

Dinàmica Orientacional i Ordre Local en Líquids
Moleculars Sobrerefredats

Jordi Ortiz de Urbina i Viadé

Barcelona, Juliol de 2021

Universitat Politècnica de Catalunya UPC



Departament de física

SIMCON

Dinàmica Orientacional i Ordre Local en Líquids Moleculars Sobrerefredats

Jordi Ortiz de Urbina i Viadé

Directora **Gemma Sesé Castel**
Departament de física
Universitat Politècnica de Catalunya, UPC

Juliol de 2021

Jordi Ortiz de Urbina i Viadé

Dinàmica Orientacional i Ordre Local en Líquids Moleculars Sobrerefredats

Juliol de 2021

Directora: Gemma Sesé Castel

Universitat Politècnica de Catalunya UPC

SIMCON

Departament de física

Campus Nord, mòdul B4, carrer Jordi Girona 1-3

08034 Barcelona

Resum

L'objectiu fonamental d'aquesta tesi ha estat estudiar, mitjançant la dinàmica molecular, el comportament de dos models moleculars a diferents temperatures, acostant-se les més baixes a la de transició vítria. S'ha estudiat un sistema que modelitza el metanol i un altre en tot similar al primer excepte en la capacitat d'establir ponts d'hidrogen. L'anàlisi efectuada s'ha centrat en la dinàmica de reorientació, la resposta dielèctrica i diverses propietats orientacionals i que caracteritzen l'estructura local.

Totes les funcions de correlació temporal analitzades mostren una relaxació en dues etapes, separades per un plateau a les temperatures més baixes. Els temps de relaxació translacionals són superiors que els reorientacionals en el sistema sense ponts d'hidrogen. S'ha detectat que les molècules amb més mobilitat translacional també han patit reorientacions més grans.

En el sistema sense ponts d'hidrogen s'ha investigat la dinàmica rotacional al voltant d'un eix principal d'inèrcia. S'ha comprovat que els coeficients de difusió rotacional segueixen una llei tipus mode coupling amb una temperatura crítica menor que la corresponent a la difusió en translació. Per tant, a baixes temperatures, quan la dinàmica translacional es veu fortament obstaculitzada, la rotació encara és activa. Els resultats mostren que la relació Stokes-Einstein deixa de satisfer-se a una temperatura superior que la de Stokes-Einstein-Debye.

S'ha analitzat també l'anisotropia de la dinàmica de rotació en metanol, considerant la rotació al voltant dels tres eixos principals d'inèrcia moleculars. S'ha obtingut que els espectres rotacionals contenen contribucions de freqüències més grans que les detectades en l'espectre translacional. S'ha analitzat la seva dependència amb el nombre de ponts d'hidrogen en què participen les molècules. A mesura que aquest nombre creix, els pics principals es desplacen cap a freqüències més altes. En disminuir la temperatura no s'observa un canvi important en les freqüències involucrades, però sí en la importància dels pics de les distribucions. S'han analitzat diferents models de relaxació rotacional que donen lloc a relacions analítiques entre els temps de relaxació del moment angular i els de reorientació. El model

de Langevin reproduceix satisfactòriament el comportament del líquid sense ponts d'hidrogen, fins i tot a l'estat sobrefredat.

Els enllaços per pont d'hidrogen restringeixen fortament l'orientació dels moments dipolars moleculars de molècules veïnes, de manera que tant el factor de Kirkwood com la permitivitat dielèctrica són menors en suprimir-se la capacitat d'establir-los. A temperatura ambient, i en el sistema sense ponts d'hidrogen, la contribució més important a la correlació del moment dipolar total es deu a l'autocorrelació dels dipols moleculars, els temps associats a les autocorrelacions i a les correlacions creuades són similars i el comportament es reproduceix raonablement bé amb el model de Debye de la relaxació dielèctrica. En el sistema amb ponts d'hidrogen, la correlació entre orientacions de diferents molècules és molt més rellevant, i el model de Davidson-Cole resulta més adient. A temperatures més baixes, el comportament de tots dos sistemes queda millor representat amb el model de Davidson-Cole. Les components longitudinal i transversal de la densitat de moment dipolar en funció dels vectors d'ona més petits compatibles amb la mida del sistema, han permès recuperar el valor de la constant dielèctrica.

Finalment s'ha investigat l'estructura local dels sistemes. S'ha realitzat el càlcul dels poliedres de Voronoi, dels quals s'han analitzat les propietats topològiques i mètriques. Aquesta anàlisi ha permès quantificar l'augment de l'ordre local en tots dos sistemes en disminuir la temperatura: s'ha observat una disminució en el tipus de poliedres detectats i un augment en la freqüència dels poliedres més freqüents.

Abstract

The aim of this thesis is to study, by means of molecular dynamics simulations, the behaviour of two molecular models at different temperatures, approaching the glass transition. One of them mimics methanol molecules, whereas the other differs from the former only in the ability of forming hydrogen bonds. The analysis carried out is focused on the reorientational dynamics, the dielectric response and various orientational properties that characterize the local structure.

All time correlation functions show a two-stage relaxation, separated by a plateau at the lowest temperatures. Translational relaxation times are always larger than reorientational ones when removing hydrogen bonds. A coupling between reorientation and translation has been found: higher mobility in translation is associated with larger reorientation angles.

Rotational dynamics around a principal inertial axis has also been investigated in the non-associated system. Rotational diffusion coefficients can be fit to a mode coupling law with a critical temperature which is considerably lower than that of translation. That means that reorientation is still active at temperatures characterized by a hindered translational dynamics. Results show that the Stokes-Einstein relation breaks at a higher temperature than the Stokes-Einstein-Debye relation does.

Hydrogen bonds strongly restrict the orientation of molecular dipole moments of neighbouring molecules, so that both Kirkwood factor and dielectric permittivity decrease as the ability to establish them is suppressed. At room temperature, and in the system without hydrogen bonds, the most important contribution to the total dipole correlation function is the autocorrelation of molecular dipoles. In addition, relaxation times associated with the autocorrelation and the cross-correlations are similar, and the Debye's model of dielectric relaxation reproduces reasonably well the behaviour of the system. In methanol, correlation between orientations of different molecules is much more relevant, and the Davidson-Cole model is more appropriate. At lower temperatures, the behaviour of both systems is best represented with the Davidson-Cole model. The longitudinal and transverse components of the dipole density for the smallest wave vectors compatible with the size of the system, have allowed to recover the value of the dielectric constant.

The anisotropy of the rotational dynamics in methanol has also been analyzed and rotation around the three main molecular axes of inertia has been studied. It has been found that rotational spectra contain higher frequency contributions than those detected for the translational spectrum. Its dependence has been analyzed for different hydrogen bonded states. As the number of hydrogen bonds established by a molecule increases, the relevant peaks shift towards larger frequencies. Upon cooling, no significant changes in the frequencies involved are encountered, but rather in the relevance of the peaks. Several rotational relaxation models have been tested, which predict analytical relationships between angular momentum relaxation times and reorientational times. The Langevin model satisfactorily reproduces the behaviour of the liquid without hydrogen bonds, even in the supercooled state.

Finally, the local structure of both systems has been investigated. The Voronoi polyhedra have been calculated and their topological and metric properties have been studied. This analysis has allowed to quantify the increase in local order in both systems upon cooling: a decrease in the number of different types of polyhedra and an increase in the frequency of the most frequent polyhedra have been encountered.

Agraïments

Voldria expressar el meu agraïment a totes aquelles persones que directament o indirectament han participat en l'elaboració d'aquesta tesi. En concret a la Dra. Gemma Sesé Castel per la seva dedicació, paciència i esforç per tal que aquest treball arribi fins al final.

” *Physics is mathematical not because we know so much about the physical world, but because we know so little; it is only its mathematical properties that we can discover.*

— **Bertrand Russell**

Índex

1	Introducció	1
1.1	Fenomenologia de la transició vítria	1
1.2	Antecedents del grup	3
1.3	Objectius i esquema de la tesi	4
2	Marc teòric	7
2.1	Transició vítria	7
2.2	Propietats dielèctriques	12
2.2.1	Permitivitat estàtica	12
2.2.2	Relaxació dielèctrica	16
2.2.3	Reorientació del moment dipolar	22
3	Metodologia	27
3.1	Dinàmica molecular	27
3.1.1	Algorisme DM	28
3.1.2	Molècules rígides: algorisme SHAKE	30
3.1.3	Forces de llarg abast: suma d'Ewald	30
3.2	Càlcul de propietats	32
3.2.1	Funcions de distribució espacials i angulars	32
3.2.2	Funcions de correlació temporals	33
3.3	Models moleculars i simulacions	38
4	Reorientació en un líquid dipolar sobrefredat	43
4.1	Introducció i objectius	43
4.2	Propietats estructurals i orientació molecular	43
4.2.1	Funció de distribució radial a parelles $g(r)$	43
4.2.2	Correlació entre l'orientació de molècules veïnes	46
4.3	Propietats dinàmiques	48
4.3.1	Desplaçament angular quadràtic mitjà	48
4.3.2	Autocorrelació de velocitats angulars i espectre	50
4.3.3	Coeficient de difusió rotacional D_r	52
4.3.4	Reorientació del moment dipolar	52
4.3.5	Difusió rotacional i reorientació	58
4.4	Anàlisi de la correlació entre la translació i la rotació	61

4.4.1	Coeficients de transport	61
4.4.2	Dinàmica	65
4.5	Conclusions	67
5	Dinàmica orientacional en metanol	69
5.1	Objectius	69
5.2	Propietats estàtiques	69
5.2.1	Funció de distribució radial a parelles	69
5.2.2	Orientació molecular	72
5.2.3	Enllaç per pont d'hidrogen	77
5.3	Propietats dinàmiques	83
5.3.1	Dinàmica dels ponts d'hidrogen.	83
5.3.2	Direccions principals d'inèrcia.	85
5.3.3	Distribucions angulars.	85
5.3.4	Rotació molecular	88
5.3.5	Dinàmica de reorientació	110
5.3.6	Relaxació rotacional.	117
5.4	Conclusions	119
6	Influència dels ponts d'hidrogen i la temperatura en propietats dielèctriques	121
6.1	Introducció i objectius	121
6.2	Dades dels sistemes/simulacions	121
6.3	Propietats dielèctriques estàtiques	122
6.3.1	Factor de Kirkwood i permitivitat dielèctrica	122
6.4	Propietats dielèctriques dinàmiques	129
6.4.1	Funcions de correlació del moment dipolar	130
6.4.2	Relaxació dielèctrica	136
6.4.3	Components de Fourier de la densitat de moment dipolar	145
6.5	Conclusions	155
7	Propietats estructurals locals	157
7.1	Objectius	157
7.2	Angle d'enllaç	157
7.3	Paràmetres d'ordre orientacional (Q_6)	163
7.4	Poliedres de Voronoi (tessel·lacions en 3D)	171
7.4.1	Nombres de coordinació	173
7.4.2	Geometria dels poliedres	176
7.4.3	Caracterització de les estructures	183
7.5	Conclusions	194
8	Conclusions	197

Índex de figures

1.1	Volum específic en funció de la temperatura [3].	2
1.2	Correlació entre el desplaçament d'una molècula en dos intervals de temps consecutius.	4
2.1	Dependència temporal d'una funció de correlació a l'estat líquid (temperatures properes a 298K) o a l'estat sobrefredat (temperatures més baixes).	11
2.2	Representació de les funcions $\cotanh(x) - 1/x$ i $x/3$	13
2.3	Esquema del diagrama de Cole-Cole per al model de Debye.	21
2.4	Esquema del diagrama de Cole-Cole per al model de Davidson-Cole.	22
3.1	Representació esquemàtica de la molècula de MeOH.	39
3.2	Representació esquemàtica de la molècula de MeO.	40
4.1	Model molecular de metoxi (MeO). La fletxa indica la direcció del moment dipolar associat.	44
4.2	Funció de distribució radial entre els CM per a diferents temperatures i per a metoxi.	45
4.3	Angle entre els vectors moment dipolar de dues molècules en funció de la distància.	47
4.4	Angle entre el vector moment dipolar i el vector que uneix els CM de dues molècules en funció de la distància.	48
4.5	Desplaçament angular quadràtic mitjà per diferents temperatures.	49
4.6	Desplaçament angular quadràtic mitjà per diferents temperatures, i en escala logarítmica en ambdós eixos.	49
4.7	Funció d'autocorrelació de velocitats angulars per diferents temperatures.	50
4.8	Espectre rotacional per a diferents temperatures.	51
4.9	Densitat de la funció distribució angular $P_2(m_{01})$ per diferents intervals de temps i per quatre temperatures 298, 208, 123, 103 K.	53
4.10	Funcions de correlació reorientacionals $C_l(t)$ per a valors $l \leq 5$ i diferents temperatures.	55
4.11	Comparació de l'aproximació de Debye (<i>small step diffusion</i>), amb els resultats per a les funcions de correlació de reorientació. Per a les quatre temperatures identifiquem, $C_1(t)$ amb (—), $C_2(t)$ amb (- -), ajust a $C_1(t)$ amb (—) i ajust a $C_2(t)$ amb (—)	57

4.12	Comportament asimptòtic de les funcions de correlació orientacionals per diferents temperatures: $C_1(t)$ (—), $C_2(t)$ (—), ajust a temps curts de $C_1(t)$ (—), ajust a temps llargs de $C_1(t)$ (- -), ajust a temps curts de $C_2(t)$ (—), ajust a temps llargs de $C_2(t)$ (- -).	59
4.13	Funcions de correlació reorientacionals ($C_l(t)$) i la funció de correlació de velocitats angulars $C_\omega(t)$ a 123K. Les línies verticals indiquen els canvis de curvatura de les funcions $C_l(t)$	60
4.14	Relacions de Stokes-Einstein i de Stokes-Einstein-Debye. En el gràfic es poden veure els valors dels pendents de les rectes ajustades.	62
4.15	$P_2(m_{01}, r_{01})$ i $4\pi r_{01} G_s(r_{01}, t_{01})$ per diferents temperatures i intervals de temps.	65
4.16	Correlació entre translació i reorientació a 103 K	66
4.17	Correlació entre translació i rotació a 103 K	67
5.1	Funció de distribució radial entre els CM per MeOH a diferents temperatures. La línia de punts correspon a la mateixa funció per a MeO a temperatura ambient.	71
5.2	Entorn molecular en MeOH a temperatura ambient. En lila la molècula central, els seus dos primers veïns en rosa, i en verd altres molècules més llunyanes.	72
5.3	$G_l(r)$ per $l \leq 5$ en funció de la distància i per a diferents temperatures seleccionades. Per a cada temperatura, s'ha representat també $g(r)/2$	73
5.4	$G_1(r)$ i $G_2(r)$ per MeOH en funció de la distància i per a diferents temperatures seleccionades. Les ratlles verticals mostren el límit de la 1a i 2a capes de coordinació a 298 K.	74
5.5	Representació esquemàtica dels moments dipolars de tres molècules ($\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b, \mathbf{p}_c$): la central en blau, una situada dins la primera capa de coordinació en verd, i una situada a la segona en vermell.	75
5.6	Angle entre el vector moment dipolar i el vector que connecta els CM de dues molècules de MeOH separades per una distància r , per a diferents temperatures.	76
5.7	$\langle \cos \beta(r) \rangle$ per MeO (línia discontinua) i per MeOH (línia contínua) a les temperatures extremes analitzades.	76
5.8	Detall de dues molècules de metanol enllaçades per pont d'hidrogen.	77
5.9	Entorn molecular en MeOH per diferents estats d'enllaçament a 298 K.	79
5.10	Cadenes formades per ponts d'hidrogen en metanol a 298 K.	82
5.11	Funció estat d'enllaçament $\eta_{ij}(t)$, equació (5.5) amb $t^* = 0$, per a tres molècules seleccionades.	83
5.12	Molècula de MeOH en el sistema format pels eixos principals d'inèrcia. L'eix X és perpendicular al pla YZ	85
5.13	Distribució de l'angle girat al voltant de l'eix X , per diferents intervals de temps considerats.	86

5.14	Distribució de l'angle girat al voltant de l'eix Y, per diferents intervals de temps considerats.	87
5.15	Distribució de l'angle girat al voltant de l'eix Z, per diferents intervals de temps considerats.	87
5.16	Funció d'autocorrelació de velocitats angulars al voltant de l'eix X i per a totes les temperatures analitzades.	88
5.17	Funció d'autocorrelació de velocitats angulars al voltant de l'eix Y i per a totes les temperatures analitzades.	89
5.18	Funció d'autocorrelació de velocitats angulars al voltant de l'eix Z i per a totes les temperatures analitzades.	89
5.19	Autocorrelació del vector velocitat angular per a totes les temperatures analitzades.	90
5.20	Funcions de correlació de velocitats angulars a 298 K. En blau s'han representat els resultats obtinguts, i en vermell els ajustos a l'equació (5.7).	91
5.21	Funcions de correlació de velocitats angulars a 158 K. En blau s'han representat els resultats obtinguts, i en vermell els ajustos a l'equació (5.7).	92
5.22	Funció d'autocorrelació de velocitats angular al voltant de l'eix X en funció del nombre de ponts d'hidrogen (n) i de la temperatura.	93
5.23	Funció d'autocorrelació de velocitats angular al voltant de l'eix Y en funció de l'estat d'enllaçament i de la temperatura. El codi de colors es correspon amb el de la figura 5.22.	94
5.24	Funció d'autocorrelació de velocitats angular al voltant de l'eix Z en funció de l'estat d'enllaçament i de la temperatura. El codi de colors es correspon amb el de la figura 5.22.	94
5.25	Espectre rotacional per diferents temperatures, eix X.	96
5.26	Espectre rotacional per diferents temperatures, eix Y.	97
5.27	Espectre rotacional per diferents temperatures, eix Z.	97
5.28	Espectre rotacional en funció de l'estat d'enllaçament, i per dues temperatures seleccionades, al voltant de l'eix principal X.	99
5.29	Espectre rotacional en funció de l'estat d'enllaçament, i per dues temperatures seleccionades, al voltant de l'eix principal Y.	100
5.30	Espectre de les funcions $C_{\omega_x}(t)$ i $C_{\omega_y}(t)$ per a $n = 2$. Aquestes dues funcions han estat normalitzades de manera que valguin la unitat per $\nu = 0$	100
5.31	Espectre rotacional en funció de l'estat d'enllaçament, i per dues temperatures seleccionades, al voltant de l'eix principal Z.	101
5.32	Espectre de les funcions de correlació $C_{\omega_x}(t)$ i $C_{\omega_y}(t)$ per molècules que han establert dos ponts d'hidrogen ($n = 2$), i per a tres temperatures seleccionades.	102
5.33	$g_T(\nu)$ (5.11), $g_R(\nu)$ (5.12), i la seva suma, a 298 K.	103

5.34	$g_T(\nu)$ (5.11), $g_R(\nu)$ (5.12), i la seva suma, a 158 K.	104
5.35	Component X del vector desplaçament angular quadràtic mitjà per a diferents temperatures. Subfigura esquerra en escala temporal lineal i un inset amb el comportament a temps curts. Subfigura dreta en escala logarítmica.	105
5.36	Component Y del vector desplaçament angular quadràtic mitjà per a diferents temperatures. Subfigura esquerra en escala temporal lineal i un inset amb el comportament a temps curts. Subfigura dreta en escala logarítmica.	105
5.37	Component Z del vector desplaçament angular quadràtic mitjà per a diferents temperatures. Subfigura esquerra en escala temporal lineal i un inset amb el comportament a temps curts. Subfigura dreta en escala logarítmica.	106
5.38	Mòdul del vector desplaçament angular quadràtic mitjà per a diferents temperatures. Subfigura esquerra en escala temporal lineal i un inset amb el comportament a temps curts. Subfigura esquerra en escala logarítmica.	106
5.39	$C_l(t)$ per a metanol a 298K en escala semilogarítmica a les abscisses (esquerra) i $[l(l+1)]^{-1} \ln C_l(t)$ (dreta).	110
5.40	$C_l(t)$ per a metanol a 268K en escala semilogarítmica a les abscisses (esquerra) i $[l(l+1)]^{-1} \ln C_l(t)$ (dreta).	111
5.41	$C_l(t)$ per a metanol a 238K en escala semilogarítmica a les abscisses (esquerra) i $[l(l+1)]^{-1} \ln C_l(t)$ (dreta).	111
5.42	$C_l(t)$ per a metanol a 218K en escala semilogarítmica a les abscisses (esquerra) i $[l(l+1)]^{-1} \ln C_l(t)$ (dreta).	111
5.43	$C_l(t)$ per a metanol a 198K en escala semilogarítmica a les abscisses (esquerra) i $[l(l+1)]^{-1} \ln C_l(t)$ (dreta).	111
5.44	$C_l(t)$ per a metanol a 178K en escala semilogarítmica a les abscisses (esquerra) i $[l(l+1)]^{-1} \ln C_l(t)$ (dreta).	112
5.45	$C_l(t)$ per a metanol a 158K en escala semilogarítmica a les abscisses (esquerra) i $[l(l+1)]^{-1} \ln C_l(t)$ (dreta).	112
5.46	Relació entre els punts d'inflexió dels polinomis de Legendre, per a temps intermedis, i els zeros de les funcions de correlació de velocitats angulars per les temperatures extremes analitzades. Les línies verticals indiquen els temps on $\langle \omega(t)\omega(0) \rangle = 0$	113
5.47	$C_1(t)$ per diferents temperatures.	116
5.48	$C_2(t)$ per diferents temperatures.	116
5.49	Paràmetres adimensionals τ_2^* vs τ_J^* per metanol (quadrats negres), aigua (cercles buits) [98, 99], metoxi (creus), tetraclorur de carboni (cercles negres) [97]. Models teòrics, model de Langevin (línia contínua), difusió J (línia ratllada), i difusió M (línia de punts i ratlles).	118

6.1	Convergència del factor de Kirkwood g_k en metoxi i per diferents temperatures. En la subfigura incrustada, els resultats en metanol per a les temperatures extremes utilitzades.	123
6.2	Factor de correlació de Kirkwood-Fröhlich en funció de la distància (equació (6.3)) i a les temperatures extremes analitzades. Les línies verticals es corresponen amb les distàncies del primer i segon mínims a temperatura ambient.	127
6.3	Efectes de mida en el factor de Kirkwood-Fröhlich en funció de la distància a temperatura ambient. Per a tots dos models, $L/2 = 20.37 \text{ \AA}$ ($N = 1000$) i $L/2 = 36.66 \text{ \AA}$ ($N = 5832$).	129
6.4	Component self de la funció de correlació del moment dipolar total ($\Phi_s(t)$), equació (2.59). Subfigura. Detall en escala logarítmica a l'eix d'ordenades.	131
6.5	Funcions de correlació del moment dipolar total ($\Phi(t)$) equació (2.57). Subfigura. Detall en escala logarítmica a l'eix d'ordenades.	131
6.6	Funcions $\Phi(t)$ i $\Phi_s(t)$ per a MeOH i MeO a les temperatures extremes analitzades (línies contínues), i ajustos a exponencials estirades (línia de punts).	133
6.7	Contribucions al moment dipolar total ($\Phi(t)$) de les components self ($1/g_k \Phi_s(t)$) i distint ($(1 - 1/g_k) \Phi_d(t)$), equació (2.62).	135
6.8	Permitivitat dielèctrica en funció de la freqüència per a MeOH a 198K (Φ). Comparació amb el model de Debye (τ_s Φ), equació (2.78), i amb les mateixes equacions però utilitzant el temps de correlació del moment dipolar total (τ_Φ Φ).	136
6.9	Permitivitat dielèctrica en funció de la freqüència per als dos models i a les temperatures extremes analitzades. A més dels resultats numèrics (Φ) es reporten els resultats d'utilitzar les equacions (2.55) i (2.56) per a la part real i imaginària respectivament, a través d'una funció exponencial (Φ) i exponencial estirada (Φ) (paràmetres indicats a la taula 6.3).	138
6.10	Components real $(\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty)/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ i imaginària $\epsilon''(\omega)/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ de la permitivitat dielèctrica complexa per MeO i MeOH a diferents temperatures.	141
6.11	Comparació dels resultats obtinguts per simulació (Φ) amb dades recents obtingudes experimentalment [41] (Φ), per MeOH a 298K.	142
6.12	Diagrama de Cole-Cole per a MeO.	143
6.13	Diagrama de Cole-Cole per a MeOH.	144
6.14	Diagrama de Cole-Cole per a MeO a totes les temperatures analitzades.	144
6.15	Diagrama de Cole-Cole per als dos sistemes i a les temperatures extremes analitzades. S'han representat les funcions normalitzades de la figura 6.10.	145

6.16	$\Phi_L(k, t)$ per als tres vectors d'ona més petits, ($\text{--- } k_1, \text{--- } k_2, \text{--- } k_3$), per als dos sistemes, i a les temperatures extremes analitzades.	147
6.17	$\Phi_L(k_1, t)$, equació (6.13), amb $k_1 \equiv k_{min} = 2\pi/L$, per als dos sistemes i a les temperatures extremes analitzades.	148
6.18	Comparativa de la funció de correlació longitudinal per als vectors d'ona k compatibles amb el sistema ($\text{--- } \Phi_L(k_1, t), \text{--- } \Phi_L(k_2, t)$ i $\text{--- } \Phi_L(k_3, t)$), amb la funció d'autocorrelació de velocitats angulars ($\text{--- } C_\omega(t)$), per als dos sistemes i a les temperatures extremes analitzades.	149
6.19	Component transversal de la correlació per als tres vectors d'ona més petits, ($\text{--- } k_1, \text{--- } k_2, \text{--- } k_3$), taula 6.5, per als dos sistemes i a les temperatures extremes analitzades.	151
6.20	$\Phi_T(k_1, t)$, equació (6.15), amb $k_1 \equiv k_{min} = 2\pi/L$, per als dos sistemes i a les temperatures extremes analitzades.	151
6.21	Funció de correlació del moment dipolar total $\phi(t)$ i component transversal de la densitat de moment dipolar $\Phi_T(k_{min}, t)$ amb $k_{min} \equiv 2\pi/L$, per a MeOH a temperatura ambient, i per MeO a les temperatures extremes analitzades.	152
7.1	Representació esquemàtica, en dues dimensions, de l'angle d'enllaç, $\theta^{(n)}$ amb $n = 1, 2$, així com els vectors que permeten calcular-lo. En blau la molècula central, en vermell les de la primera capa, i de gris les de la segona capa.	158
7.2	Angle d'enllaç corresponent a la primera capa de coordinació per MeO i per a diferents temperatures.	159
7.3	Angle d'enllaç corresponent a la segona capa de coordinació per MeO i per diferents temperatures.	160
7.4	Angle d'enllaç corresponent a la primera capa de coordinació per MeOH i per diferents temperatures.	161
7.5	Angle d'enllaç corresponent a la segona capa de coordinació per MeOH i per diferents temperatures.	162
7.6	Comparació de l'angle d'enllaç pels dos models a les temperatures extremes estudiades.	162
7.7	Comparativa entre l'angle d'enllaç per metanol i metoxi a temperatura ambient i per a diferents capes de coordinació.	163
7.8	Histogrames del paràmetre Q_6 considerant la primera capa de coordinació per metoxi, i per diferents temperatures.	168
7.9	Histogrames del paràmetre Q_6 considerant la segona capa de coordinació per metoxi, i per diferents temperatures.	168
7.10	Histogrames del paràmetre Q_6 considerant la primera capa de coordinació per metanol, i per diferents temperatures.	170
7.11	Histogrames del paràmetre Q_6 considerant la segona capa de coordinació per metanol, i per diferents temperatures.	171

