Com que durant la simulació es fan moure preferentment les molècules properes al solut, les més externes de l'esfera queden quasi inalterades i es pot considerar que representen els límits de la dissolució.

Una altra possibilitat consistiria en rodejar el sistema solut + n molècules de dissolvent per un medi dielèctric continu que representi la resta del dissolvent, a l'estil del model "supermolècula-continu" de Beveridge i Schuelle (46,47).

#### 4.1.2.- SELECCIÓ PREFERENT DEL DISSOLVENT PROP DEL SOLUT.

Com que és a prop de la molècula de solut on es manifesten més els efectes de la seva presència, a l'hora de generar la cadena de Markov de configuracions interessa que aquestes recullin totes les possibles disposicions de les molècules del dissolvent en aquella zona. Això s'aconsegueix augmentant la freqüència de selecció de molècules a moure al voltant del solut.

En condicions normals la selecció és totalment aleatòria. Si hi ha N molècules en la cel·la, la probabilitat de que en un pas de la simulació Monte Carlo sigui escollida la molècula i per a ser moguda és  $p_i = 1/N$ . Si hom vol augmentar aquesta probabilitat per a les molècules properes al solut hi ha dos procediments, el de l'esfera i el de la funció  $1/r^n$ .

4.1.2.1.- MÈTODE DE L'ESFERA.

Es basa (339) en definir una esfera de radi  $R$  centrada en el solut que indica la zona de selecció preferent. A l'hora de moure una molècula aquesta és seleccionada de forma totalment aleatòria. Si la molècula triada resulta que té el seu centre de masses a dins de l'esfera, se la mou per a generar una nova configuració. Si en canvi el centre de la molècula seleccionada està fora de l'esfera, serà moguda amb una probabilitat  $p$ .  $R$  i  $p$  són dos paràmetres que cal ajustar de manera que la selecció sigui ràpida i eficient.

4.1.2.2.- MÈTODE DE LA FUNCIÓ  $1/r^n$ .

En aquest cas (87,340) s'assigna a cada molècula una funció de pes definida com

$$w(r_i) = \frac{1}{r_i^n} \quad (4.1)$$

on  $r_i$  és la distància que separa la molècula  $i$  del solut. Aquesta funció de pes genera una distribució de probabilitat per a cada configuració. Així, la probabilitat de seleccionar la molècula  $i$  en la configuració  $L$  és:

$$W_i(L) = \frac{w(r_i)}{\sum_j w(r_j)} \quad (4.2)$$

Per a triar les molècules d'acord amb aquesta distribució de probabilitat s'aplica el mètode de Neumann (233). S'agafa el valor més gran  $W_{\max}(L)$  de totes les probabilitats de la configuració  $L$ . Després s'escull aleatòriament una molècula  $i$ , i un número aleatori  $\xi$  distribuït uniformement entre 0 i 1. La molècula  $i$  és moguda només si es compleix que

$$\xi < \frac{W_i(L)}{W_{\max}(L)} \quad (4.3)$$

En cas contrari es tria una altra molècula i es repeteix el procediment.

En el mètode de la funció  $1/r^n$  cal buscar també el valor més adequat pel paràmetre  $n$ . Bigot i Jorgensen (87) van trobar que per a dissolucions diluïdes de soluts amb potencials de Lennard-Jones els millors valors eran  $n=2$  i  $n=4$ . Concretament, utilitzen la funció  $1/r^2$  en la simulació de la dissolució d' $n$ -butà en tetraclorur de carboni. El mateix fan Linse i col. (336) amb el sistema 1 benzè : 200 aigua.

#### 4.1.3.- MOVIMENT INTRAMOLECULAR DEL SOLUT.

En simular un líquid pur en el que les seves molècules presenten mobilitat conformacional, cada vegada que es selecciona a l'atzar una molècula per a canviar la configuració del sistema se la desplaça, se la fa girar i se li modifiquen les coordenades conformacionals. Com que això es fa a cada pas de la simulació, al final queda ben descrita la



mutua influència entre l'estructura del líquid i l'estructura intramolecular.

Quan en el sistema només hi ha una molècula (el solut) que experimenta una dinàmica interna, cal que aquesta sigui moguda més freqüentment si hom vol explorar tota la seva hypersuperfície conformacional i d'aquesta manera estudiar la influència que sobre d'ella exerceix el dissolvent. Clar està que aquesta major probabilitat de moure el solut ha d'anar acompanyada d'una major mobilitat de les molècules de dissolvent que l'envolten. En l'apartat anterior ja es justificava la necessitat de moure més sovint les molècules de dissolvent veïnes del solut per l'interès en estudiar com aquest altera l'estructura del líquid. Ara aquesta necessitat és més gran perquè cada nou moviment del solut representa una nova alteració en el dissolvent.

En cada simulació Monte Carlo s'ha de coordinar adequadament la freqüència de moviment del solut amb la freqüència a que es mouen les molècules de dissolvent més properes. Si el solut es mou massa sovint, el dissolvent que l'envolta no té temps de respondre i amotllar la seva disposició a les exigències de cada una de les conformacions d'aquell. En canvi, si es mou lentament es retarda la convergència del procés i s'allarga el temps de càlcul.

Bigot i Jorgensen (87) en la solvatació de l'n-butà amb molècules de  $\text{CCl}_4$  fan moure el solut amb la mateixa freqüència que la molècula de dissolvent més pròxima, la qual segons el mètode de selecció preferent  $1/r^2$  és la de màxima probabilitat de moviment.

## 4.2.- SIMULACIÓ MONTE CARLO DE LA DISSOLUCIÓ DILUIDA D'ÀCID MALÒNIC EN DIOXÀ.

### 4.2.1.- POTENCIALS D'INTERACCIÓ.

Tenint en compte que en el sistema que s'estudia hi ha dos tipus de molècules i a més a més una d'elles experimenta rotació intramolecular, l'energia d'una configuració determinada ve donada per:

$$V_{\text{conf}} = \sum_{i < j}^N V_{\text{dioxà-dioxà}}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i=1}^N V_{\text{malònic-dioxà}}(\vec{r}_m, \vec{r}_i) + V_{\text{malònic}}(\vec{r}_m) \quad (4.4)$$

On, com abans, només es considera la interacció intermolecular a parells.  $\vec{r}_i$  i  $\vec{r}_j$  representen, respectivament, les coordenades de les molècules de dioxà i i j, i  $\vec{r}_m$  indica les coordenades conformacionals de l'àcid malònic.

A continuació es descriuen els tres tipus de potencial que s'han utilitzat en el present estudi de simulació.

#### 4.2.1.1.- POTENCIAL ÀCID MALÒNIC-DIOXA.

##### 4.2.1.1.1.- FORMA DE LA FUNCIO.

La funció de potencial per a la interacció entre l'àcid malònic i el dioxà no pot pecar de gaire simplicitat si hom vol que descrigui correctament la influència del dissolvent sobre l'equilibri conformacional del solut. Encara que això signifiqui un allargament del temps de càlcul.

La molècula d'àcid malònic,  $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ , com es pot veure a la figura 2.12 té una forma que fa difícil la utilització d'un potencial tipus Stockmayer generalitzat (secció 3.3.3.1.), ja que és complicat de trobar unes funcions que representin adequadament la forta anisotropia de les seves forces. El més recomanable és utilitzar un potencial de centres d'interacció (secció 3.3.3.2.), podent-se optar entre diferents definicions del mateix.

Un centre d'interacció clar el constitueix el grup  $\text{CH}_2$ , al que se l'assigna un potencial de van der Waals esfèric i se'l deixa elèctricament neutre. Per altra banda, els grups carboxílics poden rebre diferents tractaments. Se'ls pot considerar com uns centres d'interacció globals amb un potencial esfèric centrat al mig del grup i un moment dipolar representat per un dipol puntual o per una sèrie de càrregues estratègicament distribuïdes. O pel contrari, es pot considerar a cada un dels àtoms dels grups carboxílics com un centre d'interacció independent.

Si bé en principi la primera opció podria semblar raonable, ofereix la dificultat de no tenir en compte la

planaritat del grup àcid, donant una descripció errònia de les forces de curt abast. Hom ha utilitzat, doncs, centres d'interacció atòmics, assignant a cada àtom dels grups carboxílics un potencial esfèric de van der Waals i una càrrega elèctrica neta.

En les molècules de dioxà que interaccionen amb l'àcid malònic també s'hi han definit una sèrie de centres d'interacció, evitant la simplicitat del potencial dioxà-dioxà exp-6-càrregues i així poder analitzar correctament les interaccions específiques (pont d'hidrogen en aquest cas) que apareixen entre el solut i el dissolvent. Els grups CH<sub>2</sub>, com sol ser habitual, són considerats centres d'interacció únics, i cada oxigen constitueix un centre d'interacció atòmic independent. Tots ells, a més a més d'un potencial de van der Waals esfèric, posseeixen una càrrega elèctrica adequada per a representar globalment el moment quadrupolar del dioxà.

En la figura 4.1 hi ha indicats tots els centres d'interacció del dioxà i de l'àcid malònic, essent l'expressió global de l'energia d'interacció:

$$V_{\text{malònic-dioxà}} = \sum_{\substack{i=1 \\ \text{Malònic}}}^9 \sum_{\substack{j=1 \\ \text{Dioxà}}}^6 V_0(r_{ij}) + \sum_{\substack{k=1 \\ \text{Malònic}}}^8 \sum_{\substack{l=1 \\ \text{Dioxà}}}^6 \frac{q_k q_l}{r_{kl}} \quad (4.5)$$

on  $V_0(r_{ij})$  pot ser un potencial de Lennard-Jones o el potencial de Buckingham exp-6.

Com es veu, per a calcular l'energia d'interacció entre dues molècules s'han d'efectuar 54 càlculs de  $V_0(r_{ij})$

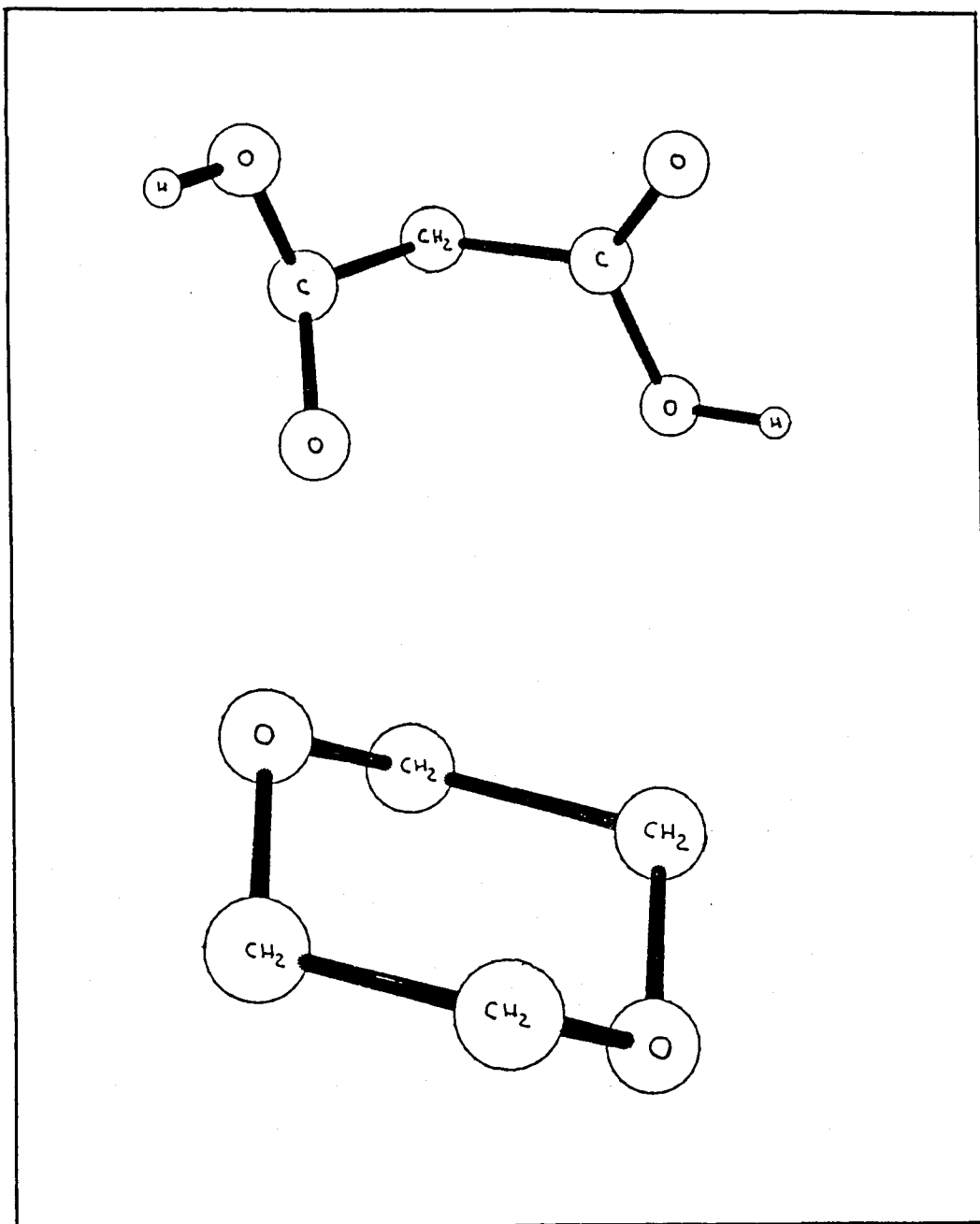


FIGURA 4.1 - Centres d'interacció en les molècules d'àcid malònic i dioxà. Tret del grup CH<sub>2</sub> del diàcid, que només és un centre d'interacció de van der Waals, tots els altres són a la vegada centres d'interacció electrostàtica i de van der Waals.

i 48 d'interacció de càrregues, la qual cosa és extremadament laboriosa si es compara amb l'únic càlcul  $V_0(r)$  i els 16 càrrega-càrrega que demana el potencial exp-6-càrregues per a la interacció dioxà-dioxà. Per altra banda, de no haver definit els grups  $\text{CH}_2$  com a centres d'interacció únics, la intervenció dels àtoms d'hidrogen en les forces intermoleculares exigiria 154 càlculs de  $V_0(r_{ij})$  i 154 del terme electrostàtic, la qual cosa significaria una pèrdua de temps enorme.

#### 4.2.1.1.2.- PARAMETRES.

Hom ha recorregut de nou al Consistent Force Field de Lifson i col. (245,246,319-322) a l'hora d'obtenir els paràmetres de la funció de potencial proposada. I ara amb més raó, ja que l'àcid malònic ha estat una de les molècules utilitzades per aquells autors en el càlcul d'una col·lecció de paràmetres generalitzables, i juntament amb els altres àcids carboxílics ha servit per a analitzar a fons la idoneïtat dels potencials desenvolupats (246).

Com que els paràmetres proposats per Lifson i col. són per a funcions Lennard-Jones més terme electrostàtic (L-J 12-6-1 i L-J 12-9-1) centrades en cada un dels àtoms de la molècula, aquests poden ser utilitzats directament pels àtoms dels grups carboxílics de l'àcid malònic, havent-se de calcular, en canvi, els paràmetres corresponents al grup  $\text{CH}_2$  central.

Tot això significa també que la millor funció  $V_0(r_{ij})$  a ser usada en l'expressió 4.5 és una de les proposades per

Lifson i col. Concretament pel present càlcul s'ha escollit la funció Lennard Jones 12-6,

$$V_o(r_{ij}) = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (4.6)$$

on  $r_{ij}$  és la distància entre els centres d'interacció  $i$  i  $j$ ,  $A_{ij} = (A_i \cdot A_j)^{1/2}$  i  $C_{ij} = (C_i \cdot C_j)^{1/2}$ , essent  $A_i$ ,  $A_j$ ,  $C_i$  i  $C_j$  els paràmetres d'aquess centres d'interacció.

A la taula 4.1 hi ha indicats els paràmetres del potencial L-J 12-6-1 que segons Lifson i col. corresponen als àtoms de l'àcid malònic.

àtom	$A \cdot 10^{-3}$	C	q
H <sub>C</sub>	7.15	32.9	0.10
C	1811	532	-0.20
C <sub>O</sub>	3022	1340	0.41
O	275	502	-0.38
H <sub>O</sub>	0	0	0.35

TAULA 4.1 - Paràmetres de Lifson i col. (245,246) corresponents al potencial Lennard-jones 12-6-1 dels àtoms de l'àcid malònic. Unitats: energia en Kcal/mol, longitud en Å i càrrega en electrons.

Amb la molècula de dioxà es fa quelcom semblant.

Encara que no és de les molècules estudiades per Lifson i col. és ben lícit de transferir-li els seus paràmetres tal com ja s'ha justificat anteriorment (secció 3.4.1.3.1.). D'aquesta manera als centres d'interacció atòmics del dioxà, és a dir, als dos àtoms d'oxigen se'ls ha assignat els paràmetres corresponents de la taula 4.1. Mentre que els dels grups metilènics s'han de calcular a partir dels paràmetres atòmics de Lifson i col.

#### 4.2.1.1.3.- OPTIMITZACIÓ DELS PARÀMETRES DELS GRUPS CH<sub>2</sub>.

Com a potencial de referència per a la interacció entre una molècula de dioxà i una d'àcid malònic s'utilitza el potencial de centres d'interacció atòmics:

$$V^{\circ}_{\text{malònic-dioxà}} = \sum_{i=1}^{11} \sum_{j=1}^{14} \left( \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) \quad (4.7)$$

on els paràmetres són els proporcionats per Lifson i col. (taula 4.1).

El potencial a optimitzar és:

$$V_{\text{malònic-dioxà}} = \sum_{\substack{i=1 \\ \text{malònic}}}^9 \sum_{\substack{j=1 \\ \text{dioxà}}}^6 \left( \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \right) + \sum_{\substack{k=1 \\ \text{malònic}}}^8 \sum_{\substack{l=1 \\ \text{dioxà}}}^6 \frac{q_k q_l}{r_{kl}} \quad (4.8)$$

en el que els centres d'interacció són els indicats a la fi



gura 4.1. Els centres atòmics tenen els mateixos paràmetres (taula 4.1) que en el potencial  $V_{\text{malònic-dioxà}}^0$ , i són els paràmetres  $A_{\text{CH}_2}$  i  $C_{\text{CH}_2}$  dels grups metilènics els que s'han de calcular. Se suposa que el grup  $\text{CH}_2$  de l'àcid malònic exerceix les mateixes forces de repulsió i de dispersió que els grups  $\text{CH}_2$  del dioxà, i, per tant, hom els assigna els mateixos paràmetres A i C. Per altra banda, no cal optimitzar les càrregues localitzades en aquests grups. El de l'àcid malònic se'l suposa neutre, i en canvi, els grups  $\text{CH}_2$  del dioxà tenen una càrrega de +0.19 e per a compensar a la dels oxigens i mantenir la molècula neutre.

En conclusió, són dos,  $A_{\text{CH}_2}$  i  $C_{\text{CH}_2}$ , els paràmetres calculats en el procés d'optimització.

Per a portar a cap l'optimització s'han generat 240 configuracions diferents del dímer àcid malònic-dioxà, calculant-se per a cada un d'ells l'energia segons el potencial  $V_{\text{malònic-dioxà}}^0$ . Els dímers han estat escollits de la següent manera: s'han considerat 5 conformacions intramoleculares significatives de l'àcid malònic ((0,0), (60,30), (60,60), (120,120) i (240,60)) i per a cada una d'elles s'ha col·locat la molècula de dioxà a diferents distàncies i orientacions, abarçant aquelles un marge que va de 5.0 a 11.0 Å, però havent-hi 33 dímers entre 5.0 i 8.0 Å i 15 entre 8.0 i 11.0 Å.

En el procés d'optimització s'ha partit d'uns valors inicials pels paràmetres a calcular que s'han anat modificant fins que la suma de les diferències al quadrat entre les energies calculades a cada punt d'acord amb els dos potencials anteriors s'ha fet mínima. Els valors finalment

obtinguts són els de la taula 4.2, i la desviació standard del procés ha estat de 0.74 Kcal/mol.

$$\begin{array}{rcl} A_{\text{CH}_2} & - & 770185.15 \text{ \AA}^{12} \text{ Kcal/mol} \\ C_{\text{CH}_2} & - & 892.75 \text{ \AA}^6 \text{ Kcal/mol} \end{array}$$

TAULA 4.2 - Valors dels paràmetres del potencial Lennard-Jones 12-6 pels grups metilènics de l'àcid malònic i el dioxà.

#### 4.2.1.1.4.- PONT D'HIDROGEN ÀCID MALÒNIC-DIOXÀ.

A part de les indicades a la secció anterior, una altra raó per a utilitzar els paràmetres i les funcions proposats per Lifson i col. és que aquests autors en calcular-els van procurar que descriguessin correctament els ponts d'hidrogen N-H ... O-C i O-H ... O-C tan comuns en les molècules orgàniques. Van veure també que no era necessari utilitzar cap mena de funció especial per a representar aquesta interacció específica, ja que les forces de van der Waals i electrostàtiques dels potencials que proposaven eren suficients per a donar les energies i distàncies pròpies dels ponts d'hidrogen (129,245,246,319,322). En aquest sentit és significatiu el bon resultat obtingut en la seva descripció de les energies i geometries d'empaquetament en els cristalls d'àcids carboxílics (246) i d'amides (322).

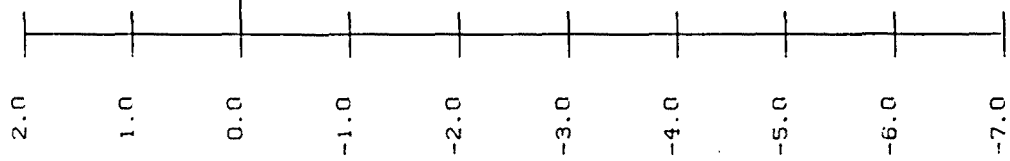
En la interacció àcid malònic-dioxà és important que la funció doni compte correctament del pont d'hidrogen

que es pot establir entre l'oxigen del dieter cíclic i l'hidrogen carboxílic. La funció utilitzada (expressió 4.8), basada en les de Lifson i col, és adequada per a fer-ho. La petita modificació introduïda en optimitzar els paràmetres dels grups metilènics no té perquè afectar gens el seu comportament.

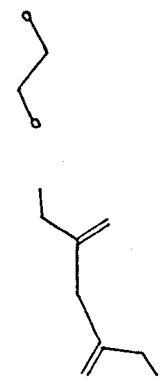
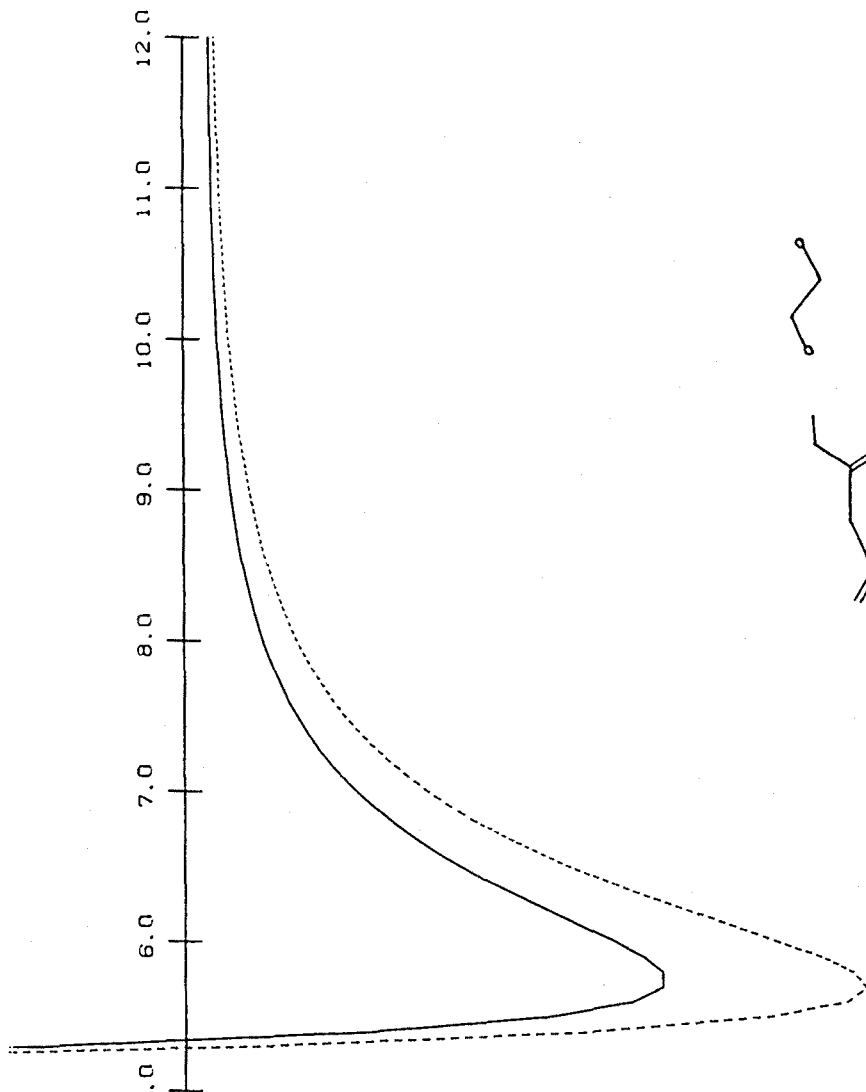
En la figura 4.2 es representa l'energia del dímer àcid malònic-dioxà en funció de la distància intermolecular per a diferents orientacions relatives. Ha estat calculada mitjançant el potencial de referència  $V^0_{\text{malònic-dioxà}}$  i el potencial optimitzat  $V_{\text{malònic-dioxà}}$ , fent-se evident la major estabilització del dímer quan es forma el pont d'hidrogen a la vegada que es comprova el grau de coincidència de les dues funcions.