7.12	Nombre de coordinació en metoxi en funció de la distància calculat a partir de la funció de distribució radial (línia contínua) i dels poliedres de Voronoi (línia a punts), i per les temperatures extremes analitzades.	174
7.13	Nombre de coordinació en metanol en funció de la distància calculat a partir de la funció de distribució radial (línia contínua) i dels poliedres de Voronoi (línia a punts), i per les temperatures extremes analitzades.	175
7.14	Propietats dels VP en metoxi i per a diferents temperatures. Les subfigures de l'esquerra mostren les densitats de probabilitat $P(X)$, i a la dreta les mateixes quantitats normalitzades pel valor mitjà $X^* = X/\langle X \rangle$ i en escala logarítmica en l'eix vertical.	179
7.15	Propietats dels VP en metanol i per a diferents temperatures. Les subfigures de l'esquerra mostren les densitats de probabilitat $P(X)$, i a la dreta les mateixes quantitats normalitzades pel valor mitjà $X^* = X/\langle X \rangle$ i en escala logarítmica en l'eix vertical.	180
7.16	Distribucions de probabilitat de les àrees (a), i de les longituds de les arestes (b) dels poliedres de Voronoi en metoxi a diferents temperatures.	182
7.17	Distribucions de probabilitat de les àrees (a), i de les longituds de les arestes (b) dels poliedres de Voronoi en metanol a diferents temperatures.	182
7.18	Exemples de VP per a metoxi a 298 K.	190
7.19	Exemples de VP per a metoxi a 298 K.	191
7.20	Exemples de VP per a metanol a 298 K.	192
7.21	Exemples de VP per a metanol a 298 K.	193

Índex de taules

2.1	Polinomis de Legendre ($P_l(x)$) per a $l \leq 5$	23
3.1	Paràmetres del potencial Lennard-Jones i càrregues dels centres interactius per als dos models computacionals, per MeO i MeOH.	39
3.2	Llargada de les simulacions de MeOH i MeO, on t_e i t_p són els temps d'equilibratge i producció respectivament, i L la longitud de la capsa de simulació, per a totes les temperatures.	41
4.1	Posicions del primer i segon mínims de la funció $g(r)$ en metoxi per a diferents temperatures, i nombres de coordinació associats.	46
4.2	Freqüència del màxim de l'espectre rotacional per a diferents temperatures.	51
4.3	Coeficients de difusió per diferents temperatures. r^2 és el coeficient de correlació de l'ajust lineal a D_r^θ . † Dades del coeficient de difusió translacional [66] per al mateix model molecular.	52
4.4	Temps de relaxació de les funcions de correlació de reorientació, $C_l(t)$, calculats a partir d'ajustar la funció a un funcional exponencial estirat per a diferents temperatures.	56
4.5	Temps de relaxació de les funcions de correlació de reorientació, $C_l(t)$, calculats a partir de la seva integral, equació (4.7), i per a diferents temperatures.	56
4.6	Quocients dels temps de relaxació (τ_l), obtinguts per integració, segons l'equació (2.96), i a diferents temperatures. Entre parèntesis s'indica els valors predits pel model de Debye.	58
4.7	Temps característics de les funcions d'autocorrelació de velocitats angulars, equació (5.17).	61
4.8	Temps de relaxació associats amb la funció d'scattering intermedi (τ) [66], el temps associat al segon polinomi de Legendre (τ_2), i el quocient entre ells per a totes les temperatures estudiades.	62
4.9	Paràmetres dels ajustos a un funcional crític de diferents coeficients: temps de relaxació de $F_s(k, t)$ (τ), temps de relaxació de $C_2(t)$ (τ_2), coeficient de difusió D_t^\dagger [66] i coeficient de difusió rotacional (D_r). . .	64
5.1	Posicions del primer i segon mínims de la funció $g(r)$ dels CM de MeOH, i nombres de coordinació associats, per a diferents temperatures. . . .	71

5.2	Estadística del nombre de ponts d'hidrogen n_{HB} i fracció de molècules f_n amb n ponts a 298 K.	79
5.3	Fracció de molècules amb un nombre fixat de ponts d'hidrogen (f_i) i nombre mitjà de ponts d'aquests (n_{HB}), en funció de la temperatura en MeOH.	80
5.4	Quocients de les fraccions moleculars en funció de la temperatura. . .	81
5.5	Temps de vida mitjana dels ponts d'hidrogen segons diferents valors del paràmetre t^* , i per a totes les temperatures.	84
5.6	Paràmetres de l'ajust a l'equació (5.7) de les funcions de correlació de velocitats angulars per als tres eixos principals i per diferents temperatures.	91
5.7	Temps característics de les funcions de correlació de les velocitats angulars (normalitzada), calculats a partir de la seva integral (equació (5.8)).	93
5.8	Temps característics de les funcions de correlació angulars (en fs) per 298 K. Els errors associats a aquests temps són de l'ordre de la unitat de l'última xifra mostrada.	95
5.9	Freqüència del màxim de l'espectre rotacional al voltant de cada eix principal (ν_x, ν_y, ν_z) per cada temperatura analitzada. S'ha afegit la freqüència del màxim secundari en la direcció Z, ν_z''	98
5.10	Elements diagonals del tensor rotacional (D_i^ω) [rad ² /ps] en el sistema molecular de metanol, per a diferents temperatures.	108
5.11	Coefficients de difusió rotacionals (D_i^θ) [rad ² /ps] calculats a partir del pendent del desplaçament angular quadràtic mitjà, equació (3.57), per a diferents temperatures i per a les tres direccions principals.	108
5.12	Coefficients de difusió rotacionals al voltant de l'eix X, per a diferents temperatures i pels primers estats d'enllaçament.	109
5.13	Coefficients de difusió rotacionals al voltant de l'eix Y, per a diferents temperatures i pels primers estats d'enllaçament.	109
5.14	Coefficients de difusió rotacionals al voltant de l'eix Z, per a diferents temperatures i pels primers estats d'enllaçament.	110
5.15	Angle de llibració mitjà del moment dipolar per diferents temperatures (equació (5.15)).	113
5.16	Paràmetres de l'ajust a una funció exponencial estirada ($A \exp(-(t/\tau_i)^\beta)$) de les funcions $C_i(t)$ per a diferents temperatures.	114
5.17	Paràmetres de l'ajust a una funció exponencial estirada ($A \exp(-(t/\tau_i)^\beta)$) de les funcions $C_i(t)$ per a diferents temperatures.	114
5.18	Relacions entre els temps de relaxació dels polinomis de Legendre segons el model de Debye i per als valors obtinguts a través de l'ajust KWW (veure taules 5.16 i 5.17).	117

6.1	Factor de Kirkwood g_k i permitivitat relativa ε per als dos models utilitzats i a diferents temperatures seleccionades.	125
6.2	Factor de Kirkwood-Fröhlich $g_k(r)$, equació (6.3), en funció de la distància per als dos models i a diferents temperatures.	128
6.3	Paràmetres dels ajustos a una funció del tipus $A \exp(-(t/\tau)^\beta)$ de les funcions $\Phi(t)$ i $\Phi_s(t)$ per MeOH i MeO per diferents temperatures seleccionades.	132
6.4	Valors del màxim de la component imaginària de la permitivitat dielèctrica ε'' segons la figura 6.9: numèric (—) Debye (—) Davidson (—).	139
6.5	Vectors d'ona més petits compatibles amb la longitud de la capsa de simulació en funció de la temperatura.	146
6.6	Temps de correlació associats a les components longitudinals (τ_L) i transversals (τ_T) de la densitat de moment dipolar, equacions (6.14) i (6.16) respectivament, per als tres vectors d'ona k més petits, taula 6.5, per a MeOH a temperatura ambient i per a MeO a les temperatures extremes analitzades, juntament amb la permitivitat ε^T en el lim $k \rightarrow 0$, equació (6.21). ε és la permitivitat del sistema, taula 6.1.	153
6.7	Valors inicials de les components de Fourier longitudinal $M_L(k, 0)$ i transversal $M_T(k, 0)$ de la densitat de moment dipolar, components longitudinal ε_L i transversal ε_T de la constant dielèctrica, i permitivitat ε^R , definida a (6.19), per als tres vectors d'ona k més petits, taula 6.5, per MeOH a temperatura ambient, i MeO a les temperatures extremes analitzades.	154
7.1	Valors del paràmetre Q_6 per diferents estructures [38].	167
7.2	Valors mitjans i desviació estandard dels valors Q_6 per metoxi a diferents temperatures.	167
7.3	Valors mitjans i desviació estandard dels valors Q_6 per metanol a diferents temperatures, veure figura 7.11	170
7.4	Radi de tall per als poliedres i nombre de coordinació associat per diferents temperatures, segons la tessellació de Voronoi, i per als dos sistemes simulats.	176
7.5	Valors obtinguts per a les principals propietats dels VP en metoxi i per diferents temperatures. L'última columna és el volum de la capsa de simulació.	181
7.6	Valors obtinguts per a les principals propietats dels VP en metanol i per diferents temperatures. L'última columna és el volum de la capsa de simulació.	181
7.7	Percentatge de poliedres predominants per a metoxi a 298 K, n_i és el nombre de cares amb i vèrtex.	184

7.8	Percentatge de poliedres predominants per a metoxi a 238 K, n_i és el nombre de cares amb i vèrtex.	184
7.9	Percentatge de poliedres predominants per a metoxi a 198 K, n_i és el nombre de cares amb i vèrtex.	185
7.10	Percentatge de poliedres predominants per a metoxi a 158 K, n_i és el nombre de cares amb i vèrtex.	185
7.11	Percentatge de poliedres predominants per a metoxi a 123 K, n_i és el nombre de cares amb i vèrtex.	185
7.12	Percentatge de poliedres predominants per a metoxi a 103 K, n_i és el nombre de cares amb i vèrtex.	186
7.13	Nombre de poliedres analitzats i les diferents classes trobades per a metoxi i per a les set temperatures indicades.	186
7.14	Percentatge de poliedres predominants per a metanol a 298 K, n_i és el nombre de cares amb i vèrtex.	187
7.15	Percentatge de poliedres predominants per a metanol a 238 K, n_i és el nombre de cares amb i vèrtex.	187
7.16	Percentatge de poliedres predominants per a metanol a 198 K, n_i és el nombre de cares amb i vèrtex.	188
7.17	Percentatge de poliedres predominants per a metanol a 158 K, n_i és el nombre de cares amb i vèrtex.	188
7.18	Nombre de poliedres analitzats i les diferents classes trobades per a metanol i per les quatre temperatures indicades.	189

Introducció

1.1 Fenomenologia de la transició vítria

Quan un líquid se sotmet a un ràpid refredament més enllà de la seva temperatura de congelació T_m , de manera que el sistema no cristal·litza, la seva viscositat augmenta diversos ordres de magnitud i el sistema esdevé un sòlid amorf o vidre. Mentre que el procés de cristal·lització es caracteritza per una discontinuïtat en el pendent del volum V a T_m , el procés de formació del vidre es caracteritza per un canvi suau del pendent de $V(T)$ [1, 2]. En la regió en què es produeix el canvi de pendent té lloc la transició vítria, tal com es pot veure a la figura 1.1.

Des d'un punt de vista experimental, se sol considerar que la transició vítria es produeix quan la viscositat augmenta fins a 10^{13} poise. L'augment de la viscositat va acompanyat d'un fort augment en el temps de relaxació estructural del sistema. Anomenem líquid sobrefredat aquell que es troba a temperatures properes a la transició vítria.

L'estudi dels líquids sobrefredats presenta reptes importants en el marc de la física estadística. Així, la dinàmica del sistema experimenta una gran ralentització que no ve acompanyada d'una causa estructural òbvia.

Pel que fa a la variació amb la temperatura dels coeficients de transport, com per exemple la viscositat η , assenyalarem dos funcionals que recullen el comportament típic dels diferents sistemes. Alguns líquids segueixen una llei tipus Arrhenius

$$\eta(T) = Ae^{E_a/(k_B T)} \quad (1.1)$$

on A és independent de T , i l'energia d'activació E_a és constant. En altres líquids $\eta(T)$ està millor representada per l'equació de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF)

$$\eta(T) = Ae^{B/(T-T_0)} \quad (1.2)$$

on A i B són independents de T . El quocient B/T_0 és una mesura de la *fragilitat* del líquid: valors decreixents indiquen fragilitats menors.

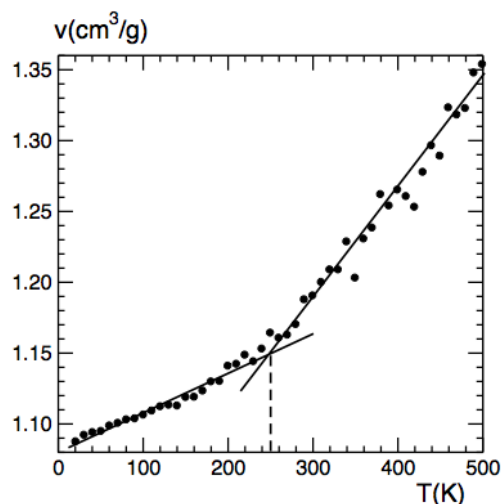


Figura 1.1: Volum específic en funció de la temperatura [3].

També és característica dels líquids sobrefredats la ruptura de la relació de Stokes-Einstein entre la viscositat i el coeficient de difusió, així com el desacoblament entre el coeficient de difusió translacional i el rotacional o ruptura de l'equació de Stokes-Einstein-Debye.

A la literatura [4] es fan servir els termes *homogeneïtat* i *heterogeneïtat* per justificar la no-exponencialitat de la relaxació del sistema. A l'escenari homogeni, totes les partícules es relaxarien de manera idèntica mitjançant processos intrínsecament no exponencials. A l'escenari heterogeni, l'aparent *stretching* de les funcions de relaxació dels líquids sobrefredats, així com el desacoblament dels coeficients de transport, podrien explicar-se per l'existència de diferents regions en el sistema que es relaxarien de forma exponencial. Ara bé, el temps característic de la relaxació seria diferent per cada regió, de manera que la superposició dels diferents termes produiria en el sistema global una relaxació no exponencial. Alguns experiments semblen donar suport a la hipòtesi de l'escenari heterogeni. Per exemple, la presència de regions espacialment correlacionades, que tenen una dinàmica similar, ha estat comprovada experimentalment en un fluid col·loidal [5].

Està àmpliament acceptat, que les heterogeneïtats dinàmiques [6] resulten fonamentals per comprendre la fenomenologia associada als líquids sobrefredats. Així, ha estat comprovat [7], que per a un sistema amb un potencial d'interacció del tipus Lennard-Jones, les partícules amb mobilitat més gran, tendeixen a formar clústers amb forma de corda, en l'estat sobrefredat, i que aquestes tenen tendència a moure's en la direcció d'aquesta corda.

Tot i els nombrosos esforços realitzats per bastir un marc teòric complet que permeti fer prediccions sobre el comportament dinàmic dels líquids sobrefredats, la seva

inexistència [8] fa de la simulació per ordinador una eina única en l'estudi d'aquests sistemes. La simulació ha contribuït de forma remarcable a l'anàlisi dels mecanismes microscòpics responsables de propietats observades experimentalment, especialment en líquids atòmics, alguns dels quals són, però, encara matèria de debat.

1.2 Antecedents del grup

El grup va iniciar l'estudi de líquids moleculars sobrefredats amb l'anàlisi del comportament d'un sistema de molècules d'etanol [9], mitjançant la Dinàmica Molecular [10]. El model microscòpic constava de quatre centres d'interacció units per enllaços rígids, de manera que la mobilitat intramolecular quedava reduïda a un únic angle de torsió. L'estudi va requerir en primer lloc simular el procés de refredament a pressió constant, per tal de determinar el volum del sistema a cada temperatura i després la realització de simulacions a volum i temperatura constants. En aquest treball es va constatar que les propietats estructurals del sistema, tals com les funcions de distribució radial o els factors d'estructura, no presenten diferències qualitatives en la fase sobrefredada respecte de la fase líquida. També es van poder observar en la relaxació de totes les funcions de correlació estudiades tres regions: un decaïment inicial de tipus gaussià, un règim no difusiu o regió β i un decaïment exponencial estirat o relaxació α , a llargs temps. L'estudi va permetre verificar les prediccions de la teoria de *Mode-Coupling* [11, 12] referents a la dinàmica del centre de masses de les molècules del sistema.

L'anterior metodologia també es va utilitzar en l'estudi de metanol sobrefredat [13]. El model utilitzat per les molècules de metanol, MeOH, era rígid amb tres centres d'interacció [14]. La motivació del treball era l'anàlisi de la influència dels ponts d'hidrogen en el comportament del sistema. Per això es va simular també un sistema de metanol sense ponts d'hidrogen, MeO. És a dir, les unitats moleculars del sistema eren bàsicament molècules dipolars, amb el mateix moment dipolar que les molècules de metanol, però sense centres d'interacció que els permetessin establir ponts d'hidrogen. Es va comparar el comportament de tots dos sistemes en propietats estructurals i dinàmiques, associades fonamentalment amb la dinàmica de translació.

També es va constatar l'aparició d'heterogeneïtats en la dinàmica de translació a baixes temperatures. Aquestes heterogeneïtats es van caracteritzar a partir de funcions de correlació entre desplaçaments en intervals de temps consecutius [15], així com a partir de l'anàlisi de la correlació espacial dels subsistemes dinàmics emergents en el sistema [16]. Es va detectar l'existència de correlacions entre els desplaçaments dels centres de massa moleculars en intervals de temps consecutius

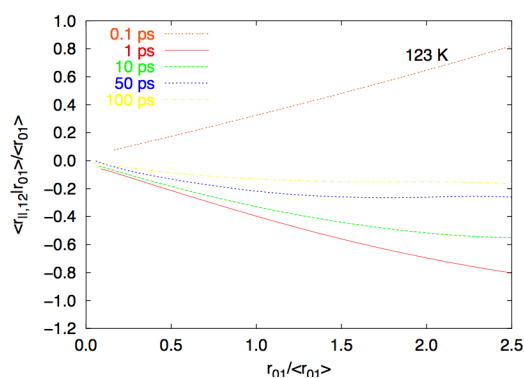


Figura 1.2: Correlació entre el desplaçament d'una molècula en dos intervals de temps consecutius.

en l'anomenada regió de relaxació β . Aquestes correlacions tendien a desaparèixer en considerar intervals de temps més llargs, ja en la regió de relaxació α . També es va investigar la direccionalitat de la dinàmica translacional. A baixes temperatures, i en un interval de temps situat a la regió de relaxació β , el desplaçament del centre de masses té una important component en sentit contrari al desplaçament observat en l'interval de referència o inicial, tal com es mostra a la figura 1.2. Les amplituds associades a aquest comportament quasi-oscil·latori augmenten a mesura que disminueix la temperatura.

Es van avaluar funcions de distribució radial entre molècules amb diferents mobilitats i es va observar que molècules que pertanyien al mateix domini dinàmic també es trobaven correlacionades espacialment. De la mateixa manera, les molècules amb les mobilitats més grans formaven agrupacions de geometria quasi lineal i de majors dimensions que les de menor mobilitat. Les molècules de menor mobilitat formaven agrupacions menors i la seva geometria no era quasi lineal.

Aquests estudis mostren que la simulació és un instrument d'una gran potència en l'estudi de líquids sobrefredats.

1.3 Objectius i esquema de la tesi

L'objectiu fonamental d'aquesta tesi ha estat estudiar el comportament de dos models moleculars, MeO i MeOH, a diferents temperatures, on les més baixes s'acosten a la transició vítria, tot estenent l'anàlisi a les propietats orientacionals, tant estàtiques com dinàmiques.

Al capítol 2, s'exposen les prediccions d'aquestes teories sobre el comportament de líquids sobrefredats, concretament de les que s'han testat en aquesta tesi.

Al capítol 3 s'expliquen els detalls de la tècnica de simulació utilitzada, la dinàmica molecular (DM) i de les propietats calculades. La resta del treball mostra els resultats obtinguts.

S'ha vist en altres treballs [17], que la dinàmica de translació i de rotació no es veuen igualment afectades en apropar-se a la temperatura de transició vítria. La dinàmica rotacional i la seva connexió amb el moviment translacional ha estat analitzada en simulacions de diferents models moleculars com ortoterfenil [18], i aigua [19, 20], on s'hi ha observat un desacoblament a temperatures properes a la transició vítria [21]. Per un sistema rígid diatòmic, s'ha vist que els salts resulten un mecanisme important a l'estat sobrefredat [22], i que els salts en la rotació esdevenen més importants que no pas els seus anàlegs translacionals [23]. L'anàlisi de l'acoblament translació-rotació en sistemes no polars ha posat en dubte l'aplicació del model difusiu per tal de descriure la dinàmica rotacional d'un líquid sobrefredat [24]. Per alguns líquids fràgils, s'ha observat que la difusió rotacional es manté inversament proporcional a la viscositat a temperatures en les quals la difusió translacional mostra un diferent comportament [25, 26]. A més a més, per vidres col·loïdals, s'ha observat una transició vítria rotacional, a part de la ja observada transició vítria translacional [27]. Aquests aspectes, juntament amb l'estudi de la dinàmica de reorientació del moment dipolar, i la rotació al voltant dels eixos principals d'inèrcia, per un líquid diatòmic format per molècules rígides amb un moment dipolar associat, MeO, a diferents temperatures, s'analitzen al capítol 4 [28].

Un coneixement detallat de la dinàmica dels alcohols, a escala molecular, és fonamental degut al paper que juguen com a solvents en molts processos químics. És un fet generalment acceptat que les propietats termodinàmiques, estructurals i dinàmiques resulten altament influenciades per la xarxa de ponts d'hidrogen que estableixen les diferents molècules entre si [29, 30, 31]. La presència de ponts d'hidrogen modifica les propietats del sistema. Per exemple, etanol (CH_3CH_2OH) i dimetil èter (CH_3OCH_3), tenen el mateix nombre d'electrons, mida i moment dipolar semblant. Així i tot, els seus punts d'ebullició són $78.5^\circ C$ i $-24.8^\circ C$, respectivament. A través de les simulacions s'ha estudiat la dinàmica de metanol [32, 33] així com el paper que hi desenvolupa el nombre de ponts d'hidrogen [34, 35]. Aquest treball es presenta al capítol 5 [36].

La cerca dels mecanismes microscòpics que governen la resposta dielèctrica en líquids polars és un tema de gran interès. L'espectroscòpia dielèctrica ha ajudat a entendre com l'estructura molecular de certs compostos influeix en la resposta a un camp elèctric extern, i com aquesta resposta varia en arribar a temperatures ($T \sim T_g$) pròximes a la transició vítria [37]. Moltes de les propietats que caracteritzen el seu comportament dielèctric han estat atribuïdes a les propietats de l'enllaç per pont d'hidrogen [38, 39, 40, 41]. Per aquests motius, en el capítol 6 [42], es comparen

els resultats de diferents propietats dielèctriques per als dos models simulats, MeO i MeOH, a diferents temperatures.

És conegut que la transició vítria no té associada una modificació estructural evident. Per exemple, no s'observen canvis qualitius en les funcions de distribució radial. Així i tot, l'existència d'heterogeneïtats dinàmiques suggereix que l'estructura local podria veure's afectada. Aquesta estructura local pot ser caracteritzada mitjançant les propietats dels políedres de Voronoi associats. Per definició el políedre de Voronoi és la regió de l'espai convexa, i tancada, on cada punt d'aquesta regió està més a prop d'aquesta molècula, que de qualsevol altra del sistema. D'aquesta manera s'obté una tessellació completa de tot el volum. Aquesta anàlisi, juntament amb altres propietats que involucren correlacions espacials entre més de dos cossos es troba al capítol 7.

Marc teòric

En aquest apartat es dona un esquema bàsic de les teories que s'han analitzat en aquest treball. Primerament, s'introdueix la teoria *Mode Coupling*, i com aquesta pot ser aplicada al càlcul de diferents funcions de correlació dependents del temps. A causa de la complexitat de les equacions obtingudes, aproximacions independents per a la funció memòria són necessàries per al tractament numèric d'aquestes. Es presentaran algunes de les prediccions que se'n deriven. Seguidament, es desenvoluparà el model de Debye per a la relaxació dielèctrica. Amb aquest model es podran analitzar de manera qualitativa els resultats, i obtenir els temps de relaxació, tant individuals com col·lectius, dels processos dinàmics involucrats. Per al cas estàtic s'obtinran relacions de la permitivitat dielèctrica amb propietats moleculars del sistema.

2.1 Transició vítria

El moviment aleatori d'una partícula immersa dins d'un fluid s'anomena moviment brownià. L'equació bàsica rep el nom d'equació de Langevin i es pot escriure com

$$m\dot{\mathbf{v}} = -m\zeta\mathbf{v} + \mathbf{R}(t) \quad (2.1)$$

on \mathbf{v} és la velocitat de la partícula browniana, $(-m\zeta\mathbf{v})$ la força de fricció, i $\mathbf{R}(t)$ la força aleatòria, o soroll tèrmic, que representa les interaccions amb les altres partícules. Els efectes d'aquesta força queden determinats pels seus dos primers moments estadístics

$$\langle \mathbf{R}(t) \rangle = 0 \quad (2.2)$$

$$\langle \mathbf{R}(0)\mathbf{R}(t) \rangle = 2\pi R_0\delta(t) \quad (2.3)$$

El teorema de fluctuació-dissipació permet la relació entre la fricció i el terme aleatori

$$\pi R_0 = k_B T \zeta m \quad (2.4)$$

Aquest model, només és vàlid després que la partícula ha experimentat un gran nombre de col·lisions. El fet que la força de fregament sigui proporcional a la velocitat al mateix instant de temps, aproximació de Markov, deixa de ser plausible a mesura

que la mida de la partícula browniana s'acosta al de les del fluid on està immersa. Utilitzant un coeficient de fricció $\xi(t-s)$ amb contribucions a temps anteriors s , es pot escriure una equació de tipus Langevin generalitzada per l'acceleració de la partícula

$$m\dot{\mathbf{u}}(t) = -m \int_0^t \xi(t-s)\mathbf{u}(s)ds + \mathbf{R}(t) \quad (2.5)$$

En aquest cas, es pot escriure la força de fregament com un producte de convolució entre el coeficient de fricció i la velocitat de la partícula, i és el terme que conté els efectes de memòria. Donat que les propietats de la força estocàstica, equacions (2.2) i (2.3), continuen sent vàlides, podem multiplicar l'equació (2.5) per $\mathbf{u}(0)$ i fer la mitjana $\langle \dots \rangle$ per obtenir una equació per a la variació de la funció d'autocorrelació de velocitats

$$\dot{C}(t) = - \int_0^t \xi(t-s)C(s)ds \quad (2.6)$$

on $\xi(t)$ rep el nom de funció memòria de la funció d'autocorrelació $C(t)$. Per tal de descriure la dinàmica d'un medi homogeni per a processos amb memòria, s'ha generalitzat l'equació de Langevin utilitzant el formalisme de Mori-Zwanzig [43], a partir de les equacions microscòpiques del moviment amb un nombre limitat de variables caracteritzades per una dinàmica simple.

De manera general, és possible escriure una expressió similar a l'equació (2.6) per a la funció d'autocorrelació d'una variable dinàmica genèrica $A = A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$. La dependència temporal d'aquest observable A pot ser descrita a través de l'operador de Liouville $\mathcal{L} \equiv i\{\mathcal{H}, \}$ utilitzant l'operador de Poisson $\{ \dots \}$

$$\dot{A}(t) = i\mathcal{L}A = i\mathcal{L}e^{i\mathcal{L}t}A(0) = \{\mathcal{H}, A\} \quad (2.7)$$

on \mathcal{H} és el hamiltonià del sistema. Es defineix el producte escalar entre dos observables com

$$(A, B) = \langle A^*B \rangle \quad (2.8)$$

amb $\langle \dots \rangle$ una mitjana en la col·lectivitat canònica. Utilitzant aquest producte escalar es pot definir per qualsevol magnitud B , l'operador \mathcal{P} , projecció sobre A , com

$$\mathcal{P}B = (A, B)(A, A)^{-1}A \quad (2.9)$$

A través de manipulacions amb aquests operadors de projecció \mathcal{P} , i $\mathcal{Q} \equiv 1 - \mathcal{P}$, ortogonal al primer, s'aconsegueix separar grups de variables que mostren una evolució diferent en l'espai de fases. El resultat és una equació exacta per a l'evolució d' A :

$$\dot{A} - i\Omega A(t) + \int_0^t M(t-s)A(s)ds = R(t) \quad (2.10)$$

Aquesta equació (2.10) rep el nom d'equació de Langevin generalitzada (ELG), amb Ω la freqüència d'oscil·lació, $M(t)$ la funció memòria, i $R(t)$ la força estocàstica. D'aquesta manera identifiquem

$$i\Omega = (A, i\mathcal{L}A)(A, A)^{-1} \quad (2.11)$$

$$M(t) = (R(0), R(t))(A, A)^{-1} \quad (2.12)$$

$$R(t) = e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}t}i\mathcal{Q}\mathcal{L}A \quad (2.13)$$

Aquesta última equació resulta important, donat que l'evolució temporal de la força $R(t)$ està governada pel propagador ortogonal $e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}t}$, i per tant, evoluciona en un subespai diferent d'aquell en el que ho fa la variable A .

Tenint en compte la definició de la funció d'autocorrelació associada a la variable $C_{AA}(t) = \langle A^*(0)A(t) \rangle$, multiplicant (2.10) per $A(0)$ i realitzant la mitjana corresponent $\langle \dots \rangle$, podem escriure de manera general, una equació per a l'evolució de la funció d'autocorrelació

$$\dot{C}_{AA}(t) - i\Omega C_{AA}(t) + \int_0^t M(t-s)C_{AA}(s)ds = 0 \quad (2.14)$$

Aquesta equació és semblant a la d'un oscil·lador esmorteït, i es pot estendre a un grup de variables A_1, \dots, A_n ampliant la definició de Ω i M a matrius $n \times n$. D'aquesta manera podem veure com les equacions (2.5) i (2.6) són un cas concret de les equacions (2.10) i (2.14). Derivant respecte del temps l'anterior expressió s'obté una nova equació per a la funció d'autocorrelació $C_{AA}(t)$ [10, 44]

$$\ddot{C}_{AA}(t) + \Omega^2 C_{AA}(t) + \int_0^t M(t-s)\dot{C}_{AA}(s)ds = 0 \quad (2.15)$$

D'acord amb les expressions (2.12) i (2.13), si totes les variables lentes estan incloses en A , la funció memòria, $M(t)$, evoluciona en un subespai ortogonal, i per tant ha de ser una variable ràpida. Aquest acoblament entre variables és conegut com a teoria *mode coupling*. Donat que en els líquids sobrefredats l'aspecte més rellevant és la ralentització dinàmica, és comú utilitzar com a variable lenta, les fluctuacions de densitat. Per a un vector d'ona \mathbf{k}

$$\rho(\mathbf{k}, t) = \sum_j \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.16)$$

Amb aquesta expressió podem calcular la funció de dispersió intermèdia com

$$F_s(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{k}, t) \rho(-\mathbf{k}, 0) \rangle \quad (2.17)$$

Utilitzant $\Phi(k, t) = F_s(k, t)/S(k)$ amb $S(k) = F_s(k, 0)$ el factor d'estructura estàtic, dins de l'equació (2.15), com a funció de correlació genèrica $C_{AA}(t)$, s'obté

$$\ddot{\Phi}(k, t) + \Omega^2(k)\Phi(k, t) + \int_0^t [M^0(k, t-s) + \Omega^2 m(k, t-s)]\dot{\Phi}(k, s)ds = 0 \quad (2.18)$$

on la funció memòria $M(t)$, de l'equació (2.15), ha estat separada en dues contribucions: $M^0(k, t)$ descriu la dinàmica a curts intervals de temps, i pot ser aproximada per una funció gaussiana o per una funció delta de Dirac, $M^0(k, t) = \nu(k)\delta(t)$ [45]. Per a intervals de temps prou grans $m(k, t)$ predomina. En l'aproximació MCT ideal es suposa que $m(k, t)$ és una funció quadràtica de $\Phi(k, t)$.

Donada la complexitat del conjunt d'equacions resultant, aquest només es pot tractar de manera numèrica. Per tal de simplificar les equacions es pot suposar que la principal contribució a $m(k, t)$ està al voltant del pic principal de $S(k) = 1 + A\delta(k - k_{max})$, amb A l'àrea sota el pic principal. Utilitzant MCT ideal, $m(k, t) = \lambda_2\Phi^2(t)$ i ignorant la part $M^0(t)$, es pot escriure l'equació (2.18) com

$$\ddot{\Phi}(t) + \Omega^2\Phi(t) + \lambda_2\Omega^2 \int_0^t \Phi^2(t-s)\dot{\Phi}(s)ds = 0 \quad (2.19)$$

amb $\Phi(t) = F_s(k_{max}, t)/S(k_{max})$. Aquesta expressió conté un terme no lineal, $\lambda_2\Phi^2(t)$, que en sobrepassar un valor crític, fa que la funció $\Phi(t)$ no decaigui cap a zero.

Prediccions de MCT

La teoria de *Mode Coupling* [11, 12], parteix d'un punt de vista dinàmic. Fa referència a una sèrie de tècniques que van ser desenvolupades per explicar propietats anòmales de certs coeficients de transport. Parteix del fet que les propietats estructurals dels líquids sobrefredats no presenten grans diferències a les d'un líquid a temperatura ambient.

Suposa una equació tipus Langevin per la dinàmica del sistema i fa prediccions sobre el comportament analític de diverses funcions de correlació i coeficients de transport. Prediu una temperatura crítica on la viscositat divergeix [11]. A mesura que refredem el sistema, les partícules queden atrapades per les seves veïnes, i aquest fet provoca una ralentització de la dinàmica individual. Aquesta teoria permet explicar la relaxació en dos règims (α i β) diferenciats, així com el fet que la ralentització dinàmica afecta de la mateixa manera tots els observables acoblats amb la densitat.

La predicció més important és l'existència d'una temperatura crítica T_c superior a la temperatura vítria T_g , a partir de la qual el temps de relaxació del sistema divergeix. Totes les prediccions que es mostraran fan referència a temperatures pròximes a T_c .

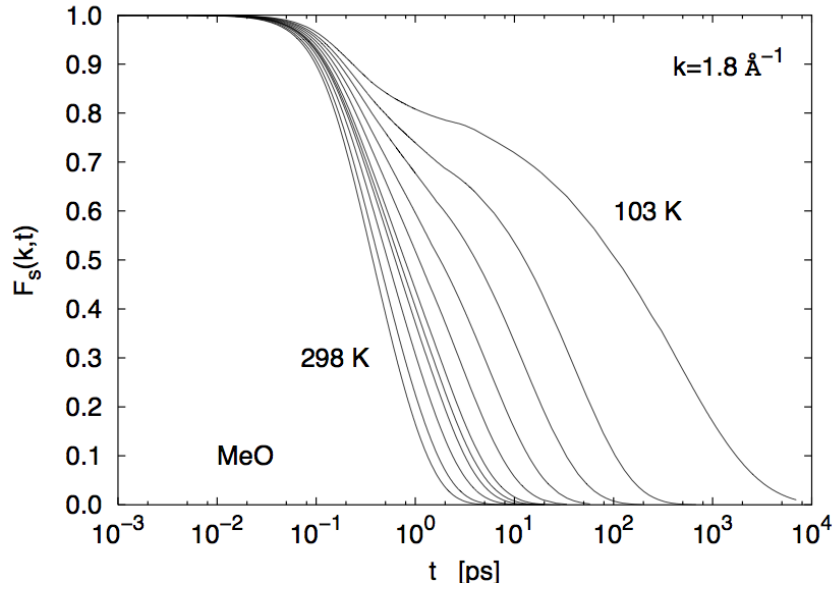


Figura 2.1: Dependència temporal d'una funció de correlació a l'estat líquid (temperatures properes a 298K) o a l'estat sobrefredat (temperatures més baixes).

La teoria també ha demostrat que en aquest rang de temperatures, es poden observar tres règims diferents en la relaxació d'una funció de correlació genèrica, veure figura 2.1. Per a temps curts, $t \rightarrow 0$, podem veure el règim balístic. Per a temps intermedis, es pot veure que la funció no varia amb el temps, i es pot apreciar un *plateau*, o regió plana. En aquest interval de temps es dona la relaxació β . Finalment, per temps suficientment llargs, $t \rightarrow \infty$, la funció de correlació decau cap a 0, en l'anomenada relaxació α . En aquesta última regió, el temps de la relaxació α pot obtenir-se a través de l'ajust a la funció fenomenològica de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) o exponencial estirada

$$\Phi(t) = A \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) \quad (2.20)$$

on A és l'amplitud, τ el temps de la relaxació α i l'exponent β compleix $0 < \beta \leq 1$ i està relacionat amb la fragilitat del líquid [46]. Tots tres paràmetres són funció de la temperatura. També prediu, dins del règim α , la superposició temps-temperatura.

$$\Phi_x(t, T) = \Psi_x(t/\tau_x(T)) \quad (2.21)$$

on Ψ_x és una funció mestra, i $\tau_x(T)$ és el temps de relaxació associat a la funció de correlació Φ_x . El temps d'escala de la relaxació α , $\tau_x(T)$, mostra una divergència a mesura que $T \sim T_c$, de la forma

$$\tau_x(T) = C_x(T - T_c)^{-\gamma} \quad (2.22)$$

amb C_x que és independent de la temperatura i depèn de l'observable x . L'exponent γ és constant i no depèn de la funció de correlació. Com a conseqüència, el coeficient de difusió satisfà

$$D \propto (T - T_c)^\gamma \quad (2.23)$$

ja que D pot expressar-se com el límit $k \rightarrow 0$ de la funció de dispersió intermèdia [10].

2.2 Propietats dielèctriques

2.2.1 Permitivitat estàtica

Segons l'electromagnetisme clàssic, veure per exemple [47], la relació entre el camp extern aplicat (\mathbf{E}), la polarització (\mathbf{P}), o densitat de moment dipolar, i el vector desplaçament elèctric (\mathbf{D}) és:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = \varepsilon\mathbf{E} \quad (2.24)$$

on ε és la permitivitat dielèctrica i és independent de la intensitat del camp extern aplicat (aproximació a primer ordre).

Aïllant la polarització obtenim,

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\mathbf{E} = \chi\mathbf{E} \quad (2.25)$$

D'on s'observa que la polarització és proporcional al camp elèctric aplicat. La constant de proporcionalitat s'anomena susceptibilitat dielèctrica i val

$$\chi = (\varepsilon - 1)/4\pi \quad (2.26)$$

En els materials dielèctrics la polarització pot descompondre's en dos termes

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_\alpha + \mathbf{P}_\mu \quad (2.27)$$

\mathbf{P}_α dóna compte de la polarització induïda. S'utilitza per modelitzar els dielèctrics no polars, on en primera aproximació se suposa un desplaçament elàstic entre el nucli i la distribució electrònica. En els models moleculars que no contempen aquesta possibilitat, $\mathbf{P}_\alpha = 0$. \mathbf{P}_μ resulta de l'orientació dels moments dipolars permanents que constitueixen els líquids polars. Si el sistema està constituït per N dipols permanents, independents entre si, podem aproximar la polarització per

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_\mu = \frac{N}{V}\langle\boldsymbol{\mu}\rangle \quad (2.28)$$

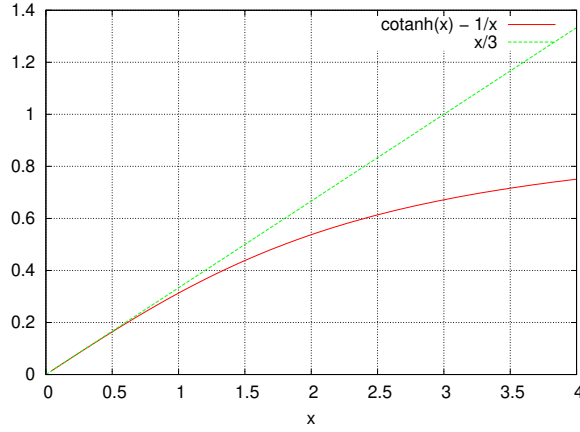


Figura 2.2: Representació de les funcions $\cotanh(x) - 1/x$ i $x/3$

on $\langle \mu \rangle$, moment dipolar mitjà, es pot obtenir a través de l'energia potencial d'un dipol en presència d'un camp elèctric \mathbf{E} com

$$W = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} = -\mu E \cos(\theta) \quad (2.29)$$

Si la densitat és baixa, es pot menysprear la interacció entre dipols veïns en el càlcul de l'energia total del sistema, i W depèn exclusivament de l'orientació dels dipols individuals. Llavors, l'orientació mitjana es pot calcular utilitzant la llei de distribució de Boltzmann

$$\begin{aligned} \langle \cos\theta \rangle &= \frac{\int_0^\pi \cos\theta e^{\frac{\mu E \cos\theta}{k_B T}} \frac{1}{2} \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\frac{\mu E \cos\theta}{k_B T}} \frac{1}{2} \sin\theta d\theta} \\ &= \frac{1}{a} \frac{\int_{-a}^a e^x x dx}{\int_{-a}^a e^x dx} = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} \equiv L(a) \end{aligned} \quad (2.30)$$

on hem utilitzat el canvi $a = \frac{\mu E}{k_B T}$ i $x = a \cos\theta = \frac{\mu E \cos\theta}{k_B T}$. El resultat d'aquesta integral es coneix com a funció de Langevin, $L(a)$. El primer sumand de (2.30) correspon a la funció $\cotanh(a)$. Com es pot veure a la figura 2.2 el moment mitjà no és una funció lineal del camp extern aplicat, però per a valors petits de l'argument, la funció es pot aproximar pel desenvolupament de Taylor a primer ordre

$$\langle \cos\theta \rangle = \frac{1}{3} a = \frac{\mu E}{3k_B T} \quad (2.31)$$

D'aquesta última relació es dedueix que valors petits d' a ($0 \leq a \ll 1$) impliquen o bé camps \mathbf{E} petits o bé altes temperatures. Substituint (2.28) a (2.25), i utilitzant $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \mu \langle \cos\theta \rangle$, podem escriure

$$N \frac{\mu^2}{3V k_B T} (\mathbf{E}) = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E} \quad (2.32)$$

Aïllant ε i substituint $\beta = 1/k_B T$, podem trobar una relació entre la permitivitat i el moment dipolar μ

$$\varepsilon = 1 + \frac{4N\pi}{3V} \beta \mu^2 \quad (2.33)$$

Aquest desenvolupament, es coneix com el model de Debye de la polarització dielèctrica [48]. Segons aquest, a mesura que disminueix la temperatura, augmenta la permitivitat, de manera que a temperatures molt baixes, la permitivitat divergeix $\varepsilon \sim \infty$, comportament que no s'observa experimentalment. Aquesta equació negligeix totalment la correlació entre orientacions de molècules veïnes.

Posteriorment, Onsager [49], separant el camp intern en dues contribucions, una de caràcter orientacional, i una altra, de resposta, deguda a la polarització dels dipòls del voltant, aconsegueix evitar la divergència en la permitivitat a baixes temperatures. Així i tot, l'equació obtinguda no incorpora correlacions amb les altres molècules.

Finalment, en el model de Kirkwood-Frölich [50, 51], i per tal de donar compte de manera més acurada de la correlació entre molècules properes, es considera una cavitat prou gran per poder aplicar models estadístics, amb un nombre N de molècules, i amb moment dipolar $\mathbf{M} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i$. Per simplificar la notació, anomenem \mathbf{X} al conjunt de desplaçaments respecte de la posició d'equilibri (\mathbf{r}_i) sofert per les càrregues en presència d'un camp elèctric extern. D'aquesta manera,

$$d\mathbf{X} = \prod_i d\mathbf{r}_i \quad (2.34)$$

Si anomenem $\langle \mathbf{M} \rangle_E$ a la projecció mitjana del moment dipolar a la cavitat en la direcció del camp \mathbf{E} extern aplicat, la podem calcular tenint en compte la distribució de Boltzmann sobre totes les possibles configuracions en l'espai de fases,

$$\langle \mathbf{M} \rangle_E = \frac{\int \mathbf{M}(\mathbf{X}) \cos \theta \exp \left[-\frac{U(\mathbf{X}, \mathbf{E})}{k_B T} \right] d\mathbf{X}}{\int \exp \left[-\frac{U(\mathbf{X}, \mathbf{E})}{k_B T} \right] d\mathbf{X}} \quad (2.35)$$

Reescrivint l'equació (2.29) en termes de l'energia total del sistema

$$U(\mathbf{X}, \mathbf{E}) = U(\mathbf{X}) - \mathbf{M}(\mathbf{X}) E_i \cos \theta \quad (2.36)$$

on $U(\mathbf{X})$ és l'energia en absència de camp extern aplicat i E_i el camp intern, dins de la cavitat. Podem desenvolupar la funció exponencial dins de la integral a (2.35) fins a primer ordre,

$$\exp \left[-U(\mathbf{X}, \mathbf{E})/k_B T \right] = \exp \left[-U(\mathbf{X})/k_B T \right] \left[1 + \frac{\mathbf{M}(\mathbf{X})}{k_B T} E_i \cos \theta \right] \quad (2.37)$$

utilitzant aquesta última expressió dins de (2.35), podem escriure

$$\langle \mathbf{M} \rangle_E = \frac{E_i}{k_B T} \frac{\int M^2(\mathbf{X}) \cos^2 \theta \exp \left[-\frac{U(\mathbf{X})}{k_B T} \right] d\mathbf{X}}{\int \exp \left[-\frac{U(\mathbf{X})}{k_B T} \right] d\mathbf{X}} \quad (2.38)$$

i tenint en compte que $M(X)$ pot estar en qualsevol direcció respecte de \mathbf{E} , $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ [51, 52],

$$\langle \mathbf{M} \rangle_E = \frac{E_i}{3V k_B T} \langle M^2(\mathbf{X}) \rangle \quad (2.39)$$

on hem utilitzat

$$\langle M^2 \rangle = \frac{\int M^2(\mathbf{X}) \exp \left[\frac{-U(\mathbf{X})}{k_B T} \right] d\mathbf{X}}{\int \exp \left[\frac{-U(\mathbf{X})}{k_B T} \right] d\mathbf{X}} \quad (2.40)$$

Aquesta equació (2.39) (resposta lineal a primer ordre), ens relaciona la projecció del moment dipolar mitjà en la direcció del camp extern aplicat, amb les fluctuacions del moment dipolar mitjà sense camp extern aplicat.

D'acord amb l'equació (2.25), tenint en compte que la font de polarització prové del camp dins de la cavitat,

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}_i \quad (2.41)$$

podem trobar una expressió que ens relaciona la permitivitat dielèctrica del sistema amb les fluctuacions de moment dipolar

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi}{3V} \beta \langle M^2 \rangle \quad (2.42)$$

Introduint el factor g_k de Kirkwood

$$g_k = \frac{\langle M^2 \rangle}{N \mu^2} \quad (2.43)$$

arribem a l'expressió

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi N}{3V} \beta g_k \mu^2 \quad (2.44)$$

Podem comparar aquesta última expressió amb l'equació (2.33) per comprovar que la diferència entre elles és el factor g_k . De manera que per $g_k = 1$ recuperem l'equació per a dipols independents, o model de Debye (2.33). Aquest resultat relaciona la constant dielèctrica amb les fluctuacions del moment dipolar a través del factor g de Kirkwood. Escrivint l'equació (2.43) en funció dels dipols individuals, $\mathbf{M} = \sum_i \mu_i$ podem desenvolupar $\langle M^2 \rangle$

$$\begin{aligned} g_k &= \frac{\langle M(0)^2 \rangle}{N \mu^2} = \frac{\langle \sum_i \mu_i(0) \cdot \sum_j \mu_j(0) \rangle}{N \mu^2} \\ &= 1 + (N - 1) \langle \mu_i(0) \cdot \mu_j(0) \rangle / \mu^2 \end{aligned} \quad (2.45)$$

Si únicament es considera la interacció entre un dipol i els seus z primers veïns més propers

$$g_k = 1 + z \langle \cos \theta \rangle \quad (2.46)$$

2.2.2 Relaxació dielèctrica

La resposta depenent del temps d'un líquid dipolar a un camp extern aplicat és de gran interès per entendre la física (química) de la fase líquida [53]. En l'aproximació de resposta lineal, les fluctuacions de la polarització causades pel moviment a causa de les fluctuacions tèrmiques resulten ser la mateixa causa que els canvis macroscòpics induïts pel camp elèctric [54]. És sabut que la constant dielèctrica en líquids i sòlids depèn fortament de la freqüència en la qual es mesuri [55, 56]. En el límit de longituds d'ona grans i temps llargs, la resposta està governada pels moviments de reorientació de les molècules dipolars. En aquest límit sovint s'utilitzen descripcions contínues de la matèria en la relaxació deguda a la polarització [53]. La relaxació dielèctrica en líquids associatius ha estat llargament estudiada a través de tècniques experimentals en el rang de freqüències que va de microones ($\sim 3\text{cm}^{-1}$), a l'infraroig llunyà ($\sim 34\text{cm}^{-1}$) ($\sim\text{THz}$). Aquests experiments permeten obtenir informació sobre les components real i complexa de la permitivitat depenent de la freqüència $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$.

Considerem el comportament d'un conjunt de dipols en un camp extern, $\mathbf{E}(t)$, variable amb el temps. Quan el camp oscil·la a freqüències baixes aquests poden anar orientant-se amb el valor instantani del camp, però a mesura que la freqüència augmenta, també augmenta el desfasament entre la seva orientació i el camp aplicat.

Suposant que els canvis en el camp extern aplicat són lents comparats amb els moviments de les molècules, podem considerar que la polarització (\mathbf{P}) està en equilibri amb el camp extern i per tant

$$\mathbf{P} = \chi(\omega)\mathbf{E} \quad (2.47)$$

on $\chi(\omega)$ és la susceptibilitat depenent de la freqüència del sistema, i es pot calcular a partir de la correlació del moment dipolar $\Phi(t)$ com

$$\chi(\omega) = \int_0^\infty e^{-i\omega t} \Phi(t) dt \quad (2.48)$$

En general, donat que $\Phi(t) \in \mathbb{R}$, la susceptibilitat resulta ser una magnitud complexa, $\chi(\omega) \in \mathbb{C}$, i podem escriure les seves components com

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) \quad (2.49)$$

Utilitzant la relació d'Euler podem calcular aquestes components mitjançant

$$\chi'(w) = \int_0^{\infty} \Phi(t) \cos(wt) dt \quad (2.50)$$

$$\chi''(w) = \int_0^{\infty} \Phi(t) \sin(wt) dt \quad (2.51)$$

Aquestes dues funcions no són independents, i a través de les relacions de Kramers-Kronig [57, 58], podem veure com el coneixement d'una component dóna informació sobre l'altra.

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \chi''(\omega') \frac{\omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (2.52)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \chi'(\omega') \frac{\omega d\omega'}{\omega^2 - \omega'^2} \quad (2.53)$$

Aïllant la permitivitat del sistema (ε), a l'equació (2.26), podem escriure

$$\varepsilon(w) = 1 + 4\pi\chi(w) \quad (2.54)$$

i utilitzant les equacions (2.50) i (2.51), podem trobar una expressió per al càlcul de les components de la permitivitat del sistema com

$$\varepsilon'(w) = 1 + 4\pi \int_0^{\infty} \Phi(t) \cos(wt) dt \quad (2.55)$$

$$\varepsilon''(w) = 4\pi \int_0^{\infty} \Phi(t) \sin(wt) dt \quad (2.56)$$

Funció de correlació del moment dipolar

Es defineix la funció de correlació temporal del moment dipolar total [10, 57] com

$$\Phi(t) = \frac{\langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle}{\langle |\mathbf{M}(0)|^2 \rangle} \quad (2.57)$$

Si considerem un sistema que conté N dipòls, podem calcular $M(t)$ com la suma dels N moments dipolars de cada molècula μ_i , $\mathbf{M}(t) = \sum_{i=1}^N \mu_i(t)$. D'aquesta manera podem expressar la funció de correlació en funció dels moments dipolars individuals.

$$\begin{aligned} \Phi(t) &= \frac{\langle \mathbf{M}(t) \mathbf{M}(0) \rangle}{\langle |\mathbf{M}(0)|^2 \rangle} = \frac{\langle \sum_{i=1}^N \mu_i(t) \sum_{j=1}^N \mu_j(0) \rangle}{\langle |\mathbf{M}(0)|^2 \rangle} = \\ &= N \frac{\langle \mu_i(t) \mu_i(0) \rangle}{\langle |\mathbf{M}(0)|^2 \rangle} + N(N-1) \frac{\langle \mu_i(t) \mu_j(0) \rangle}{\langle |\mathbf{M}(0)|^2 \rangle} = \\ &= \frac{N\mu^2}{\langle |\mathbf{M}(0)|^2 \rangle} \Phi_s(t) + \frac{N(N-1)\mu^2 \langle \mathbf{u}_i(0) \mathbf{u}_j(0) \rangle}{\langle |\mathbf{M}(0)|^2 \rangle} \Phi_d(t) \end{aligned} \quad (2.58)$$

on $\Phi_s(t)$ és la funció d'autocorrelació dels dipòls individuals, component *self*, $\Phi_d(t)$ és la funció de correlació creuada, component *distinct*, entre dipòls corresponents

a molècules diferents, i s'hi ha utilitzat $\boldsymbol{\mu} = \mu \mathbf{u}_i$, amb \mathbf{u}_i un vector unitari en la direcció del moment dipolar. En concret,

$$\Phi_s(t) = \frac{\langle \boldsymbol{\mu}_i(t) \boldsymbol{\mu}_i(0) \rangle}{\langle |\boldsymbol{\mu}_i(0)|^2 \rangle} = \langle \mathbf{u}_i(t) \mathbf{u}_i(0) \rangle \quad (2.59)$$

$$\Phi_d(t) = \frac{\langle \boldsymbol{\mu}_i(t) \boldsymbol{\mu}_j(0) \rangle}{\langle |\boldsymbol{\mu}_i(0)|^2 \rangle} = \frac{\langle \mathbf{u}_i(t) \mathbf{u}_j(0) \rangle}{\langle \mathbf{u}_i(0) \mathbf{u}_j(0) \rangle} \quad (i \neq j) \quad (2.60)$$

Utilitzant el factor de Kirkwood, definit a (2.43), podem veure que les components $\Phi_s(t)$ i $\Phi_d(t)$ de la funció de correlació del moment dipolar total es poden reescriure en termes d'aquest factor. Mirant l'últim terme de (2.58), es pot identificar el factor que multiplica a Φ_s amb $1/g_k$, i per a la part *distinct*, utilitzant

$$\langle \mathbf{u}_i(0) \mathbf{u}_j(0) \rangle = \frac{g_k - 1}{N - 1} \quad (2.61)$$

es pot expressar de manera més compacta l'equació (2.57) per a $\Phi(t)$ com

$$\Phi(t) = \frac{1}{g_k} \Phi_s(t) + \left(1 - \frac{1}{g_k}\right) \Phi_d(t) \quad (2.62)$$

Amb aquesta nova expressió podem veure que aquest factor, definit en el cas estàtic, està relacionat amb la contribució de les correlacions creuades a la correlació total.