FIGURA 4.2 - Energia d'interacció del dímer àcid malònic-dioxà en funció de la distància intermolecular i per a diverses orientacions relatives. La línia contínua correspon al potencial optimitzat  $V_{\text{malònic-dioxà}}$  (equació 4.8) i la discontinua al potencial de referència  $V^0_{\text{malònic-dioxà}}$  (equació 4.7).

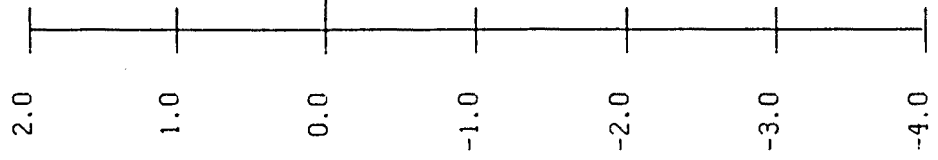
KCAL/MØL



Å

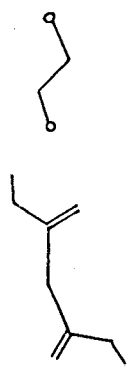
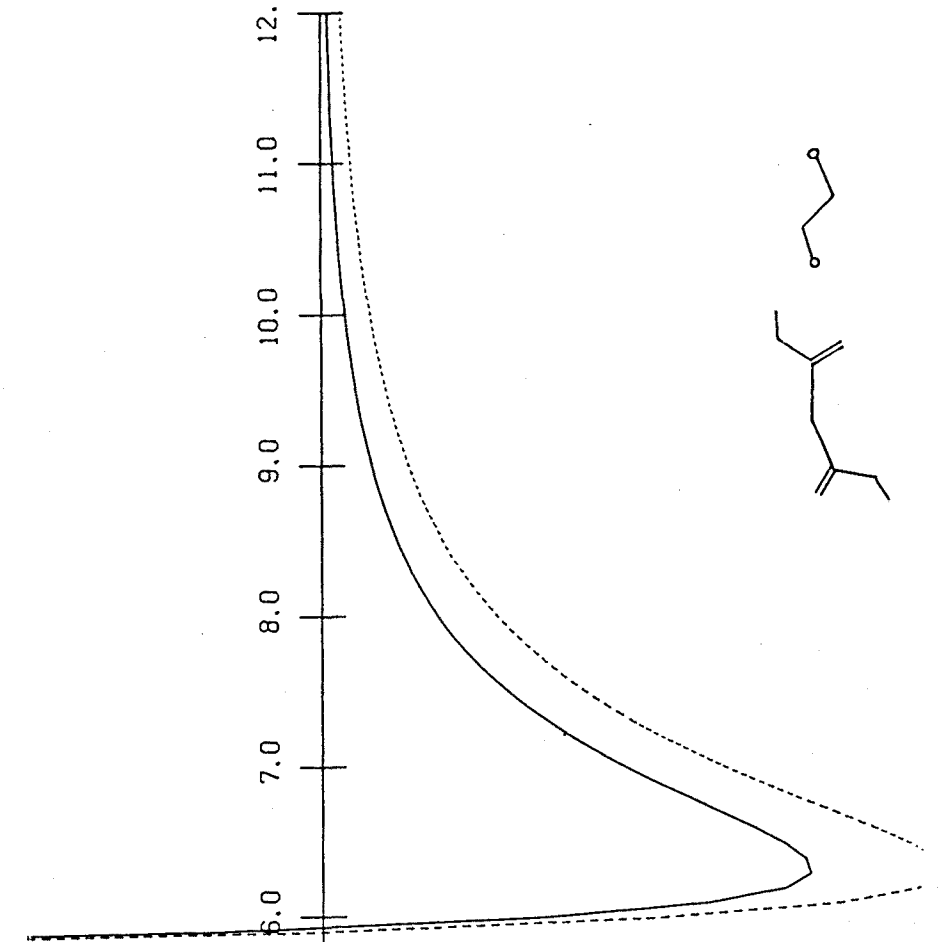


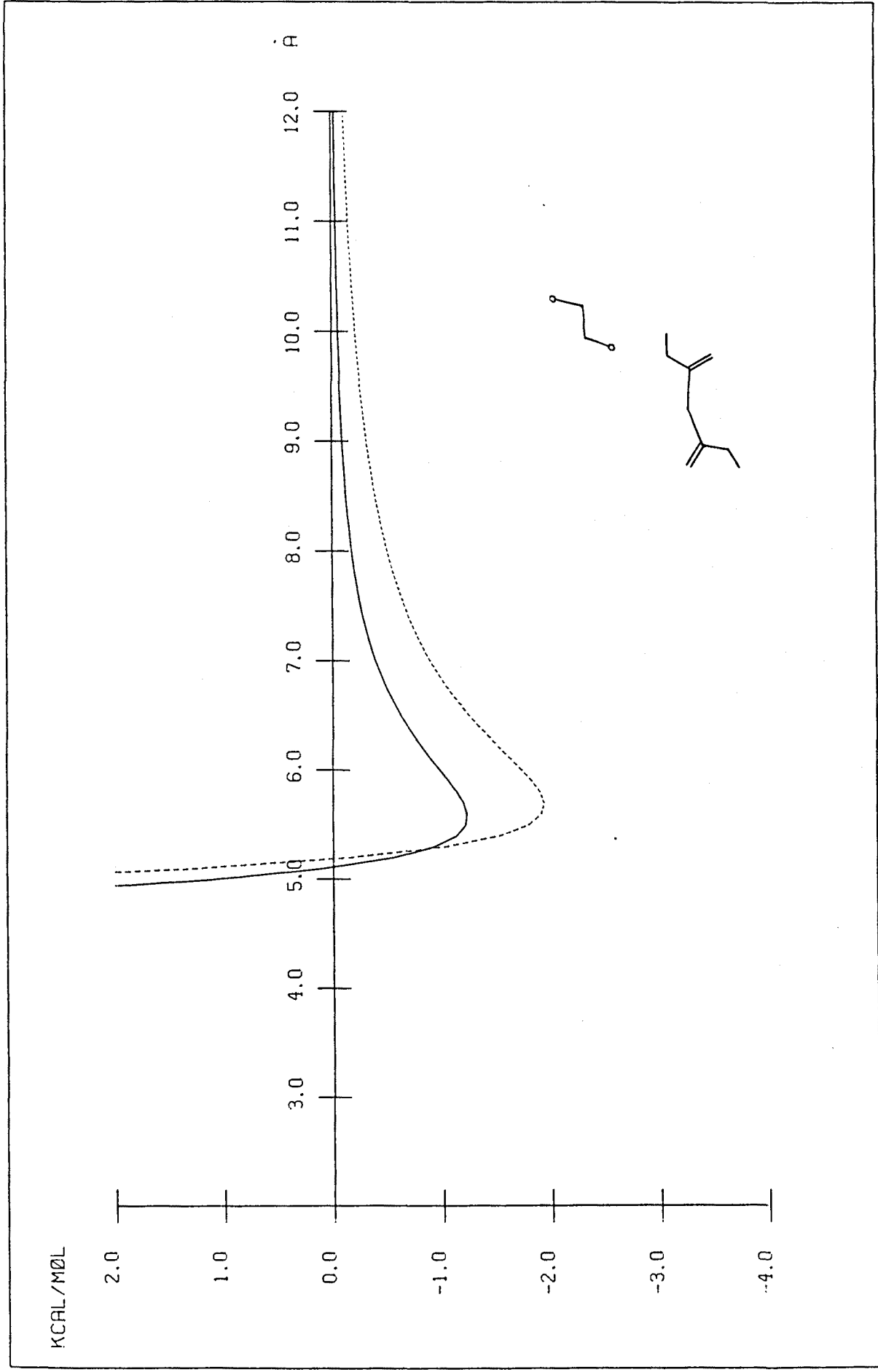
KCAL/MØL



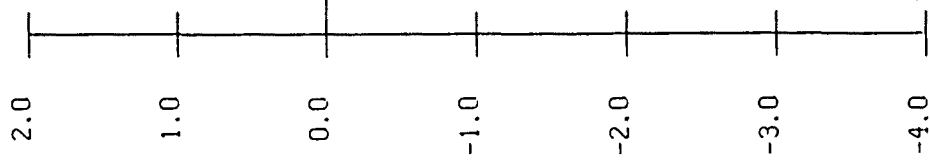
Å

3.0 4.0 5.0 6.0 7.0 8.0 9.0 10.0 11.0 12.0

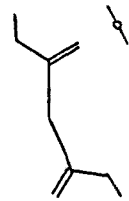
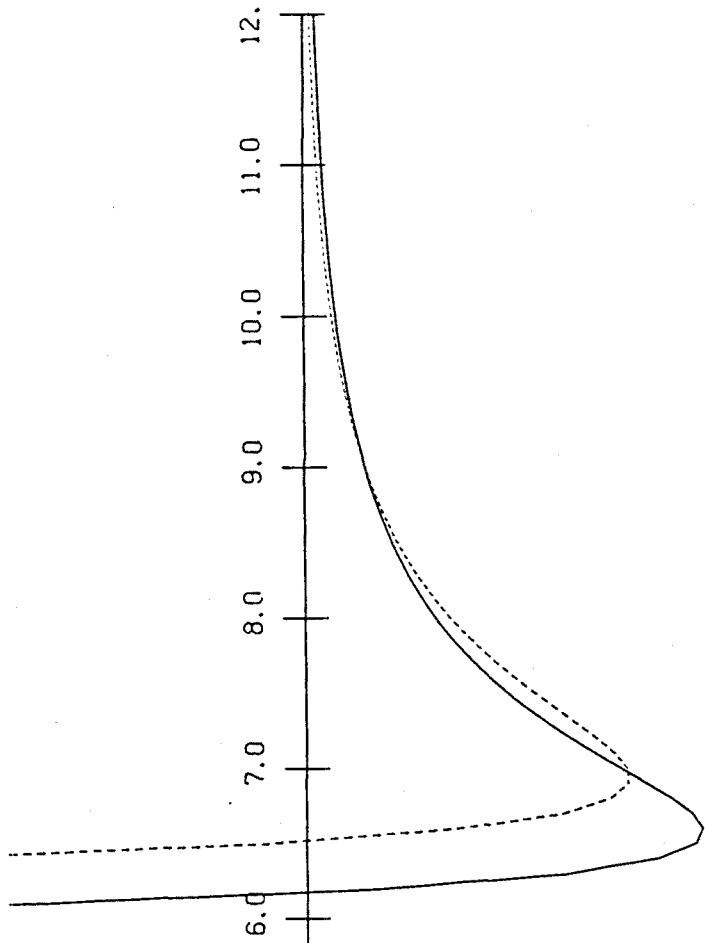




KCAL/MØL



3.0 4.0 5.0 6.0 7.0 8.0 9.0 10.0 11.0 12.0 Å





#### 4.2.1.2.- POTENCIAL DIOXA-DIOXA.

En la simulació de la dissolució d'àcid malònic en dioxà l'energia d'interacció entre les molècules de dissolvent ha estat descrita mitjançant la mateixa funció emprada en la simulació del líquid dioxà pur:

$$V_{\text{dioxà-dioxà}} = a \exp(-br) - \frac{c}{r^6} + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (4.9)$$

on  $r$  és la separació intermolecular i  $r_{ij}$  la separació entre les càrregues de les dues molècules. Els valors dels paràmetres són també els mateixos (taula 3.7 columna a).

#### 4.2.1.3.- ENERGIA DE ROTACIÓ INTRAMOLECULAR.

En el capítol 2. hom ha desenvolupat una funció analítica per a l'energia conformacional de l'àcid malònic que s'ajusta molt bé a una sèrie de 168 punts de la seva hiper superfície energètica calculats pel mètode MNDO. Però, per a evitar un enlentiment de la simulació, en lloc de calcular per a cada nova conformació la seva energia amb la funció analítica, hom ha tabulat els valors d'aquesta per a un detallat espectre de conformacions moleculars. D'aquesta manera, en cada moviment del solut l'energia que li correspon s'obté amb una simple consulta.

Aquesta tabulació ha estat possible en haver-hi no més dos angles de rotació interna i gracies a la simetria de

la mateixa rotació. Utilitzant, doncs, la funció d'energia conformacional 2.42 s'ha calculat l'energia de totes les conformacions generades començant per la (0,0) i modificant cada vegada un dels dos angles rotacionals en 1 grau. Aquest increment angular és raonable si hom té en compte la suavitat general dels pendents de l'hipersuperfície conformacional (figura 2.19), que tret de en les proximitats del màxim absolut presenta per a aquest estret desplaçament angular una variació energètica inapreciable (inferior a 0.050 Kcal/mol). Per tant, l'error comès en utilitzar la taula d'energies és molt petit.

Els 32580 valors de l'energia conformacional són entrats al programa en començar la seva execució. La ocupació de memòria que això representa no és pas important, i la velocitat de càlcul millora significativament. Donada una conformació molecular determinada només cal accedir a l'element matricial corresponent per a saber la seva energia.

#### 4.2.2.- CARACTERÍSTIQUES DE LA SIMULACIÓ.

##### 4.2.2.1.- NOMBRE DE MOLECULES.

Malgrat la problemàtica que sol presentar la utilització d'un nombre reduït de molècules en la construcció de models per a simular sistemes solut-dissolvent, en la present simulació de la dissolució diluïda d'àcid malònic en dioxà s'han emprat 63 molècules de dissolvent i una molècula de solut.

Aquest nombre de molècules implica un tamany del cub que facilita la interacció entre esferes de solvatació veïnes, la qual cosa pot desvirtuar el realisme de la simulació. Emperò, en el nostre treball, més que l'estructura del dissolvent interessa de conèixer el comportament del solut, i és discutible fins a quin punt la interacció entre les esferes de solvatació el pot modificar. En el pitjor dels casos el resultat pot no ser quantitativament correcte, però sí que qualitativament serà un reflexe de la capacitat del dissolvent d'alterar l'equilibri conformational del solut.

El sistema, doncs, està constituït per un cub amb 63 molècules de dioxà i una d'àcid malònic situada en el centre del mateix.

El cub té un volum de  $20.88^3 \text{ \AA}^3$  que és el que correspon a 64 molècules de dioxà a la temperatura de 25 C segons la densitat experimental de 1.0269 gr./c.c. Seguidament una de les molècules de dioxà ha estat substituïda per la d'àcid malònic. El volum que ambdues ocupen no és gaire diferent si hom té en compte el nombre i tipus d'àtoms que les constitueixen, 14 el dioxà ( $\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_8$ ) i 11 el diàcid ( $\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_4$ ).

#### 4.2.2.2.- CONDICIONS DE CONTORN.

S'apliquen també les condicions periòdiques de contorn, rodejant la cel.la estudiada amb una xarxa infinita de cel.les amb idèntica distribució de molècules. D'aquesta manera les molècules de solut queden separades per una distàn-

cia de 20.88 Å, la qual cosa priva la seva interacció d'acord amb la dilució infinita que s'intenta representar. El què pot no estar tan d'acord amb la dilució infinita és la separació a la que queden les esferes de solvatació, cosa que depèn del seu radi. Però com s'ha comentat abans aquest fet pot alterar poc el resultat que es persegueix amb la simulació.

#### 4.2.2.3.- ABAST DELS POTENCIALS.

El tamany del cub marca el límit màxim de l'abast dels potencials intermoleculars. Aquest s'ha de prendre inferior a la meitat de la longitud de l'aresta del cub per a evitar que una mateixa molècula interaccioni a la vegada amb una altra i la seva imatge. Per tant, pel potencial d'interacció dioxà-dioxà així com pel potencial malònic-dioxà s'ha pres un abast de potencial de 10.40 Å.

#### 4.2.2.4.- CONFIGURACIÓ INICIAL.

Inicialment s'han situat les molècules de dioxà en posicions equidistants formant una xarxa de 4\*4\*4 i donant a cada una d'elles una orientació a l'atzar.

La molècula d'àcid malònic s'ha col.locat substituint a la de dioxà que ocupava el centre del cub, on està situat l'origen de coordenades del sistema. El carboni del grup metilènic s'ha fet coincidir amb aquest origen i un dels enllaços C-C s'ha orientat segons l'eix X mantenint a la vegada el pla molecular, definit pels tres carbonis, en el pla

XY, tal com es mostra a la figura 4.3 . El valor inicial dels dos angles conformationals també s'ha establert aleatòriament.

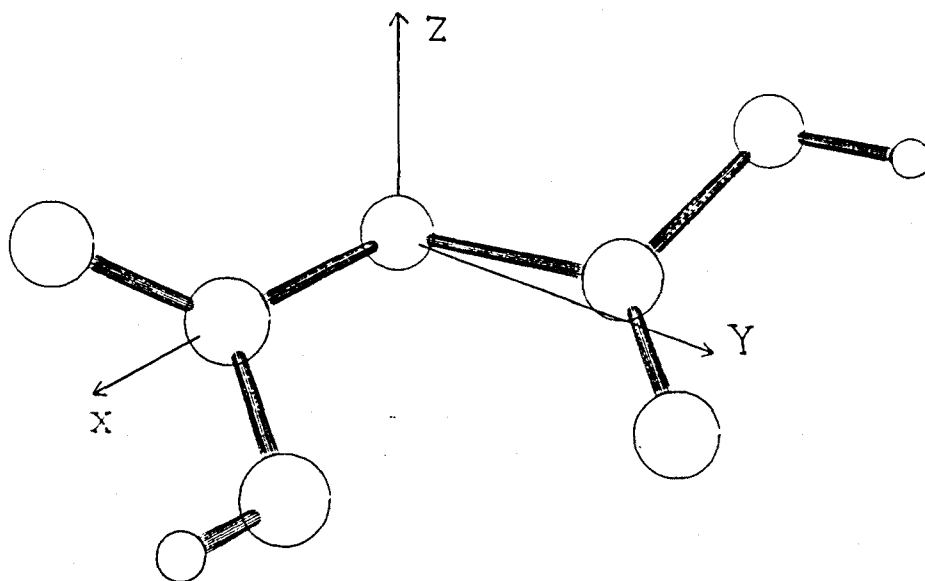


FIGURA 4.3 - Disposició de la molècula d'àcid malònic en el centre del cub.

Degut a la forma allargada de la molècula d'àcid malònic pot succeir que hi hagi un apropament inicial excessiu (altament repulsiu) amb molècules de dioxà veïnes segons l'orientació d'aquestes. Aquesta situació energètica desfavorable s'anirà relaxant a mesura que avanci la simulació. Però per a evitar de perdre temps amb això es canvia l'orientació de les molècules que donen aquesta repulsió. El que no passarà mai és una superposició d'àtoms, ja que la separació intermolecular ho impedeix.

Les molècules de dioxà han estat inicialment numerades començant pel vèrtex negatiu del cub i acabant en el positiu. A la figura 4.4 es mostra una secció del mateix.

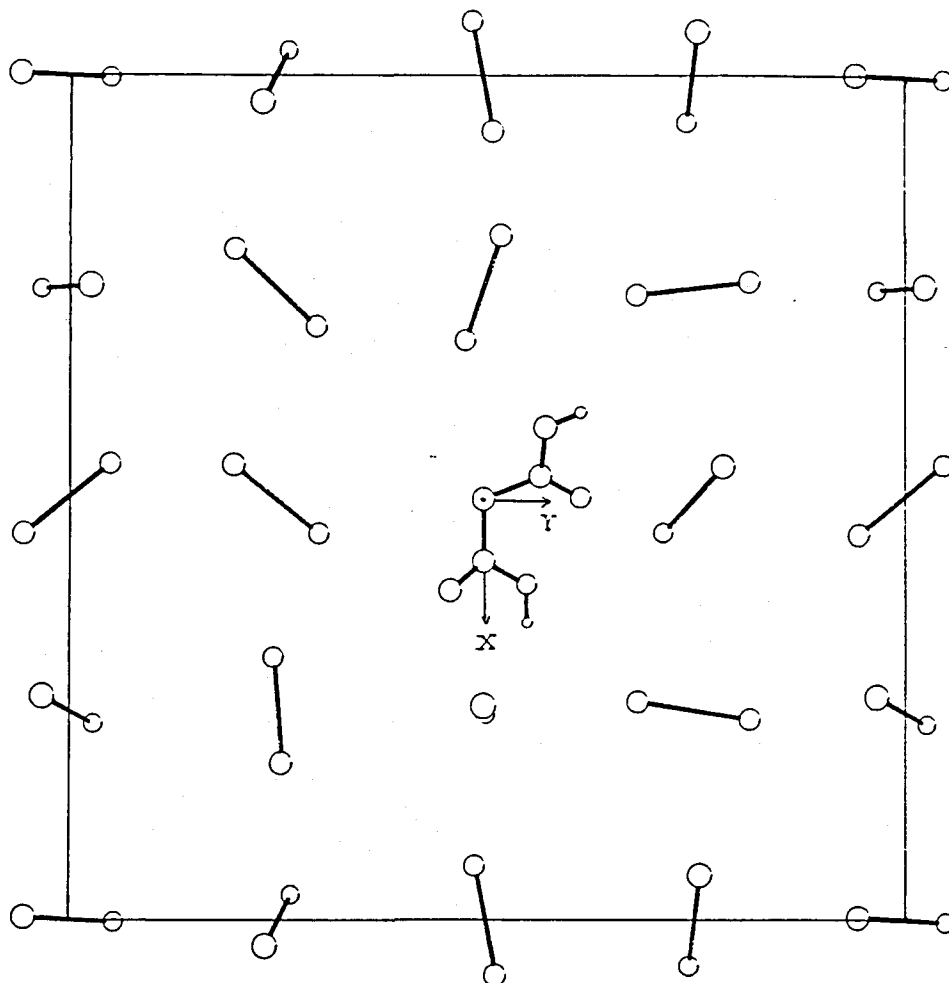


FIGURA 4.4 - Disposició inicial de les molècules que tenen el seu centre de masses en el pla amb  $z=0$ . Les molècules de dioxà estan representades esquemàticament amb els seus dos àtoms d'oxigen i l'eix fictici que els uneix. En la figura només hi ha 15 molècules diferents de dissolvent, les altres són imatges d'algunes d'elles produïdes per les condicions periòdiques de contorn.

#### 4.2.2.5.- COORDENADES MOLECULARS I COORDENADES DELS CENTRES D'INTERACCIÓ.

##### 4.2.2.5.1.- DIOXÀ.

La posició de cada molècula de dioxà ve donada per tres coordenades cartesianes que donen la posició del seu centre de masses respecte del sistema d'eixos situat en el centre del cub, i per tres angles d'Euler que definits tal com s'indica a la secció 3.4.2.4. donen l'orientació a l'espai d'uns eixos cartesianes que es mouen amb la molècula.

Cada molècula de dioxà té definits uns centres d'interacció diferents segons si interacciona amb l'àcid malònic o amb un altre dioxà. El sistema d'eixos moleculars s'orienta tal com s'indica a la figura 4.5, en la que també es senyala la posició dels centres d'interacció dels dos potencials, les coordenades dels quals es troben ressenyades a les taules 4.3 i 4.4 .

Totes aquestes coordenades són fixes durant la simulació, ja que hom suposa que la molècula de dioxà es manté rígida en la conformació de cadira (308-314).

Les coordenades cartesianes dels centres d'interacció referides al sistema d'eixos del centre del cub es calculen mitjançant les coordenades moleculars. Donats uns angles d'Euler determinats, les coordenades de les taules 4.3 i 4.4 són transformades per la matriu de rotació corresponent (expressió 3.22), i als valors obtinguts se'ls aplica la translació definida per les coordenades del centre de masses molecular.