Components longitudinal i transversal de la densitat de moment dipolar

Les components de la transformada de Fourier longitudinal ($M_L(\mathbf{k}, t)$) i transversal ($M_T(\mathbf{k}, t)$), de la densitat de moment dipolar han estat avaluades amb

$$M_L(\mathbf{k}, t) = \sum_{j=0}^N \mu_j(t) \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(t)) \cdot \mathbf{k} \mathbf{k} \quad (2.63)$$

$$M_T(\mathbf{k}, t) = \sum_{j=0}^N \mu_j(t) \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(t)) \cdot (1 - \mathbf{k} \mathbf{k}) \quad (2.64)$$

on μ_j representa el moment dipolar de la molècula j , i \mathbf{r}_j representa la posició del centre de masses. \mathbf{k} ha de ser compatible amb les dimensions (L) de la capsa de simulació, concretament, $\mathbf{k} = 2\pi/L(l, m, n)$, on l, m, n , són nombres enters. Les seves correlacions han estat avaluades a través de:

$$\Phi_A(\mathbf{k}, t) = \frac{\langle \mathbf{M}_A(\mathbf{k}, t) \mathbf{M}_A(-\mathbf{k}, 0) \rangle}{\langle |M_A(\mathbf{k}, t)|^2 \rangle} \quad (2.65)$$

on A fa referència a la component longitudinal (L) o transversal (T).

Gràcies a la teoria de la resposta lineal [10] és possible relacionar les components de la susceptibilitat dinàmica $\chi(\mathbf{k}, \omega)$, una extensió de la susceptibilitat dependent de la freqüència $\chi(\omega)$ equació (2.47), amb les components de la densitat de moment

dipolar, $M_A(\mathbf{k}, t)$, per a un sistema rígid i no polaritzable. Per a aquest tipus de sistemes es demostra [59]

$$\chi_A^0(\mathbf{k}, \omega) = \frac{[1 + i\omega\Phi_A(\mathbf{k}, \omega)]}{(\nu_A V k_B T \varepsilon)} \langle |M_A(\mathbf{k}, 0)|^2 \rangle \quad (2.66)$$

amb $\nu_L = 1$ i $\nu_T = 2$. Realitzant la transformada de Fourier es pot escriure

$$\Phi_A(\mathbf{k}, \omega) = \int_0^\infty M_A(\mathbf{k}, t) \exp(i\omega t) dt \quad (2.67)$$

Tensor permitivitat dielèctrica

Per un sistema infinit amb simetria cúbica, les components dels tensors permitivitat dielèctrica ε i susceptibilitat χ es poden relacionar a través de [10, 60]

$$\frac{\varepsilon_L(\mathbf{k}, \omega) - 1}{\varepsilon_L(\mathbf{k}, \omega)} = \chi_L^0(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.68)$$

$$\varepsilon_T(\mathbf{k}, \omega) - 1 = \chi_T^0(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.69)$$

Per al cas estàtic ($\omega = 0$), i per a un sistema isotròpic, utilitzant l'equació (2.66) dins de (2.68) i (2.69), i anomenant $y = \rho\mu^2/(k_B T \varepsilon_0)$ es pot escriure

$$\frac{\varepsilon_L(\mathbf{k}) - 1}{\varepsilon_L(\mathbf{k})} = y \frac{\langle |M_L(k, 0)|^2 \rangle}{N\mu^2} \quad (2.70)$$

$$\varepsilon_T(\mathbf{k}, \omega) - 1 = y \frac{\langle |M_T(k, 0)|^2 \rangle}{2N\mu^2} \quad (2.71)$$

Per a un sistema prou gran, això és quan k és suficientment petit, es demostra [10]

$$\lim_{k \rightarrow 0} \varepsilon_L(k) \approx \lim_{k \rightarrow 0} \varepsilon_T(k) \approx \varepsilon \quad (2.72)$$

Model de Debye

La teoria clàssica per al tractament dels líquids polars va ser formulada inicialment per P. Debye [48]. Aquesta teoria va ser desenvolupada per a gasos polars i solucions diluïdes de líquids polars. A causa d'aquesta baixa interacció, es pot negligir el terme de correlacions creuades, i tenint en compte que tot el sistema decau amb un únic temps de relaxació, la funció de correlació del moment dipolar $\Phi(t)$ pren la forma

$$\Phi(t) = \frac{\langle \boldsymbol{\mu}(t) \boldsymbol{\mu}(0) \rangle}{\langle \mu^2(0) \rangle} = e^{-t/\tau} \quad (2.73)$$

on τ representa la durada de la correlació. Aquest model suposa que tot el sistema relaxa amb un únic temps de relaxació. De fet, només contempla la reorientació dels moments dipolars individuals de les molècules, i negligeix les correlacions creuades.

Substituint (2.73) a (2.55) i (2.56), podem trobar les components de la permitivitat

$$\varepsilon'(w) = 1 + 4\pi\omega \int_0^\infty e^{-t/\tau} \cos(\omega t) dt \quad (2.74)$$

$$\varepsilon''(w) = 4\pi\omega \int_0^\infty e^{-t/\tau} \sin(\omega t) dt \quad (2.75)$$

Utilitzant la teoria de la resposta lineal, i anomenant $\varepsilon_0 \equiv \varepsilon(\omega = 0)$ a la permitivitat estàtica, i $\varepsilon_\infty \equiv \varepsilon(\omega = \infty)$ a la permitivitat a altes freqüències, es pot comprovar [57]

$$\varepsilon' - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + w^2\tau^2} \quad (2.76)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)w\tau}{1 + w^2\tau^2} \quad (2.77)$$

que són les anomenades equacions de Debye per a la relaxació dielèctrica. Aquestes dues poden ser aglutinades en una única expressió,

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + iw\tau} \quad (2.78)$$

La diferència $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ és atribuïda a la polarització deguda als dipols moleculars. La orientació de les molècules polars deguda a un camp extern altern, és contrarestada per les fluctuacions tèrmiques i les interaccions moleculars. La dependència per a la part real, equació (2.76), parteix d'un valor inicial ε_0 , per a freqüències baixes, i decreix fins a arribar al valor a altes freqüències ε_∞ . La part complexa, equació (2.77), compleix $\varepsilon'' \sim 0$, tant a altes com a baixes freqüències, i presenta un màxim a valors intermedis d' ω . Finalment, es pot veure que les dues components es creuen en el màxim de $\varepsilon''(\omega)$, quan es compleix $\varepsilon'(\omega) = \varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/2$.

Representació de Cole-Cole

El diagrama d'Argand, o representació de Cole-Cole, en el qual es representa la part complexa de la permitivitat (ε''), enfront de la part real (ε') permet ajustar els resultats experimentals sense fer menció específica de la freqüència. Eliminant el factor $\omega\tau$ de les equacions (2.76) i (2.77) podem escriure

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 + \varepsilon''^2 = \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (2.79)$$

que representa l'equació d'un semicercle en el pla format per $\varepsilon' - \varepsilon''$. Aquest, té el centre situat a $\left(\frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}{2}, 0\right)$, radi $\left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{2}\right)$, i interseca l'eix horitzontal (ε') en els punts $(\varepsilon_0, 0)$ i $(\varepsilon_\infty, 0)$, veure figura 2.3. És important fer notar que ni el radi, ni el centre depenen de τ .

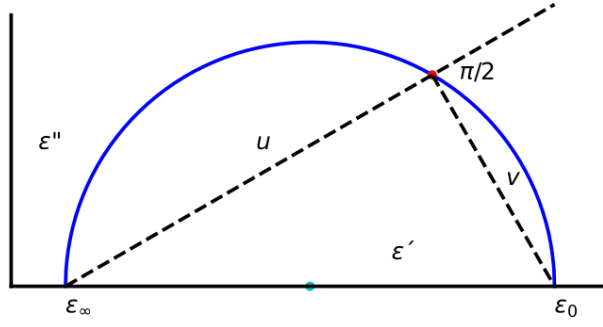


Figura 2.3: Esquema del diagrama de Cole-Cole per al model de Debye.

Una altra manera de veure aquesta relació entre les components és tenint en compte que cada punt del semicercle equival a una freqüència concreta. A més a més, si definim un vector $u \in \mathbb{C}$, tal que

$$u = \varepsilon - \varepsilon_\infty \quad (2.80)$$

i un altre $v \in \mathbb{C}$, de manera que $u + v = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ sigui real, es pot comprovar com aquests dos vectors són sempre perpendiculars.

Representació de Davidson-Cole

Donades les discrepàncies entre el model de Debye i els resultats experimentals, Davidson [61] va introduir un paràmetre (β) en l'equació (2.78),

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)} = \frac{1}{(1 + iw\tau)^\beta} \quad (2.81)$$

on β és una constant, $0 < \beta \leq 1$. Utilitzant el canvi $\tan \phi = w\tau$, podem escriure

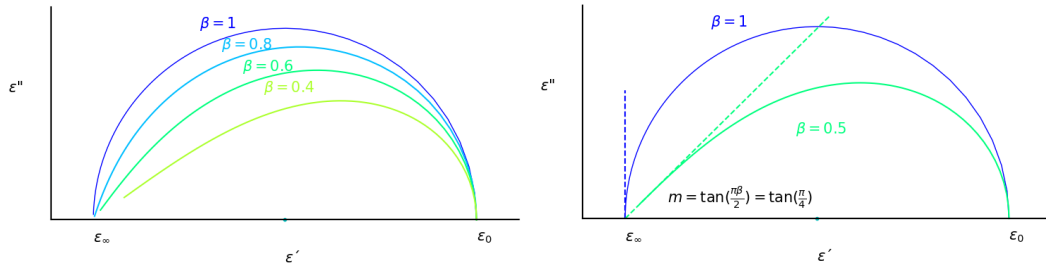
$$\begin{aligned} \frac{1}{(1 + iw\tau)^\beta} &= \frac{1}{(1 + i \tan(\phi))^\beta} = \frac{1}{\left[1 + i \frac{\sin(\phi)}{\cos(\phi)}\right]^\beta} = \\ &= \left[\frac{\cos(\phi)}{\cos(\phi) + i \sin(\phi)}\right]^\beta = \cos^\beta(\phi) e^{-i\phi\beta} = \\ &= \cos^\beta(\phi) [\cos(\beta\phi) - i \sin(\beta\phi)] \end{aligned} \quad (2.82)$$

Separant les parts real i complexa, i tenint en compte $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$, obtenim

$$\varepsilon'(\phi) = \cos^\beta(\phi) \cos(\beta\phi) \quad (2.83)$$

$$\varepsilon''(\phi) = \cos^\beta(\phi) \sin(\beta\phi) \quad (2.84)$$

A la figura 2.4, es representa (2.84) davant de (2.83) per a diferents β . Com es pot veure, a mesura que prenem valors de β més petits, el semicercle es transforma



(a) Exemples amb diferents β .

(b) Exemple dels angles involucrats.

Figura 2.4: Esquema del diagrama de Cole-Cole per al model de Davidson-Cole.

i esdevé una forma el·líptica. Per entendre el significat de β , podem derivar les expressions anteriors respecte de ϕ

$$\frac{d\varepsilon''}{d\varepsilon'} = \left(\frac{d\varepsilon''}{d\phi} / \frac{d\varepsilon'}{d\phi} \right) = \frac{-1}{\tan(\phi(\beta + 1))} \quad (2.85)$$

Fent un desenvolupament en sèrie d'aquest quocient fins a primer ordre, i tenint en compte que per a freqüències altes, $w\tau \rightarrow \infty$, $\phi = \tan^{-1}(w\tau) = \pi/2$,

$$\frac{d\varepsilon''}{d\varepsilon'} \approx \tan(\pi\beta/2) \quad (2.86)$$

Aquesta última expressió indica que quan $\beta \sim 1$, l'angle entre la corba i l'eix horitzontal (a altes freqüències) ha de ser de 90° , recuperant els resultats de Debye, mentre que per $\beta < 1$, l'angle és inferior a 90° . Si ens fixem a la subfigura 2.4, part dreta, podem veure que quan $\beta = 0.5$ el pendent de la recta tangent, en el punt ε_∞ , val $m = \tan(\pi\beta/2) = \tan(\pi/4) = 1$. D'aquesta manera, β determina l'angle on l'arc talla l'eix de les abscisses a freqüències altes.

2.2.3 Reorientació del moment dipolar

La reorientació molecular pot ser descrita a partir de funcions de correlació dels polinomis de Legendre ($P_l(x)$) [10],

$$C_l(t) = \langle P_l[\mathbf{u}_i(t)\mathbf{u}_i(0)] \rangle \quad (2.87)$$

on \mathbf{u}_i representa un vector unitari en la direcció del moment dipolar de la molècula i . El valors concrets d'aquests polinomis es poden veure a la taula 2.1 per a $l \leq 5$. Les funcions de correlació que es poden relacionar amb experiments es corresponen amb $l = 1$, per experiments d'absorció infraroja, i $l = 2$, amb experiments de *scattering* Ramman.

l	$P_l(x)$
1	x
2	$\frac{1}{2}(3x^2 - 1)$
3	$\frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$
4	$\frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$
5	$\frac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x)$

Taula 2.1: Polinomis de Legendre ($P_l(x)$) per a $l \leq 5$.

Seguint el desenvolupament a [10], considerem una molècula amb moment d'inèrcia I_{ij} , i velocitat angular donada per $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{u} \times \dot{\mathbf{u}}$. Si la velocitat es manté constant, després d'un temps t , la molècula haurà girat un angle $\omega t = \cos^{-1}(\mathbf{u}(t) \cdot \mathbf{u}(0))$. D'aquesta manera, la probabilitat de girar aquest angle serà expressada per la probabilitat de trobar una molècula amb una velocitat compresa entre ω i $\omega + d\omega$. Identificant la distribució amb la de Maxwell-Boltzmann, podem escriure

$$C_l(t) = \frac{I}{k_b T} \int_0^\infty P_l(\cos(\omega t)) \exp\left(-\frac{1}{2}\beta I \omega^2\right) \omega d\omega \quad (2.88)$$

Fent un desenvolupament en sèrie de Taylor d'aquests polinomis, podem escriure per a temps curts,

$$P_l(\cos(\omega t)) = 1 - \frac{1}{4}(l+1)(\omega t)^2 + \dots \quad (2.89)$$

Introduint aquestes expressions a (2.87), i tallant el desenvolupament a segon ordre

$$C_l(t) = 1 - M_2^{(l)} \frac{t^2}{2!} + \dots \quad (2.90)$$

on $M_2^{(l)} = l(l+1) \frac{k_b T}{I}$. Amb aquesta expressió podem veure que per a temps curts la molècula gira lliurement.

Recordant l'equació per a la funció memòria, (2.6),

$$\frac{dC(t)}{dt} = - \int_0^t \xi(t-s) C(s) ds \quad (2.91)$$

i fent la transformada de Laplace

$$\tilde{C}_l(w) = \frac{1}{-i\omega + \tilde{\xi}_l(\omega)} \quad (2.92)$$

Model de petits salts descorrelacionats (aproximació de Debye)

L'aproximació de Debye, o *small step diffusion*, es basa a suposar que la reorientació és el resultat de successius salts petits i descorrelacionats. Això és equivalent a considerar que la funció memòria és independent de la freqüència,

$$\tilde{\xi}_l(\omega) = l(l+1)D_r \quad (2.93)$$

Introduint l'anterior expressió a (2.92) i fent l'antitransformada obtenim

$$C_l(t) = \exp\left(-l(l+1)D_R t\right) \quad (2.94)$$

Segons aquesta última equació, totes les funcions de correlació es poden caracteritzar pel seu ordre l , per D_R , i decauen de manera exponencial. D'aquesta manera, els temps de correlació d'aquestes funcions són

$$\tau_l = \frac{1}{l(l+1)D_r} \quad (2.95)$$

Llavors, entre aquests temps característics de diferent grau l , per una temperatura determinada existeix la relació

$$\frac{\tau_l}{\tau_{l+1}} = \frac{l+2}{l} \quad (2.96)$$

Substituint el coeficient de difusió rotacional a (2.94), pel seu desenvolupament a través de la integral de la funció de correlació de velocitats angulars [10]

$$D_R = \frac{k_b T}{I} \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \left(1 - \frac{s}{t}\right) C_\omega(s) ds \quad (2.97)$$

amb

$$C_\omega = \frac{\langle \omega_i(t) \omega_i \rangle}{\langle |\omega|^2 \rangle} = \frac{I}{2k_b T} \langle \omega_i(t) \omega_i \rangle \quad (2.98)$$

i prenent logaritmes, podem obtenir una relació de les funcions de correlació dels polinomis de Legendre amb integrals que involucren les funcions de correlació de velocitats angulars

$$\ln C_l(t) = -l(l+1) \left(\frac{k_b T}{I} \right) \int_0^t (t-s) C_\omega(s) ds \quad (2.99)$$

Per tal separar els diferents règims dinàmics utilitzarem com a paràmetre, el temps de correlació de les velocitats angulars definit per

$$\tau_\omega = \int_0^\infty C_\omega(t) dt \quad (2.100)$$

D'aquesta manera, per a temps curts, $t \ll \tau_\omega$, considerant $C_\omega(t) \sim 1$, obtenim el comportament quadràtic, en acord amb l'equació (2.90)

$$\ln C_l(t) \cong -l(l+1) \left(\frac{k_b T}{I} \right) \frac{t^2}{2} \quad (2.101)$$

Per a temps llargs, $t \gg \tau_\omega$, obtenim el següent desenvolupament

$$\ln C_l(t) \cong -l(l+1) \left(\frac{k_b T}{I} \right) \tau_\omega t \quad (2.102)$$

Aquest comportament a temps llargs és idèntic al trobat per Debye, identificant $D_R = (k_b T / I) \tau_\omega$.

El comportament a temps intermedis, $t \sim \tau_\omega$, es pot relacionar amb la forma de la funció $C_\omega(t)$. Si derivem dues vegades respecte del temps a (2.99) podem relacionar els canvis de curvatura de la correlació dels polinomis de Legendre amb els zeros de les funcions de correlació de velocitats angulars

$$\frac{d^2 \ln C_l(t)}{dt^2} = -l(l+1) \left(\frac{k_b T}{I} \right) C_\omega(t) \quad (2.103)$$

Metodologia

En aquest capítol es parlarà de la tècnica de simulació emprada, la dinàmica molecular. En aquest mètode s'integren numèricament les equacions de Newton per a les N partícules del sistema. Amb el conjunt de posicions i velocitats obtingudes, es definiran funcions de distribució i correlació, que seran analitzades en el treball. A través d'aquest mètode s'analitzaran dos sistemes discrets formats per un nombre limitat de partícules, que interactuen entre elles. Finalment, es donaran detalls sobre els models moleculars objecte d'estudi.

3.1 Dinàmica molecular

Per poder mesurar un observable (A), primer aquest s'ha de poder expressar en funció de les posicions i moment de les partícules, $A = f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$. Dins de la col·lectivitat microcanònica (N,V,E), es pot escriure la mitjana temporal d'un observable A com

$$\bar{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(t) dt \quad (3.1)$$

i d'acord amb la hipòtesi ergòdica, segons la qual la mitjana temporal d'un observable coincideix amb la mitjana sobre la col·lectivitat, permet realitzar aquest càlcul com una mitjana sobre la trajectòria

$$\bar{A} = \langle A \rangle \equiv \int A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (3.2)$$

En aquest treball s'ha utilitzat el mètode de la dinàmica molecular (DM) [62, 63, 64, 65, 66]. Per a obtenir l'evolució temporal del sistema, es resolen les equacions de moviment, per a totes les partícules del sistema. Per aquest motiu, les simulacions DM són especialment d'interès per calcular propietats que depenen del temps. Les simulacions DM en equilibri es poden realitzar en la col·lectivitat microcanònica (N,V,E), i en la col·lectivitat isotèrmica-isobàrica (N,P,T).

3.1.1 Algorisme DM

La segona llei de Newton per a una partícula i es pot escriure

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\nabla_i \mathcal{U} = \mathbf{F}_i \quad (3.3)$$

on m_i és la massa de la partícula, \mathbf{r}_i és la seva posició, ∇_i és l'operador gradient, i \mathbf{F}_i la força total sobre aquesta partícula. La seva velocitat és

$$\mathbf{v}_i = \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \quad (3.4)$$

En absència d'un camp extern l'energia del sistema es pot escriure en termes que agrupen interaccions a parelles, ternes, etc., de partícules. Els termes més importants d'aquest desenvolupament en la descripció de líquids a densitats normals, són el terme a parelles i a tres cossos, però donat el considerable augment de càlcul involucrat, l'efecte d'aquest terme a tres cossos s'acostuma a introduir utilitzant un potencial efectiu a parelles $u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ [62]. Per raons d'isotropia, u depèn exclusivament de la separació $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$, i per tant,

$$\mathcal{U} = \sum_i \sum_{j>i} u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_i \sum_{j>i} u(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j u(r_{ij}) \quad (3.5)$$

D'aquesta manera, podem expressar la força total sobre la partícula i com

$$\mathbf{F}_i = \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij} = - \sum_{i \neq j} \frac{\partial u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (3.6)$$

A través del mètode *Leap-frog* de Verlet [62], algorisme en diferències finites, es poden resoldre les equacions (3.3) i (3.4),

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \frac{\delta t}{2})\delta t \quad (3.7)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{\delta t}{2}) = \mathbf{v}_i(t - \frac{\delta t}{2}) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}\delta t \quad (3.8)$$

on δt és el pas de temps utilitzat per discretitzar les equacions.

L'energia cinètica per a un sistema de partícules es pot escriure com

$$\mathcal{K} = \sum_i^N \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 \quad (3.9)$$

Per tal de descompondre aquest terme en les seves contribucions translacional i rotacional utilitzarem un canvi de coordenades. Sigui \mathbf{R} el vector que uneix el CM, origen del sistema de referència en moviment (O'), amb l'origen del sistema

laboratori (O). Les coordenades d'un punt P es poden relacionar en ambdós sistemes de referència a través de la relació $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{r}'$. En aquesta situació, un desplaçament infinitesimal $d\mathbf{r}$ del punt P , consisteix en un desplaçament $d\mathbf{R}$, igual al del CM del sistema, i una rotació angular $d\boldsymbol{\varphi}$ al voltant del CM. Per tant,

$$d\mathbf{r} = d\mathbf{R} + d\boldsymbol{\varphi} \times \mathbf{r}' \quad (3.10)$$

Derivant l'anterior relació respecte del temps, i anomenant $d\mathbf{r}'/dt = \mathbf{v}$, $d\mathbf{R}/dt = \mathbf{V}$, $d\boldsymbol{\varphi}/dt = \boldsymbol{\omega}$, obtenim

$$\mathbf{v} = \mathbf{V} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r} \quad (3.11)$$

Substituint aquesta última expressió a l'equació (3.9) trobem

$$\begin{aligned} \mathcal{K} &= \frac{1}{2}m(\mathbf{V} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r})^2 = \\ &= \frac{1}{2} \sum_i^N m_i V_i^2 + \sum_i^N m_i \mathbf{V}_i \cdot (\boldsymbol{\omega}_i \times \mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_i^N m_i (\boldsymbol{\omega}_i \times \mathbf{r}_i)^2 \end{aligned} \quad (3.12)$$

Reordenant el producte de vectors en el segon terme i recordant que s'ha escollit el centre de coordenades (O') al CM ($\sum_i m_i \mathbf{r}_i = 0$), el segon terme s'anul·la

$$\sum m \mathbf{V} \cdot \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r} = \sum m \mathbf{r} \cdot \mathbf{V} \times \boldsymbol{\omega} = \mathbf{V} \times \boldsymbol{\omega} \cdot \sum m \mathbf{r} = 0 \quad (3.13)$$

Finalment, anomenant $\mu = \sum_i m_i$, i expandint el producte vectorial del tercer terme a (3.12) s'obté

$$\mathcal{K} = \frac{1}{2}\mu V^2 + \frac{1}{2} \sum_i^N m_i \left(\omega_i^2 r_i^2 - (\boldsymbol{\omega}_i \cdot \mathbf{r}_i)^2 \right) \quad (3.14)$$

Aquesta expressió mostra les dues contribucions a l'energia cinètica, una de translacional i una segona purament rotacional amb velocitat $\boldsymbol{\omega}$ al voltant d'un eix que passa pel CM. Les equacions de Newton conserven l'energia total del sistema aïllat, $E = \mathcal{K} + \mathcal{U}$.

La simulació DM és naturalment descrita a través de la col·lectivitat microcanònica (N,V,E). El sistema té un volum $V = L^3$ finit, amb L la longitud de la capsa de simulació. Una manera de minimitzar els efectes de mida del sistema és a través de les condicions periòdiques de contorn: la cel·la principal es replica en totes les direccions donant lloc a una xarxa de cel·les, formant un sistema quasi-infinit. D'aquesta manera, podem expressar aquesta simetria translacional per un observable que depengui de les posicions de les partícules com

$$A(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r} + \mathbf{n}), \quad \mathbf{n} = (n_x L, n_y L, n_z L) \quad (3.15)$$

amb \mathbf{n} un vector de posició de la xarxa cúbica simple, i n_i nombres enters. Amb aquestes condicions es resolten les equacions (3.3) i (3.4) per a les partícules de la

capça principal. Donat que el nombre de partícules és constant, quan una travessa un lateral de la cel·la, una còpia entra per la cara oposada. Tenint en compte totes les rèpliques podem escriure l'energia potencial com

$$\mathcal{U} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \sum_i \sum_j \sum_{\mathbf{n}} u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|) \quad (3.16)$$

A efectes d'evitar la suma infinita sobre \mathbf{n} en el segon terme de (3.16), s'ha adoptat el criteri de la mínima imatge: una partícula de la cel·la principal interactua amb les $N - 1$ més properes, formin part o no de la mateixa cel·la. D'aquesta manera es defineix una longitud de tall per al potencial de manera que $u(r_{ij}) = 0$ si $r_{ij} > r_c$ amb $r_c = L/2$. Aquest tractament no és compatible amb les interaccions de llarg abast, on altres tècniques són utilitzades.