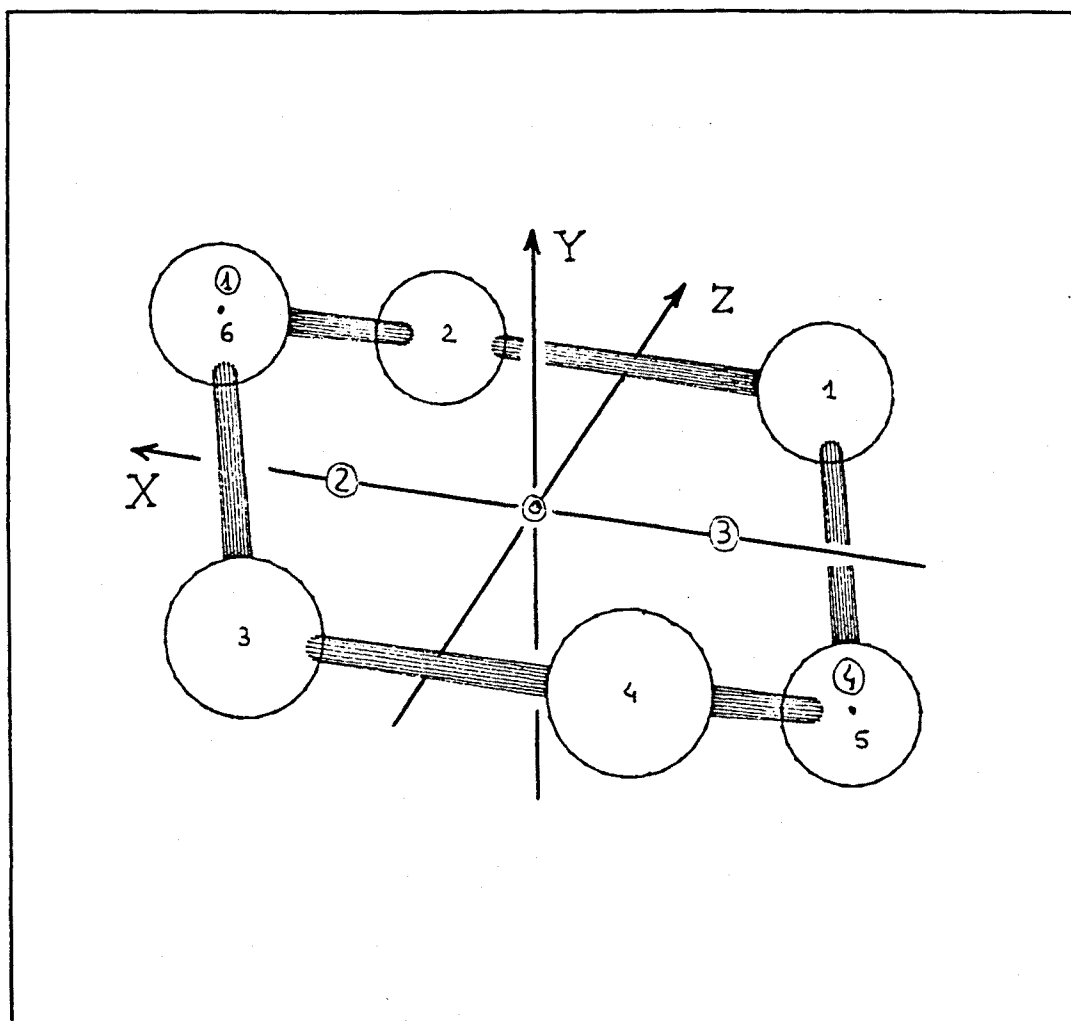


FIGURA 4.5 - Disposició del eixos de coordenades definites en la molècula de dioxà. Els números encerclats indiquen els centres d'interacció del potencial  $V_{\text{dioxà-dioxà}}$ . Els altres corresponen als del potencial  $V_{\text{malònic-dioxà}}$ .



centre d' interacció	tipus	nº	x	y	z
CH <sub>2</sub>	WQ	1	-0.7700	0.0000	1.1595
CH <sub>2</sub>	WQ	2	0.7700	0.0000	1.1595
CH <sub>2</sub>	WQ	3	0.7700	0.0000	-1.1595
CH <sub>2</sub>	WQ	4	-0.7700	0.0000	-1.1595
O	WQ	5	-1.2323	-0.6727	0.0000
O	WQ	6	1.2323	0.6727	0.0000

TAULA 4.3 - Coordenades, en Å i referides al sistema d'eixos molecular (figura 4.5), dels centres d'interacció de la molècula de dioxà pel potencial  $V_{\text{malònic-dioxà}}$ . W indica centre de van der Waals i Q centre de càrrega.

centre d' interacció	tipus	nº	x	y	z
c. masses	W	0	0.0000	0.0000	0.0000
O	Q	1	1.2323	0.6727	0.0000
interatòmic	Q	2	0.7700	0.0000	0.0000
interatòmic	Q	3	-0.7700	0.0000	0.0000
O	Q	4	-1.2323	-0.6727	0.0000

TAULA 4.4 - Coordenades, en Å i referides al sistema d'eixos molecular (figura 4.5), dels centres d'interacció de la molècula de dioxà pel potencial  $V_{\text{dioxà-dioxà}}$ .

4.2.2.5.2.- ÀCID MALÒNIC.

La molècula d'àcid malònic durant la simulació resta fixe a l'origen de coordenades del cub sense experimentar cap translació ni cap rotació. La seva posició és la indicada a la figura 4.3 . En canvi, els dos angles de rotació intramolecular sí que experimenten modificacions, canviant les coordenades d'alguns dels seus àtoms, les quals interessa de conèixer a l'hora de calcular la interacció àcid malònic-dioxà.

Les coordenades dels centres d'interacció de l'àcid malònic corresponents a la conformació (0,0) (figura 4.6), són les indicades a la taula 4.5 .

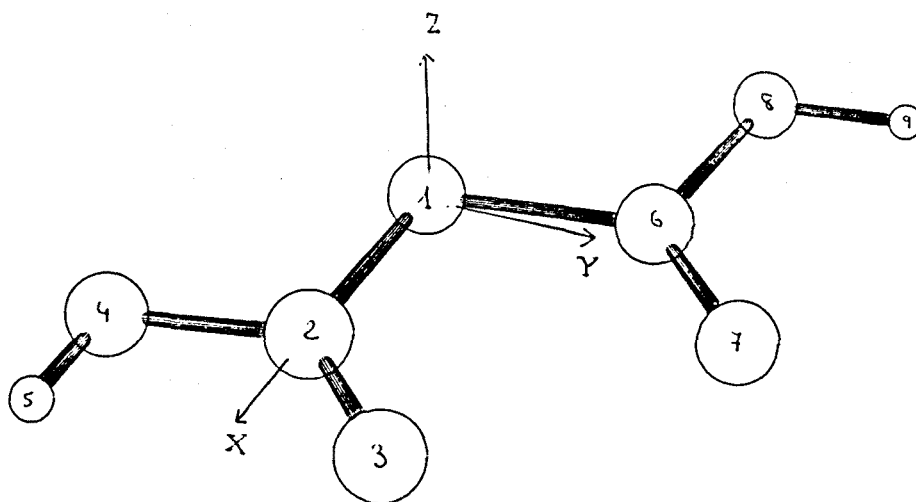


FIGURA 4.6 - Conformació (0,0) de l'àcid malònic i sentit de les rotacions intramoleculars. Les esferes numerades indiquen els centres d'interacció.

centre d' interacció	tipus	nº	x	y	z
CH <sub>2</sub>	W	1	0.0000	0.0000	0.0000
C	WQ	2	1.5320	0.0000	0.0000
O	WQ	3	2.2560	0.9920	0.0000
O	WQ	4	2.0970	-1.2320	0.0000
H	WQ	5	3.0470	-1.2470	0.0000
C	WQ	6	-0.5739	1.4204	0.0000
O	WQ	7	0.0768	2.4640	0.0000
O	WQ	8	-1.9260	1.4820	0.0000
H	WQ	9	-2.2950	2.3500	0.0000

TAULA 4.5 - Coordenades, en Å i referides al sistema d'eixos molecular (figura 4.6), dels centres d'interacció de la molècula d'àcid malònic en la conformació (0,0). W indica centre de van der Waals i Q centre de càrrega.

Durant el moviment intramolecular només canvien les coordenades de sis àtoms. Pels centres 3, 4 i 5 les noves coordenades y i z es calculen directament a partir dels valors de referència de la taula 4.5 multiplicant-els per les funcions  $\cos\alpha$  o  $\sin\alpha$ . Les coordenades x, y i z dels centres 7, 8 i 9 es calculen ràpidament amb una mica més d'esforç.

#### 4.2.2.6.- GENERACIÓ DE CONFIGURACIONS.

La simulació Monte Carlo es basa en la construcció d'una cadena de Markov de configuracions del sistema mitjançant l'algorisme de Metropolis. L'energia de cada configuració, com s'indica a l'expressió 4.4, és la suma de tots els parells d'interaccions dioxà-dioxà i àcid malònic-dioxà més l'energia conformacional de l'àcid malònic. Si l'energia de les primeres configuracions és elevada, aquesta va disminuint al llarg de la simulació fins que arriba un moment en que s'estabilitza, fluctuant entorn a uns mateixos valors i sense mostrar cap tendència a baixar més. Aquestes darreres configuracions són les anomenades d'equilibri i és amb elles que es fan els promitjos de les propietats estudiades.

#### 4.2.2.6.1.- SELECCIÓ DE LA MOLECULA A MOURE.

Per a passar d'una configuració de la cadena a la següent es mou cada vegada una molècula del sistema. La selecció de la qual no es fa totalment a l'atzar sino d'acord amb el mètode de selecció preferent  $1/r^2$  (secció 4.1.2.2.). Segons aquest la probabilitat de seleccionar una molècula qualsevol és inversament proporcional al quadrat de la seva distància a l'origen de coordenades del sistema.

La probabilitat de seleccionar el solut es fa igual a la de la molècula de dioxà més propera a l'origen de coordenades. Aquesta resulta ser en promig de 0.053, mentre que si no s'apliqués la selecció preferent seria de 0.016. En canvi, la probabilitat de seleccionar les molècules més llu-

nyanes a l'origen de coordenades és de l'ordre de 0.008.

#### 4.2.2.6.2.- DESPLAÇAMENTS MÀXIMS.

Si la molècula seleccionada és de dissolvent, hom li canvia les seves 6 coordenades en unes quantitats aleatòries, que per a les d'espai són com a màxim de  $\pm 0.1 \text{ \AA}$  i per a les angulars de  $\pm 10.0$  graus.

Quan és la molècula d'àcid malònic l'escollida per a ser moguda els seus dos angles de rotació són modificats simultaniament en una quantitat aleatòria que com a màxim és de  $\pm 28.0$  graus.

Els valors dels límits màxims de desplaçament han estat escollits de manera que es compleixin les següents condicions. En primer lloc, que el tant per cent de configuracions rebutjades en la construcció de la cadena de Markov sigui del 50-60%, la qual cosa assegura una major eficiència i velocitat en l'anàlisi de l'hipersuperfície configuracional del sistema. I en segon lloc, que el percentatge de conformacions del solut rebutjades sigui també del 50-60% i així poder estudiar correctament l'hipersuperfície conformacional de l'àcid malònic. Aquestes condicions es resumeixen en les expressions següents:

$$0.5-0.6 = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ moviments de (solut + dissolvent) rebutjats}}{\text{n}^{\circ} \text{ moviments de (solut + dissolvent) intentats}}$$

$$0.5-0.6 = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ moviments del solut rebutjats}}{\text{n}^{\circ} \text{ moviments del solut intentats}}$$

El criteri per a saber quins valors s'ajusten a aquests requisits es basa en l'execució de diversos càlculs Monte Carlo curts utilitzant diferents valors de desplaçament màxim.

El fet d'exigir les dues condicions anteriors posa en evidència que la simulació Monte Carlo d'una dissolució diluïda d'un solut amb dinàmica intramolecular està constituïda, en realitat, per dues simulacions, una a dins de l'altra. Per una banda, la del sistema de la dissolució, on cada configuració ve definida per les  $6N$  coordenades del dissolvent - les coordenades conformacionals del solut. Per l'altra, la del sistema constituït per la molècula de solut, definit per les seves coordenades conformacionals i prou. I amb la creació de la cadena de Markov del sistema general hom també construeix una cadena de conformacions del solut. D'aquesta manera, les configuracions d'equilibri de la primera serveixen per a calcular valors mitjos de propietats de la dissolució, mentre que les conformacions d'equilibri de la segona serveixen per a calcular les propietats de la molècula de solut en la dissolució.

#### 4.2.2.6.3.- VARIACIÓ DE L'ENERGIA.

Després de moure una de les molècules del sistema

s'obté una nova configuració que serà admesa en la cadena de Markov d'acord amb el criteri establert per l'algorisme de Metropolis:

si  $\Delta E \leq 0 \rightarrow$  configuració admesa

si  $\Delta E > 0 \rightarrow$  es genera un n<sup>o</sup> aleatori  $\xi \in [0,1]$

si  $\xi \leq \exp(-\Delta E/RT) \rightarrow$  configuració admesa

si  $\xi > \exp(-\Delta E/RT) \rightarrow$  configuració rebutjada  
i es repeteix a la cadena la c. anterior.

$\Delta E$  és la diferència d'energia entre les dues configuracions la qual coincideix amb la variació energètica que experimenta la molècula moguda.

Si és el solut la molècula que es mou, aquesta variació la dóna el canvi d'energia conformacional i d'interacció àcid malònic-dioxà.

$$\Delta E = \sum_{i=1}^N \Delta V_{\text{malònic-dioxà}}(\vec{r}_m, \vec{r}_i) + \Delta V_{\text{malònic}}(\vec{r}_m)$$

Si en canvi s'ha mogut una molècula de dioxà,  $\Delta E$  correspon al canvi en l'energia d'interacció d'aquesta molècula amb les altres de dioxà que estan en el seu abast de potencial i amb la d'àcid malònic si és que també hi està.

$$\Delta E = \sum_{j=1} \Delta V_{\text{dioxà-dioxà}}(\vec{r}_j, \vec{r}_i) + \Delta V_{\text{malònic-dioxà}}(\vec{r}_m, \vec{r}_i)$$

#### 4.2.2.7.- RETENCIÓ D'INFORMACIÓ.

Per a calcular posteriorment les propietats de la dissolució, d'entre les quals les de caire estructural són les que interessin més, hom conserva en memòria perifèrica una de cada 300 configuracions del sistema generades en la cadena de Markov.

Igualment, per a poder analitzar les propietats del sistema molècula d'àcid malònic (en dissolució), d'entre les quals la més important és la influència del dissolvent en l'equilibri conformacional del solut, és necessari disposar d'un nombre prou elevat de conformacions moleculars. Les corresponents a les configuracions de tot el sistema guardades són poques, ja que si per exemple s'han conservat 1000 configuracions del sistema, només es tenen 1000 conformacions del solut. Per a resoldre aquest handicap hom ha procedit a guardar totes les conformacions de la cadena de Markov de l'àcid malònic.

Per a facilitar la conservació de tan gran nombre de conformacions del diàcid hom ha subdividit l'espai conformacional en cel·les de 3\*3 graus i durant la simulació s'ha anat comptant el nombre de vegades que apareixia cada una d'elles. El tamany que hom ha donat a aquestes cel·les és prou petit com perquè l'error comès en calcular qualsevol propietat mitja no sigui gens important.

#### 4.2.2.8.- ESQUEMA DEL PROGRAMA.

Escrit en Fortran 77, l'esquema del programa de si



mulació Monte Carlo de la dissolució diluïda d'àcid malònic en dioxà és el següent:

1) Entrada de les condicions de treball.

Nombre de molècules de dissolvent.

Temperatura.

Densitat del dissolvent pur.

Pes molecular del dissolvent.

Nombre, tipus i coordenades de referència dels centres d'interacció del dissolvent i del solut.

Abast dels potencials dissolvent-dissolvent i dissolvent-solut.

Paràmetres dels dos potencials.

Desplaçaments màxims de posició i angular del dissolvent.

Desplaçament màxim dels angles de rotació del solut.

Taula d'energies conformacionals del solut.

Longitud de la cadena de Markov.

2) Construcció de la configuració inicial.

Assignació de les sis coordenades de cada molècula de dissolvent.

Assignació de la conformació inicial del solut.

Càlcul de l'energia d'aquesta configuració.

3) Generació de la cadena de configuracions.

Moviment aleatori d'una molècula (solut o dissolvent) escollida a l'atzar.

Determinació de l'energia de la nova configuració.

Aplicació de l'algorisme de Metropolis per a de  
cidir si s'accepta la nova configuració.

Si no és acceptada es repeteix a la cadena de  
Markov la configuració anterior.

Si és acceptada se la incorpora a la cadena de  
Markov.

Si s'escau es guarda en memoria la darrera con-  
figuració de la cadena.

Es retorna al principi del bloc 3 si encara no s'  
ha completat tota la cadena.

4) Sortida de dades.

Tota la informació que interressi de la darrera  
configuració.

Les configuracions triades per a analitzar.

Nombre de configuracions generades.

Nombre de configuracions acceptades per  $\Delta E \leq 0$ .

Nombre de configuracions acceptades per  $\rho \leq \exp(-\Delta E/RT)$ .

Nombre de configuracions rebutjades.

Nombre de conformacions del solut generades.

Nombre de conformacions del solut acceptades.

Taula indicant el nombre de vegades que ha apareg  
cut cada conformació del solut.

Temps de càlcul.

4.2.2.9.- TAULA RESUM DE LES CARACTERÍSTIQUES DE LA SIMULACIÓ.

Nombre de molècules de dioxà : 63  
" " " d'àcid malònic : 1  
Temperatura : 298.16 K  
Densitat del dioxà : 1.0269 gr./c.c.  
Aresta del cub : 20.88 Å

Configuració inicial

dissolvent : 64 molècules equidistants i orientades aleatoriament.

solut : 1 molècula que substitueix a una altra de dissolvent a l'origen de coordenades. Conformació intramolecular aleatòria.

Potencial dioxà-dioxà

Expressió :  $V_{12} = a \exp(-br) - \frac{c}{r^6} + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$

Paràmetres : Taula 3.7 col. a.

Abast : 10.40 Å.

Potencial malònic-dioxà

Expressió :  $V_{12} = \sum_{i=1}^9 \sum_{j=1}^6 \left( \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \right) + \sum_{k=1}^8 \sum_{l=1}^6 \frac{q_k q_l}{r_{kl}}$

Paràmetres : Taules 4.1 i 4.2 .

Abast : 10.40 Å.

Potencial intramolecular de l'àcid malònic

Expressió : Equació 2.42 .

Paràmetres : Taules 2.6 i 2.7 .

Desplaçaments màxims

Coordenades cartesianes del dioxà :  $\pm 0.1 \text{ \AA}$ .

Coordenades angulars del dioxà :  $\pm 10.0$  graus.

Angle de rotació interna de l'àcid malònic :  $\pm 28.0$  graus.

Nombre de configuracions prèvies : 937000

Nombre de configuracions d'equilibri : 663000

Nombre total de configuracions : 1600000

Percentatge de configuracions rebutjades : 58.11%

Nombre de rotacions de l'àcid malònic : 34832

Percentatge de rotacions rebutjades : 59.21%

Relació nº mov. solut/nº mov. dissolvent : 0.052

Velocitat de simulació : 43.7 conf./seg.

Temps per a generar tota la cadena de Markov : 10.2 h.

Ordinador : IBM 3083 (Centre Informàtica U.B.)

#### 4.2.3.- CÀLCULS I RESULTATS.

##### 4.2.3.1.- LONGITUD DE LA SIMULACIÓ.

Inicialment s'han generat 937000 configuracions per a permetre que el sistema assoleixi l'equilibri. D'aquestes només ha conservat l'energia per a seguir-ne la seva evolució. A partir de la configuració 937000 l'energia del sistema sembla haver-se estabilitzat, podent-se considerar a les que segueixen com a configuracions d'equilibri. D'aquestes se n'han generat 663000, de les quals 2210 (una cada 300) han estat guardades per a ser analitzades i obtenir-ne els resultats energètics i estructurals.

A la figura 4.7 es representa l'evolució de l'energia del sistema a mesura que ha anat avançant la simulació.

##### 4.2.3.2.- ENERGIA POTENCIAL INTERNA.

L'energia potencial interna està constituïda per l'energia d'interacció entre les molècules de dissolvent, entre el solut i el dissolvent i per l'energia conformacional del solut. Aquestes energies han estat calculades per a cada configuració i promitjades per a totes les de l'equilibri. Els valors obtinguts estan recollits a la taula 4.6 .

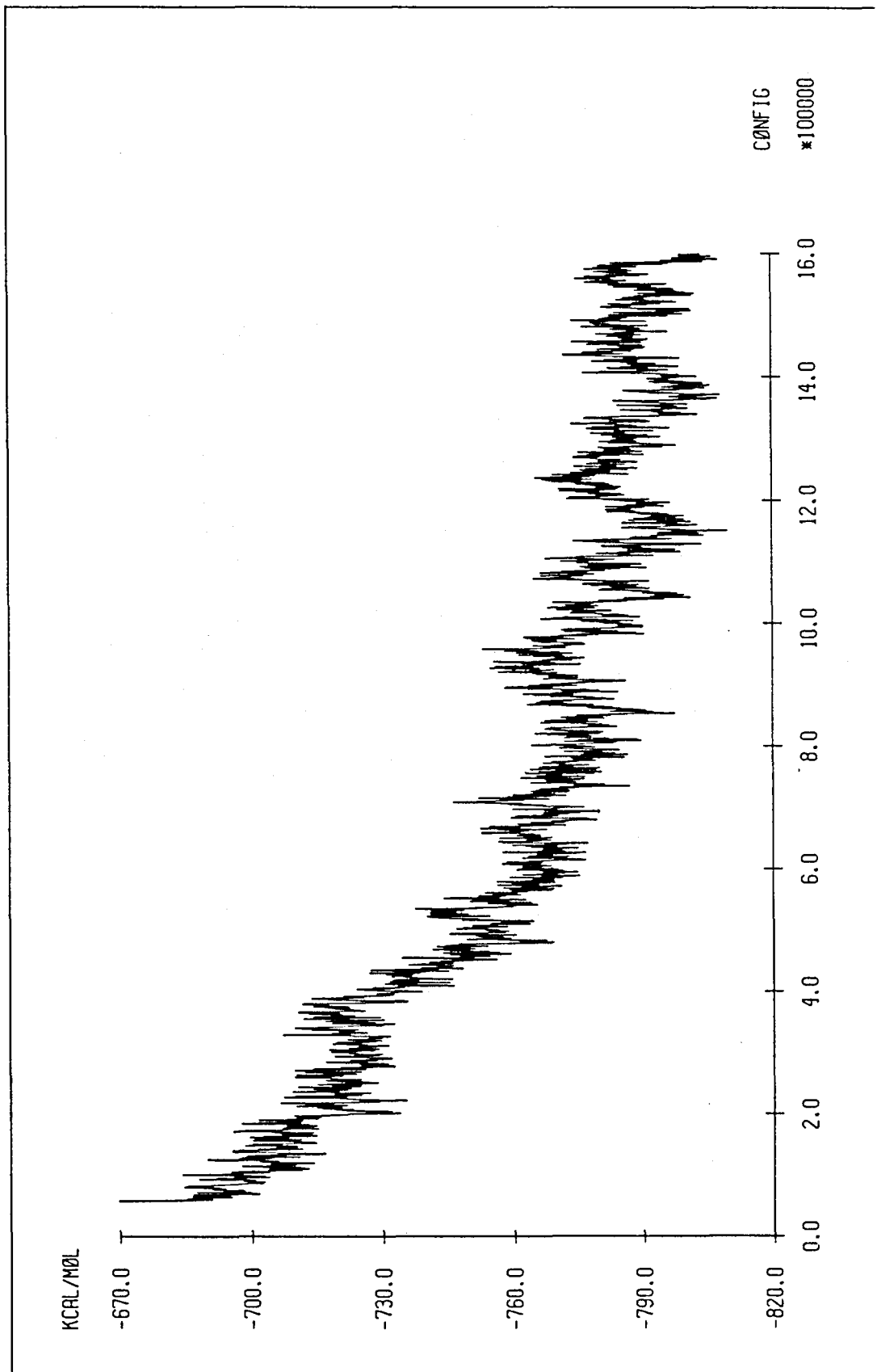


FIGURA 4.7 - Variació de l'energia del sistema àcid malònic-dioxà al llarg de les 160000 configuracions generades en la simulació Monte Carlo.

Energia potencial interna :	-787
Energia dioxà-dioxà :	-729 ±10
Energia ac. malònic-dioxà :	-14 ±1
Energia conformacional :	-44.4 ±0.2

TAULA 4.6 - Valors mitjos (en Kcal/mol) obtinguts per a les diferents contribucions a l'energia potencial d'un sistema format per una molècula d'àcid malònic i 63 de dioxà.

#### 4.2.3.2.1.- ENERGIA D'INTERACCIÓ DISSOLVENT-DISSOLVENT.

L'energia deguda a la interacció entre les 63 molècules de dioxà que constitueixen el dissolvent del sistema simulat té sentit si se la compara amb l'obtinguda en l'estudi del dioxà pur. La diferència,  $\Delta E_{dd}$ , és conseqüència de la substitució d'una de les 64 molècules de dioxà del líquid per una d'àcid malònic. Medeix en certa manera la perturbació introduïda pel solut en el dissolvent.

Comparant sistemes amb igual nombre de molècules de dioxà resulta que la variació energètica experimentada pel dissolvent és:

$$\Delta E_{dd} = -728.7 - \frac{-671.0}{64} \cdot 63 = -68.2 \text{ Kcal/mol} \quad (4.10)$$

Això significa que l'àcid malònic provoca una estabilització del líquid dioxà, la qual cosa no és d'extranyar, emperò, el descens energètic produït sembla molt exagerat, ja que si hom li afegeix l'energia d'interacció solut-dissolvent (taula 4.6)

s'obté una energia de dissolució poc raonable.

De fet, aquesta variació energètica significa, en promig, un descens de 0.062 Kcal/mol per a cada una de les interaccions dioxà-dioxà, el qual és relativament poc important. Això indica que la magnitud  $\Delta E_{dd}$  és altament sensible a les petites perturbacions que pugui experimentar el sistema.

#### 4.2.3.2.2.- ENERGIA D'INTERACCIÓ SOLUT-DISSOLVENT.

L'energia mitja obtinguda per a la interacció entre la molècula d'àcid malònic i el líquid dioxà té un valor de -14.29 Kcal/mol, el qual és perfectament coherent amb l'existència d'enllaços hidrogen entre el solut i el dissolvent.

D'acord amb l'anàlisi feta del potencial malònic-dioxà (figura 4.2), l'energia del dímer unit per pont d'hidrogen és de l'ordre de -4 Kcal/mol, això permet interpretar que al llarg de la simulació l'àcid malònic, malgrat el seu moviment intramolecular, s'ha mantingut enllaçat per pont d'hidrogen amb dues molècules de dioxà.

#### 4.2.3.2.3.- ENERGIA CONFORMACIONAL MITJA.

Aquesta energia ha estat calculada a partir de totes les conformacions que l'àcid malònic ha adoptat al llarg de les configuracions d'equilibri de la simulació.



Si hom compara el valor obtingut (-44.36 Kcal/mol) amb el corresponent a la molècula lliure (-44.36 Kcal/mol) en resulta una diferència de zero. És a dir, l'àcid malònic no veu modificada la seva energia conformacional mitja com a conseqüència d'haver sigut dissolt en el líquid dioxà. Es pot dir res sobre el seu equilibri conformacional?

Tenint en compte que aquesta energia conformacional mitja s'expressa com:

$$\bar{E}_s = \frac{\sum_i f(\vec{r}_i) \cdot E_s(\vec{r}_i)}{\sum_i f(\vec{r}_i)} \quad (4.11)$$

Si  $\Delta E_s$  no fos zero significaria que hi ha un canvi en la funció de distribució conformacional  $f(\vec{r})$ , ja que l'energia de cada conformació  $E_s(\vec{r})$  depen només de la geometria intramolecular  $\vec{r}$  i per tant el seu valor és independent del medi on es trobi la molècula. Emperò, el fet de ser igual a zero no permet afirmar res sobre si s'altera l'equilibri conformacional del diàcid o no. Aquest podria canviar sense que afectés gaire a la seva energia mitja.

#### 4.2.3.3.- FUNCIONS DE DISTRIBUCIÓ ENERGÈTICA.

##### 4.2.3.3.1.- DISTRIBUCIÓ DE L'ENERGIA D'INTERACCIÓ ENTRE DUES MOLECULES DE DIOXA.

A la figura 4.8 es representa el nombre mig de molècules de dioxà per a cada energia d'interacció amb una mo-

lècula de referència. En ella s'observa que respecte a la distribució energètica en el líquid pur es produeix un augment de les molècules que interaccionen més fortament entre si, a la vegada que hi ha una disminució de les que tenen una energia de dimerització entre  $-1.8$  i  $0$  Kcal/mol, la qual és prou important com per a donar lloc a un mínim a  $-0.95$  Kcal/mol.

Aquest comportament indica que les molècules de dioxà tendeixen a col·locar-se entre si en disposicions més estabilitzadores que en el líquid pur, produint-se a conseqüència d'això una major estructuració del dissolvent.

#### 4.2.3.3.2.- DISTRIBUCIÓ D'ENERGIES D'INTERACCIÓ DEL DISSOLVENT.

A la figura 4.9 es representa el nombre mig de molècules de dioxà respecte a l'energia en que interaccionen amb la resta del dissolvent.

Comparant aquesta distribució amb la corresponent al líquid dioxà pur s'observa que abasta un ventall d'energies més ampli a la vegada que està desplaçada cap a valors més baixos d'aquesta situant-se el seu màxim als voltants de  $-25$  Kcal/mol. Emperò, la seva asimetria fa que el valor mig d'aquesta distribució no coincideixi amb el màxim, valent  $-23.1$  Kcal/mol. D'aquí es dedueix que l'energia mitja per molècula és  $-11.6$  Kcal/mol, la qual està per sota de les  $-10.5$  Kcal/mol del líquid dioxà pur.

#### 4.2.3.3.3.- DISTRIBUCIÓ DE LES ENERGIES D'INTERACCIÓ SOLUT-DISSOLVENT.

A la figura 4.10 hi ha representat el nombre mig de molècules de dioxà que interaccionen amb l'àcid malònic

a cada una de les energies indicades a l'eix d'abcises.

Per a construir aquesta representació, a l'igual que en totes les distribucions anteriors, hom ha dividit l'espectre energètic corresponent a aquestes interaccions en un gran nombre de petits fragments i s'ha comptat al llarg de les configuracions d'equilibri guardades per a analitzar el nombre mig de dímers malònic-dioxà que pertanyen a cada un d'ells.

La present distribució mostra unes característiques ben definides. Al voltant de zero Kcal/mol hi apareix un pronunciat pic conseqüència de la interacció del diàcid amb les molècules de dioxà més allunyades. La interacció amb les molècules més properes dona lloc a una banda a la zona d'energies negatives clarament separada de l'anterior per un mínim situat a  $-2.9$  Kcal/mol. Aquesta segona banda, molt més petita que l'anterior, pot ser explicada per l'existència d'enllaços pont d'hidrogen entre el solut i el dissolvent. El manteniment al llarg de tota la simulació d'aquests enllaços fa que sigui pràcticament constant el nombre de molècules que presenten una energia d'interacció de pont d'hidrogen, i en ser aquesta força més baixa que qualsevol altra interacció solut-dissolvent provoca que la distribució d'energies, la qual en principi hauria de presentar una forma monotona creixent, mostri abruptament de bon principi la presència de les molècules de l'enllaç hidrogen per a recuperar després del mínim la forma de distribució típica d'un sistema de molècules sense interaccions específiques.

La integració de la funció de distribució fins el primer mínim dona un nombre mig de  $1.5$  molècules de dioxà

unides per pont d'hidrogen a l'àcid malònic. Això significa una participació de 0.75 molècules en cada un dels enllaços.

L'observació de la funció de potencial àcid malònic-dioxà per a diferents disposicions relatives d'aquestes dues molècules (figura 4.2) mostra que quan entre elles es forma un pont d'hidrogen l'energia del dímer és de l'ordre de -4.5 Kcal/mol, valor que es correspon a la posició de la primera banda de la funció de distribució energètica.

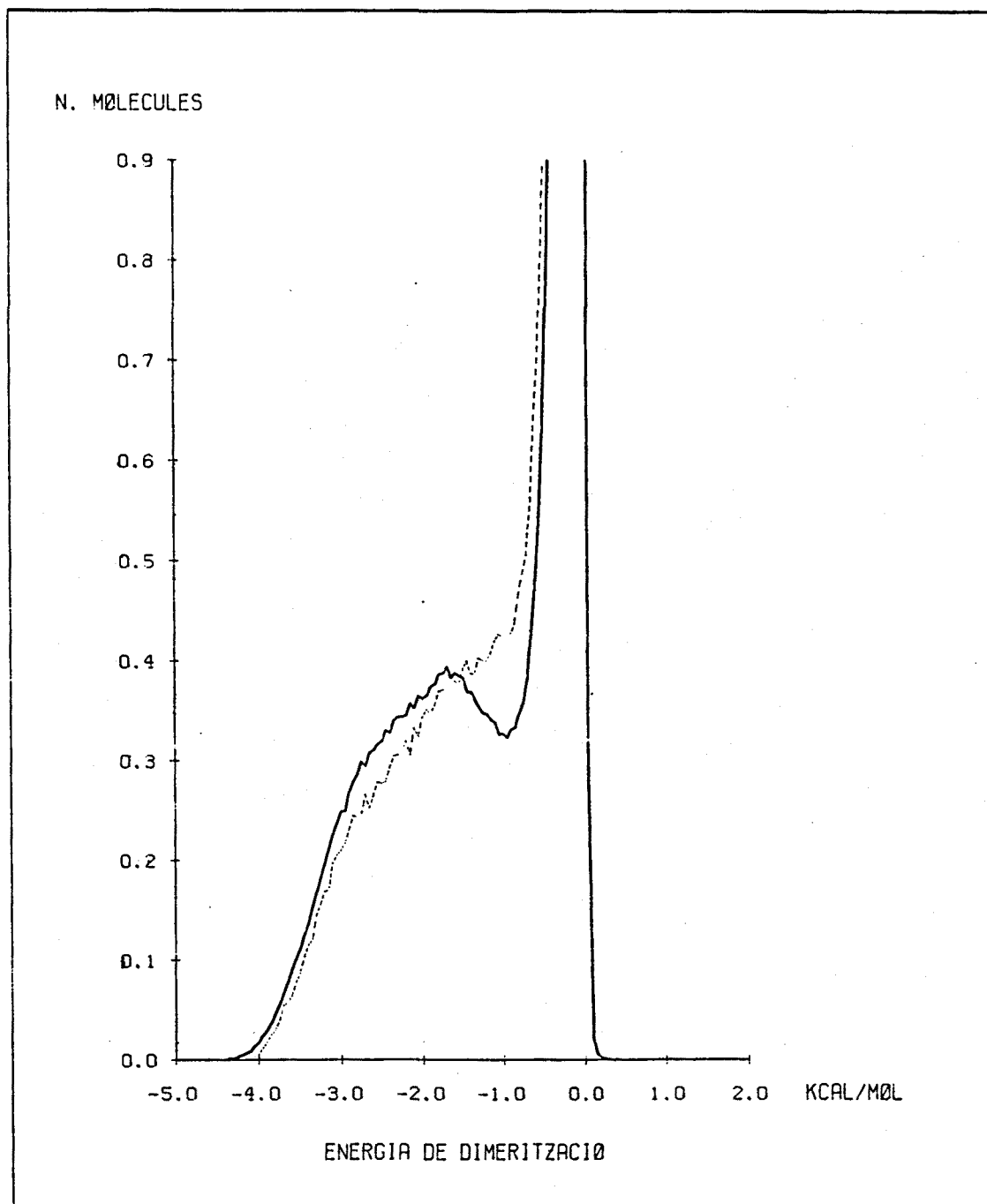


FIGURA 4.8 - Distribució de les molècules de dioxà segons l'energia de dimerització. En línia continua es representa el resultat obtingut en la simulació de la dissolució àcid màl·lònic-dioxà. La línia discontinua correspon a la simulació Monte Carlo del líquid dioxà pur.

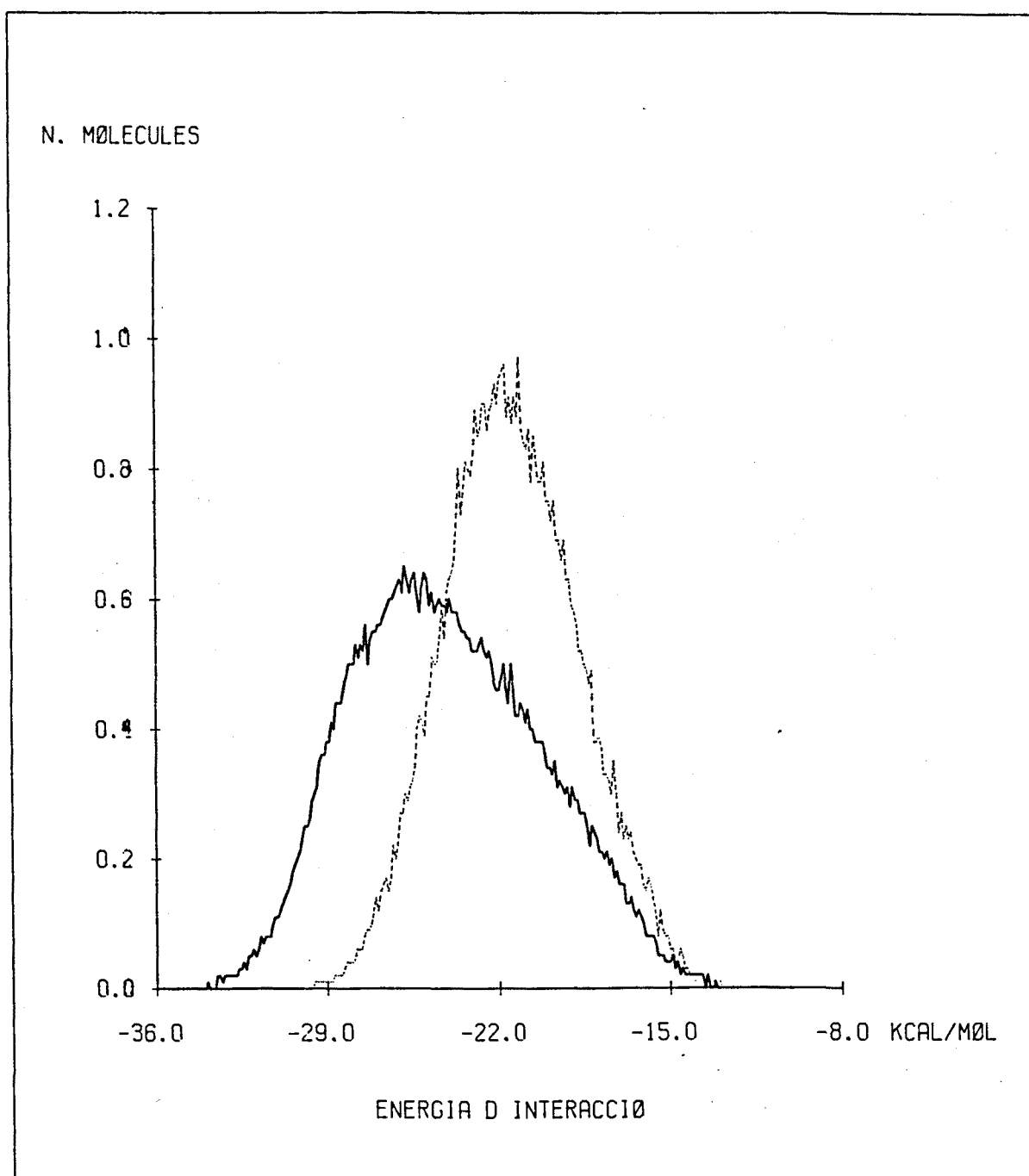


FIGURA 4.9 - Distribució de les molècules de dioxà segons l'energia amb la que interaccionen amb la resta del dissolvent (—). La línia discontinua correspon a la distribució obtinguda en el líquid dioxà pur.

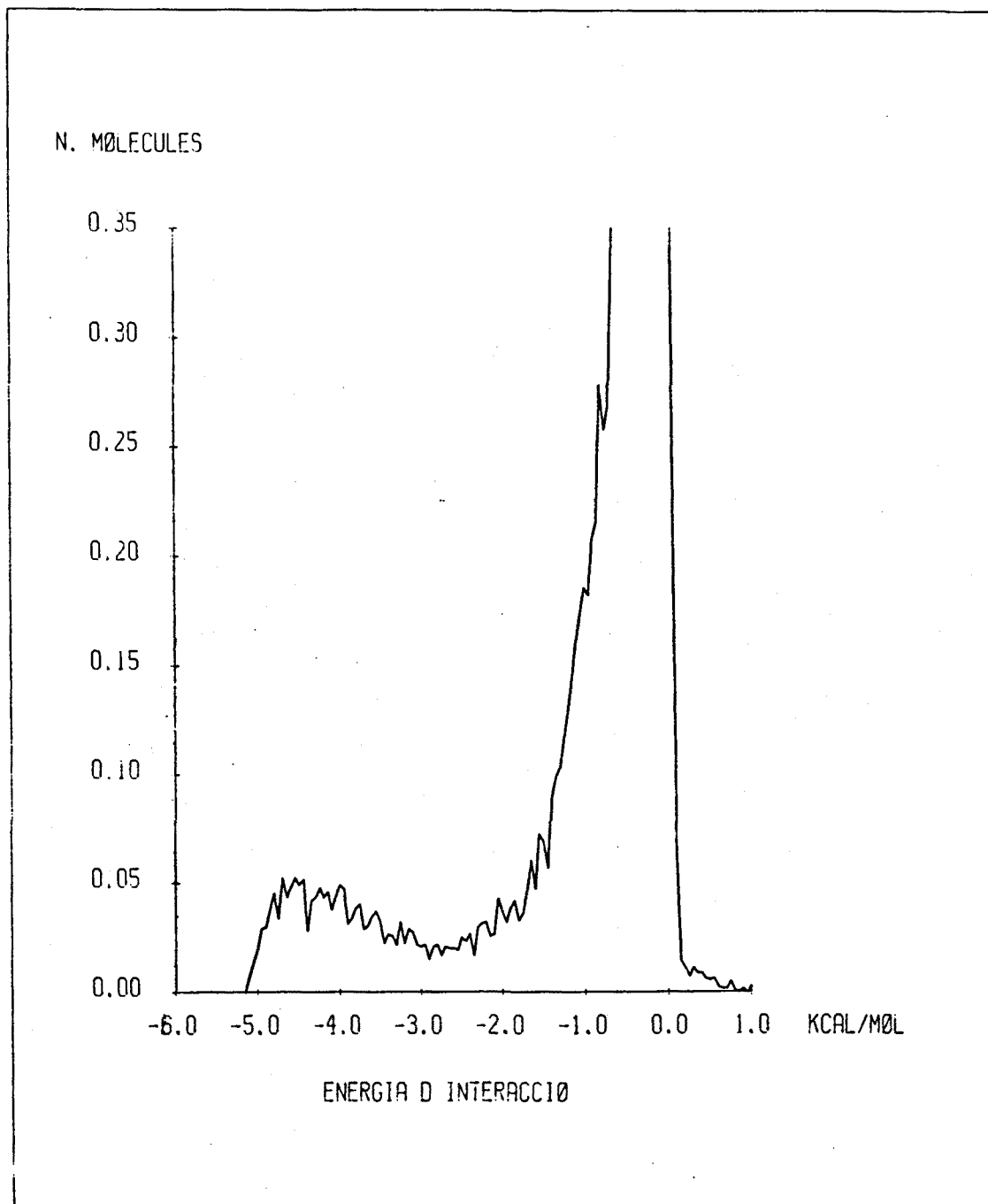


FIGURA 4.10 - Distribució de les molècules de dioxà segons l'energia amb que interaccionen amb l'àcid malònic. Per a construir-la hom ha comptat el nombre mig de dímers dioxà-malònic que corresponen a cada segment de 0.050 Kcal/mol de l'eix d'abcises.

#### 4.2.3.4.- PROPIETATS ESTRUCTURALS.

##### 4.2.3.4.1.- FUNCIONS DE DISTRIBUCIÓ RADIAL DISSOLVENT-DISSOLVENT.

Per a poder determinar fins a quin punt la presència de la molècula d'àcid malònic ha perturbat la disposició relativa de les molècules de dioxà en el líquid pur, hom ha calculat diverses funcions de distribució radial dissolvent-dissolvent i les ha comparat amb les corresponents a la simulació del líquid dioxà pur. Donat que en aquell estudi apareixien només tres tipus de funcions de distribució radial que permetien fer deduccions estructurals, aquí hom s'ha limitat a estudiar les mateixes que són les  $g(r)$  centre de masses-centre de masses, centre de masses-oxigen i oxigen-oxigen.

##### 4.2.3.4.1.1.- G(R) CENTRE DE MASSES-CENTRE DE MASSES.

La representació de la funció de distribució radial centre de masses-centre de masses,  $g_{\text{cm-cm}}(r)$ , (figura 4.11), té la mateixa forma que la de la figura 3.17, que és la corresponent al líquid pur.

Emperò, la major alçada del pic situat a 5.1 Å indica un major apropament entre les molècules de dioxà en la dissolució provocat, lògicament, per la presència de l'àcid malònic, la qual cosa és coherent amb l'augment de l'energia d'interacció dissolvent-dissolvent observat anteriorment.



Una idea de la magnitud d'aquest reagrupament la dóna el nombre de molècules que constitueixen la primera esfera de coordinació del dioxà en el líquid pur i en la dissolució. En els dos casos aquesta té el mateix radi, 6.7 Å, que és la posició del primer mínim de la funció de distribució radial cm-cm corresponent. En el líquid dioxà hi ha 9.4 molècules entre 5.0 i 6.7 Å, i en la dissolució el nombre mig de molècules que tenen aquests marges de separació respecte d'un monòmer de referència són 9.9. El número de coordinació ha augmentat, doncs, en 0.5 molècules.

Si hom té en compte que l'energia potencial mitjana que està sotmesa cada una de les molècules de dissolvent ha canviat en -1.1 Kcal/mol en fer la dissolució, relacionant els dos fenòmens es pot interpretar que la introducció d'aquestes 0.5 molècules en l'esfera de coordinació és un dels principals responsables d'aquesta variació energètica.

#### 4.2.3.4.1.2.- G(R) OXIGEN-OXIGEN.

La funció de distribució radial oxigen-oxigen,  $g_{0-0}(r)$ , (figura 4.12), del dissolvent en la dissolució presenta dos màxims els quals permeten d'afirmar que l'orientació (zx) entre les molècules de dioxà segueix essent l'adoptada amb més freqüència.

Respecte de la  $g_{0-0}(r)$  del líquid pur (representada a la mateixa figura) s'observa que aquí el primer màxim ha augmentat la seva alçada, mentre que el segon resta pràcticament invariable. Aquesta modificació va intimament lli-

gada a l'augment de la densitat de molècules a curtes distàncies, podent-se afirmar que aquest reagrupament molecular no s'oposa a la tendència de les molècules de dioxà a orientar-se perpendicularment entre si.

#### 4.2.3.4.1.3.- G(R) CENTRE DE MASSES-OXIGEN.

La funció de distribució radial centre de masses-oxigen,  $g_{\text{cm-O}}(r)$ , (figura 4.13), del dissolvent en la dissolució és pràcticament idèntica a la  $g_{\text{cm-O}}(r)$  del dioxà pur. L'única diferència està en un lleuger augment de la funció a distàncies curtes i una disminució de la mateixa als voltants del mínim situat a 7.2 Å. Aquesta modificació es pot interpretar, igual que abans, en funció del major apropament observat entre les molècules de dioxà.

Malgrat que el mínim que abans separava els dos primers màxims de la  $g_{\text{cm-O}}(r)$  s'ha convertit aquí en un punt d'inflexió, és evident que continuen existint tres distàncies centre de masses-oxigen que són les més freqüentades. Els seus valors, 4.0, 5.2 i 6.4 Å, permeten afirmar que les molècules de dioxà prenen preferentment l'orientació relativa (zx), i, per tant, que la presència de l'àcid malònic no modifica significativament les propietats estructurals del líquid dioxà.