3.1.2 Molècules rígides: algorisme SHAKE

Per tal de modelitzar els enllaços rígids, s'ha utilitzat l'algorisme SHAKE [67]. Per cada lligam de la molècula podem escriure

$$\sigma_k = (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^2 - d_{ij}^2 = 0 \quad (3.17)$$

de manera que si tenim l lligams, $k = 1 \dots l$, i d_{ij} és la longitud de l'enllaç entre les partícules i i j . Per a l'àtom i podem escriure l'equació del moviment com

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i + \mathbf{G}_i = \mathbf{F}_i - \sum_k^l \lambda_k \nabla_i \sigma_k \quad (3.18)$$

on \mathbf{G}_i és la força deguda a tots els lligams i λ_k són els multiplicadors de Lagrange. Utilitzant l'esquema de Verlet [62, 63] per a l'evolució temporal,

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i'(t + \delta t) + (\delta t/m_i) \mathbf{G}_i \quad (3.19)$$

on \mathbf{r}_i' és la posició de l'àtom i sense forces de lligam. L'algorisme SHAKE permet calcular de forma iterativa els paràmetres λ_k a cada pas de temps, considerant els lligams de forma seqüencial. Aquest mètode també serveix per a fixar els angles d'enllaç, a través de nous lligams entre àtoms.

3.1.3 Forces de llarg abast: suma d'Ewald

Hem vist que l'ús de condicions periòdiques de contorn és un mètode acurat per estudiar les propietats del sistema utilitzant potencials intermoleculars de curt abast. Per contra, la suma (3.16) no resulta operativa quan existeixen interaccions de llarg

abast com les de Coulomb, que decauen com r^{-1} . Una força de llarg abast es pot definir com aquella que decau més lentament que r^{-3} , en 3 dimensions.

La suma d'Ewald [63, 64, 65] és una tècnica per realitzar de manera eficient la suma d'interaccions, indicada a l'equació (3.16). Substituint-hi el potencial de Coulomb

$$\mathcal{U}_c = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_n' \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \quad (3.20)$$

on q_i és el valor de la càrrega, i la prima indica que per $\mathbf{n} = 0$, els termes amb $i = j$ no es tenen en compte. Una partícula interactua amb les seves còpies però no amb ella mateixa. Tal com va demostrar de Leeuw [68], el valor obtingut per a l'energia depèn de les condicions de contorn adoptades, i en concret va trobar una relació per als casos on el sistema està envoltat per un conductor ($\epsilon_s = \infty$), i pel buit ($\epsilon_s = 1$)

$$\mathcal{U}(\epsilon_s = \infty) = \mathcal{U}(\epsilon_s = 1) - \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_i q_i \mathbf{r}_i \right|^2 \quad (3.21)$$

El nostre model computacional es correspon amb el cas $\epsilon_s = \infty$. Per tal de millorar la convergència a l'equació (3.20), aquesta es reescriu en termes de densitats de càrrega. Per una banda, les càrregues puntuals, més una distribució de càrrega $\rho_i(r)$ de la mateixa magnitud però de signe contrari (fictícies). Suposant distribucions de càrrega gaussianes

$$\rho_i(r) = q_i \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp(-\alpha^2 r^2) \quad (3.22)$$

Aquest apantallament provocat per $\rho(r)$ fa que l'energia decaigui de manera més ràpida amb la distància. Per tal de no modificar la càrrega total del sistema s'afegeix una altra distribució $-\rho_i(r)$ del mateix signe que la càrrega original, però aquesta és avaluada a l'espai recíproc. El resultat final és

$$\mathcal{U}_c = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \left(\sum_n \frac{\text{erfc}(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} + \frac{1}{\pi L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi^2}{k^2} \exp(-k^2 \alpha^2 / 4) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right) \quad (3.23)$$

on hem utilitzat la funció complementària d'error, $\text{erfc}(x) \equiv (2/\pi) \int_0^x \exp(-u^2) du$, i els vectors $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/L$ representen la periodicitat a l'espai recíproc. El primer terme de (3.23) conté la suma a l'espai real i resulta costosa computacionalment. Al segon sumand, el terme amb $\mathbf{k} = 0$ val 0 i per tant s'ha omès del sumatori, fet que està relacionat amb les condicions de contorn $\epsilon_s = \infty$ [63].

3.2 Càlcul de propietats

3.2.1 Funcions de distribució espacials i angulars

Al resoldre les equacions de moviment, (3.3) i (3.4), obtenim el conjunt de posicions (\mathbf{r}_i), i velocitats (\mathbf{v}_i), de cada molècula a cada instant de temps. Amb les posicions podem calcular la densitat local del sistema

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (3.24)$$

En la col·lectivitat canònica es defineix la densitat de partícules d'ordre n com la probabilitat de trobar la partícula 1 del sistema entre \mathbf{r}_1 i $\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1$, la segona entre \mathbf{r}_2 i $\mathbf{r}_2 + d\mathbf{r}_2$, fins a l'enèsima, independentment de les posicions de les altres $N - n$ partícules, i dels N moments del sistema. A través de la funció delta de Dirac podem escriure les densitats d'ordre més baix ($n = 1, 2$) com

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i) \right\rangle \quad (3.25)$$

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j) \right\rangle \quad (3.26)$$

i amb la funció densitat a dos cossos podem trobar la funció de distribució a parelles [10] com

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\rho^2} \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (3.27)$$

Si tenim en compte la isotropia del sistema, la funció només depèn de la diferència $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$, i s'anomena funció de distribució radial a parelles

$$g(r) = \frac{2V}{N^2} \left\langle \sum_{i < j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (3.28)$$

Aquesta funció ens proporciona informació sobre l'estructura del líquid. Per distàncies curtes $r \rightarrow 0$, les grans forces repulsives entre partícules fan que $g(r) \sim 0$, i per a distàncies llargues, comparades amb el diàmetre molecular, $r \rightarrow \infty$, obtenim $g(r) \sim 1$. A partir de (3.28) podem veure que la probabilitat de trobar una partícula a una distància entre $r - dr$ i $r + dr$ és proporcional a $\rho g(r) dr$, i d'aquesta manera podem calcular el nombre de partícules dins d'una esfera de radi r_c com

$$n(r_c) = \int_0^{r_c} 4\pi r^2 g(r) dr \quad (3.29)$$

Per a la part angular, podem escriure una generalització de la funció de distribució a parelles com [10]

$$g(R_{12}, \Omega_1, \Omega_2) = \left(\frac{\Omega}{\rho}\right)^2 \rho^{(2)}(R_{12}, \Omega_1, \Omega_2) \quad (3.30)$$

on $\Omega_i \equiv (\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$ és l'orientació de la molècula i en el sistema de referència laboratori, utilitzant els angles d'Euler.

Suposant que \mathbf{u}_i representa un vector unitari en la direcció d'un eix de simetria de la molècula i , es poden definir uns paràmetres d'ordre angular [10] com

$$G_l(r) = \rho \int \langle P_l(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2) g(\mathbf{R}_{12}, \Omega_1, \Omega_2) \rangle d\mathbf{R}_{12} = \langle P_l[\cos \theta_{12}(r)] \rangle \quad (3.31)$$

on $\theta_{12}(r)$ és l'angle entre els vectors \mathbf{u}_1 i \mathbf{u}_2 , separats per una distància r i $\langle \dots \rangle \equiv \langle \dots \rangle_{\Omega_1 \Omega_2}$ una mitjana sobre totes les possibles orientacions.

3.2.2 Funcions de correlació temporals

L'estudi de les funcions de correlació resulta especialment important en l'anàlisi de la dinàmica dels sistemes líquids. Segons la teoria de la resposta lineal [10, 57, 43], la resposta del sistema a un camp extern feble es pot descriure a través de funcions de correlació característiques del sistema en equilibri, en absència de camp extern.

Es defineix la funció de correlació d'un parell d'observables A i B com

$$C_{AB}(t) = \langle A^\dagger(0)B(t) \rangle \quad (3.32)$$

on $\langle \dots \rangle$ representa la mitjana sobre la col·lectivitat, i el símbol \dagger representa el complex conjugat. Quan els dos observables són el mateix es parla de funcions d'autocorrelació $C_{AA}(t)$. Els coeficients de transport es poden definir a través de la integral de la funció de correlació com

$$\gamma = \int_0^\infty \langle \dot{A}^\dagger(0) \dot{B}(t) \rangle dt \quad (3.33)$$

Per un sistema estacionari, el comportament macroscòpic del qual no varia amb el temps, la funció de correlació només depèn de l'interval temporal

$$C_{AB}(t) = \langle A^\dagger(s)B(s+t) \rangle = \langle A^\dagger(0)B(t) \rangle \quad (3.34)$$

Per a temps prou llargs, els dos observables han d'estar descorrelacionats

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t) = \langle A \rangle \langle B \rangle \quad (3.35)$$

D'acord amb la desigualtat de Schwartz una funció d'autocorrelació no pot prendre valors superiors a l'inicial

$$|C_{AA}(t)| \leq C_{AA}(0) = \langle A^2 \rangle \quad (3.36)$$

que juntament amb (3.35) quan $B = A$, proporciona el rang de variabilitat per a la funció d'autocorrelació

$$\langle A^2 \rangle \geq C_{AA}(t) \geq \langle A \rangle^2 \quad (3.37)$$

Finalment, aplicant el teorema de Wiener-Khintchine [57] sobre la funció d'autocorrelació $C_{AA}(t)$ es pot demostrar que el seu espectre $\tilde{C}_{AA}(\omega)$ és real i positiu

$$\tilde{C}_{AA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} C_{AA}(t) e^{-i\omega t} dt \quad (3.38)$$

L'anàlisi de les propietats translacionals es pot veure a [66]. En aquest treball ens centrarem en el càlcul de propietats rotacionals i orientacionals.

Velocitats angulars

D'acord amb l'expressió (3.14), l'energia cinètica es pot expressar utilitzant un sistema d'eixos solidari a la molècula, i centrat al seu CM, equació (3.14), de manera que s'obté un terme translacional, i un purament rotacional. Escrivint aquest segon terme en funció de les seves components i utilitzant $\omega_i = \delta_{ik}\omega_k$

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_{rot} &= \frac{1}{2} \sum m(\omega_i^2 x_i^2 - \omega_i x_i \omega_k x_k) \\ &= \frac{1}{2} \sum m(\omega_i \omega_k \delta_{ik} x_i^2 - \omega_i \omega_k x_i x_k) \\ &= \frac{1}{2} \omega_i \omega_k \sum m(x_i^2 \delta_{ik} - x_i x_k) = \frac{1}{2} I_{ik} \omega_i \omega_k \end{aligned} \quad (3.39)$$

Aquesta última igualtat permet definir el tensor d'inèrcia com

$$I_{ik} = \sum m(x_i^2 \delta_{ik} - x_i x_k) \quad (3.40)$$

Aquest tensor simètric, $I_{ik} = I_{ki}$, depèn de la geometria de la molècula considerada, i dóna compte de la distribució de massa al voltant de l'eix al voltant del qual es produeix la rotació. En coordenades cartesianes pren la forma

$$I_{ik} = \begin{bmatrix} \sum m(y^2 + z^2) & -\sum mxy & -\sum mxz \\ -\sum mxy & \sum m(x^2 + z^2) & -\sum myz \\ -\sum mxz & -\sum myz & \sum m(x^2 + y^2) \end{bmatrix} \quad (3.41)$$

Les components I_{xx}, I_{yy}, I_{zz} de la diagonal, són els moments d'inèrcia, al voltant dels eixos corresponents. En ser un tensor simètric de rang 2, pot ser diagonalitzat. Els eixos que diagonalitzen el tensor s'anomenen eixos principals d'inèrcia, i els

corresponents valors de la diagonal són anomenats moments principals d'inèrcia, (I_1, I_2, I_3) . La matriu \mathbf{P} formada pels vectors propis $(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3)$, en columnes, permet transformar les coordenades d'un vector en el sistema d'eixos principals, al sistema laboratori (x, y, z) . La matriu \mathbf{P}^{-1} realitza la transformació inversa. En aquesta nova base l'energia cinètica pren la forma

$$T = \frac{1}{2} (I_1 \omega_1^2 + I_2 \omega_2^2 + I_3 \omega_3^2) \quad (3.42)$$

D'acord amb la definició de moment angular, $\mathbf{L} = \sum m \mathbf{r} \times \mathbf{v}$, i recordant que en el sistema d'eixos solidari amb la molècula i centrat al CM, la contribució de la velocitat és purament rotacional, $\mathbf{v} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}$, es pot escriure

$$\mathbf{L} = \sum m \mathbf{r} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) = \sum m [r^2 \boldsymbol{\omega} - \mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\omega})] \quad (3.43)$$

o en notació tensorial

$$L = \sum m (x_i^2 \omega_i - x_i x_k \omega_k) = \omega_k \sum m (x_i^2 \delta_{ik} - x_{ik}) = I_{ik} \omega_k \quad (3.44)$$

d'acord amb la definició del tensor d'inèrcia (3.40).

Per trobar les ω_k es calculen les components de \mathbf{L} en un sistema d'eixos centrat en el CM, però paral·lels als de la caixa o sistema laboratori $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$

$$\mathbf{L} = (\mathbf{L} \cdot \mathbf{a}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{b}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{c}) \quad (3.45)$$

Amb la matriu de canvi de base, \mathbf{P}^{-1} , definida anteriorment, es poden obtenir les components del moment angular \mathbf{L}' en el sistema format pels eixos principals d'inèrcia. Finalment, utilitzant els valors propis I_i , podem trobar les velocitats angulars, ω_k ,

$$w_1 = \frac{L'_1}{I_1} \quad (3.46)$$

$$w_2 = \frac{L'_2}{I_2} \quad (3.47)$$

$$w_3 = \frac{L'_3}{I_3} \quad (3.48)$$

Desplaçament angular quadràtic mitjà

A través de les velocitats angulars es pot obtenir la trajectòria angular $\theta_i(t)$ per cada molècula $i = 1 \dots N$. Suposant que les velocitats angulars ω_k són constants a cada

interval de temps, considerant intervals petits, es poden calcular les components d'aquesta trajectòria utilitzant [22]

$$\Delta\theta_\alpha(t) \equiv \theta_\alpha(t) - \theta_\alpha(t_0) = \int_{t_0}^t \omega_\alpha(t') dt' \quad (3.49)$$

on $\alpha = 1, 2, 3$ indica l'eix principal considerat. Amb aquesta variable angular es pot expressar el desplaçament angular quadràtic mitjà en cada direcció, i per cada molècula i , com

$$\Delta\theta_\alpha^2(t) = \left([\Delta\theta_\alpha(t)]_i - [\Delta\theta_\alpha(t_0)]_i \right)^2 \quad (3.50)$$

i el total com

$$\Delta\theta^2(t) = \Delta\theta_1^2(t) + \Delta\theta_2^2(t) + \Delta\theta_3^2(t) \quad (3.51)$$

Funció d'autocorrelació de velocitats angulars i espectre

Per a un model molecular anisotròpic pot analitzar-se la dependència direccional del moviment rotacional utilitzant funcions d'autocorrelació de les velocitats angulars al voltant dels eixos principals d'inèrcia

$$C_{\omega k} = \frac{\langle \omega_k(t) \cdot \omega_k(0) \rangle}{\langle \omega_k(0) \cdot \omega_k(0) \rangle} \quad (3.52)$$

on $k = 1, 2, 3$, identifica qualsevol d'aquests tres eixos. De manera semblant es pot definir la funció de correlació del vector velocitat angular a través de la relació

$$C_\omega = \frac{\langle \omega(t) \cdot \omega(0) \rangle}{\langle |\omega(0)|^2 \rangle} \quad (3.53)$$

amb $\omega = (\omega_1, \omega_2, \omega_3)$. La condició d'equilibri tèrmic permet escriure per cada direcció principal d'inèrcia k

$$\langle \omega_k^2 \rangle = \frac{k_B T}{I_k} \quad (3.54)$$

A través de l'espectre rotacional també es pot obtenir més informació sobre la dinàmica rotacional d'un sistema de partícules. Aquest es pot relacionar amb la transformada de Fourier de la funció d'autocorrelació de velocitats angulars [10, 57]

$$g_i(\nu) = \int_0^\infty C_{\omega_i}(t) \cos \nu t dt \quad (3.55)$$

Coefficient de difusió rotacional

Com que en general, no totes les direccions resulten equivalents, el coeficient de difusió rotacional esdevé un tensor de segon ordre (D_{ij}^R), una matriu de 3×3 . Els termes diagonals d'aquest tensor poden ser calculats a partir de la relació [69, 70]

$$D_k^\omega = \int_0^\infty \langle \omega_k(0) \cdot \omega_k(0) \rangle C_{\omega k}(t) dt \quad (3.56)$$

Comparant aquesta expressió amb la relació (3.55), podem veure que el coeficient de difusió es correspon amb el primer punt de l'espectre, el valor a freqüència 0. De manera equivalent també podem calcular aquests coeficients a través del pendent a temps llargs del desplaçament angular mig [20] i [21]

$$D_k^\theta = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle \Delta\theta_k(t) \cdot \Delta\theta_k(0) \rangle \quad (3.57)$$

Funció de Van Hove

La funció de Van Hove $G(\mathbf{r}, t)$ es defineix com una correlació de la densitat local de partícules [10]

$$G(\mathbf{r}, t) = \langle \rho(\mathbf{r}, 0) \rho(\mathbf{r}, t) \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_i^N \sum_j^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (3.58)$$

L'anterior doble sumatori sobre partícules es pot descompondre en una part amb índexs iguals (*self*), i una altra amb els índexs diferents (*distinct*)

$$G(\mathbf{r}, t) = G_s(\mathbf{r}, t) + G_d(\mathbf{r}, t) \quad (3.59)$$

amb

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_i^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_i(t)) \right\rangle \quad (3.60)$$

$$G_d(\mathbf{r}, t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_i(t)) \right\rangle \quad (3.61)$$

És possible definir una funció de Van Hove associada a la rotació. Cal substituir la posició \mathbf{r} per la variable angular θ , definida a l'equació (3.49). D'aquesta manera podem escriure per a la part *self* de Van Hove

$$G_s(\theta, t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_i^N \delta(|\theta_i(t) - \theta_i(0)| - \theta) \right\rangle \quad (3.62)$$

Aquesta funció ens dóna informació sobre la probabilitat que una molècula hagi girat un angle θ en un temps t . En el règim difusiu o hidrodinàmic, $t \rightarrow \infty$, aquesta distribució es pot modelitzar amb una funció gaussiana [20]

$$G_o(\theta, t) = \left(\frac{3}{2\pi \langle \theta^2(t) \rangle} \right)^{3/2} \exp \left(-3\theta^2 / 2 \langle \theta^2(t) \rangle \right) \quad (3.63)$$

Les desviacions de $G_s(\theta, t)$ respecte de $G_o(\theta, t)$ es poden mesurar a través del paràmetre no gaussià (NGP)

$$\alpha_2(t) \equiv \frac{3 \langle \theta^4(t) \rangle}{5 \langle \theta^2(t) \rangle^2} - 1 \quad (3.64)$$

Distribució d'orientacions moleculars

Sigui $\mathbf{u}_i(t_0)$ un vector unitari en la direcció del moment dipolar $\boldsymbol{\mu}$ a l'instant t_0 . Després d'un cert temps, $t_{01} = t_1 - t_0$, aquest vector haurà girat un angle θ_{01} el cosinus del qual es pot escriure

$$m_{01} = \cos(\theta_{01}) = \mathbf{u}(t_1)\mathbf{u}(t_0) \quad (3.65)$$

Utilitzant la distribució bidimensional $P_2(m_{01}, r_{01})$ [66], que representa la probabilitat que durant un interval de temps $\Delta t = t_{01}$ una molècula que s'hagi desplaçat una distància r_{01} hagi girat un angle θ_{01} , es pot calcular el valor mitjà de m_{01}

$$\langle m_{01} \rangle = \iint m_{01} P_2(m_{01}, r_{01}) dm_{01} dr_{01} \quad (3.66)$$

La integració de $P_2(m_{01}, r_{01})$ respecte del desplaçament r_{01} proporciona la densitat de probabilitat que el vector hagi girat un angle amb cosinus m_{01} durant l'interval t_{01}

$$P_2(m_{01}) = \int_0^\infty P_2(m_{01}, r_{01}) dr_{01} \quad (3.67)$$

3.3 Models moleculars i simulacions

Per a l'estudi de les propietats s'han utilitzat dos models moleculars, MeO (metoxi) i MeOH (metanol). Tots dos tenen el mateix moment dipolar, però en el primer s'ha eliminat l'àtom d'hidrogen, i per tant, la capacitat per formar enllaç per pont d'hidrogen [71].

La molècula de metanol és representada a través de tres centres interactius, el grup metil (Me), l'àtom d'oxigen (O), i l'àtom d'hidrogen (H), units per enllaços rígids, com es mostra a la figura 3.1. El pas de temps utilitzat ha estat de 2.5 fs. A causa de la geometria d'aquesta molècula s'han obtingut 3 vectors linealment independents en diagonalitzar el tensor d'inèrcia (3.41). Per a aquesta molècula aquest tensor es pot escriure en forma diagonal com

$$I_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} I_1 & 0 & 0 \\ 0 & I_2 & 0 \\ 0 & 0 & I_3 \end{pmatrix} \quad (3.68)$$

amb valors propis $I_1 = 17.6$, $I_2 = 16.85$, $I_3 = 0.73$ $\text{uma}\cdot\text{\AA}^2$, de manera que $I_1 \sim I_2 + I_3$. A més a més, com que tots els valors propis són diferents aquesta molècula es correspon amb un *assymetrical top* ($I_1 \neq I_2 \neq I_3$).

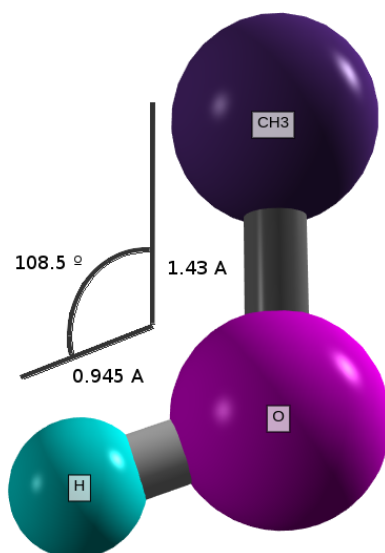


Figura 3.1: Representació esquemàtica de la molècula de MeOH.

àtom	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)	MeOH	MeO
			q(e)	q(e)
O	3.071	0.170	-0.700	-0.323
H	0.0	0.0	0.435	
Me	3.775	0.207	0.265	0.323

Taula 3.1: Paràmetres del potencial Lennard-Jones i càrregues dels centres interactius per als dos models computacionals, per MeO i MeOH.

La primera direcció principal d'inèrcia, X , és perpendicular al pla molecular. La tercera direcció, Z , és gairebé paral·lela a la direcció de l'enllaç $CH_3 - O$, i per últim, el segon eix, Y , perpendicular a les altres dues, té una direcció propera a l'enllaç $O - H$, si bé no són paral·lels. Una representació esquemàtica de MeOH en el sistema format per aquests eixos es mostra a la figura 5.12.

L'altre model molecular, metoxi, conté dos centres d'interacció Me-O, el grup metil i l'àtom d'oxigen, com es mostra a la figura 3.2. La falta de l'àtom d'hidrogen provoca que aquesta molècula tingui una massa un 3% inferior a la de metanol. Per al tractament de les interaccions s'ha seguit el mateix esquema que per MeOH, però amb una distribució càrrega diferent, de manera que totes dues molècules tinguin el mateix moment dipolar μ . Els paràmetres per calcular les interaccions, tant de curt com de llarg abast, es poden consultar a la taula 3.1. El pas de temps utilitzat ha estat de 5 fs.

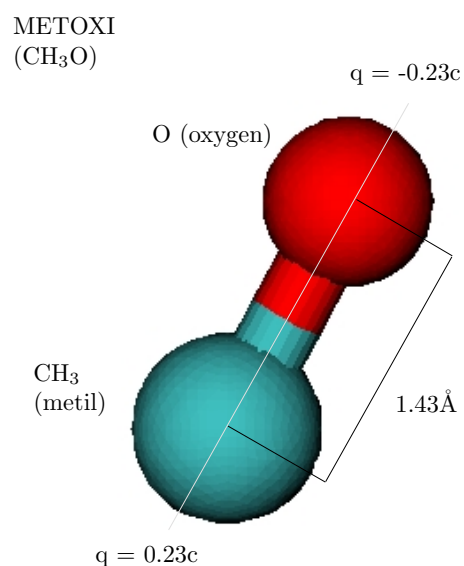


Figura 3.2: Representació esquemàtica de la molècula de MeO.

Aquest model té un eix de simetria que coincideix amb la direcció del moment dipolar μ . Així, dos vectors perpendiculars a aquest eix de simetria poden ser considerats eixos principals, ja que obtenim el mateix valor propi per a les dues direccions

$$I_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} I_1 & 0 & 0 \\ 0 & I_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.69)$$

amb $I_1 = 15.85 \text{ uma} \cdot \text{Å}^2$. Per aquest motiu, aquesta molècula es correspon amb un *symmetrical top* ($I_1 = I_2 \neq I_3$).

La longitud dels enllaços ha estat fixada utilitzant l'algorisme SHAKE (secció 3.1.2). Per als dos models el sistema consta de $N = 1000$ molècules, dins d'una capsula cúbica, la longitud de la qual depèn de la temperatura, veure taula 3.2, amb condicions periòdiques de contorn. Les interaccions moleculars han estat avaluades fent servir el potencial OPLS de Jorgensen [14]. Aquest conté dues contribucions. Un primer terme Lennard-Jones de curt abast, en el qual s'ha imposat una distància màxima d'interacció a $r = L/2$, amb L la longitud de la capsula de simulació. Un segon, de tipus electrostàtic, per a cada parella de centres d'interacció que formen la molècula, en què s'ha utilitzat la suma d'Ewald (secció 3.1.3). Aquestes interaccions han

T(K)	MeOH			MeO		
	t_e (ps)	t_p (ps)	L^{capsa} (Å)	t_e (ps)	t_p (ps)	L^{capsa} (Å)
298	500	2000	40.74	250	1500	40.74
268	500	2000	40.27	250	1500	40.36
238	500	2000	39.87	250	1500	39.95
218	500	2000	39.62	250	1500	39.68
208	500	2000	39.48	250	1500	39.55
198	500	8000	39.32	250	1500	39.41
178	500	8000	39.08	250	1500	39.14
158	1100	10000	38.87	250	1500	38.87
138				250	1500	38.61
123				250	3000	38.41
103				250	6000	38.17

Taula 3.2: Llargada de les simulacions de MeOH i MeO, on t_e i t_p són els temps d'equilibratge i producció respectivament, i L la longitud de la capsa de simulació, per a totes les temperatures.

estat calculades utilitzant els paràmetres de la taula 3.1. Per a la integració de les equacions del moviment s'ha utilitzat l'esquema *leap-frog* de Verlet (secció 3.1.1).