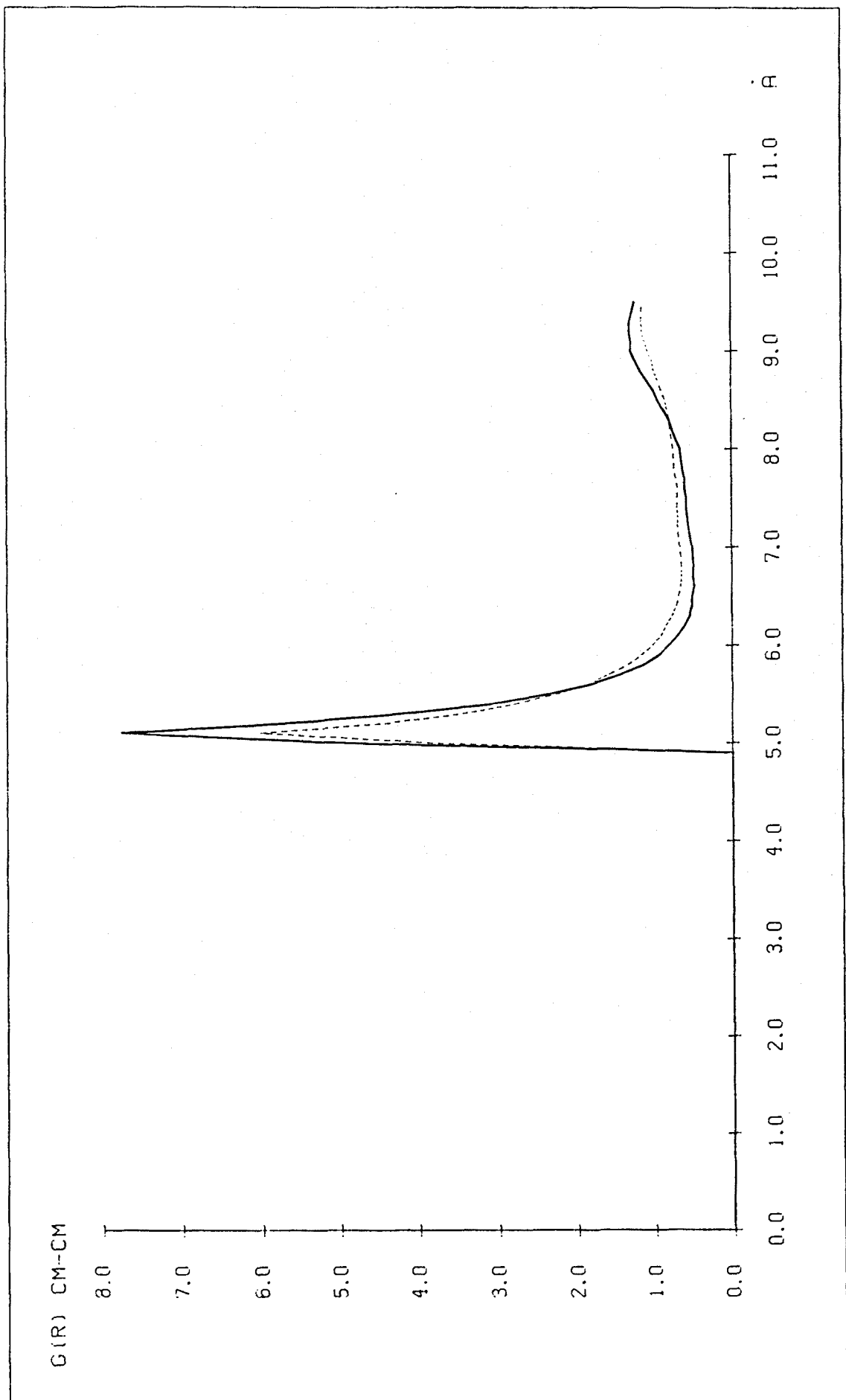
Representació gràfica de les funcions de distribució radial  
dioxà-dioxà.

La línia discontinua correspon al cas del líquid pur i la línia continua a la dissolució àcid malònic-dioxà.

FIGURA 4.11 -  $G(r)$  centre de masses-centre de masses.

FIGURA 4.12 -  $G(r)$  oxigen-oxigen.

FIGURA 4.13 -  $G(r)$  centre de masses-oxigen.



$G(R) \ 0-0$

2.0

1.0

0.0

0.0

1.0

2.0

3.0

4.0

5.0

6.0

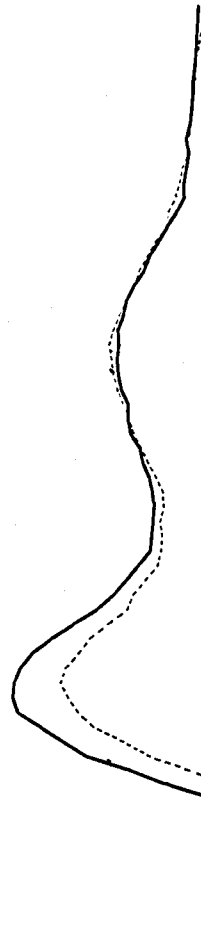
7.0

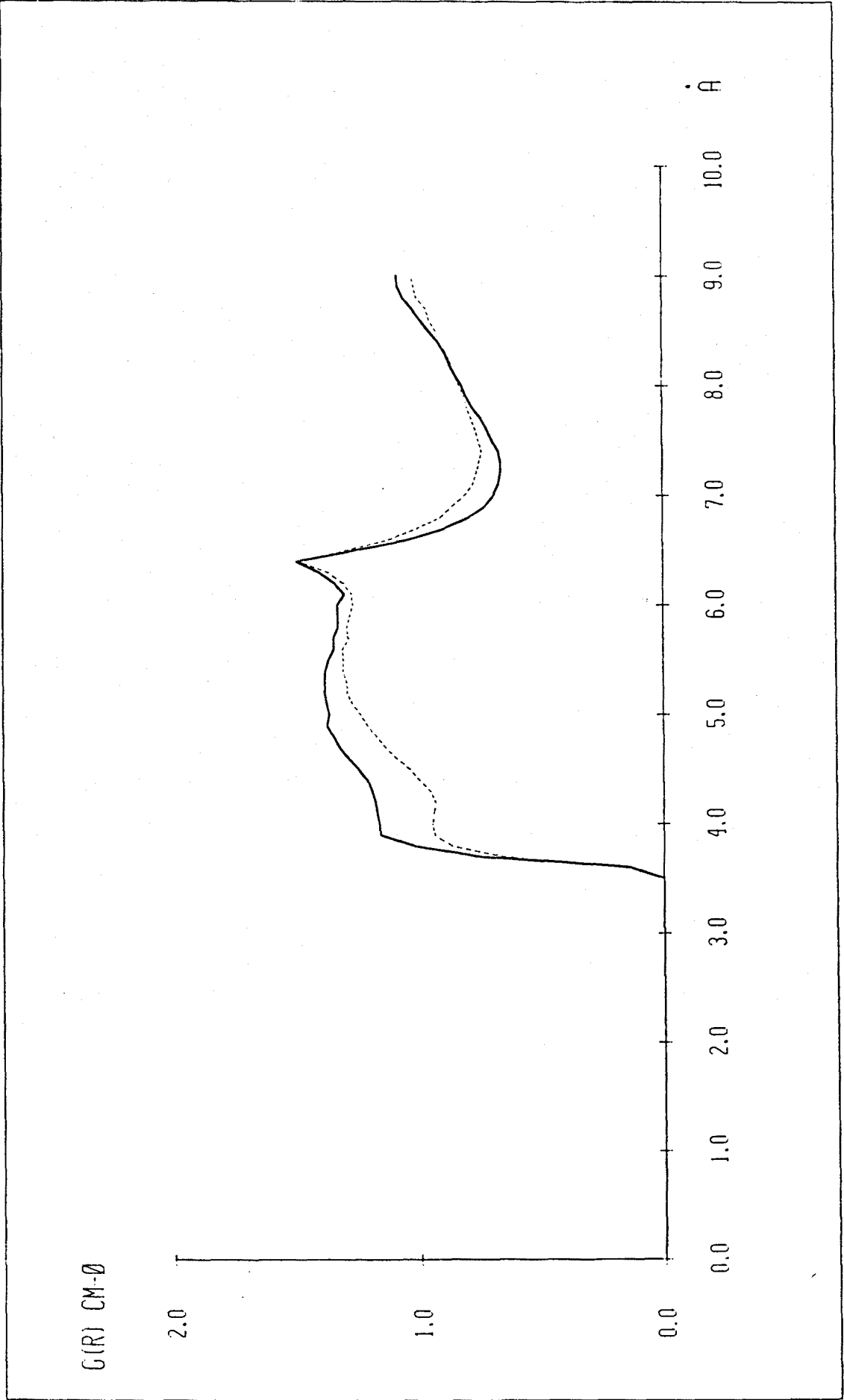
8.0

9.0

10.0

$\text{\AA}$





#### 4.2.3.4.2.- FUNCIONS DE DISTRIBUCIÓ RADIAL SOLUT-DISSOLVENT.

##### 4.2.3.4.2.1.- G(R) CENTRE DE MASSES DEL SOLUT-CENTRE DE MASSES DEL DISSOLVENT.

La funció de distribució centre de masses del solut-centre de masses del dissolvent,  $g_{\text{cms-cmd}}(r)$ , (figura 4.14), presenta entre 5.0 i 7.1 Å una banda que es pot interpretar com deguda a la primera esfera de solvatació. El fet de que hi hagi dos màxims ben diferenciats es pot entendre distingint dos tipus de molècules de dissolvent en aquesta esfera de solvatació. Les unes interaccionen amb el solut mitjançant la formació de ponts d'hidrogen amb els grups carboxílics, i les altres no experimenten cap mena d'interacció específica. El comportament d'ambdues és diferent i és lògic que tinguin una distància mitja diferent al centre de masses del solut.

El pic situat a 6.3 Å és el que pot ser assignat a les molècules enllaçades per pont d'hidrogen, ja que suposant una distància hidrogen àcid-oxigen dioxànic de 1.9 Å (típica d'un enllaç hidrogen), i una orientació de la molècula de dioxà que alinea el seu eix oxigen-oxigen amb l'enllaç CO-H (figura 4.15), la separació entre els centres de masses de les dues molècules és de 6.4 Å.

Una cosa interessant de fer és comparar la  $g_{\text{cms-cmd}}(r)$  amb la  $g_{\text{cm-cm}}(r)$  del líquid dioxà, ja que les seves diferències són un reflexe fidel de l'alteració introduïda pel solut en la dissolució.

De la  $g_{\text{cms-cmd}}(r)$  es dedueix que l'esfera de solva

tació de l'àcid malònic s'exten entre 5.0 i 7.1 Å i integra a 6.9 molècules de dioxà, mentres que en líquid dioxà l'esfera de coordinació comença també a 5.0 Å però només s'extén fins a 6.7 Å, incluent-hi a 9.4 molècules. Resulta, doncs, que les molècules de dioxà que embolcallen el solut estan disposades d'una manera menys compactada que en el líquid pur ocupant molt més volum. Això fa que a la resta de la cel·la la densitat mitja del líquid sigui lleugerament superior a la normal, 1.075 gr./cc. en lloc de 1.027 gr./cc., provocant un major agrupament de les molècules de dioxà el qual es manifesta en les modificacions experimentades per les funcions de distribució radial dissolvent-dissolvent i en la disminució de l'energia potencial mitja del dioxà.

Una raó d'aquest major tamany de l'esfera de solvatació cal buscar-la en la mateixa geometria irregular de l'àcid malònic i la forma del seu potencial. Observant aquesta última per a diferents orientacions solut-dissolvent, es veu que si bé en certs casos és possible un apropament de fins a 5.0 Å, en d'altres aquest no és inferior a 5.5 Å. A la vegada es fa patent que les interaccions més intenses tenen els seus mínims entre 5.5 i 6.5 Å (figura 4.2), els quals es corresponen amb els màxims de la  $g_{\text{cms-cmd}}(r)$ .

El fet de que la funció de distribució radial cms-cmd malgrat començar a 5.0 Å com la  $g_{\text{cm-cm}}(r)$  tingui el seu màxim entorn a 6.0 Å es pot interpretar com que l'àcid malònic ocupa un volum més gran que la molècula de dioxà a la que ha substituït.

Intimament relacionat amb el baix número de molècules que integren l'esfera de solvatació de l'àcid malònic



hi ha l'energia d'interacció mitja solut-dissolvent. El seu valor de  $-14.29$  Kcal/mol (taula 4.6) és més important que les  $-11.6$  Kcal/mol de la interacció d'una molècula de dioxà amb la resta de dissolvent, però el fet de que unes  $10$  kcal/mol es consumeixin en els dos ponts d'hidrogen indica el poc intenses que són les altres forces d'interacció.

El màxim de la  $g_{\text{cms-cmd}}(r)$  situat a  $7.8$  Å difícilment pot ser interpretat en termes geomètrics, només la separació de la primera banda permet assignar-el a la segona esfera de solvatació.

Si de l'anàlisi de les funcions de distribució radial dissolvent-dissolvent es dedueix que la modificació introduïda pel solut en l'estructura del dissolvent és relativament poc important, almenys a nivell qualitatiu, el perfil de la  $g_{\text{cms-cmd}}(r)$  mostra que en comparació amb la  $g_{\text{cm-cm}}(r)$  la distribució de molècules de dioxà respecte del centre del cub sí que ha canviat substancialment.

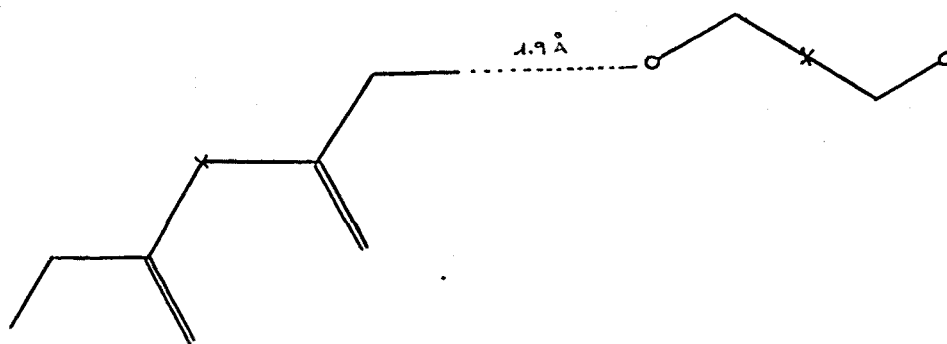


FIGURA 4.15 - Disposició del pont d'hidrogen entre l'àcid malònic i el dioxà que dóna una distància cms-cmd de  $6.4$  Å.

4.2.3.4.2.2.- G(R) HIDROGEN ACID-OXIGEN DIOXÀNIC.

La funció de distribució radial hidrogen àcid-oxi gen dioxànic,  $g_{\text{H-O}}(r)$ , (figura 4.16), posa en evidència l' existència de ponts d'hidrogen entre l'àcid malònic i el di oxà durant la simulació.

A 1.9 Å la corba presenta un màxim molt pronunciat, corresponent aquesta distància a la separació que habitualment hi ha entre un hidrogen i un oxigen units mitjançant un enllaç d'hidrogen (341).

Després d'un mínim a 2.7 Å la corba puja fins a un màxim també força marcat, encara que menys elevat, que es situa a 4.6 Å. Tenint en compte que la distància oxigen-oxigen a dins de la molècula de dioxà és de 2.8 Å, es dedueix que aquest màxim és produït pel segon oxigen de les molècules enllaçades per pont d'hidrogen al diàcid, a la vegada que es pot afirmar que la orientació indicada a la figura 4.17 és l'adoptada amb major freqüència.

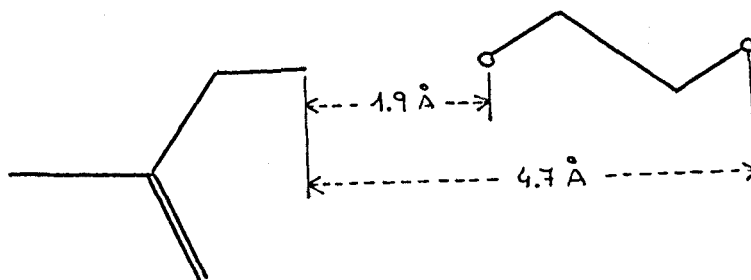


FIGURA 4.17 - Geometria del pont d'hidrogen entre l'àcid malònic i el dioxà segons la funció de distribució radial  $g_{\text{H-O}}(r)$ .

El fet de que els màxims de la  $g_{\text{H-O}}(r)$  (sobretot el primer) siguin tan estrets i pronunciats significa que la molècula de dioxà del pont d'hidrogen està restringida a adoptar una disposició geomètrica poc variable.

Efectuant la integral  $\int_0^{\infty} g_{\text{H-O}}(r) 4\pi r^2 \rho dr$  des de 0 fins el primer mínim a 2.7 Å s'obté un valor de 0.93 àtoms d'oxigen. Això indica, doncs, que al llarg de tota la simulació cada grup carboxílic de l'àcid malònic s'ha mantingut unit mitjançant enllaç d'hidrogen a una molècula de dioxà. Aquest valor es correspon amb el nombre mig de molècules de dioxà que interaccionen amb l'àcid malònic amb una energia  $\ll -2.9$  Kcal/mol (secció 4.2.3.3.3.) que és la del dímer malònic-dioxà unit per pont d'hidrogen (figura 4.2).

En les figures 4.18 i 4.19 es mostra la molècula de solut i les molècules de dissolvent més properes en dues configuracions independents de les generades en la simulació Monte Carlo. En elles es posa de manifest que malgrat la mobilitat intramolecular del solut, els ponts d'hidrogen es mantenen.

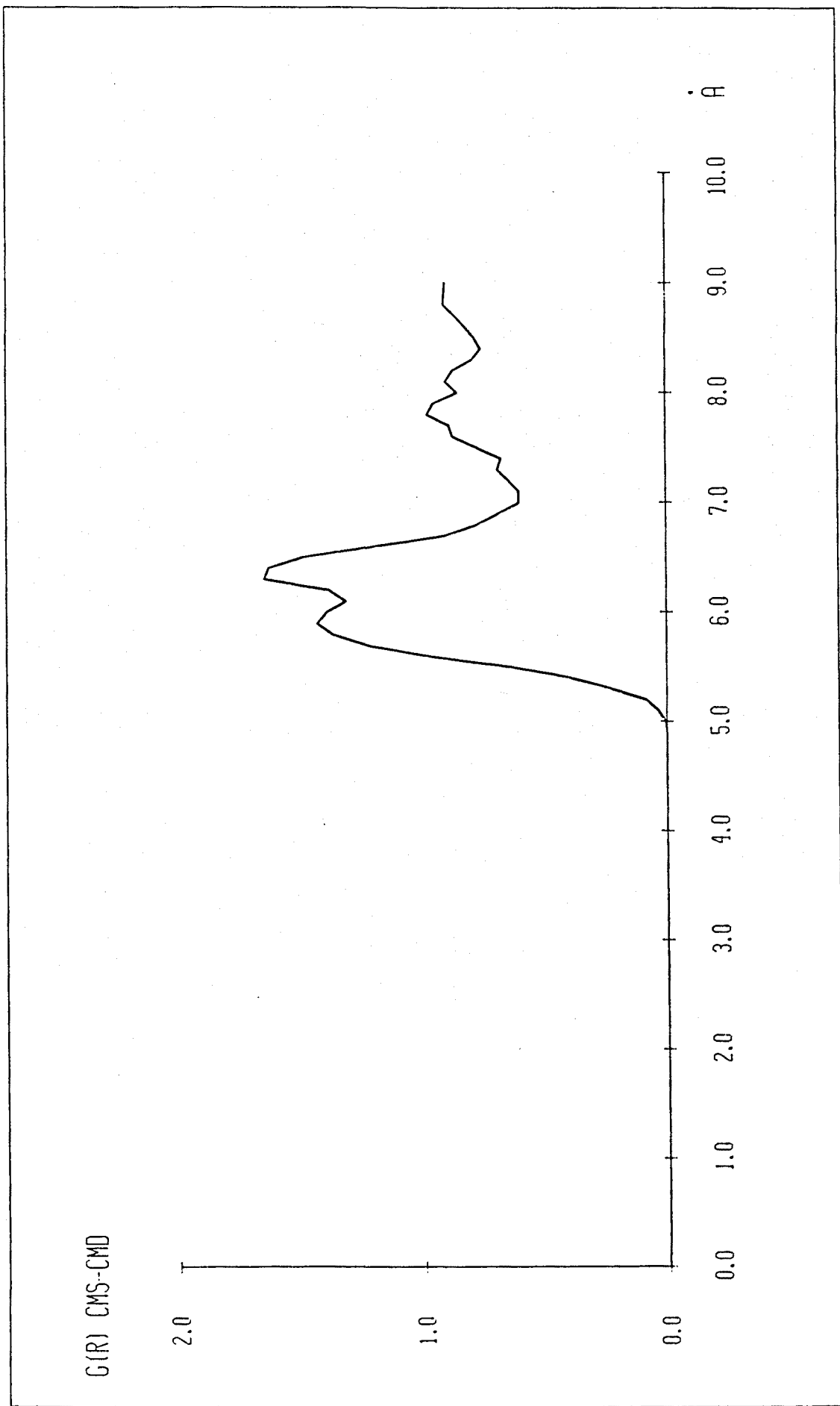


FIGURA 4.14 - Funció de distribució radial centre de masses de l'àcid malònic-centre de masses del dioxà.

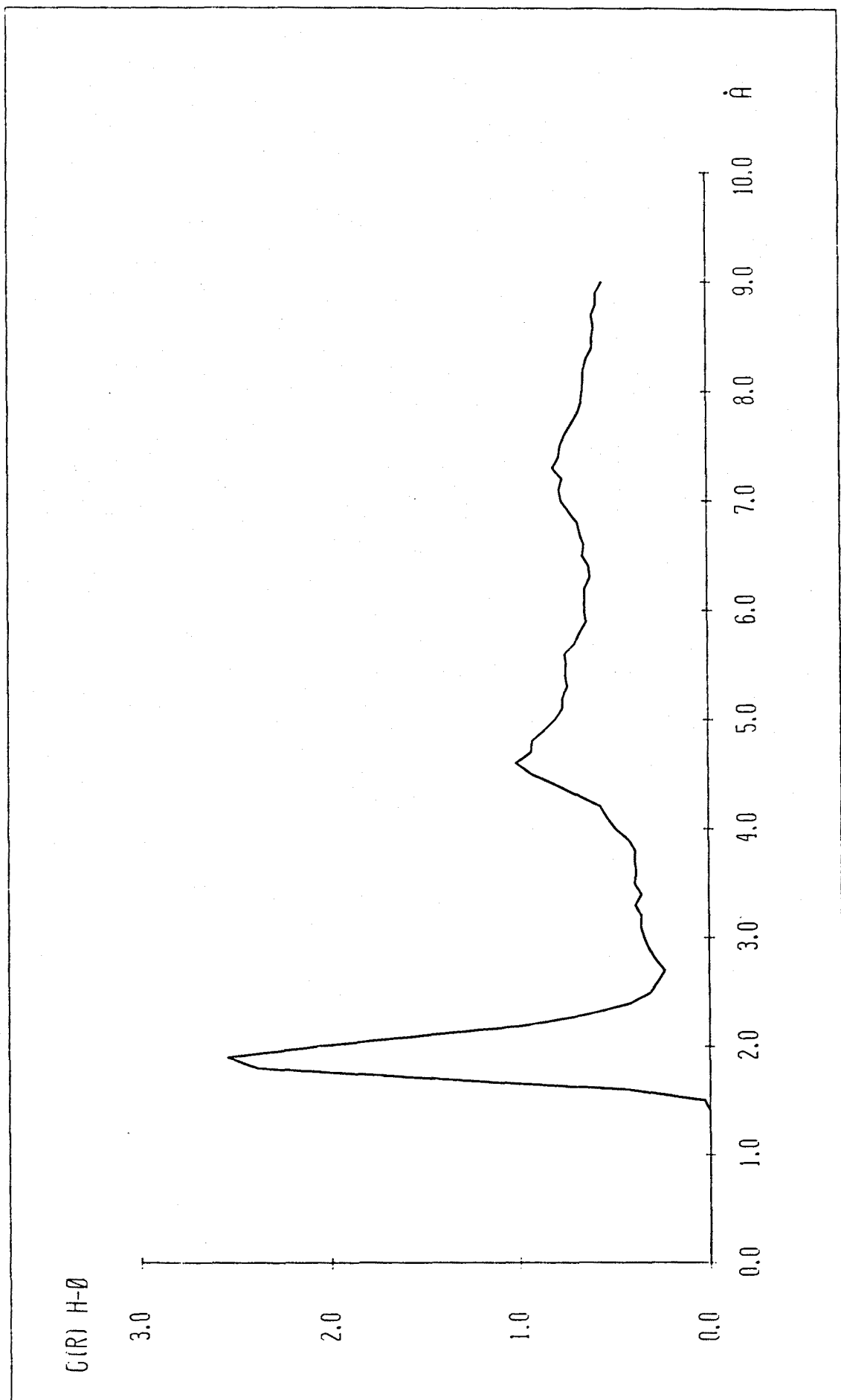
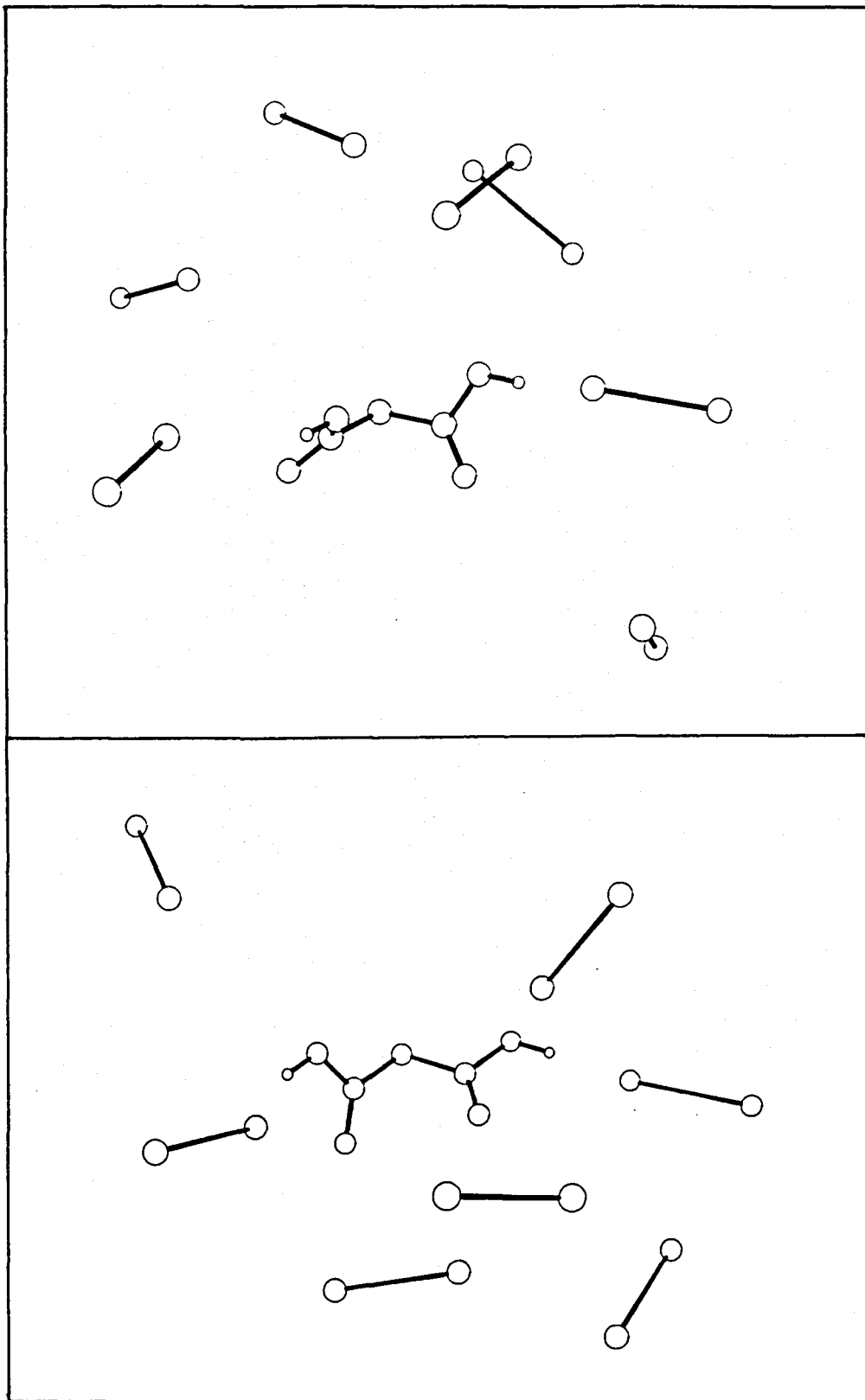


FIGURA 4.16 - Funció de distribució radial hidrogen carboxílic-oxigen dioxànic.



FIGURES 4.18 i 4.19 - Disposició d'algunes de les molècules de dioxà més properes a l'àcid malònic en dues configuracions diferents de la simulació M.C. Cada dioxà està representat pels seus dos àtoms d'oxigen i l'eix que els uneix.

#### 4.2.3.4.3.- EQUILIBRI CONFORMACIONAL DEL SOLUT.

Com s'ha vist, el càlcul de l'energia conformacional mitja no ha permès discernir si l'àcid malònic canvia el seu equilibri conformacional en ser dissolt en dioxà. La comparació directa entre les funcions de distribució conformacional del diàcid lliure i en dissolució dóna una informació més aclaridora.

De la simulació no es dedueix directament la nova funció de distribució sino la probabilitat de la molècula d'adoptar cada conformació. Hom ha dividit l'espai conformacional (bidimensional) en fragments de 3x3 graus i ha comptabilitzat al llarg de totes les configuracions d'equilibri el nombre de vegades que apareixia cada un d'ells. S'ha de recalcar que en aquest cas s'han considerat totes les configuracions d'equilibri i no només unes quantes com quan s'han analitzat les propietats del dissolvent.

En la figura 4.20 es representa mitjançant una densitat de punts proporcional, la probabilitat obtinguda per a cada conformació en la present simulació Monte Carlo de la dissolució d'àcid malònic en dioxà. Si hom compara aquesta distribució amb la resultant de la simulació del moviment intramolecular de l'àcid malònic lliure (figura 4.21), s'observa clarament que hi ha hagut un canvi substancial. La superposició de la distribució de probabilitats aquí obtinguda i de la superfície de potencial conformacional de la molècula lliure (figura 4.22) permet veure millor què ha succeit.

Les forces del dioxà no han pas obligat al solut a adoptar les conformacions d'alta energia, però sí que han disminuït la probabilitat de que es situï entorn a certs mí

nims i han augmentat la d'altres. Cal tenir en compte que l'amplitud de les zones de baixa energia i la fàcil comunicació entre elles fa a l'àcid malònic molt vulnerable a qualsevol pressió externa.

El punt més significatiu on ha disminuït la densitat de conformacions del diàcid és als voltants de (120,120) on aquesta molècula presenta un menor moment dipolar. En canvi és a les zones de moment dipolar més elevat (figura 4.23) on s'ha produït un augment de la probabilitat de trobar-hi el solut. Aquest fet sembla perfectament lògic ja que les conformacions de major moment dipolar tenen una interacció més estabilitzadora amb el medi, la qual cosa les afavoreix. Encara que són diversos els factors que poden intervenir en la modificació de l'equilibri conformacional de l'àcid malònic en el líquid dioxà, els resultats aquí obtinguts semblen apuntar que el valor del moment dipolar a cada conformació hi juga un paper molt important.



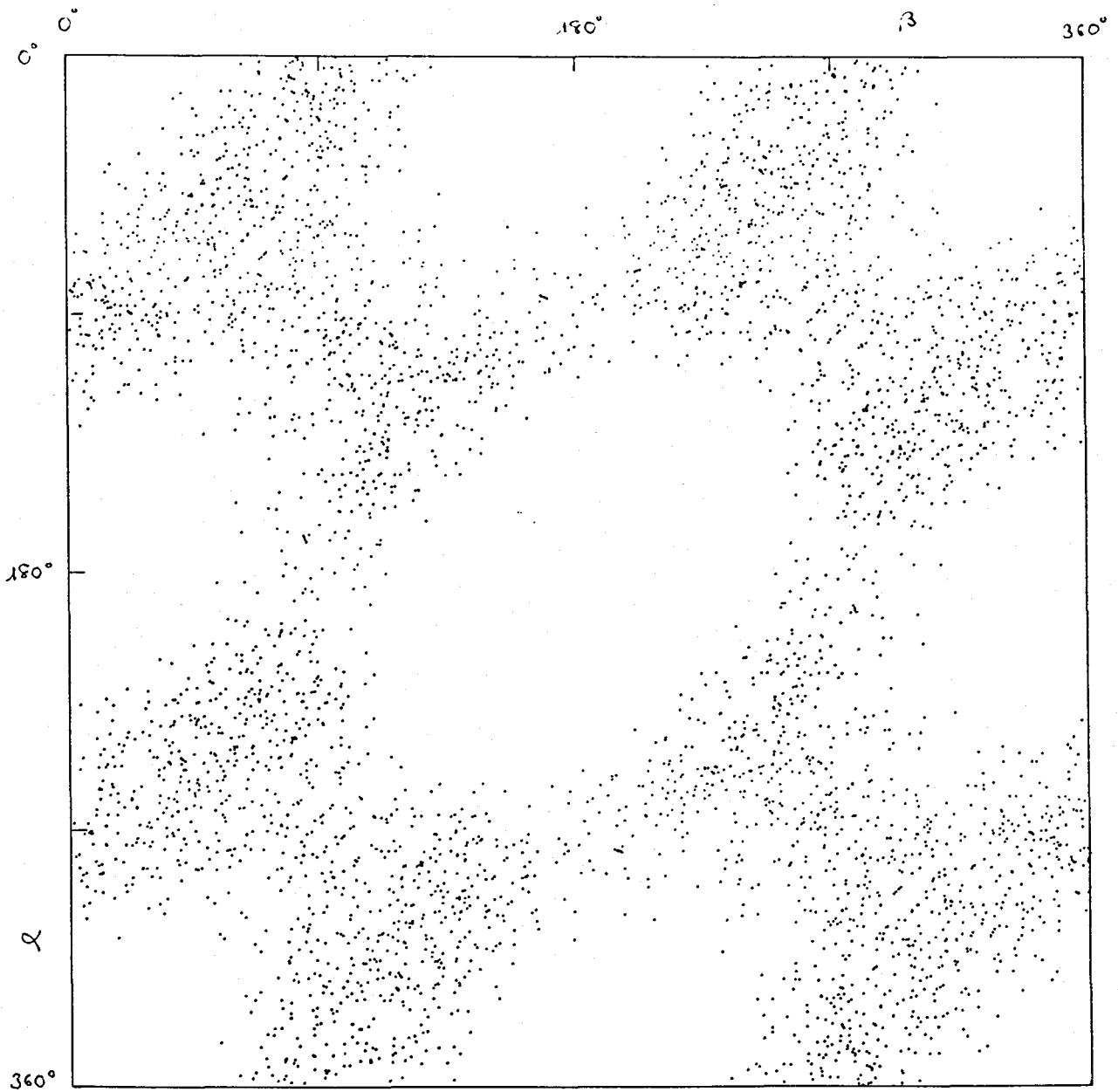


FIGURA 4.20 - Distribució de les conformacions generades en el càlcul Monte Carlo del moment dipolar mig de la molècula d'àcid malònic lliure.

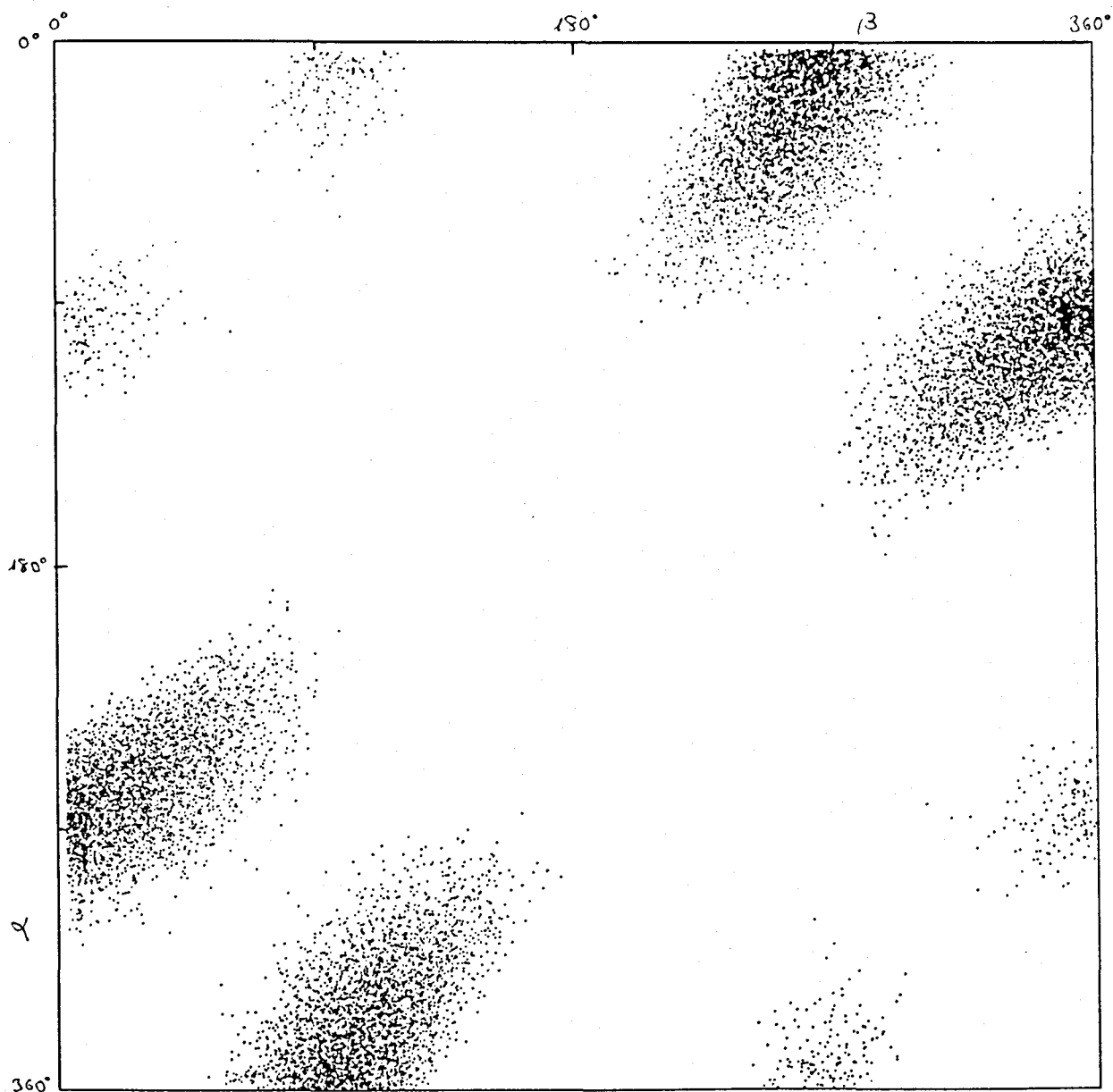


FIGURA 4.21 - Distribució de les conformacions que la molè-  
cula d'àcid malònic ha adoptat al llarg de la simulació Mon-  
te Carlo de la dissolució diluïda d'aquest diàcid en dioxà.  
Per a cada 200 conformacions situades en un rectangle de 3 3  
graus s'ha dibuixat un punt.

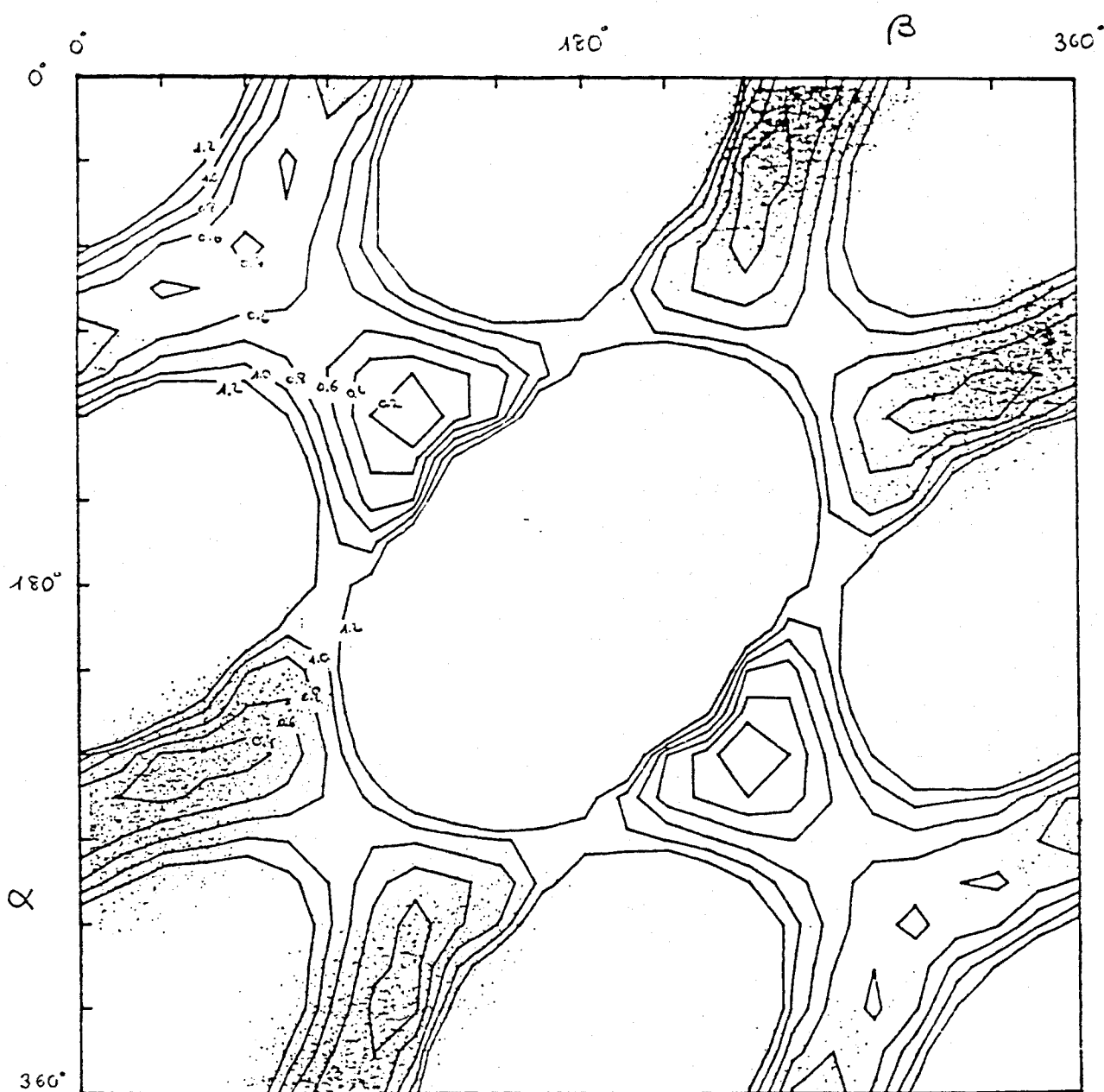


FIGURA 4.22 - Distribució sobre la superfície de potencial de l'àcid malònic de les conformacions generades en la simulació Monte Carlo de la dissolució diluïda d'aquest diàcid en dioxà. L'àcid malònic ha adoptat totes les conformacions que es corresponen a les zones de baixa energia d'aquesta superfície. El fet de representar un punt cada 200 conformacions fa troços de la mateixa quedar en blanc.

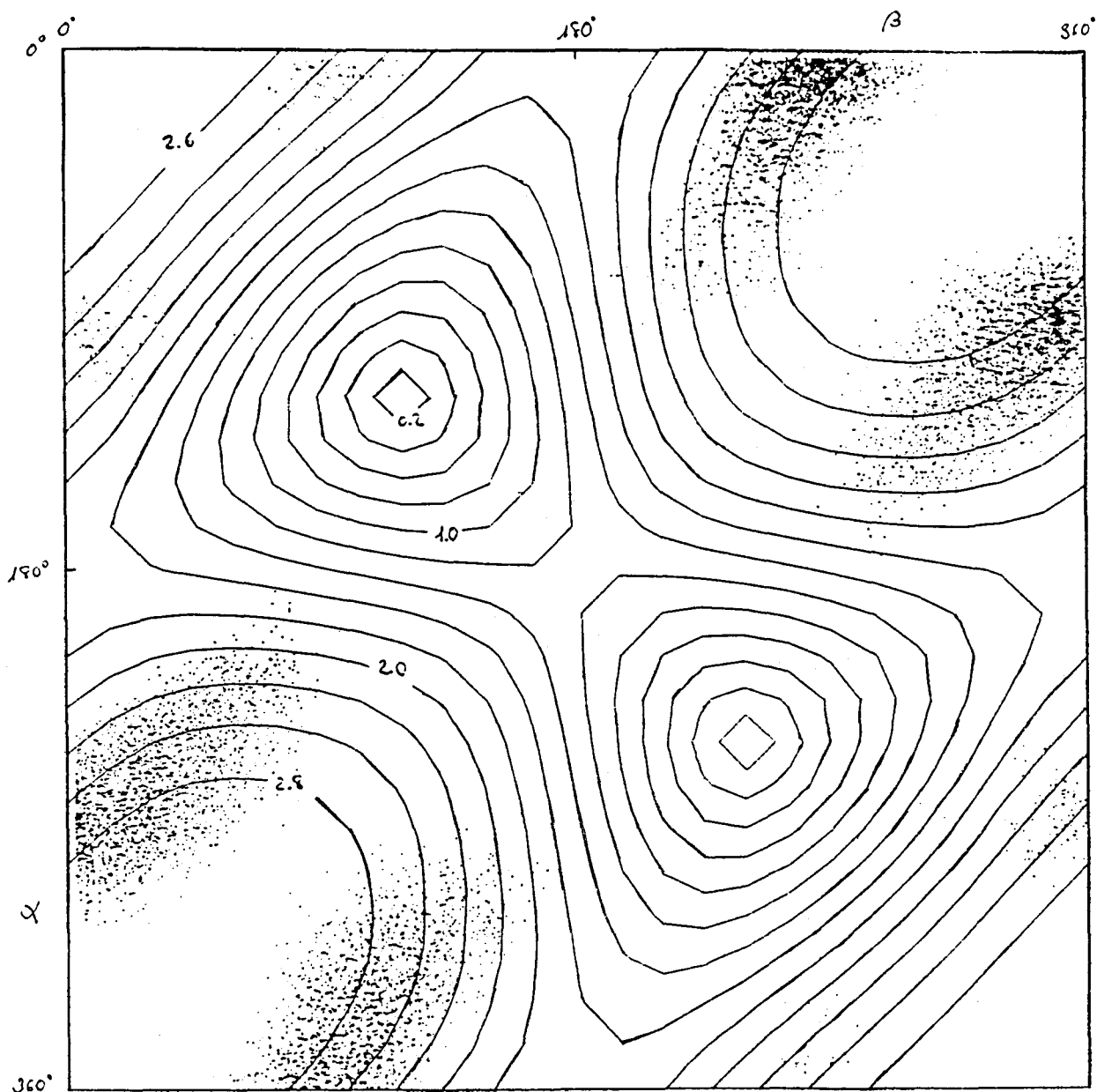


FIGURA 4.23 - Distribució, sobre la superfície del moment dipolar, de l'àcid malònic, de les conformacions adoptades per aquest diàcid en la simulació Monte Carlo de la seva dissolució diluïda en dioxà.

4.2.3.5.- MOMENT DIPOLAR MIG DE L'ÀCID MALÒNIC.

A partir de les probabilitats calculades per a les diferents conformacions de l'àcid malònic i del valor del moment dipolar per a cada una d'elles hom ha calculat el valor mig del quadrat del moment dipolar d'aquesta molècula segons l'expressió:

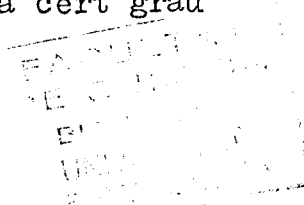
$$\langle \mu^2 \rangle = \sum_{\alpha, \beta} \text{Pr}(\alpha, \beta) \cdot \mu^2(\alpha, \beta) \quad (4.13)$$

Pel moment dipolar mig,  $\langle \mu^2 \rangle^{1/2}$ , s'ha obtingut un valor de 2.45 Debye, el qual està 0.42 D. per sobre del dipol de la molècula lliure i 1.2 D. per sota del valor mig obtingut experimentalment en dissolució dioxànica (taula 4.7).

molec. lliure	: 2.03 D.
experimental	: 2.57 D.
simulació MC	: 2.45 D.

TAULA 4.7 - Moment dipolar mig de l'àcid malònic obtingut en diferents condicions.

El fet és que en afavorir el dioxà l'adopció per part de l'àcid malònic de conformacions de moment dipolar més alt, determina que el valor mig d'aquesta propietat sigui, en dissolució, més elevat que el corresponent a la molècula de diàcid lliure. La variació de l'equilibri conformational de l'àcid malònic explica, doncs, fins a cert grau



l'elevat valor obtingut experimentalment per a aquesta propietat.

5.- CONCLUSIONS.