Els dos sistemes han estat equilibrats en la col·lectivitat (N,V,E), a una temperatura de 298 K i una densitat de 0.787 g/cm^3 , per tal de determinar-ne la pressió, calculada a través del procediment d'Hummer [72]. Amb aquest mètode s'han trobat uns valors de 1940 atm per MeO, i 430 atm per MeOH. Cada sistema ha estat refredat utilitzant $\Delta T = -5 \text{ K}$, seguit d'un equilibrament de 30 ps. El refredament s'ha realitzat en la col·lectivitat (N,P,T), d'acord amb l'algorisme de Berendsen [73]. A la taula 3.2 podem veure els temps utilitzats per a totes les temperatures. Més detalls de les propietats termodinàmiques per a aquests sistemes es poden consultar en treballs anteriors del grup, veure [66].

Reorientació en un líquid dipolar sobrefredat

4.1 Introducció i objectius

Aquest capítol està centrat en l'estudi de la dinàmica reorientacional i rotacional a través de simulacions en dinàmica molecular [62], tant a temperatura ambient com en el règim sobrefredat. L'anàlisi s'ha realitzat en un sistema format per molècules rígides diatòmiques amb un moment dipolar associat, MeO, veure secció 3.3. S'han calculat propietats estructurals relacionades amb la reorientació molecular i també s'han avaluat coeficients de difusió rotacionals. A través d'aquests s'han posat a prova les relacions de Stokes-Einstein (SE) i Stokes-Einstein-Debye (SED). També s'ha ajustat el model a un comportament crític. Finalment s'ha analitzat l'acoblament entre la translació i la rotació a través de funcions de correlació característiques de cada tipus de moviment.

4.2 Propietats estructurals i orientació molecular

En aquesta secció ens centrarem en les propietats orientacionals del model de MeO, representat a la figura 4.1. Primerament analitzarem els resultats d'algunes funcions de correlació relacionades amb la distribució espacial de les molècules de MeO per tal de posar en context els resultats obtinguts.

4.2.1 Funció de distribució radial a parelles $g(r)$

Seguint el desenvolupament de [66], podem expressar la funció de distribució radial entre els centres de massa (CM) a través de

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j) \right\rangle \quad (4.1)$$

ja que per un sistema isòtrop, la funció només pot dependre del mòdul r , i no de la direcció del vector desplaçament \mathbf{r} . Aquesta funció dóna informació sobre el rang

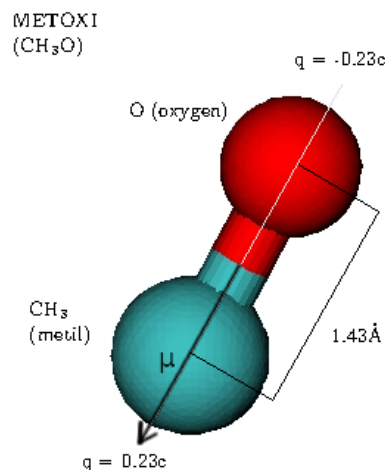


Figura 4.1: Model molecular de metoxi (MeO). La fletxa indica la direcció del moment dipolar associat.

de distàncies en el que l'estructura del líquid es desvia respecte de la d'un sistema totalment desordenat (límit de gas ideal).

Els resultats obtinguts a través de la relació (3.28), per a diferents temperatures, es poden veure a la figura 4.2. La forma d'aquestes funcions es compon d'un seguit de pics, o oscil·lacions, d'amplitud decreixent amb la distància, on la posició i l'alçada d'aquests ens dona informació sobre l'estructura interna del líquid. Aquesta funció compleix $g(r \rightarrow 0) \sim 0$, a conseqüència de les grans forces repulsives a distàncies curtes, i també $g(r \rightarrow \infty) \sim 1$, ja que per a grans distàncies, comparades amb la distància interatòmica, la funció s'aproxima al límit de gas ideal o sistema totalment desordenat.

Amb el refredament del sistema, els punts extrems es tornen més marcats, màxims més grans, i mínims més petits. També podem veure que el primer mínim sempre és menor que qualsevol dels successius mínims, independentment de la temperatura. Amb aquests valors podem veure que amb el refredament l'estructura local, mínims propers al valor 0, queda més definida, però que no pot donar lloc a una estructura ben diferenciada entre primers i segons veïns en el mateix sentit que els sòlids cristal·lins (clara separació de capes). De manera més feble, podem observar una lleugera disminució de les posicions dels mínims. Per contra, la posició del primer màxim de la funció mostra una molt feble dependència amb la temperatura. Per als següents màxims, la variació cap a distàncies més curtes es torna cada cop més evident.

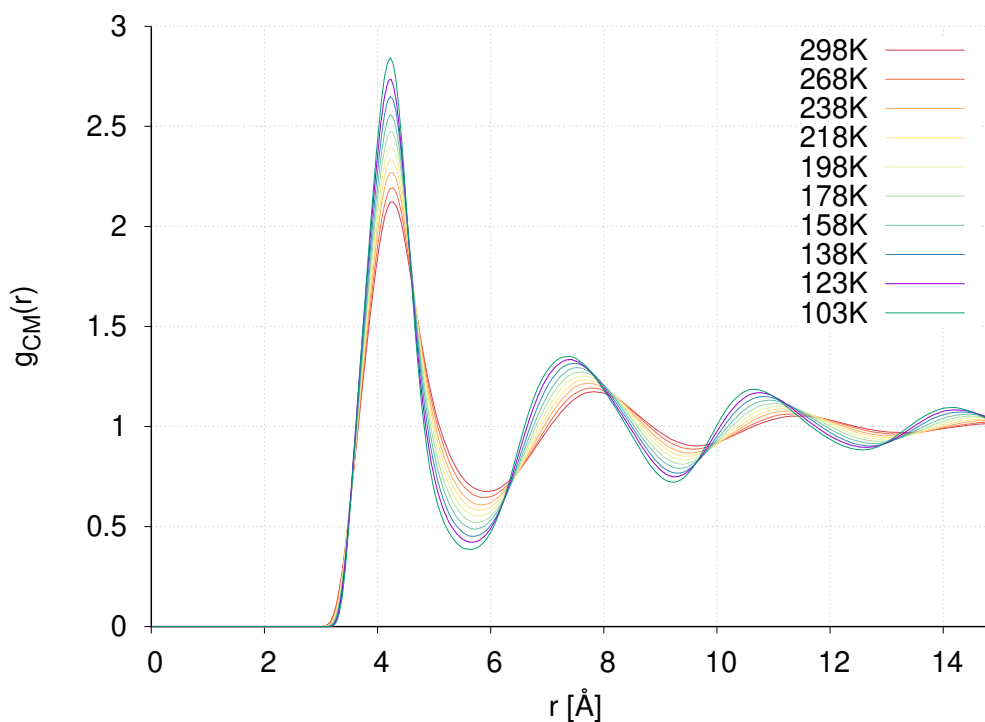


Figura 4.2: Funció de distribució radial entre els CM per a diferents temperatures i per a metoxi.

Es pot fer el recompte del nombre de veïns utilitzant una longitud de tall. Si anomenem r_c a aquesta longitud màxima permesa, totes les molècules tals que $r_{ij} \leq r_c$ passen a formar part de la llista de veïns. A través de la relació (3.29), podem trobar el nombre de molècules dins d'una esfera de radi r , nombre de coordinació.

Prenent com a límit superior de la integral els valors del primer ($r_c = r_1$) i segon mínims ($r_c = r_2$) de la funció de distribució radial, podem definir el nombre de primers i segons veïns com $n_1 = n(r_1)$, i $n_2 = n(r_2) - n_1$. Donat que la funció de distribució radial a parelles és sempre positiva, compleix $g(r) > 0, \forall r$, la integral a (3.29), $n(r_c)$, esdevé una funció monòtonament creixent. A la taula 4.1 podem veure les posicions del primer i segon mínim, juntament amb els resultats numèrics de l'equació (3.29) prenent com a límit superior les anteriors distàncies. Els resultats obtinguts són consistents amb treballs anteriors utilitzant el mateix model molecular, veure [66].

El nombre de primers veïns obtingut per metoxi, 12-13 molècules, es correspon amb el d'altres simulacions de líquids amb interaccions a parelles de tipus Lennard-Jones. Respecte de la segona capa, les posicions dels mínims mostren una feble disminució amb el refredament. Com es pot veure a la taula 4.1, el nombre de molècules fins a r_2^{max} oscil·la entre 55 i 58, i per tant, el nombre de molècules entre r_1^{min} i r_2^{min}

T [K]	r_1^{min} [Å]	$n(r_1^{min})$	r_2^{min} [Å]	$n(r_2^{min})$
298	5.92	12.48	9.62	54.92
268	5.88	12.56	9.58	55.60
238	5.82	12.66	9.52	56.43
218	5.82	12.87	9.52	57.48
198	5.78	12.86	9.42	57.73
178	5.78	13.04	9.38	57.95
158	5.73	13.04	9.32	57.44
138	5.68	13.03	9.32	58.40
123	5.66	13.04	9.26	58.04
103	5.62	13.10	9.22	58.43

Taula 4.1: Posicions del primer i segon mínims de la funció $g(r)$ en metoxi per a diferents temperatures, i nombres de coordinació associats.

equival a $n_2 - n_1 = 43 - 45$. A causa del fet que $g(r) > 0$, és sempre positiva, i que amb el refredament els punts màxims (mínims) es tornen més grans (petits), fan que el nombre de molècules associat augmenti a mesura que baixa la temperatura del sistema, en acord amb un major empaquetament.

4.2.2 Correlació entre l'orientació de molècules veïnes

Siguin \mathbf{u}_i i \mathbf{u}_j els vectors normalitzats en la direcció dels moments dipolars $\boldsymbol{\mu}$ de dues molècules. Es pot mesurar el cosinus de l'angle θ entre aquests vectors a través de

$$\langle \cos[\theta(r)] \rangle = \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j \quad (4.2)$$

Aquesta funció es correspon amb el cas $l = 1$ del conjunt de funcions angulars ($G_l(r) = \langle P_l[\cos \theta(r)] \rangle$) introduïts anteriorment a la secció 3.2.1. A la figura 4.3 es poden veure els resultats per a diferents temperatures seleccionades.

El comportament de $\langle \cos \theta(r) \rangle$ no varia gaire en refredar el sistema, com acostuma a passar amb les funcions de distribució a parelles [66]. D'acord amb la figura 4.3, a temperatura ambient els moments dipolars de les molècules més properes tendeixen a ser antiparal·lels. Aquest fet és conseqüència de la repulsió entre càrregues iguals. Per a distàncies properes al primer màxim ($r = 4.6 \text{ \AA}$) de la funció de correlació de distàncies a parelles $g(r)$, veiem que l'orientació més probable és pròxima als 80° . Resultats semblants han estat obtinguts per *MeCN*, que també és una molècula lineal i polar [74]. Veiem que les correlacions orientacionals decreixen ràpidament en augmentar la distància. Les oscil·lacions observades es poden interpretar com una menor restricció en la possible orientació, podent prendre valors tant positius com negatius dins d'una mateixa capa de coordinació.

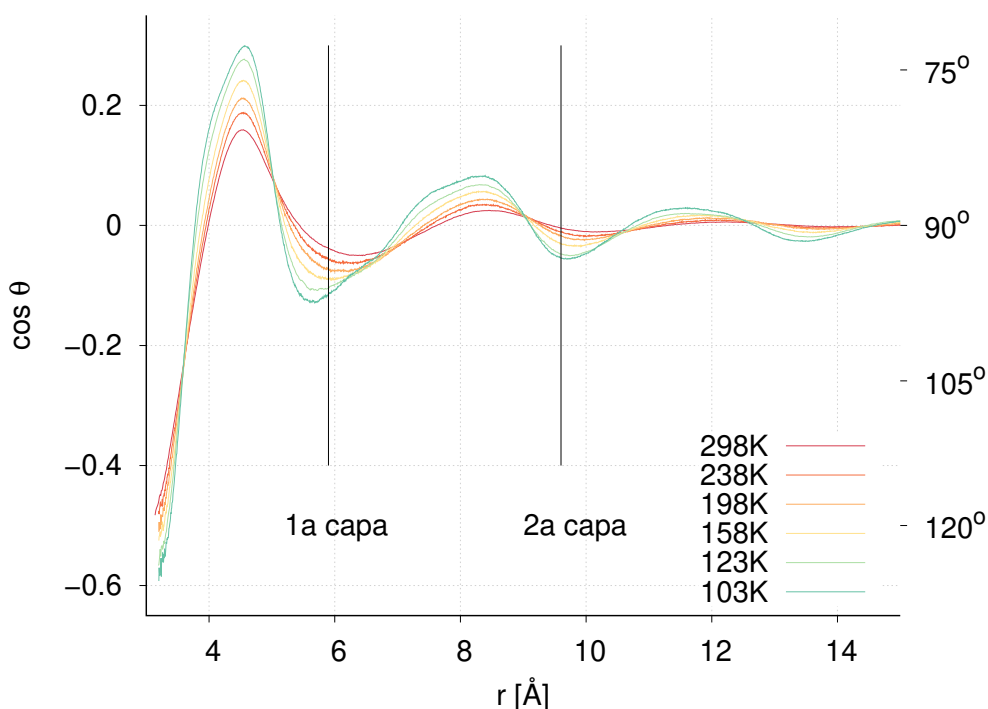


Figura 4.3: Angle entre els vectors moment dipolar de dues molècules en funció de la distància.

Amb l'angle analitzat s'ha pogut resoldre (parcialment) la disposició dels vectors moment dipolar (μ) de les molècules en funció de la distància, i que per a aquest model coincideix amb l'eix de simetria molecular. Per tal de donar més informació de la disposició molecular s'ha avaluat l'angle β entre el vector moment dipolar d'una molècula 1, i el vector que uneix el CM d'aquesta molècula amb el CM d'una altra, en funció de la distància r entre elles com

$$\cos \beta(r) = \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{r} \quad (4.3)$$

Els resultats es poden veure a la figura 4.4. A temperatura ambient, i per a la majoria de molècules dins de la primera capa de coordinació, obtenim un angle lleugerament superior als 90° . Aquest valor augmenta en refredar el sistema, arribant fins als $\beta = 100^\circ$. Cal remarcar que els valors $\beta \sim 90^\circ$ per a grans distàncies, $r \geq 12 \text{ \AA}$, impliquen que la mitjana de la projecció del vector moment dipolar sobre la direcció paral·lela a la línia que connecta els CM de molècules consecutives és molt petita, sobretot a baixes temperatures, i per tant no hi ha una orientació predominant. Amb el refredament apareixen dos talussos. El més prominent es produeix dins de la segona capa, $r \sim 7.5 \text{ \AA}$, que es correspon amb la posició del segon màxim de la funció $g(r)$, veure figura 4.2, a la temperatura més baixa. De la mateixa manera la funció de la secció anterior, figura 4.3, també mostra l'aparició d'un colze similar. El fet que totes dues funcions mostrin aquest comportament podria ser indicatiu de l'increment de l'ordre de l'enllaç en l'estat sobrefredat [75].

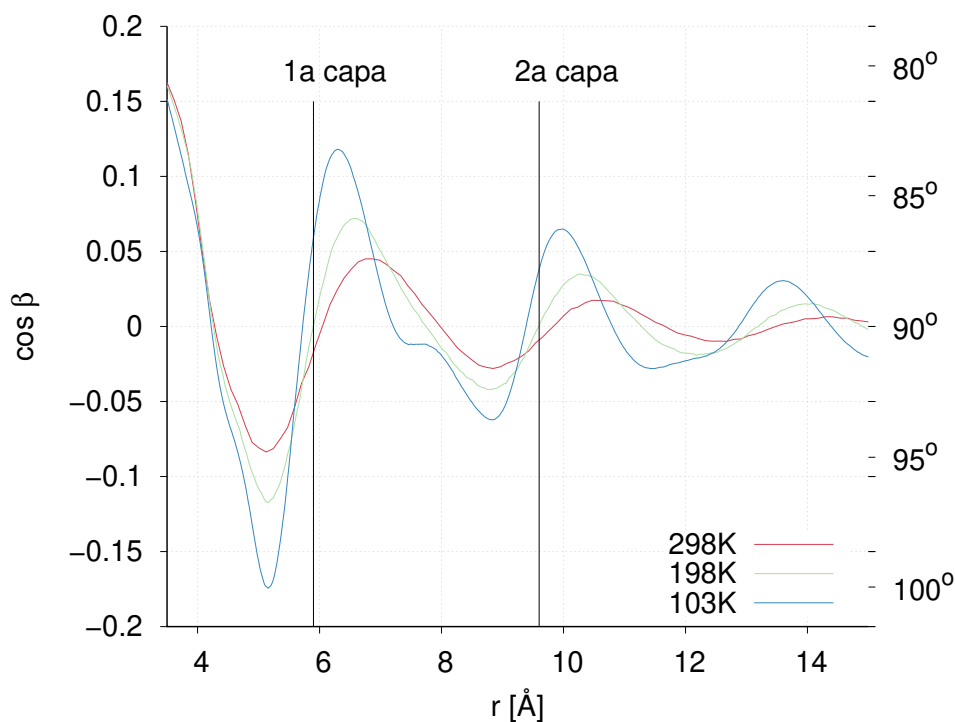


Figura 4.4: Angle entre el vector moment dipolar i el vector que uneix els CM de dues molècules en funció de la distància.

4.3 Propietats dinàmiques

4.3.1 Desplaçament angular quadràtic mitjà

Considerem la variable angular definida a través de l'equació (3.49). En tractar-se d'una molècula lineal només existeixen dos eixos principals, $k = 1, 2$, ambdós perpendiculars a l'eix de simetria. A partir d'aquesta variable angular podem calcular el desplaçament angular quadràtic mitjà, equació (3.51). Aquest vector 2-dimensional $\theta(t)$, juga un paper semblant a l'hora de descriure la dinàmica rotacional, al que el vector desplaçament, $r(t)$, representa per al cas translacional.

Els resultats obtinguts amb l'equació (3.51) es poden veure a la figura 4.5, i, en escala logarítmica, a la figura 4.6. El rang de temperatures analitzat va des de 298K, la més alta, fins a 103K, la més baixa. En aquesta última figura es poden observar les tres regions temporals presents en un líquid sobrefredat [66]. Tant a temps curts com a temps llargs, el ritme de variació del desplaçament angular quadràtic mitjà amb la distància mostra el mateix comportament en disminuir la temperatura del sistema, ja que totes les corbes obtingudes són paral·leles. Per a temps intermedis es pot veure l'aparició d'un comportament diferent, amb un ritme de creixement menor que a temps llargs.

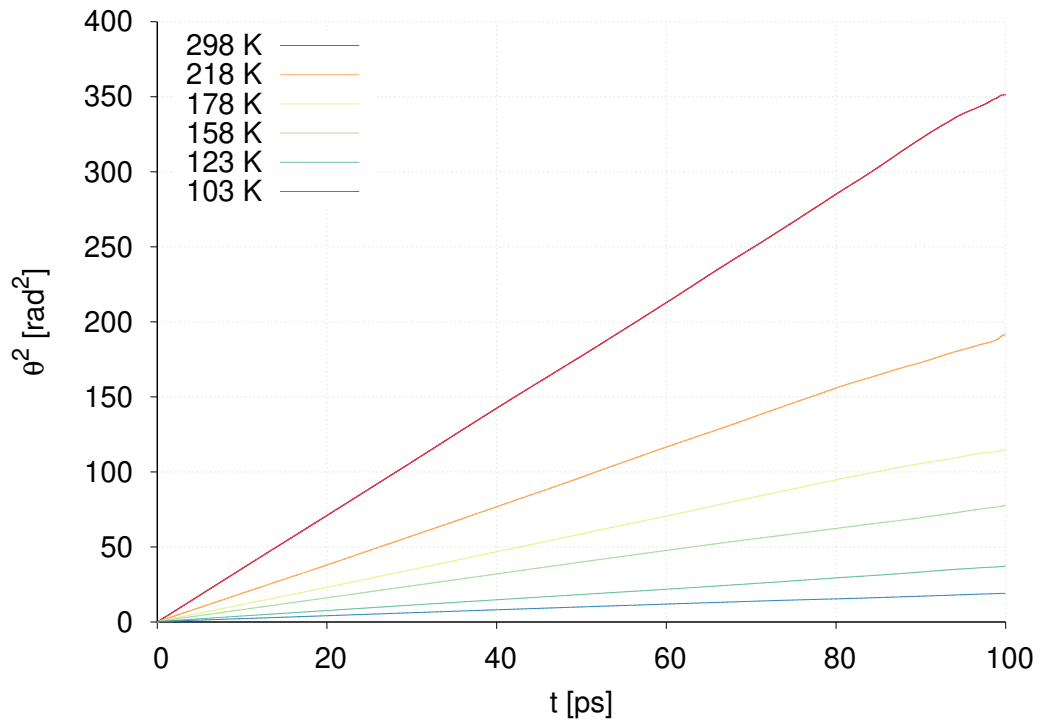


Figura 4.5: Desplaçament angular quadràtic mitjà per diferents temperatures.

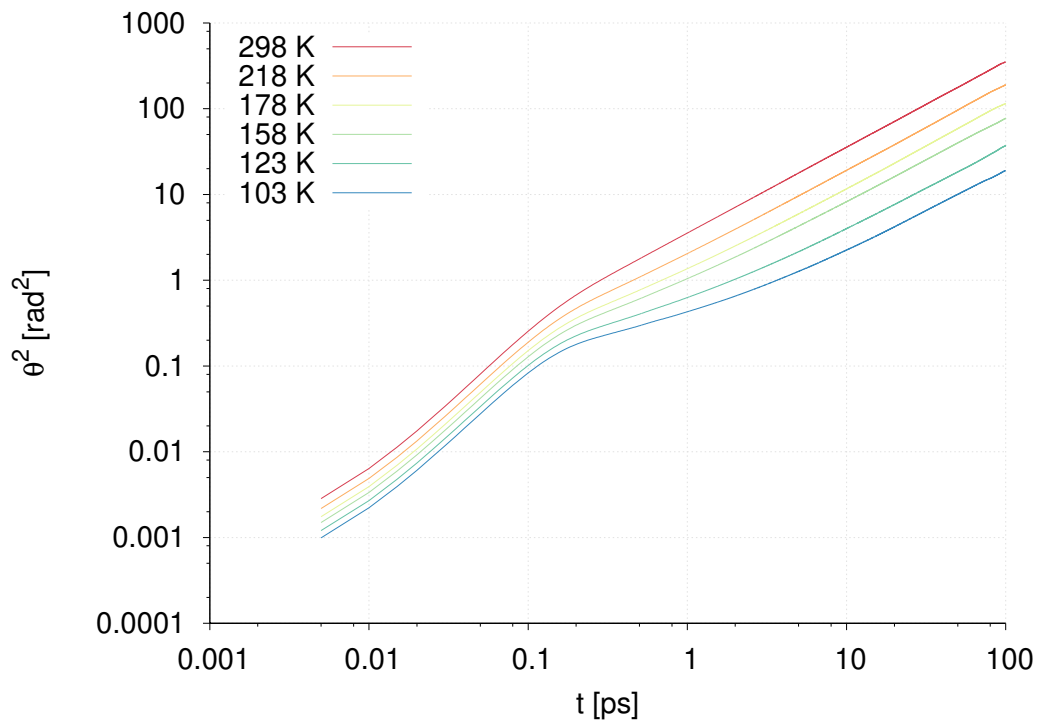


Figura 4.6: Desplaçament angular quadràtic mitjà per diferents temperatures, i en escala logarítmica en ambdós eixos.

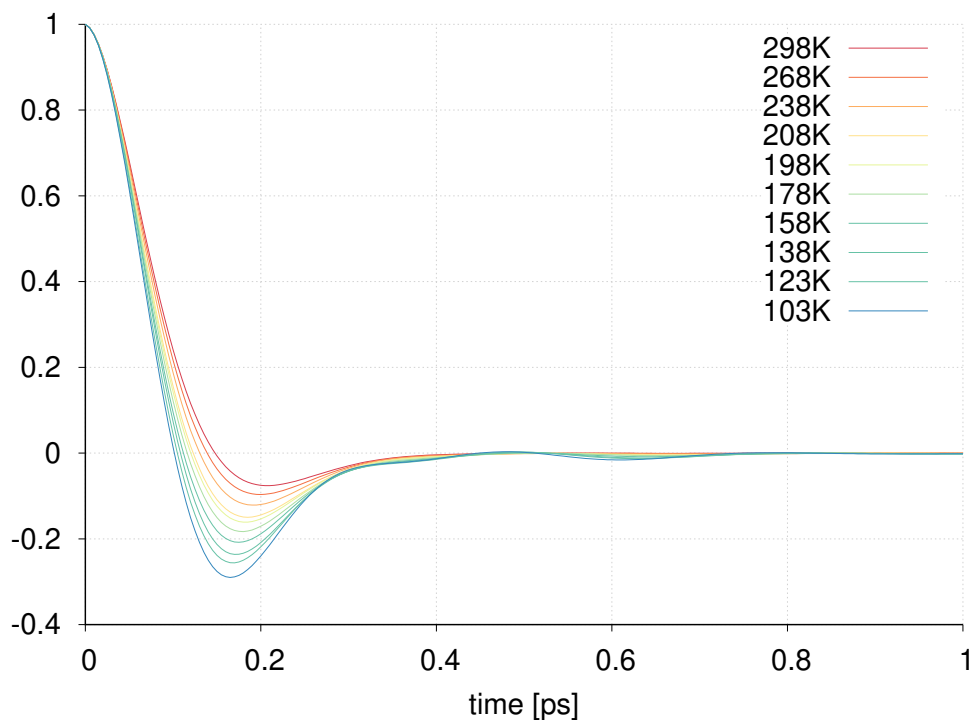


Figura 4.7: Funció d'autocorrelació de velocitats angulars per diferents temperatures.

4.3.2 Autocorrelació de velocitats angulars i espectre

S'ha analitzat la funció d'autocorrelació de velocitats angulars, $C_\omega(t)$, a través de l'equació (3.52). Donada la simetria del nostre model molecular, $C_\omega(t)$ ha estat calculada fent la mitjana de $C_{\omega_k}(t)$ amb $k = 1, 2$, equació (3.53), a causa de la degeneració dels dos eixos principals d'inèrcia. Els resultats es poden veure a la figura 4.7.

La funció presenta un decaïment inicial fins a valors negatius. En aquest interval temporal, el canvi de signe en la funció d'autocorrelació de velocitats angulars és produït per les múltiples col·lisions d'una molècula amb les seves primeres veïnes. Per a temps més grans, la funció torna cap a l'equilibri de manera més suau. En baixar la temperatura, el mínim es torna cada cop més negatiu i a la vegada pateix un lleuger desplaçament cap a temps cada cop més curts. Aquest fet implica també que el punt de tall inicial de la funció amb l'eix de les abscisses, cada cop es troba també a temps més curts. La part negativa de la funció es torna més significativa amb el refredament a causa del fet que les col·lisions dins la capsa esdevenen més importants de manera que el mínim de $C_\omega(t)$ decreix. A la temperatura més baixa analitzada es pot veure com la funció presenta una petita oscil·lació per temps lleugerament inferiors a $t \sim 0.6\text{ps}$, de manera semblant a la correlació de velocitats lineals, veure [66], però en aquest cas, la funció presenta una relaxació cap a l'equilibri lleugerament més lenta.