## 5.1.- CONCLUSIONS AL CAPITOL 2.

- 1.- D'acord amb els càlculs conformacionals efectuats mitjançant el mètode MNDO, la molècula d'àcid malònic presenta una ampla mobilitat interna, podent, els seus dos grups carboxílics, girar amb relativa llibertat sense que existeixin posicions a les que estiguin restringits a moure's.
- 2.- La forma de la superfície de potencial conformacional MNDO (figures 2.13 i 21.24) es pot explicar en funció de la interacció entre els dos grups carboxílics. Les conformacions més estables són aquelles que presenten una quasi perpendicularitat entre els plans que contenen als dos grups àcids (figures 2.16 i 2.17) mentre que les conformacions menys afavorides energèticament presenten una quasi coplanaritat entre els mateixos (figures 2.15 i 2.18).
- 3.- D'acord amb els càlculs MNDO el moment dipolar de la molècula d'àcid malònic canvia segons la seva conformació prenent uns valors que oscil·len entre 0 i 2.8 Debyes (figura 2.20). El mo



ment dipolar zero correspon a la conformació (120,120) que és també la de mínima energia, i el de 2.8 D. a un dels màxims conformationals.

4.- El moment dipolar mig de la molècula d'àcid malònic lliure és de 2.03 Debyes. Resultat que s'ha obtingut a partir de 168x4 conformacions d'aquest diàcid distribuïdes uniformement pel seu espai conformational, havent-se calculat el moment dipolar i l'energia de cada una d'elles mitjançant el mètode MNDO.

5.- Els valors del moment dipolar mig de la molècula d'àcid malònic lliure que s'obtenen utilitzant els mètodes de mínims conformationals no coincideixen amb el valor correcte de 2.03 Debyes.

a) Si es calcula aquesta propietat considerant només la contribució dels mínims de la superfície de potencial s'obté un resultat de 1.65 D.

b) Si en el càlcul del moment dipolar mig s'utilitzen aquelles conformacions originades en col·locar en els seus mínims rotacionals als enllaços susceptibles de girar s'obtenen dos resultats diferents segons el model emprat.

1) Pel cas del model que suposa que en la seva rotació cada grup carboxílic passa per tres mínims es dedueix un dipol de 1.04 D.

- 2) En el model que reconeix sis mínims en cada una de les rotacions carboxíliques, les 36 conformacions que apareixen donen un moment dipolar mig de 2.31 D.

El cas de l'àcid malònic és, doncs, un exemple més que il·lustra les inexactituds a que pot portar la utilització dels mètodes de mínims conformationals en el càlcul del valor mig de propietats de molècules no rígides. La forma de la seva superfície de potencial conformational indica que existeixen moltes conformacions de baixa energia diferents dels mínims, la contribució de les quals al valor de la propietat estudiada és significativa.

- 6.- La utilització del mètode de Monte Carlo en el càlcul del moment dipolar mig de l'àcid malònic proporciona un valor de 2.01 Debyes, el qual és molt coincident amb els 2.03 D. del valor correcte.

El mètode de Monte Carlo constitueix, doncs, una alternativa vàlida en el càlcul del valor mig de propietats de molècules no rígides. Presentant davant dels mètodes de mínims conformationals l'avantatge de considerar totes les conformacions (o una bona representació d'elles) d'elevat pes estadístic, i respecte dels mètodes de quadratura de negligir la contribució de les conformacions de baix pes estadístic.

7.- El moment dipolar mig de l'àcid malònic augmenta en 0.54 Debyes quan aquest és dissolt en dioxà. Degut a l'acció d'aquest dissolvent passa de valer 2.03 D. a 2.57 D.

8.- L'aplicació del mètode de mínims conformacionals, juntament amb el mètode MNDO, en el càlcul del moment dipolar mig dels àcids succínic, glutàric i adípic proporciona uns valors de 2.04, 2.02 i 2.43 Debyes, respectivament.

Malgrat que no es coneix el valor real d'aquests dipols, els resultats de la seva mesura experimental en dissolució dioxànica (2.13, 2.50 i 2.33 Debyes, respectivament) i la magnitud i el signe de l'efecte dioxà detectat en l'àcid malònic permeten estimar que en el cas dels àcids succínic i adípic els valors obtinguts no són gaire correctes. No podent-se dir res en el cas de l'àcid glutàric.

### 5.2.- CONCLUSIONS AL CAPÍTOL 3.

1.- La utilització de la funció de potencial

$$V_{12} = \infty \quad \text{per } r < 5.0 \text{ \AA}$$

$$V_{12} = a \exp(-br) - \frac{c}{r^6} + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad \text{per } r \geq 5.0 \text{ \AA}$$

per a descriure la interacció dioxà-dioxà en la simulació Monte Carlo d'aquest líquid proporciona una informació sobre el mateix que es pot considerar vàlida al menys a nivell qualitatiu.

L'únic resultat que pot ser contrastat amb dades experimentals és l'entalpia de vaporització, la qual difereix en  $-2$  Kcal/mol del valor tabulat. Malgrat aquesta diferència, que pot ser justificada amb les simplificacions fetes en el càlcul de la propietat i amb la simplicitat del potencial, la deducció coherent del mateix i la seva anàlisi permeten afirmar que el potencial exp-6-càrregues proporciona una descripció del comportament de les molècules del líquid dioxà que al menys qualitativament es correspon a la realitat.

De tota manera, cal més informació experimental per a poder fer una valoració més categòrica d'aquest potencial.

- 2.- Les propietats estructurals que es dedueixen de la simulació Monte Carlo del líquid dioxà estan recollides en les diferents funcions de distribució radial calculades (figures 3.17-25). La principal conclusió que es desprèn de les mateixes és que la disposició relativa adoptada amb més freqüència per les molècules del dímer dioxà-dioxà és aquella en que els eixos oxigen-oxigen de les dues molècules es situen per-

pendicularment entre si. Aquesta disposició és la més afavorida energèticament perquè comporta un major apropament entre les càrregues de diferent signe de les dues molècules.

- 3.- La pràctica coincidència dels resultats estructurals de la simulació Monte Carlo del líquid dioxà amb els obtinguts per altres autors en la simulació de líquids amb un potencial d'esfera dura i càrregues puntuals constituint un quadrupol lineal indica que en el dioxà l'anisotropia de les forces d'interacció no canvia pas significativament pel fet de posseir un quadrupol lleugerament no lineal.
- 4.- El número de coordinació de les molècules de dioxà és 9.4. La magnitud d'aquest valor és reflexe de la intensitat de les forces intermoleculares, deguda principalment a l'elevat quadrupol d'aquestes molècules.

### 5.3.- CONCLUSIONS AL CAPÍTOL 4.

- 1.- D'acord amb el model emprat, les propietats estructurals del líquid dioxà no es veuen alterades substancialment en dissoldre-hi l'àcid malònic. La disposició més favorable del dímer dioxà-dioxà segueix essent la que situa perpendicularment els dos eixos oxigen-oxigen. S'ob-

serva, emperò, un lleuger augment d'aquesta tendència respecte del què succeeix en el líquid pur.

- 2.- El número de coordinació de les molècules de dioxà en la dissolució és superior al del líquid pur passant de 9.4 a valer 9.9.
- 3.- L'esfera de solvatació de l'àcid malònic té un radi 7.1 Å i inclou a 6.9 molècules de dioxà. És, per tant, menys compacte que l'esfera de coordinació del dioxà.
- 4.- De l'anàlisi de la funció de distribució radial hidrogen carboxílic-oxigen dioxànic i de la distribució de les energies d'interacció malònic-dioxà es desprèn que durant tota la simulació la molècula d'àcid malònic està unida mitjançant pont d'hidrogen a dues molècules de dioxà.
- 5.- L'energia mitja d'interacció entre les molècules de dioxà augmenta com a conseqüència d'introduir l'àcid malònic en el si d'aquest líquid. En substituir una molècula de dioxà per una d'àcid malònic en el cub de simulació, com que aquest té una esfera de solvatació menys compacte fa que augmenti lleugerament la densitat mitja del dissolvent, la qual cosa es tradueix en un major apropament entre les molècules de dioxà (augmenta el seu número de coordinació),

una major estructuració entre les mateixes (augmenta la tendència a la perpendicularitat relativa) i en definitiva en una major estabilització del dissolvent.

6.- Segons el model emprat en la simulació Monte Carlo de la dissolució diluïda d'àcid malònic en dioxà, la molècula de diàcid presenta en aquest medi un equilibri conformacional sensiblement diferent al que posseeix quan està lliure.

7.- D'acord amb el nou equilibri conformacional, el moment dipolar mig de l'àcid malònic en dissolució dioxànica val 2.45 Debyes.

Comparant aquest valor amb el dipol de la molècula lliure (2.03 D.) i l'obtingut experimentalment en dissolució en dioxà (2.57 D.) es pot afirmar que l'augment del dipol mig que experimenta l'àcid malònic en ser dissolt en dioxà és degut principalment a la modificació del seu equilibri conformacional produïda per l'acció del dissolvent.



6.- BIBLIOGRAFIA.



- 1.- E.S. Amis,  
"Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms",  
Academic Press, New York, 1966.
- 2.- E.S. Amis, J.F. Hinton,  
"Solvent Effects on Chemical Phenomena",  
Academic Press, New York, 1973.
- 3.- C. Reichardt,  
"Solvent Effects in Organic Chemistry",  
Verlag Chemie, Weinheim, 1979.
- 4.- A.J. Parker,  
Chem. Rev., 69 (1969) 1.
- 5.- P. Beak,  
Acc. Chem. Res., 10 (1977) 186.
- 6.- S.Kh. Akopyan, S.I. Lukyanov, S.V. Shevkunov,  
J. Mol. Struct., 115 (1984) 307.
- 7.- S.Kh. Akopyan, L.A. Solovieva,  
J. Mol. Struct., 115 (1984) 303.
- 8.- R.U. Lemieux,  
Pure Appl. Chem., 27 (1971) 527.

- 9.- E.L. Eliel,  
Angew. Chem., Int. Ed., 11 (1972) 739.
- 10.- R.J. Abraham, E. Bretschneider,  
a "Internal Rotation in Molecules", cap. 13,  
W.J. Orwille-Thomas Ed.; Wiley, London, 1974.
- 11.- P. Klaboe, J.J. Lotha, K. Lunds,  
Acta Chem. Scand., 11 (1957) 1677.
- 12.- M. Manoharan, E.L. Eliel, F.I. Carroll,  
Tetrahedron Lett., 24 (1983) 1855.
- 13.- B.Ya. Simkin, I.I. Sheikhet,  
Zh. Struct. Khim., 24 (1983) 80.
- 14.- J.G. Kirkwood,  
J. Chem. Phys., 2 (1934) 351.
- 15.- J.G. Kirkwood, F.H. Westheimer,  
J. Chem. Phys., 6 (1938) 506.
- 16.- L. Onsager,  
J. Am. Chem. Soc., 58 (1936) 1486.
- 17.- M.J. Huron, P. Claverie,  
J. Phys. Chem., 76 (1972) 2123;  
J. Phys. Chem., 78 (1974) 1853;  
J. Phys. Chem., 78 (1974) 1852.
- 18.- O. Sinanoğlu,  
Theoret. Chim. Acta, 33 (1974) 279.

- 19.- V. Ronugopalakrishnan, S. Nir, R. Rein,  
a "Environmental Effects on Molecular Structure and  
Properties", pp. 109-133, Dordrecht-Holland,  
D. Reidel Publishing Company, 1976.
- 20.- D.L. Beveridge, M.M. Kelly, R. Radna,  
J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 3769.
- 21.- J. Hylton, R.E. Christoffersen, G.G. Hall,  
Chem. Phys. Lett., 26 (1974) 501;  
J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 7191.
- 22.- O. Tapia, O. Goscinski,  
Mol. Phys., 29 (1975) 1653.
- 23.- O. Tapia,  
Theoret. Chim. Acta, 47 (1978) 157.
- 24.- O. Tapia, E. Poulain,  
Int. J. Quant. Chem., 11 (1977) 473.
- 25.- G. Klopman, P. Andreozzi,  
Theoret. Chim. Acta, 55 (1980) 77.
- 26.- J.L. Rivail, D. Rinaldi,  
Chem. Phys., 18 (1976) 233.
- 27.- R. Bonaccorsi, E. Scrocco, J. Tomasi,  
J. Chem. Phys., 52 (1970) 5270;  
Theoret. Chim. Acta, 21 (1971) 17;  
J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 4049;  
J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 4546;  
Theoret. Chim. Acta, 43 (1976) 63.

- 28.- R. Bonaccorsi, C. Petrongolo, E. Scrocco, J. Tomasi,  
Theoret. Chim. Acta, 20 (1971) 331.
- 29.- P.A. Kollman, L.C. Allen,  
Chem. Rev., 72 (1972) 283.
- 30.- N. Gresh, B. Pullman  
Theoret. Chim. Acta, 52 (1979) 67.
- 31.- Y. Orita, A. Pullman,  
Theoret. Chim. Acta, 46 (1977) 251.
- 32.- B. Pullman, S. Muertus, D. Perahia,  
Theoret. Chim. Acta, 50 (1979) 317.
- 33.- G. Klopman, P. Andreozzi,  
Ann. Reports Progr. Chem., 74 (1977) 41.
- 34.- P.J. Rossky, M. Karplus,  
J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 1913.
- 35.- D.C. Rapaport,  
J. Chem. Phys., 71 (1979) 3299.
- 36.- W.L. Jorgensen,  
J. Phys. Chem., 87 (1983) 5304.
- 37.- R.O. Rosenberg, R. Mikkilineni, B.J. Berne,  
J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 7647.
- 38.- W.L. Jorgensen,  
J. Chem. Phys., 77 (1982) 5757.

- 39.- W.L. Jorgensen, J.D. Madura,  
J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 1407.
- 40.- G. Bolis, G. Corongiu, E. Clementi,  
Chem. Phys. Lett., 86 (1982) 299.
- 41.- G.A. Jaroszkiewicz,  
Chem. Phys. Lett., 108 (1984) 443.
- 42.- M.D. Newton,  
J. Chem. Phys., 58 (1973) 5835;  
J. Phys. Chem., 79 (1975) 2795.
- 43.- P. Kollman, I.D. Kuntz,  
J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 6820.
- 44.- A. Warshell,  
Chem. Phys. Lett., 55 (1978) 454.
- 45.- P. Claverie, J.P. Daudey, J. Langlet, B. Pullman,  
D. Piazzola,  
J. Phys. Chem., 82 (1978) 405.
- 46.- D.L. Beveridge, G.W. Schnuelle,  
J. Phys. Chem., 78 (1974) 2064.
- 47.- G.W. Schnuelle, D.L. Beveridge,  
J. Phys. Chem., 79 (1975) 2566.
- 48.- J.W. Smith,  
"Electric Dipole Moments",  
Butterworths Scientific Publications, London, 1955.

- C.P. Smyth,  
"Dielectric Behavior and Structure",  
McGraw Hill, New York, 1955.
- 49.- G.J. Moody, J.D.R. Thomas,  
"Dipole Moments in Inorganic Chemistry",  
Edward Arnold Publishers Ltd., London, 1971.
- 50.- H.B. Thompson,  
J. Chem. Ed., 43 (1966) 66.
- 51.- F. Halverstadt, W.D. Kumler,  
J. Am. Chem. Soc., 64 (1942) 2988.
- 52.- E.A. Guggenheim,  
Trans. Faraday Soc., 45 (1949) 714.
- 53.- E.A. Guggenheim,  
Trans. Faraday Soc., 47 (1951) 573.
- 54.- P.J. Flory,  
"Principles of Polymer Chemistry",  
Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- 55.- Z. Malarski, L. Sobczyk,  
C.R. Acad. Sc. Paris, Serie C, 269 (1969) 874.
- 56.- L.M. Sesé, M. Fernández,  
J. Mol. Struct. THEOCHEM , 107 (1984) 101.
- 57.- "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds",  
Ed. H. Stephen and T. Stephen,  
Pergamon Press, Oxford.

- 58.- E. Veleckis, D.S. Hacker,  
J. Chem. Eng. Data, 29 (1984) 36.
- 59.- W.W. Bates, M.E. Hobbs,  
J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 2151.
- 60.- J. Hurwic,  
Bull. Pol. Acad. Sci-Chem., 31 (1983) 71.
- 61.- L.R. Caswell, J.A. Obaleye, D.R. Wallace,  
J. Org. Chem., 49 (1984) 697.
- 62.- L. Skulski, W. Wackawek,  
Biul. Wojsk. Akad. Tech., 20 (1971) 45;  
Biul. Wojsk. Akad. Tech., 20 (1971) 59.
- 63.- L. Skulski, Z. Stolarzowa,  
Biul. Wojsk. Akad. Tech., 22 (1973) 87.
- 64.- B.G. Tan, L.H.C. Chia, H.H. Huans, M.H. Kwok, S.H. Tang,  
J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1984) 1407.
- 65.- M.T. Rogers,  
J. Phys. Chem., 61 (1957) 1447.
- 66.- Cl. Béguin, T. Gaimann,  
Helv. Chim. Acta, 41 (1958) 1376.
- 67.- H.B. Thompson, L. Ebersson, J.V. Dahlen,  
J. Phys. Chem., 66 (1962) 1634.
- 68.- J.M. Byrness, S.I. Sandler,  
J. Chem. Phys., 80 (1984) 881.

- 69.- S. Ikawa, E. Whalley,  
J. Chem. Phys., 81 (1984) 1620.
- 70.- A. Bañon, F. Serrano Adán, J. Santamaria,  
J. Chem. Phys., 83 (1985) 297.
- 71.- W.L. Jorgensen,  
J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 341.
- 72.- W.L. Jorgensen,  
J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 345.
- 73.- W.L. Jorgensen, M. Ibrahim,  
J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 373.
- 74.- J.K. Vij, C.J. Reid, M.W. Evans,  
Mol. Phys., 50 (1983) 935.
- 75.- W.L. Jorgensen,  
J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 677.
- 76.- W.L. Jorgensen, R.C. Binning, B. Bigot,  
J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 4393.
- 77.- W.L. Jorgensen, B. Bigot,  
J. Phys. Chem., 86 (1982) 2867.
- 78.- J.P. Ryckaert, A. Bellemans,  
Chem. Phys. Lett., 30 (1975) 123.
- 79.- J. Orban, J.P. Ryckaert,  
C.E.C.A.M. Rep. 1974, Methods in Molecular Dynamics,  
European Center for Atomic and Molecular Calculations  
(CECAM), Orsay, Paris, 19 Aug-13 Sept 1976.



- 80.- T.A. Weber,  
J. Chem. Phys., 69 (1978) 2347.
- 81.- W.L. Jorgensen,  
J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 4721.
- 82.- J. Chandrasekhar, W.L. Jorgensen,  
J. Chem. Phys., 77 (1982) 5073.
- 83.- W.L. Jorgensen, M. Ibrahim,  
J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 3976.
- 84.- D.W. Rebertus, B.J. Berne, D. Chandler,  
J. Chem. Phys., 70 (1979) 3395.
- 85.- D. Chandler, B.J. Berne,  
J. Chem. Phys., 71 (1979) 5386.
- 86.- L.R. Pratt, R.O. Rosenberg, B.J. Berne, D. Chandler,  
J. Chem. Phys., 73 (1980) 1002.
- 87.- B. Bigot, W.L. Jorgensen,  
J. Chem. Phys., 75 (1981) 1944.
- 88.- M. Born, R. Oppenheimer,  
Ann. Physik (Leipzig), 84 (1927) 457.
- 89.- J.D. Kemp, K.S. Pitzer,  
J. Chem. Phys., 4 (1936) 749;  
J. Am. Chem. Soc., 59 (1937) 276.
- 90.- R.M. Pitzer, W.N. Lipscomb,  
J. Chem. Phys., 39 (1963) 1995.

- 91.- D.M. Dennison, G.E. Uhlenbeck,  
Phys. Rev., 3 (1932) 313.
- 92.- V. Minkine, B. Simkine, R. Miniaev,  
"Théorié de la Structure Moléculaire",  
Editions Mir, Moscou, 1982.
- 93.- J.G. Aston, S.L. Schumann, H.L. Fink, P.M. Doty,  
J. Am. Chem. Soc., 63 (1941) 2029.
- 94.- J.E. Kilpatrick, K.S. Pitzer, R. Spitzer,  
J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 2483.
- 95.- K.S. Pitzer, W.E. Donath,  
J. Am. Chem. Soc., 81 (1959) 3213.
- 96.- J.B. Hendrickson,  
J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 4537.
- 97.- A.I. Kitaigorodsky  
"Molecular Crystals and Molecules",  
Academic Press Inc., New York, 1973.
- 98.- R. Hoffman,  
J. Chem. Phys., 39 (1963) 1397;  
J. Chem. Phys., 40 (1964) 2474, 2480, 2745;  
J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 1259;  
Tetrahedron, 22 (1966) 521, 539.
- 99.- M.J.S. Dewar, G. Klopman,  
J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 3089.

- 100.- R.G. Parr,  
"The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure",  
W.A. Benjamin, New York, 1963.
- 101.- J.A. Pople, D.P. Santry, G.A. Segal,  
J. Chem. Phys., 43 (1965) 5129.
- 102.- J.A. Pople, G.A. Segal,  
J. Chem. Phys., 43 (1965) 5136, 5229;  
J. Chem. Phys., 44 (1966) 3289.
- 103.- K.B. Wiberg,  
J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 59;  
Tetrahedron, 24 (1968) 1083.
- 104.- M.J.S. Dewar, W. Thiel,  
J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 4899.
- 105.- M.J.S. Dewar, W. Thiel,  
J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 4907.
- 106.- R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo,  
J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 1285, 1294, 1302.
- 107.- F.H. Westheimer,  
a "Steric Effects in Organic Chemistry", cap. 12,  
M.S. Newman, ed., Wiley, i Chapman and Hall, New York,  
1956.
- 108.- M. Riger, F.H. Westheimer,  
J. Am. Chem. Soc., 72 (1950) 19.

- 109.- J.B. Hendrickson,  
J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 4537.
- 110.- J.B. Hendrickson,  
J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 3355;  
J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 4854.
- 111.- N.L. Allinger,  
Advan. in Phys. Org. Chem., 13 (1976) 1.
- 112.- N.L. Allinger, S.H.M. Chang,  
Tetrahedron, 33 (1977) 1561.
- 113.- E.L. Eliel, N.L. Allinger, S.J. Angyal, G.A. Morrison,  
"Conformational Analysis",  
Interscience Publishers, New York, 1965.
- 114.- T.L. Hill,  
J. Chem. Phys., 14 (1946) 465.
- 115.- T.L. Hill,  
J. Chem. Phys., 16 (1948) 938.
- 116.- L. Zetta, G. Gatti,  
Tetrahedron, 28 (1972) 3773.
- 117.- M.T. Nunes, V.M.S. Gil, J. Ascenso,  
Tetrahedron, 37 (1981) 611.
- 118.- L. Bardet, J. Maillals, H. Maillals,  
C.R. Acad. Sci. Paris, 39 (1974) 2615.
- 119.- D. Ajó, I. Fragalà, G. Ganozzi, E. Tondello,  
J. Mol. Struct., 38 (1977) 245.

- 120.- I. Fragalà, E. Ciliberto, G. Granozzi, G. Condorelli,  
E. Tondello,  
Chim. Ind. (Milan), 59 (1977) 121.
- 121.- J.D. Morrison, J.M. Robertson,  
J. Chem. Soc., (1949) 980, 987, 1001.
- 122.- F. Dupré la Tour,  
Ann. Physik, 18 (1932) 199;  
Compt. Rend., 194 (1932) 622.
- 123.- G.D. Rieck,  
Rec. Trav. Chim., 63 (1944) 170.
- 124.- J.S. Broadley, D.W.J. Cruickshank, J.D. Morrison,  
J.M. Robertson, H.M.M. Shearer,  
Proc. Roy. Soc. (London), A 251 (1959) 441.
- 125.- J. Housty,  
Bull. Soc. Chim. France, (1967) 273.
- 126.- C.H. MacGillavry,  
Rec. Trav. Chim., 60 (1941) 605.
- 127.- M.I. Arevalo, M.L. Canut,  
Bol. Real Soc. Espan. H st. Nat. Sec. Geol., 59 (1961) 37
- 128.- J.A. Goedkoop, C.H. MacGillavry,  
Acta Cryst., 10 (1957) 125.
- 129.- P. Dauber, A.T. Hagler,  
Acc. Chem. Res., 13 (1980) 105.

- J. Bernstein, A.T. Hagler,  
J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 673.
- A.T. Hagler, J. Bernstein,  
J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 6349.
- 130.- T.L. Hill,  
"Introduccion a la termodinámica estadística",  
Ed. Paraninfo, Madrid, 1970.
- 131.- F. James,  
Rep. Prog. Phys., 43 (1980) 1145.
- 132.- A. Abe, R.L. Jernigan, P.J. Flory,  
J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 631.
- 133.- P.J. Flory,  
Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 51 (1964) 1060.
- 134.- P.J. Flory, R.L. Jernigan,  
J. Chem. Phys., 42 (1965) 3509.
- 135.- W.J. Leonard, R.L. Jernigan, P.J. Flory,  
J. Chem. Phys., 43 (1965) 2256.
- 136.- J.E. Mark, P.J. Flory,  
J. Am. Chem. Soc., 87 (1965) 1415.
- 137.- P.J. Flory, J.E. Mark,  
Makromol. Chem., 75 (1964) 11.
- 138.- P.J. Flory, V. Crescenzi, J.E. Mark,  
J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 146.

- 139.- P.J. Flory,  
Macromolecules, 7 (1974) 381.
- 140.- P.J. Flory,  
Pure Appl. Chem., 26 (1971) 309.
- 141.- A. Tobolsky, R.E. Powell, H. Eyring,  
a "The Chemistry of Large Molecules", cap. 5,  
R.E. Burk and O. Grummitt Ed.,  
Interscience Publishers, Inc., New York, 1943.
- 142.- S. Mizushima,  
"Structure of Molecules and Internal Rotation",  
Academic Press, New York, 1954.
- 143.- R.P. Smith, J.J. Rasmussen,  
J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 3785.
- 144.- H.B. Thompson, S.L. Hanson,  
J. Phys. Chem., 65 (1961) 1005.
- 145.- R.P. Smith, E.M. Mortensen,  
J. Chem. Phys., 35 (1961) 714.
- 146.- Y. Toshiyasu, K. Kimura, R. Fujishiro,  
Bull. Chem. Soc. Japan, 43 (1970) 2676.
- 147.- M.V. Volkenstein,  
"Configurational Statistics of Polymeric Chains",  
Interscience, New York, 1963.
- 148.- T.M. Birshtein, O.B. Ptitsyn,  
"Conformations of Macromolecules",  
Interscience, New York, 1966.

- 149.- P.J. Flory,  
"Statistical Mechanics of Chain Molecules",  
Interscience, New York, 1969.
- 150.- J.E. Mark,  
Acc. Chem. Res., 7 (1977) 153.
- 151.- J.A. Nairn, C.L. Braun,  
J. Chem. Phys., 74 (1981) 2441.
- 152.- J.E. Mark, P.J. Flory,  
J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 3702.
- 153.- J.E. Mark,  
J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 3708.
- 154.- J.E. Mark,  
J. Chem. Phys., 67 (1977) 3300.
- 155.- Y. Takahashi, J.E. Mark,  
J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 3756.
- 156.- A.D. Williams, P.J. Flory,  
J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 3111.
- 157.- P.J. Flory, A.D. Williams,  
J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 3118.
- 158.- P.J. Flory, J.E. Mark, A. Abe,  
J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 639.
- 159.- J.E. Mark, C. Sutton,  
J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 1083.



- 160.- E.L. Eliel, N.L. Allinger, S.J. Angyal, G.A. Morrison,  
"Conformational Analysis",  
Interscience, New York, 1965.
- 161.- M. Hanach,  
"Conformation Theory",  
Academic Press, New York, 1965.
- 162.- G. Khanarian, A.E. Tonelli,  
J. Chem. Phys., 75 (1981) 5031.
- 163.- P.J. Flory, C.J. Pickles,  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 69 (1973) 632.
- 164.- A. Abe, J.E. Mark,  
J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 6468.
- 165.- W.J. Orville-Thomas Ed.,  
"Internal Rotation in Molecules",  
Wiley, New York, 1974.
- 166.- A. Abe, H. Furuya, H. Toriumi,  
Macromolecules, 17 (1984) 684.
- 167.- A. Abe,  
J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 14.
- 167a.- H.J.G. Hayman, I. Eliezer,  
J. Chem. Phys., 35 (1961) 644;  
J. Chem. Phys., 28 (1958) 890.
- 167b.- H.A. Kramers, G.H. Wannier,  
Phys. Rev., 60 (1941) 252.

- 168.- G.F. Newell, E.V. Montroll,  
Rev. Mod. Phys., 25 (1953) 353.
- 169.- N.J. Sheppard, G.J. Szasz,  
J. Chem. Phys., 17 (1949) 86.
- 170.- S. Mizushima, H. Okazaki,  
J. Am. Chem. Soc., 71 (1949) 3411.
- 171.- K.S. Pitzer,  
J. Chem. Phys., 8 (1940) 711.
- 172.- W.P. Person, G.C. Pimentel,  
J. Am. Chem. Soc., 75 (1953) 532.
- 173.- J.E. Williams, P.J. Stang, P. von R. Schleyer,  
Ann. Rev. Phys. Chem., 19 (1968) 531.
- 174.- N.P. Borisova, M.V. Volkenstein,  
Zh. Strukt. Khim., 2 (1961) 346, 437.
- 175.- R.A. Scott, H.A. Scheraga,  
J. Chem. Phys., 42 (1965) 2209.
- 176.- A. Abe,  
J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 6477.
- 177.- K. Nagai, T. Ishikawa,  
J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 631.
- 178.- C.A.J. Hoeve,  
J. Chem. Phys., 35 (1961) 1266.

- 179.- A. Ciferri, C.A.J. Hoeve, P.J. Flory,  
J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 1015.
- 180.- C.A.J. Hoeve,  
J. Chem. Phys., 32 (1960) 888.
- 181.- S. Lifson,  
J. Chem. Phys., 30 (1959) 964.
- 182.- W.L. Mattice, D.K. Carpenter,  
Macromolecules, 17 (1984) 625.
- 183.- M.A. Winnik,  
Acc. Chem. Res., 10 (1977) 173.
- 184.- J. Marchal, H. Benoit,  
J. Chim. Phys.-Chim. Biol., 52 (1955) 818.
- 185.- J. Marchal, H. Benoit,  
J. Polym. Sci., 23 (1957) 223.
- 186.- W.H. Stockmayer,  
Pure Appl. Chem., 15 (1967) 539.
- 187.- K. Nagai, T. Ishikawa,  
Polym. J., 2 (1971) 416.
- 188.- S.C. Liao, J.E. Mark,  
J. Chem. Phys., 59 (1973) 3825.
- 189.- M.S. Beevers, S.J. Mumby,  
Polymer, 25 (1984) 1122.
- 190.- S. Melberg, K. Rasmussen,  
J. Mol. Struct., 57 (1979) 215.

- 191.- C. Altona, D.H. Faber,  
Topics in Current Chem., 45 (1974) 1.
- 192.- E.B. Wilson,  
Advan. Chem. Phys., 2 (1959) 367.
- 193.- R.J. Abraham, K. Parry,  
J. Chem. Soc. (B), (1970) 539.
- 194.- L. Pauling,  
"The Nature of the Chemical Bond",  
Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1960.
- 195.- J.B. Hendrickson,  
J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 2036.
- 196.- V.G. Dashevsky, A.I. Kitaigorodsky,  
Teor. Eksp. Khim., 3 (1967) 43.
- 197.- V.G. Dashevsky,  
Zh. Strukt. Khim., 6 (1965) 888;  
Zh. Strukt. Khim., 7 (1966) 93.
- 198.- V.G. Dashevsky, Yu.T. Struchkov, Z.A. Akopyan,  
Zh. Strukt. Khim., 7 (1966) 594.
- 199.- A.I. Kitaigorodsky,  
Tetrahedron, 14 (1961) 230.
- 200.- S. Lifson, A. Warshel,  
J. Chem. Phys., 49 (1968) 5116.
- 201.- R.L. Mc Cullough, P.E. Mc Mahon,  
Trans. Faraday Soc., 60 (1964) 2089.

- 202.-- R.P. Smith, T. Ree, J.L. Magee, H. Eyring,  
J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 2263.
- 203.- J. Murto, M. Räsänen, A. Aspiala, T. Lotta,  
J. Mol. Struct. THEOCHEM, 108 (1984) 99.
- 204.- G.A. Jeffrey,  
J. Mol. Struct. THEOCHEM, 108 (1984) 1.
- 205.- M.A. Wolfe,  
"Numerical Methods for Unconstrained Optimization",  
Ed. van Nostrand Reinold Company, New York, 1978.
- 206.- J.A. Nelder, R. Mead,  
Comput. J., 7 (1965) 308.
- 207.- M.J.D. Powell,  
Comput. J., 7 (1964) 155.
- 208.- W.C. Davidon,  
A.E.C. Res. and Develop. Rep., (1959) Anl-5990.
- 209.- R. Fletcher, M.J.D. Powell,  
Comput. J., 6 (1963) 163.
- 210.- R. Fletcher,  
Comput. J., 8 (1965) 33.
- 211.- W.D. Davidon,  
Comput. J., 10 (1968) 406.
- 212.- G.W. Stewart,  
J. Ass. Comput. Machinery, 14 (1967) 72.

- 213.- W.L. Mattice,  
Macromolecules, 14 (1981) 1485.
- 214.- W. Bruns, I. Motoc, K.F. O'Driscoll,  
"Monte Carlo Applications in Polymer Science",  
Lecture Notes in Chemistry, 27 (1981).
- 215.- F.L. Mc Crackin, J. Mazur, C.M. Guttman,  
Macromolecules, 6 (1973) 859.
- 216.- M. Janssens, A. Bellemans,  
Macromolecules, 9 (1976) 303.
- 217.- A.T. Clark, M. Lal,  
Brit. Polym. J., 9 (1977) 92.
- 218.- A. Baumgärtner, K. Binder,  
J. Chem. Phys., 71 (1979) 2541.
- 219.- A. Baumgärtner,  
J. Chem. Phys., 72 (1980) 871.
- 220.- P.G. Khalatur, Yu.G. Papulov,  
Zhur. Fiz. Khim., 55 (1981) 1565;  
[Russ. J. Phys. Chem., 1981(6)].
- 221.- P.G. Khalatur, A.S. Pavlov, Yu.G. Papulov,  
Zhur. Fiz. Khim., 57 (1983) 111;  
[Russ. J. Phys. Chem., 1983(6)].
- 222.- M. Fixman, R. Alben,  
J. Chem. Phys., 58 (1973) 1553.

- 223.- S. Winder,  
a "Markov Chains and Monte Carlo Calculations in Polymer Science",  
Ed. by G.G. Lowry, Marcel Dekker, New York, 1970.
- 224.- S.D. Stellman, P.J. Gans,  
Macromolecules, 5 (1972) 516.
- 225.- F.T. Wall, F. Mandel,  
J. Chem. Phys., 63 (1975) 4592.
- 226.- R.P. Smith,  
J. Chem. Phys., 42 (1965) 1162.
- 227.- W.L. Mattice, G. Santiago,  
Macromolecules, 13 (1980) 1560.
- 228.- V.M.S. Gil, A.J.C. Varandas,  
Can. J. Chem., 60 (1982) 2049.
- 229.- W.E. Vaughan,  
Adv. Mol. Relaxation Processes, 13 (1978) 171.
- 230.- E. Honegger, E. Heilbronner,  
Chem. Phys. Lett., 81 (1981) 615.
- 231.- V.M.S. Gil, A.J.C. Varandas,  
J. Magn. Reson., 43 (1981) 28.
- 232.- V.M.S. Gil, A.J.C. Varandas, J.N. Murrell,  
Can. J. Chem., 61 (1983) 163.
- 233.- I.M. Sóbol,  
"Método de Montecarlo", Ed. Mir, Moscú, 1976.

- 234.- K. Binder,  
"Monte Carlo Methods in Statistical Physics",  
Springer-Verlag, Berlin, 1979.
- 235.- N. Metropolis, S. Ulam,  
J. Am. Statist. Assoc., 44 (1949) 335.  
  
N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth,  
A.H. Teller, E. Teller,  
J. Chem. Phys., 21 (1953) 1087.
- 236.- M. Diaz Peña,  
"Termodinámica Estadística",  
Ed. Alhambra, Madrid, 1979.
- 237.- H.B. Thompson,  
J. Chem. Ed., 43 (1966) 66.
- 238.- W. Caminati, F. Scappini, G. Garbelli,  
J. Mol. Spectroscop., 75 (1979) 327.
- 239.- L.C. Krisher, E. Saegbarth,  
J. Chem. Phys., 54 (1971) 4553.
- 240.- S. Dirlikov, J. Stokr, B. Schneider,  
Collect. Czech. Chem. Commun., 36 (1971) 3028.
- 241.- R.M. Moravie, J. Corset,  
Chem. Phys. Lett., 26 (1974) 210.
- 242.- R.M. Moravie, J. Corset,  
J. Mol. Struct., 24 (1975) 91.



- 243.- G. Williams, N.L. Owen, J. Sheridan,  
Trans. Faraday Soc., 67 (1971) 922.
- 244.- D.G. Lister, J.N. MacDonald, N.L. Owen,  
"Internal Rotation and Inversion",  
Academic Press, New York, 1978.
- 245.- S. Lifson, A.T. Hagler, P. Dauber,  
J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 5111.
- 246.- A.T. Hagler, P. Dauber, S. Lifson,  
J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 5131.
- 247.- Y.G. Smeyers, M.N. Bellido,  
Int. J. Quantum Chem., 19 (1981) 553.
- 248.- Y.G. Smeyers, A. Huertas-Cabrera, S. Suhai,  
Theoret. Chim. Acta, 64 (1983) 97.
- 249.- Y.G. Smeyers,  
J. Mol. Struct. THEOCHEM, 107 (1984) 3.
- 250.- B.J. Alder, T.E. Wainwright,  
J. Chem. Phys., 31 (1959) 459.
- 251.- B.J. Alder,  
Ann. Rev. Phys. Chem., 24 (1973) 325.
- 252.- L. Verlet,  
Phys. Rev., 136A (1964) 405.
- 253.- I.R. McDonald, K. Singer,  
Quart. Rev., 24 (1970) 238.

- 254.- W.W. Wood, J.J. Erpenbeck,  
Ann. Rev. Phys. Chem., 27 (1976) 319.
- 255.- J.W. Perram, M.S. Wertheim, J.L. Lebowitz, G.O. Williams,  
Chem. Phys. Lett., 105 (1984) 277.
- 256.- T. Boublík,  
Czech. J. Phys., B33 (1983) 121.
- 257.- M. Wojcik, K.E. Gubbins,  
Mol. Phys., 51 (1984) 951.
- 258.- W.B. Street, D.J. Tildesley,  
Proc. Roy. Soc. (London) A348 (1976) 485.
- 259.- J.A. Barker, R.O. Watts,  
Chem. Phys. Lett., 3 (1969) 144;  
Mol. Phys., 26 (1973) 792.
- 260.- A. Rahman, F.H. Stillinger,  
J. Chem. Phys., 55 (1971) 3336.
- 261.- F.H. Stillinger, A. Rahman,  
J. Chem. Phys., 57 (1972) 1281;  
J. Chem. Phys., 60 (1974) 1545;  
J. Chem. Phys., 68 (1978) 666.
- 262.- A. Rahman, F.H. Stillinger, H.L. Lemberg,  
J. Chem. Phys., 63 (1975) 5223.
- 263.- G.N. Sarkisov, V.G. Dashevsky,  
Z. Strukt. Khim., 13 (1972) 199

- G.N. Sarkisov, V.G. Dashevsky, G.G. Malenkov,  
Mol. Phys., 27 (1974) 1249.
- 264.- R.O. Watts,  
Mol. Phys., 28 (1974) 1069.
- 265.- H. Kistenmacher, H. Popkie, E. Clementi, R.O. Watts,  
J. Chem. Phys., 60 (1974) 4455.
- 266.- E. Clementi,  
"Determination of Liquid Water Structure",  
Lecture Notes in Chemistry, 2 (1976).
- 267.- A.J.C. Ladd,  
Mol. Phys., 33 (1977) 1039.
- 268.- O. Matsuoka, E. Clementi, M. Yoshimine,  
J. Chem. Phys., 64 (1976) 1351.
- 269.- M. Mezei, S. Swaminattan, D.L. Beveridge,  
J. Chem. Phys., 71 (1979) 3366.
- 270.- R.W. Impey, M.L. Klein, I.R. McDonald,  
J. Chem. Phys., 74 (1981) 647.
- 271.- J.C. Owicki, H.A. Scheraga,  
J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 7403.
- 272.- W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura,  
R.W. Impey, M.L. Klein,  
J. Chem. Phys., 79 (1983) 926.
- 273.- W.L. Jorgensen,  
J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 335.

- 274.- S.A. Rice,  
Topics in Current Chemistry, 60 (1975) 109.
- 275.- J.A. Barker, D. Henderson,  
Rev. Mod. Phys., 48 (1976) 587.
- 276.- C.A. Croxton,  
"Liquid State Physics. A Statistical Mechanical Introduction", Cambridge University Press, Cambridge, 1974.
- 277.- A.D. Buckingham,  
"Molecular Interactions in Organic Liquids",  
a "Organic Liquids: Structure, Dynamics and Chemical  
Properties", Ed. A.D. Buckingham, E. Lippert i S.  
Bratos, John Wiley and Sons, New York, 1978.
- 278.- F. London,  
Z. Phys., 63 (1930) 245.
- 279.- F. London,  
Trans. Faraday Soc., 33 (1937) 8.
- 280.- W.B. Street, K.E. Gubbins,  
Ann. Rev. Phys. Chem., 28 (1977) 373.
- 281.- T. Kihara,  
"Intermolecular Forces",  
John Wiley and Sons, New York, 1978.
- 282.- J. Kushick, B.J. Berne,  
J. Chem. Phys., 64 (1976) 1362.
- 283.- G.D. Harp, B.J. Berne,  
Phys. Rev., A2 (1970) 2514.

- 284.- H.J.M. Hanley, R.O. Watts,  
Australian J. Phys., 28 (1975) 315.
- 285.- J.H.R. Clarke, S. Miller, L.V. Woodcock,  
a "Molecular Motions in Liquids",  
Proc. 24th Annual Meeting of the Societé de Chimie  
Physique, Ed. J. Lascombe, Reidel Publ. Co., 1974.
- 286.- B.J. Berne, G.D. Harp,  
Adv. Chem. Phys., 17 (1970) 63.
- 287.- F.P. Ricci, D. Rocca, R. Vallauri,  
Chem. Phys. Lett., 110 (1984) 556.
- 288.- J. Barojas, D. Levesque, B. Quentrec,  
Phys. Rev., A7 (1973) 1092.
- 289.- I.R. McDonald, K. Singer,  
Chemistry in Britain, 9(2) (1973) 54.
- 290.- P.S.Y. Cheung, J.G. Powles,  
Mol. Phys., 30 (1975) 921.
- 291.- J.D. Johnson, M.S. Shaw, B.L. Holian,  
J. Chem. Phys., 80 (1984) 1279.
- 292.- K. Singer, A. Taylor, J.V.L. Singer,  
Mol. Phys., 33 (1977) 1757.
- 293.- K. Singer, J.V.L. Singer, A.J. Taylor,  
Mol. Phys., 37 (1979) 1239.
- 294.- D.J. Evans, R.O. Watts,  
Mol. Phys., 32 (1976) 93.

- 295.- R. Serrano, A. Bañon, J. Santamaria,  
An. Química, 80 (1984) 226.
- 296.- I.R. McDonald, M.L. Klein,  
J. Chem. Phys., 64 (1976) 4790.
- 297.- W.L. Jorgensen,  
J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 7824.
- 298.- H.E. Cournoyer, W.L. Jorgensen,  
Mol. Phys., 51 (1984) 119.
- 299.- I.R. McDonald, S.F. O'Shea, D.G. Bounds, M.L. Klein,  
J. Chem. Phys., 72 (1980) 5710.
- 300.- H.J. Böhm, C. Meissner, R. Ahlrichs,  
Mol. Phys., 53 (1984) 651.
- 301.- P.A. Madden, D.J. Tildesley,  
Mol. Phys., 42 (1981) 1137;  
Mol. Phys., 48 (1983) 129.
- 302.- H.J. Böhm, R. Ahlrichs,  
Mol. Phys., 54 (1985) 1261.
- 303.- P.S.Y. Cheung, J.G. Powles,  
Mol. Phys., 32 (1976) 1383.
- 304.- C.S. Murthy, K. Singer, R. Vallauri,  
Mol. Phys., 49 (1983) 803.
- 305.- C. Andreani, F. Cilloco, L. Nencini,  
D. Rocca, R.N. Sinclair,  
Mol. Phys., 55 (1985) 887.

- 306.- R.A. Agrawal, S.I. Sandler, A.H. Narten,  
Mol. Phys., 35 (1978) 1087.
- 307.- C.S. Murthy, K. Singer, I.R. McDonald,  
Mol. Phys., 44 (1981) 135.
- 308.- M. Kimura, K. Aoki,  
J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 72 (1951) 169.
- 309.- M. Davies, G.W.F. Pardoe, J. Chamberlain, H.A. Gebbie,  
Trans. Faraday Soc., 66 (1970) 273.
- 310.- F.R. Jensen, R.A. Neese,  
J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 6329;  
J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 4345.
- 311.- J. Hurwic, M.-F. Pelliccia-Galand,  
C. R. Acad. Sc. Paris, Serie C, 277 (1973) 137.
- 312.- J. Hurwic,  
a "Organic Liquids: Structure, Dynamics and Chemical  
Properties", cap. 13, Ed. A.D. Buckingham, E. Lippert  
i S. Bratos, John Wiley and Sons, New York, 1978.
- 313.- V.A. Gorodyskii, N.A. Stepanova,  
Reakts. Sposobn. Org. Soedin., 12 (1975) 409.
- 314.- S.S. Urazouskii, I.I. Ezhik,  
Zh. Fiz. Khim., 36 (1962) 951.
- 315.- G.J. Davies, J. Chamberlain, M. Davies,  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 69 (1973) 1223.

- 316.- D.E. Stogrin, A.D. Stogryn,  
Mol. Phys., 11 (1966) 371.
- 317.- G. Bolis, E. Clementi, D.H. Wertz, H.A. Scheraga,  
C. Tosi,  
J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 355.
- 318.- G. La Manna,  
Chem. Phys. Lett., 103 (1983) 55.
- 319.- A.T. Hagler, E. Huler, S. Lifson  
J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 5319.
- 320.- S. Lifson, A. Warshel,  
J. Chem. Phys., 49 (1968) 5116.
- 321.- A. Warshel, S. Lifson,  
J. Chem. Phys., 53 (1970) 582.
- 322.- A.T. Hagler, S. Lifson,  
J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 5327.
- 323.- L.L. Shipman, A.W. Burgess, H.A. Scheraga,  
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 72 (1975) 543.
- 324.- A.W. Burgess, L.L. Shipman, H.A. Scheraga,  
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 72 (1975) 854.
- 325.- J. Snir, R.A. Nemenoff, H.A. Scheraga,  
J. Phys. Chem., 82 (1978) 2497, 2527.
- 326.- R.A. Nemenoff, J. Snir, H.A. Scheraga,  
J. Phys. Chem., 82 (1978) 2504, 2513, 2521.



- 327.- W.L. Jorgensen, J.D. Madura, C.J. Swenson,  
J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 6638.
- 328.- A.T. Hagler, A. Lapicciarella,  
Biopolymers, 15 (1976) 1167.
- 329.- E. Clementi, F. Cavallone, R. Scordamaglia,  
J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 5531.  
R. Scordamaglia, F. Cavallone, E. Clementi,  
J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 5545.  
G. Bolis, E. Clementi,  
J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 5550.
- 330.- J.C. Owicki, H.A. Scheraga,  
J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 7413.
- 331.- G.N. Patey, J.P. Valteau,  
J. Chem. Phys., 64 (1976) 170.
- 332.- A. Weissberger, E.S. Proskauer, J.A. Riddick, E.E.  
Toops, Ed.; "Organic Solvents. Physical Properties  
and Methods of Purification",  
Interscience Publishers, Inc., New York, 1955.
- 333.- Handbook of Chemistry and Physics,  
64th Ed., The Chemical Rubber Company, Cleveland, 1983.
- 334.- J.-P.E. Grolier, A. Inglese, E. Wilhelm,  
J. Chem. Thermodynamics, 16 (1984) 67.
- 335.- L.M. Sesé, M. Fernández,  
J. Mol. Liq., 28 (1984) 73.

- 336.- P. Linse, G. Karlström, B. Jönsson,  
J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 4096.
- 337.- S. Okazaki, K. Nakanishi, H. Touhara,  
An. Chim. Acta, 133 (1981) 753.
- 338.- A. Warshel,  
J. Chem. Phys., 83 (1979) 1640.
- 339.- J.C. Owicki, H.A. Scheraga,  
Chem. Phys. Lett., 47 (1977) 600.
- 340.- J.C. Owicki,  
ACS Symposium Series, 86 (1978) 159.
- 341.- P.A. Kollman, L.C. Allen,  
Chem. Rev., 72 (1972) 283.





19/10/04 043: 541.8 U/L