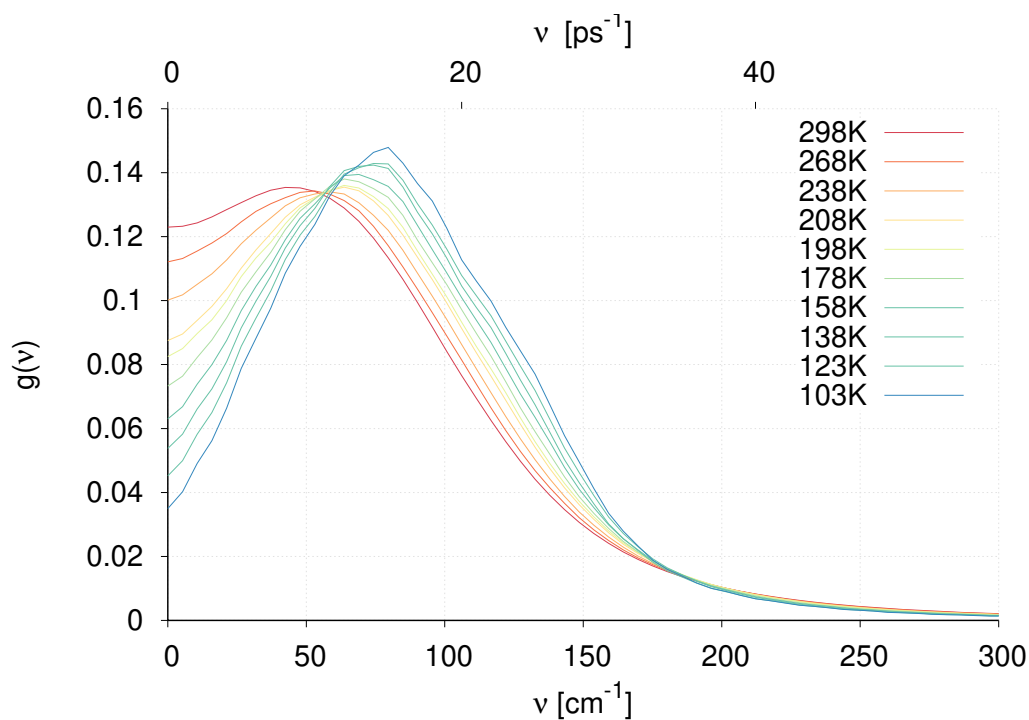


Figura 4.8: Espectre rotacional per a diferents temperatures.

T [K]	ν^{max} [cm ⁻¹]	T [K]	ν^{max} [cm ⁻¹]
298	42.4	178	63.7
268	53.1	158	69.0
238	58.3	138	74.2
208	63.7	123	74.2
198	63.7	103	79.6

Taula 4.2: Freqüència del màxim de l'espectre rotacional per a diferents temperatures.

Finalment, fent la transformada de Fourier de la funció d'autocorrelació de velocitats angulars, equació (3.55), s'obté l'espectre rotacional. Per a aquesta molècula, l'espectre calculat es correspon amb qualsevol rotació al voltant d'un eix perpendicular a l'eix de simetria molecular. Els resultats es poden veure a la figura 4.8. A temperatura ambient i freqüències petites, es pot veure com la funció augmenta lleugerament arribant al màxim, i decau cap a 0 a freqüències altes. A mesura que refredem el sistema, el primer punt $g(\nu = 0)$, disminueix el seu valor, i el màxim, (ν^{max}), es desplaça cap a freqüències més grans, veure taula 4.2. També es pot observar com el pic guanya importància amb el refredament. La superposició de les corbes a grans freqüències, $\nu \geq 200 \text{ cm}^{-1}$, és indicatiu que, en aquest rang, el comportament del sistema és independent de la temperatura.

$T[K]$	$D_t^\dagger [\text{cm}^2/\text{s}]$	$D_r^\omega [\text{rad}^2/\text{ps}]$	$D_r^\theta [\text{rad}^2/\text{ps}]$	r^2	$(D_r^\omega - D_r^\theta)/D_r^\omega$
298	5.69×10^{-5}	0.94	0.90	0.999996	0.0425
238	2.94×10^{-5}	0.61	0.58	0.999994	0.050
198	1.45×10^{-5}	0.41	0.33	0.999994	0.1951
178	9.42×10^{-6}	0.32	0.27	0.999998	0.1563
158	5.31×10^{-6}	0.24	0.20	0.999997	0.1667
138	1.98×10^{-6}	0.17	0.14	0.999990	0.1764
123	8.30×10^{-7}	0.13	0.10	0.99995	0.2308

Taula 4.3: Coeficients de difusió per diferents temperatures.

r^2 és el coeficient de correlació de l'ajust lineal a D_r^θ .

\dagger Dades del coeficient de difusió translacional [66] per al mateix model molecular.

4.3.3 Coeficient de difusió rotacional D_r

Partint del pendent del desplaçament angular quadràtic mitjà per a temps llargs (règim difusiu), podem avaluar el coeficient de difusió rotacional a través de

$$D_r^\theta = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \theta^2(t) \rangle}{4t} \quad (4.4)$$

De manera equivalent al cas translacional, podem trobar el mateix coeficient a partir de la relació

$$D_r^\omega = \omega_0^2 \int C_\omega(t) dt \quad (4.5)$$

Com es pot veure a la taula 4.3, el coeficient de difusió rotacional, D_r , disminueix en refredar el sistema. Mentre que a temperatura ambient la discrepància entre els valors obtinguts amb (4.4) i (4.5) no supera el 5%, aquesta augmenta al refredar el sistema. Com es pot veure comparant les figures 4.6 i 4.7, els temps característics de $\theta^2(t)$ i $C_\omega(t)$, són prou diferents. Per una banda la funció desplaçament angular mitjà necessita ser calculada fins a temps llargs, i els valors del coeficient de correlació de l'ajust lineal r^2 (taula 4.3) són una bona mesura de la seva bondat. Per l'altra banda, el mètode que involucra l'autocorrelació de velocitats angulars resulta molt més sensible als valors petits, però no nuls, a ($t \rightarrow \infty$), especialment a les temperatures més baixes.

4.3.4 Reorientació del moment dipolar

Sigui $\mathbf{u}(t)$ el vector unitari en la direcció del moment dipolar d'una molècula. Es pot calcular el cosinus de l'angle mitjà girat per aquest vector en un interval de temps $t_{01} = t_1 - t_0$ com

$$m_{01} = \langle \cos(\theta_{01}) \rangle = \langle \mathbf{u}(t_1) \mathbf{u}(t_0) \rangle \quad (4.6)$$

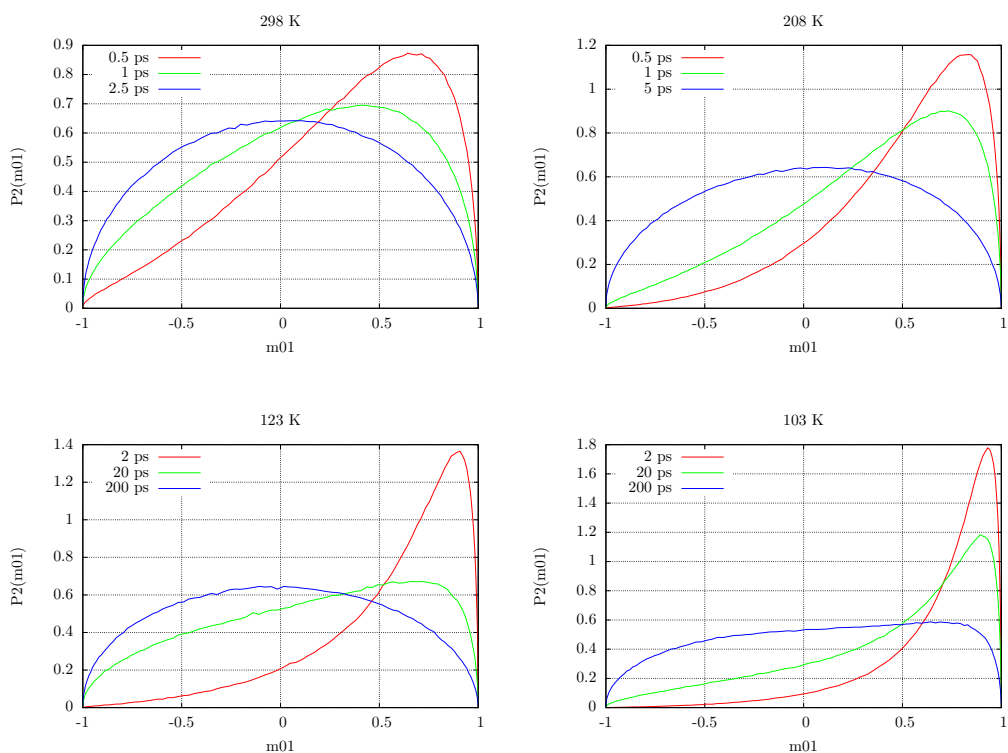


Figura 4.9: Densitat de la funció distribució angular $P_2(m_{01})$ per diferents intervals de temps i per quatre temperatures 298, 208, 123, 103 K.

Utilitzant l'anterior expressió, definim $P_2(m_{01})$ com la densitat de probabilitat de girar un angle amb cosinus m_{01} durant l'interval temporal t_{01} . En el càlcul d'aquesta densitat de probabilitat s'han escollit intervals de temps en funció de la temperatura considerada, explorant intervals més grans en refredar el sistema. D'acord amb els resultats obtinguts en treballs previs per a la funció d'scattering intermedi $F_s(k, t)$ [66], els temps de relaxació d'aquesta funció són $\tau = 0.493, 1.4, 14.14$ i 410 ps, per a $T = 298, 208, 123$ i 103 K respectivament. D'aquesta manera s'han pogut investigar els tres règims dinàmics: el decaïment inicial (temps molt curts), la relaxació β (temps intermedis, inferiors a τ), i la relaxació α (a llargs temps $\sim \tau$).

Els resultats, per a les quatre temperatures seleccionades, i diferents intervals de temps, es representen a la figura 4.9. Per intervals de temps molt curts, es pot veure com les distribucions estan desplaçades cap a valors positius i pròxims a 1. Això implica que per a la majoria de molècules del sistema, el vector moment dipolar ha modificat poc la seva direcció. A 298K i per a intervals de temps curts, la distribució mostra un màxim al voltant de $\theta \approx 45^\circ$. A mesura que augmentem l'interval de temps considerat, la distribució es va eixamplant, i per a $t \sim 2.5$ ps es pot considerar totalment randomitzada, ja que està centrada al voltant de $\cos \theta \sim 0$. Per tant, dues configuracions separades per un interval de temps $\Delta t \sim 2.5$ ps es poden considerar orientacionalment descorrelacionades. A mesura que refredem el sistema aquest

temps augmenta de manera significativa. A la temperatura més baixa estudiada, 103K, totes les distribucions presenten un màxim al voltant de $\theta \approx 25^\circ$, consistent amb una major constricció dinàmica en refredar el sistema. Aquest màxim es va desplaçant cap a valors de θ més grans (valors més petits de $\cos \theta$), i alhora es va eixamplant, en tant que intervals de temps més grans són considerats. En aquest sentit, es pot veure com recuperem el comportament ergòdic a mesura que $t \sim \tau$, la funció recupera la simetria al voltant del valor central.

Seguidament analitzarem la reorientació del vector moment dipolar molecular a través de les funcions de correlació dels polinomis de Legendre $C_l(t)$, definides a l'equació (2.87). En tractar-se de funcions uniparticulars, aquestes ens donen informació de l'evolució temporal de la reorientació molecular. A la figura 4.10 podem veure els resultats de $C_l(t)$, per als cinc primers valors de l , i per a diferents temperatures.

A temperatura ambient i per a temps curts, el decaïment de les funcions $C_l(t)$ està associat a molècules que realitzen una rotació lliure [10, 23]. Seguidament, per a temps lleugerament superiors (intermedis), podem veure un canvi de curvatura, especialment en augmentar l . Aquest comportament també ha estat observat en etanol i en altres líquids moleculars [66], i està relacionat amb moviments libracionals de les molècules. Per a temps llargs, s'observa una cua, relaxació α , que decau més lentament que una funció exponencial, i pot ser ajustada a una funció exponencial estirada, $C(t) = A \cdot \exp(-(t/\tau)^\beta)$, amb un exponent β que compleix $0 < \beta < 1$. Els resultats obtinguts a través d'aquest ajust es poden veure a la taula 4.4. En baixar la temperatura, el canvi de curvatura es fa més evident, especialment per als polinomis amb l menor, donant lloc a la relaxació β , per $t \sim 0.2$ ps, just després del decaïment inicial. En aquest interval es pot observar una ralentització en el decaïment en què es produeixen canvis angulars de petita amplitud [23]. Aquest fet demostra el major arretament angular amb el refredament. L'alçada d'aquest *plateau* decreix amb el valor de l , per a una temperatura determinada.

Els temps característics d'aquestes funcions s'han avaluat a través del valor de la seva integral, tal com es pot veure a [23], segons

$$\tau_l = \int_0^\infty C_l(t) dt \quad (4.7)$$

Els resultats obtinguts a través d'aquest mètode es poden veure a la taula 4.5. Comparant les taules 4.4 i 4.5, es pot veure que per a una determinada temperatura, a mesura que l augmenta, el temps de relaxació associat τ_l disminueix. Per contra, si fixem la l , el temps de relaxació associat augmenta en refredar el sistema. Podem veure que ambdós mètodes de càlcul de τ_l donen resultats molt semblants.

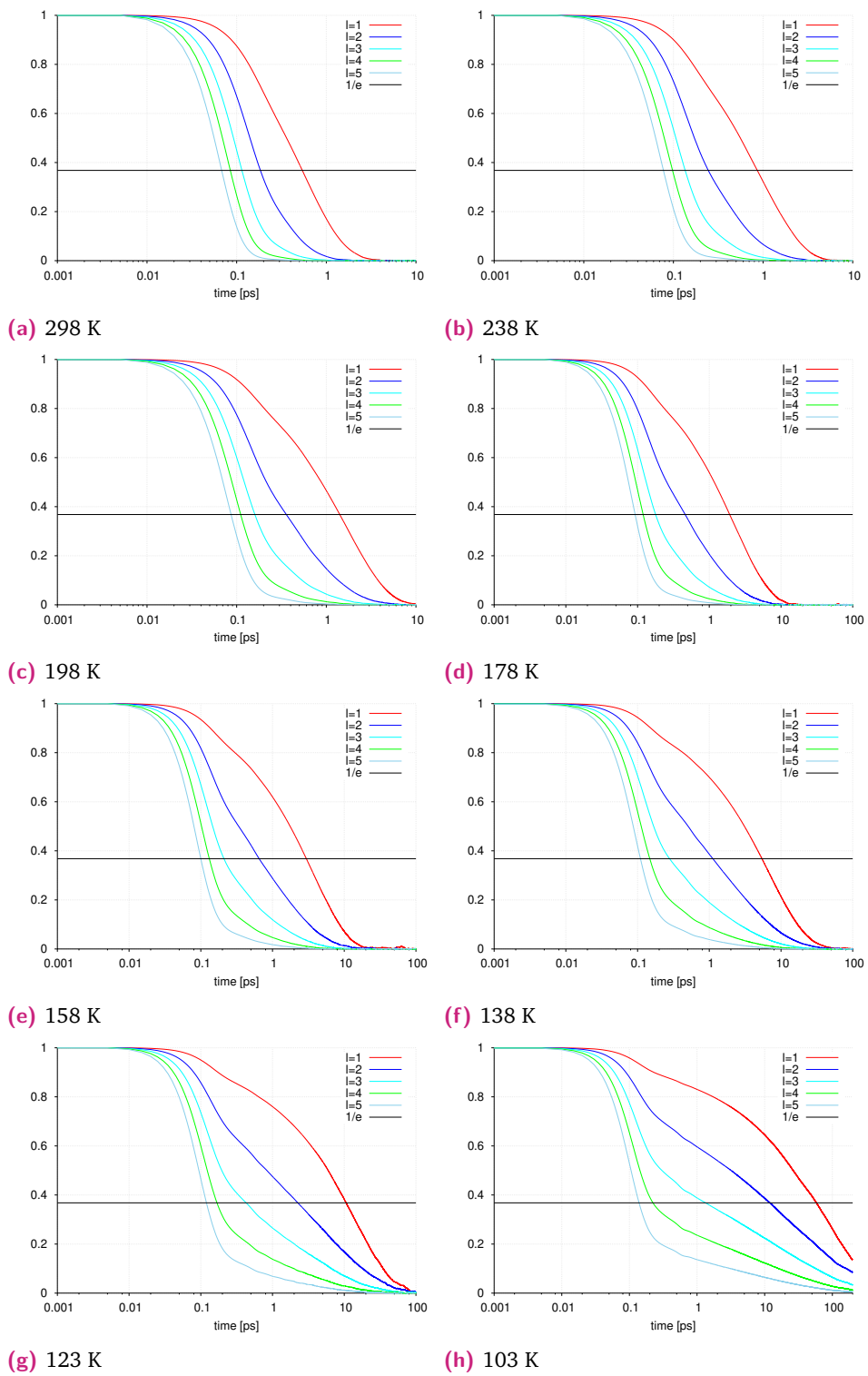


Figura 4.10: Funcions de correlació reorientacionals $C_l(t)$ per a valors $l \leq 5$ i diferents temperatures.

T [K]	τ_l [ps]				
	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$	$l = 4$	$l = 5$
298	0.62	0.18	0.11	0.08	0.007
238	1.10	0.25	0.13	0.10	0.07
198	1.60	0.35	0.16	0.11	0.08
178	2.26	0.46	0.18	0.12	0.09
158	3.42	0.65	0.21	0.13	0.10
138	7.08	1.12	0.28	0.15	0.11
123	13.8	2.21	0.44	0.17	0.12

Taula 4.4: Temps de relaxació de les funcions de correlació de reorientació, $C_l(t)$, calculats a partir d'ajustar la funció a un funcional exponencial estirat per a diferents temperatures.

T [K]	τ_l [ps]				
	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$	$l = 4$	$l = 5$
298	0.58	0.21	0.10	7.9×10^{-2}	6.3×10^{-2}
238	0.90	0.32	0.17	0.10	7.5×10^{-2}
198	1.53	0.53	0.25	0.14	9.2×10^{-2}
178	1.90	0.73	0.35	0.17	0.11
158	3.50	1.20	0.50	0.25	0.14
138	6.80	2.70	1.10	0.50	0.25
123	12.5	6.30	2.60	1.10	0.53

Taula 4.5: Temps de relaxació de les funcions de correlació de reorientació, $C_l(t)$, calculats a partir de la seva integral, equació (4.7), i per a diferents temperatures.

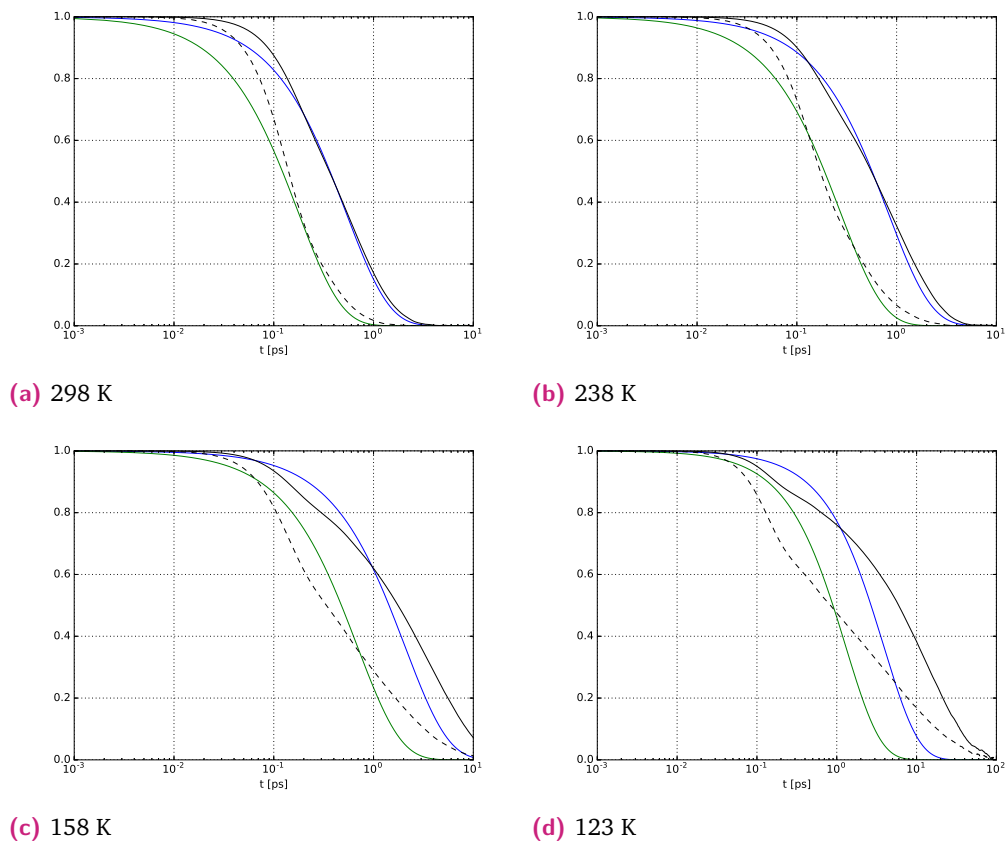


Figura 4.11: Comparació de l'aproximació de Debye (*small step diffusion*), amb els resultats per a les funcions de correlació de reorientació. Per a les quatre temperatures identifiquem, $C_1(t)$ amb (—), $C_2(t)$ amb (- -), ajust a $C_1(t)$ amb (—) i ajust a $C_2(t)$ amb (—)

Seguint amb el desenvolupament de la secció 2.2.3, comprovarem les prediccions fetes per l'aproximació de Debye o *small step diffusion*. A la figura 4.11 es representen els resultats obtinguts amb l'equació (2.94), per a $l = 1, 2$, i per a diferents temperatures. Com es pot observar, el model només dona bons resultats a altes temperatures. En baixar la temperatura veiem com el sistema s'allunya del comportament purament exponencial, i, per tant, la hipòtesi sobre els salts descorrelacionats (funció memòria independent de la freqüència) resulta insuficient per explicar aquest alentiment en el decaïment.

D'acord amb l'expressió (2.94), la funció de correlació $C_l(t)$ queda totalment definida per l'ordre l del polinomi, i pel coeficient de difusió rotacional (D_r). Per tant, és possible obtenir el temps de relaxació en funció d'aquests dos paràmetres, equació (2.95), per veure que segons el model de difusió de Debye, el quocient entre els temps de relaxació reorientacionals (τ_l) per a valors successius de l , resulta independent de la temperatura, equació (2.96). A la taula 4.6 podem veure els resultats numèrics d'aquests quocients.

Temp [K]	$\tau_1/\tau_2 (\sim 3)$	$\tau_2/\tau_3 (\sim 2)$	$\tau_3/\tau_4 (\sim 5/3)$	$\tau_4/\tau_5 (\sim 3/2)$
298	2.76	2.10	1.27	1.25
238	2.81	1.88	1.70	1.33
198	2.87	2.12	1.79	1.52
178	2.61	2.10	2.06	1.55
158	2.92	2.40	2.00	1.79
138	2.51	2.45	2.20	2.00
123	1.98	2.42	2.36	2.08

Taula 4.6: Quocients dels temps de relaxació (τ_i), obtinguts per integració, segons l'equació (2.96), i a diferents temperatures. Entre parèntesis s'indica els valors predits pel model de Debye.

Tal com hem observat a la figura 4.11, els resultats dels quocients dels temps de relaxació donen bons resultats a temperatura ambient. Amb el refredament, aquests valors es comencen a desviar del comportament predit per Debye, i podem veure que per $T \leq 158\text{K}$, la relació (2.96) ja no es compleix per cap valor de l .

Els resultats per a les expressions asimptòtiques (2.101) i (2.102), es poden veure a la figura 4.12. En aquest cas el model dóna bons resultats per totes les temperatures a temps curts. Com el desenvolupament a temps llargs coincideix amb el trobat per Debye, només trobem un bon acord a temperatura ambient.

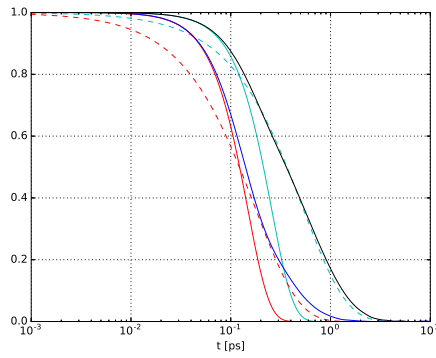
Finalment, d'acord amb l'expressió (2.103), els temps on la funció de correlació de velocitats angulars s'anul·la, es corresponen amb els temps on es donen els canvis de curvatura de les funcions de correlació reorientacionals, $C_l(t)$. A la figura 4.13 es poden veure aquestes dues funcions per a 123 K. Les línies verticals marquen els temps on $C_\omega(t) = 0$. A través de la figura podem comprovar la validesa d'aquesta expressió.

4.3.5 Difusió rotacional i reorientació

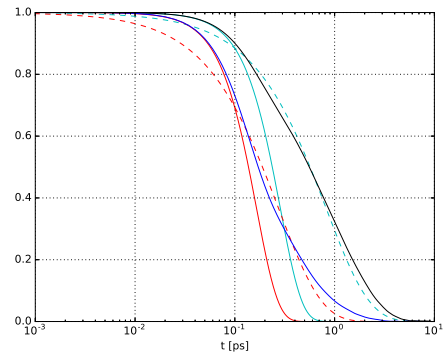
La difusió rotacional del nostre sistema molecular ha estat analitzada a partir de les funcions de correlació de velocitats angulars al voltant dels eixos propis de cada molècula, equació (4.5). Podem definir el temps associat a aquesta funció de correlació a través de la relació

$$\tau_{J_k} = \int_0^\infty C_{\omega_k}(t) dt \quad (4.8)$$

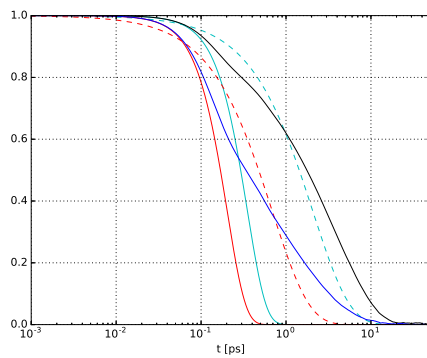
Els valors obtinguts es troben a la taula 4.7. Per totes les temperatures, es pot veure com el decaïment de $C_\omega(t)$ és més ràpid que no pas el de $C_2(t)$, taula 4.5. Aquest fet ha estat observat amb anterioritat [76] per a molècules amb forma tetraèdrica, i



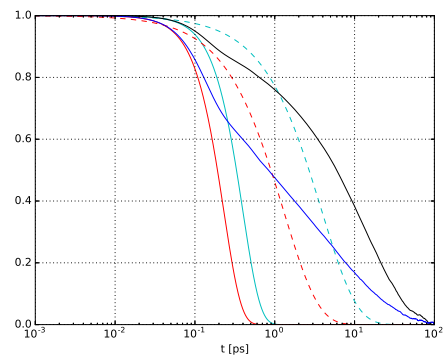
(a) 298 K



(b) 238 K



(c) 158 K



(d) 123 K

Figura 4.12: Comportament asimptòtic de les funcions de correlació orientacionals per diferents temperatures: $C_1(t)$ (—), $C_2(t)$ (—), ajust a temps curts de $C_1(t)$ (—), ajust a temps llargs de $C_1(t)$ (—), ajust a temps curts de $C_2(t)$ (—), ajust a temps llargs de $C_2(t)$ (—).

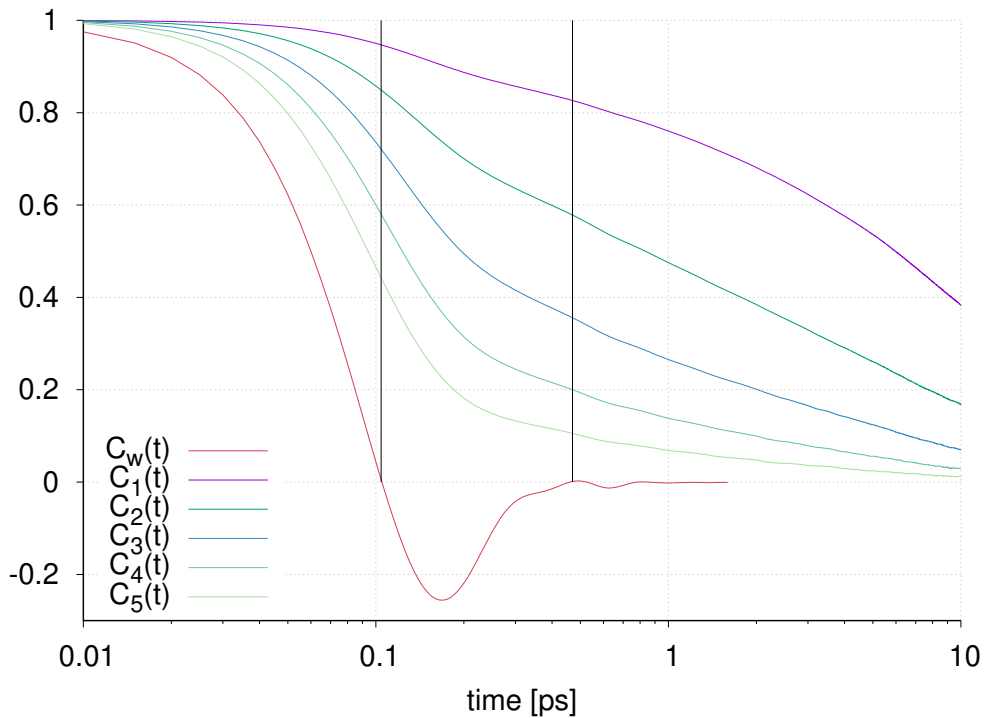


Figura 4.13: Funcions de correlació reorientacionals ($C_i(t)$) i la funció de correlació de velocitats angulars $C_w(t)$ a 123K. Les línies verticals indiquen els canvis de curvatura de les funcions $C_i(t)$.

esdevé una condició necessària per donar pas a la dinàmica difusiva. Suposant una dinàmica de Langevin per al moment angular, i en el règim difusiu, s'ha demostrat, veure [77], que es pot obtenir una relació entre el temps de correlació orientacional τ_2 , i el temps de correlació per a les components del moment angular τ_{Jk} segons

$$\tau_2 \tau_{Jk} = \frac{I}{6k_B T} \quad (4.9)$$

on I representa el moment d'inèrcia, k_B la constant de Boltzmann. La verificació de l'equació (4.9), es pot realitzar a partir dels resultats de la taula 4.7. Per a temperatures altes les discrepàncies no superen el 6% i per tant es pot donar per bo el model. En canvi, per a temperatures inferiors als 158K, podem veure desviacions importants respecte del comportament predit pel model [78].

$T[K]$	$\tau_J[\text{ps}]$	$I/(k_B T \tau_2 \tau_J)$
298	6.3×10^{-2}	5.6
268	6.0×10^{-2}	5.7
238	5.3×10^{-2}	6.0
218	4.9×10^{-2}	6.1
208	4.7×10^{-2}	6.1
198	4.5×10^{-2}	6.1
178	4.0×10^{-2}	5.9
158	3.5×10^{-2}	5.4
138	2.9×10^{-2}	4.3
123	2.5×10^{-2}	2.8
103	2.0×10^{-2}	0.7

Taula 4.7: Temps característics de les funcions d'autocorrelació de velocitats angulars, equació (5.17).

4.4 Anàlisi de la correlació entre la translació i la rotació

4.4.1 Coeficients de transport

A continuació analitzarem l'acoblament entre la reorientació i la translació a través dels temps de relaxació associats a funcions de correlació característiques, i per diferents temperatures. A la taula 4.8 podem veure els temps associats a les funcions de correlació de scattering intermedi τ , extretes de treballs previs [66] i als associats al 2n polinomi de Legendre de la reorientació del moment dipolar, τ_2 . Per tal d'unificar els resultats hem triat el temps de relaxació τ_2 per analogia al d'una funció purament exponencial, en la que $f(\tau) = 1/e$, i, per tant, definim aquest temps de manera que $C_2(\tau_2) = 1/e$. A temperatura ambient, $\tau_2 = 0.18\text{ps}$ i $\tau = 0.53\text{ps}$, i, per tant, per obtenir una distribució aleatòria (descorrelacionada) de l'angle dipolar reorientacional, es necessiten intervals de temps superiors als considerats per a la relaxació. Però considerant temps $t > \tau_2$, la distribució no està en equilibri, completament randomitzada en translació. Per complir aquesta última condició han de ser considerats temps superiors a $t > \tau$. Podem veure també que (τ/τ_2) es manté constant (~ 3) per sobre dels 200K, fet que demostra l'acoblament entre la dinàmica translacional i rotacional a temperatures altes.

Per a temperatures baixes (per sota dels 200K), podem observar que τ augmenta més ràpidament que no pas τ_2 , en un ordre de magnitud aproximadament, ja que el quocient $\tau/\tau_2 \sim 22$ per a la temperatura més baixa estudiada. D'aquesta manera, a temperatures baixes, la dinàmica translacional del sistema es pot suposar congelada, mentre la rotacional encara és activa.

T(K)	$\tau(ps)$	$\tau_2(ps)$	τ/τ_2
298	0.53	0.18	2.9
268	0.63	0.21	3.0
238	0.81	0.25	3.3
218	1.03	0.29	3.6
208	1.14	0.32	3.6
198	1.34	0.35	3.8
178	2.01	0.46	4.3
158	3.62	0.65	5.6
138	8.52	1.12	7.6
123	26.7	2.21	12.1
103	278.	12.7	21.9

Taula 4.8: Temps de relaxació associats amb la funció d'scattering intermedi (τ) [66], el temps associat al segon polinomi de Legendre (τ_2), i el quocient entre ells per a totes les temperatures estudiades.

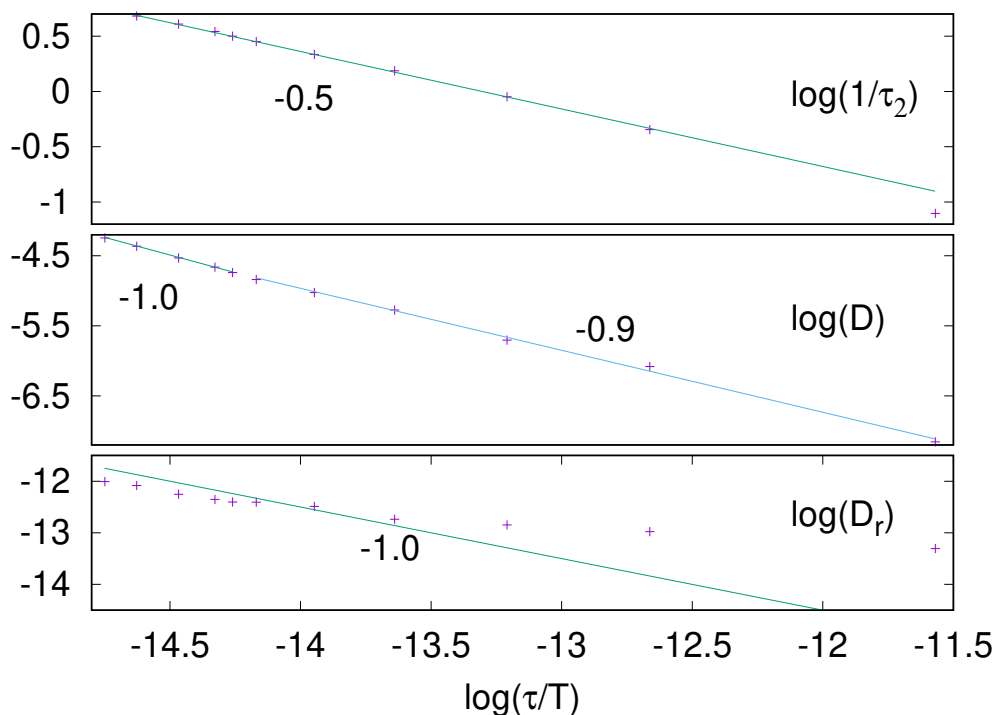


Figura 4.14: Relacions de Stokes-Einstein i de Stokes-Einstein-Debye. En el gràfic es poden veure els valors dels pendents de les rectes ajustades.

Per a sistemes brownians, la reorientació en un líquid es produeix a través d'una sèrie de petits salts angulars [23]. Les equacions hidrodinàmiques prediuen un acoblament entre aquest coeficient de difusió i la viscositat η [10]. Aquestes es coneixen com a relacions Stokes-Einstein (SE), per al cas translacional, i Stokes-Einstein-Debye (SED), per al rotacional, [21]

$$D_t = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_s} \quad (4.10)$$

$$D_r = \frac{k_B T}{8\pi\eta R_s^3} \quad (4.11)$$

amb R_s el radi molecular. Amb aquestes expressions podem definir les relacions

$$R_{SE} \equiv \frac{D_t \eta}{T} \quad (4.12)$$

$$R_{SED} \equiv \frac{D_r \eta}{T} \quad (4.13)$$

que resulten independents de la temperatura segons els models SE i SED. Donat que τ és proporcional a la viscositat del sistema [21], el valor de $D_r \frac{\tau}{T}$ és constant i positiu. Aquesta relació ha estat obtinguda per a l'estat líquid, veure [79]. A la figura 4.14, s'ha representat el coeficient de difusió rotacional en funció de τ/T . Es pot veure que SED es compleix per $T > 158$ K, ja que l'ajust lineal amb pendent -1 reproduïx els resultats per aquest rang. Per a temperatures més baixes el desviament és considerable.

En alguns treballs se substitueix el coeficient de rotació D_r per l'invers del temps de relaxació reorientacional τ_2 . A la mateixa figura 4.14, part superior, podem veure el bon acord entre l'ajust amb pendent 0.5 per a temperatures $T > 123$ K i les dades obtingudes. Per aquest motiu per a un líquid dipolar no-associatiu, aquesta substitució no dóna bons resultats, el pendent hauria de ser -1 . Un resultat similar ha estat obtingut per aigua [19]. Aquestes diferències provenen del fet que τ_2 i D_r fan referència a diferents processos dinàmics. El coeficient D_r proporciona informació sobre la rotació al voltant d'un eix perpendicular al dipol molecular, mentre que la reorientació del moment dipolar, associada amb τ_2 , no té per què donar-se al voltant d'un eix principal d'inèrcia. A més a més, els petits desplaçaments angulars d'una molècula atrapada en una caixa formada pels seus primers veïns, contribueixen al coeficient de difusió rotacional, però no poden donar compte de la relaxació de l'orientació del moment dipolar.

Els resultats per avaluar la relació SE també es poden veure a la figura 4.14. Com es desprèn de la figura, el comportament a temperatures altes es pot ajustar per una recta amb pendent -1 , i, per tant, ($D \propto (\tau/T)^{-1}$). Amb el refredament aquesta relació es trenca, $T \sim 200$ K, i per sota d'aquesta temperatura, una relació del tipus ($D \propto (\tau/T)^{-\gamma}$), amb $\gamma = 0.9$, permet millors resultats. A temperatures altes, veiem

	τ	τ_2	D_t^\dagger	D_r
T_c	96	98	94	58
γ	1.9	1.2	2.2	1.8

Taula 4.9: Paràmetres dels ajustos a un funcional crític de diferents coeficients: temps de relaxació de $F_s(k, t)$ (τ), temps de relaxació de $C_2(t)$ (τ_2), coeficient de difusió D_t^\dagger [66] i coeficient de difusió rotacional (D_r).

que se satisfan les equacions SE i SED, i per tant podem dir que hi ha un acoblament entre aquestes dinàmiques [22]. En refredar el sistema les relacions SE i SED deixen de verificar-se i per tant es perd l'acoblament rotació-translació. La temperatura en què la relació SE es trenca és major que la que caracteritza la ruptura de la relació SED.

Si comparem $\langle r^2(t) \rangle$, veure [66], amb $\langle \theta^2(t) \rangle$, figura 4.5, podem observar que en el cas translacional la regió subdifusiva comprèn un interval de temps més gran, que no pas en el cas rotacional. En el cas translacional, la regió subdifusiva mostra el rang temporal on les molècules resten atrapades per les seves veïnes (*cage*), i necessiten un cert temps per tal que el moviment translacional de les molècules contribueixi a la difusió. En el cas rotacional aquest rang és més curt, ja que mentre les molècules estan atrapades, els moviments libracionals de les molècules sí contribueixen a la difusió. Així i tot, la restricció orientacional resulta ser més dèbil que la que pateix la dinàmica translacional del centre de masses (CM). A causa d'aquestes diferències, la zona subdifusiva rotacional no ha de ser identificada amb la relaxació β , que caracteritza les funcions de scattering intermedi.

Amb una llei potencial ($\propto (T - T_c)^\gamma$), s'han ajustat els coeficients de difusió rotacionals (D_r) i translacionals (D), i els temps de relaxació que caracteritzen aquestes dinàmiques (τ, τ_2). Els resultats obtinguts es poden veure a la taula 4.9. Per al coeficient de difusió rotacional s'ha obtingut una temperatura crítica considerablement més baixa ($T=58\text{K}$), que en el cas translacional ($T=94\text{K}$). D'aquesta manera, la dinàmica rotacional al voltant d'un eix perpendicular a l'eix molecular, resulta menys frenada (obstaculitzada), que la dinàmica translacional. La rotació encara està activa mentre podem considerar el moviment translacional congelat. L'ajust als temps de relaxació ha proporcionat una temperatura crítica molt semblant tant per la relaxació en orientació com per la relaxació en translació, en acord amb les prediccions fetes per la teoria *mode coupling*. Resultats molt semblants han estat obtinguts per a un sistema de molècules no polars [22, 23]. Respecte de l'exponent crític, podem veure que el valor menor es dóna per a τ_2 .

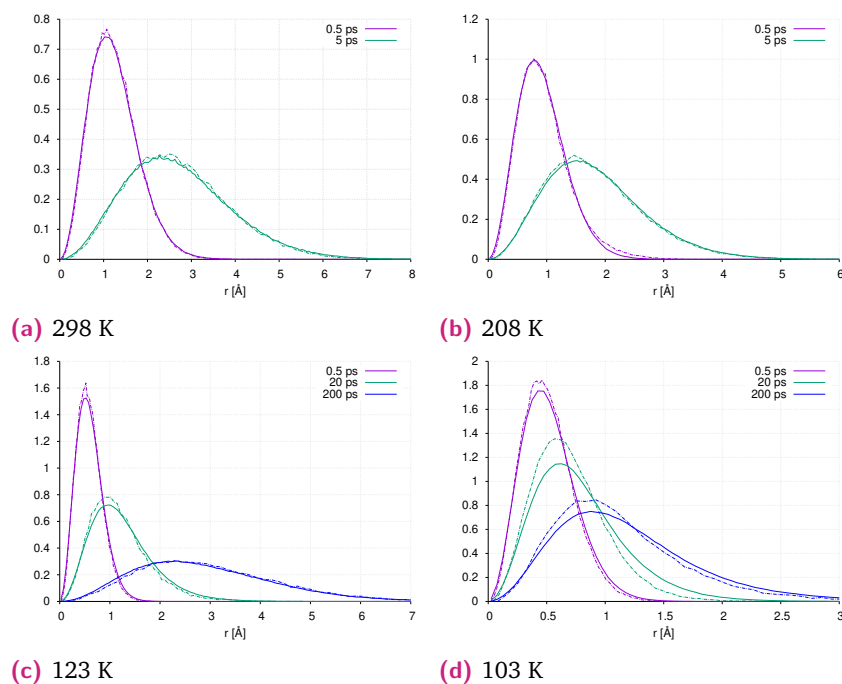


Figura 4.15: $P_2(m_{01}, r_{01})$ i $4\pi r_{01}G_s(r_{01}, t_{01})$ per diferents temperatures i intervals de temps.

4.4.2 Dinàmica

S'ha calculat la distribució de probabilitat (condicionada), $P_2(m_{01}, r_{01})$, que una molècula que s'hagi desplaçat una distància r_{01} , hagi girat un angle m_{01} . A la figura 4.15 podem veure els resultats per diferents intervals de temps considerats, i per les quatre temperatures seleccionades. Aquestes distribucions mostren un màxim que es va desplaçant cap a distàncies més grans, a mesura que es consideren intervals de temps superiors. Com més gran és t_{01} més gran és la distància mitjana recorreguda. A més a més, aquests màxims es van fent més importants a mesura que baixem la temperatura del sistema.

Per tal de comparar amb la dinàmica translacional, s'ha dibuixat la component self de les funcions de Van Hove $G_s(r_{01}, t_{01})$, per als mateixos intervals de temps considerats (t_{01}), i on G_s recull informació sobre la probabilitat que el CM d'una molècula s'hagi desplaçat r_{01} , sigui quin sigui l'angle girat pel seu moment dipolar. Amb la superposició de les diferents corbes a temperatures altes, observem $P_2(m_{01}, r_{01}) = 4\pi r_{01}^2 G_s(r_{01}, t_{01})$. La distribució dels desplaçaments de molècules que s'han reorientat un angle α , tal que $m_{01} = \cos \alpha$, és igual per tot el sistema. A la temperatura més baixa, aquest comportament deixa de ser vàlid, i l'acoblament, entre la translació del CM i l'angle girat pel moment dipolar, es trenca.

Per tal d'aprofundir en l'acoblament translació-rotació en l'estat sobrefredat, hem investigat la correlació entre el desplaçament del CM molecular i la reorientació

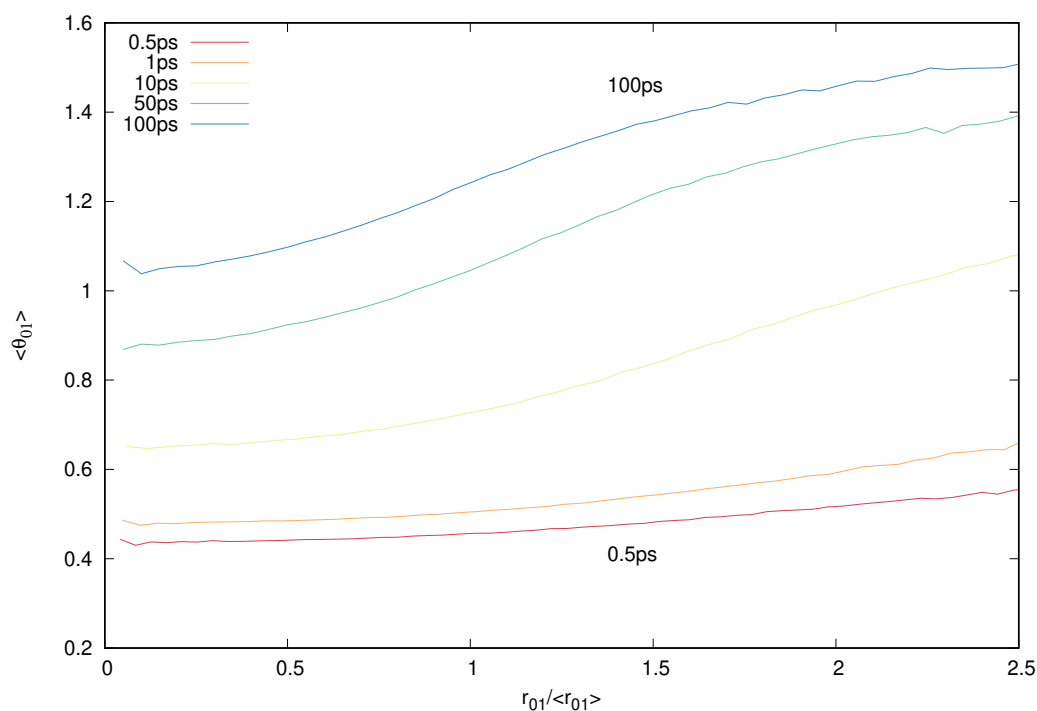


Figura 4.16: Correlació entre translació i reorientació a 103 K

del moment dipolar. Hem analitzat el valor mitjà de l'angle reorientacional θ per molècules el CM de les quals s'ha desplaçat una distància r_{01} en un interval de temps t_{01} . Els resultats es poden veure a la figura 4.16 per diferents intervals temporals, i a la temperatura més baixa $T = 103\text{K}$. En aquesta, per intervals curts de temps, no s'observa cap correlació, mentre que per intervals de temps $\Delta t > 10\text{ps}$, molècules el desplaçament de les quals supera el valor mitjà, també han realitzat rotacions angulars superiors a la mitjana. Aquest fet mostra una evidència de l'acoblament entre la reorientació i la translació a temps llargs.

També hem analitzat la possible correlació entre el desplaçament angular quadràtic mitjà molecular ($\langle \phi_{01}^2 \rangle$) i el desplaçament del seu CM (r_{01}). Com es pot veure a la figura 4.17, no s'observa una clara correlació a la temperatura més baixa. D'aquesta manera, translació i rotació al voltant d'un eix principal d'inèrcia poden ser considerats processos independents en el rang de temperatures estudiat. Aquest desacoblament és reforçat per un resultat anterior, on hem vist que la dependència amb la temperatura de D_r es caracteritza per una temperatura crítica més baixa, que l'obtinguda pel temps de relaxació translacional τ .

En analitzar la dinàmica dels diferents CM moleculars, s'ha obtingut que les molècules amb diferent mobilitat tendeixen a formar clústers (agrupacions) [16]. La seva geometria depèn de la mobilitat concreta de cada agrupació, i que les que presenten la mobilitat més gran tendeixen a formar clústers amb una geometria quasi lineal.

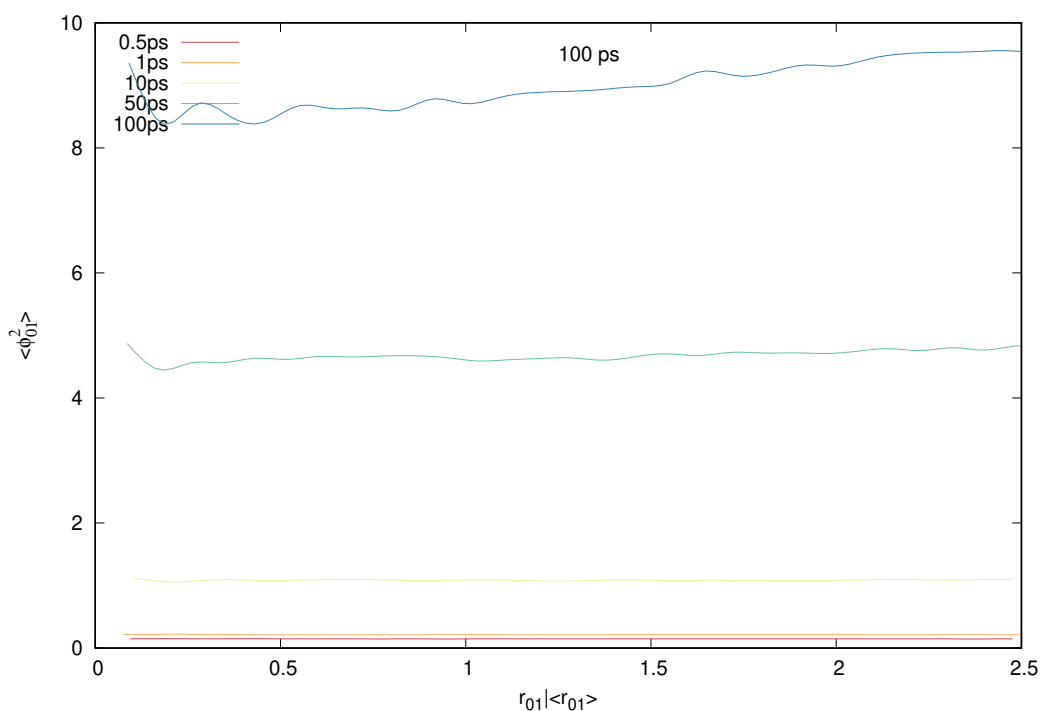


Figura 4.17: Correlació entre translació i rotació a 103 K

D'aquesta manera, una molècula es desplaçaria segons aquesta direcció, ocupant el lloc prèviament ocupat per la molècula més propera, mentre que la rotació tindria lloc en un pla perpendicular a aquesta direcció. Aquesta tendència a l'ortogonalitat entre la rotació i la translació podria explicar la manca de correlació trobada a la figura 4.17, així com el fet que la rotació continuï activa, mentre que la translació està marcadament frenada. Tal com s'ha vist a [16] la dinàmica del sistema en l'estat sobrefredat és heterogènia. En aquest sentit les diferents heterogeneïtats dinàmiques emergents en les propietats translacionals/rotacionals del sistema podrien explicar aquest comportament.

4.5 Conclusions

S'han avaluat diferents propietats estàtiques, tan estructurals com orientacionals, i dinàmiques per a un sistema de molècules rígides (metoxi), amb un moment dipolar associat, i per diferents temperatures, les més baixes dins del règim sobrefredat. L'anàlisi de diferents propietats estàtiques ens ha permès per una banda definir les capes de coordinació, amb 12-13 molècules dins de la primera i 55-58 dins de la segona, en el rang de temperatures estudiat. Amb aquests valors, s'ha observat que la correlació de diferents propietats orientacionals, $\langle \cos \theta(r) \rangle$ i $\langle \cos \beta(r) \rangle$, no s'estén més enllà de la segona capa de coordinació, augmentant amb el refredament, de manera similar al cas translacional.

La dinàmica reorientacional d'aquest líquid sobrefredat també ha estat analitzada. Els resultats mostren que els temps de relaxació obtinguts per a la translació són sempre més grans que els de reorientació. Així i tot, ambdues dinàmiques es poden representar per una llei de potències amb la mateixa temperatura crítica, com prediu la teoria dels modes acoblats (*mode coupling*). L'acoblament entre la reorientació del moment dipolar i la translació molecular, resulta en el fet que les molècules amb major mobilitat translacional, també han sofert les variacions angulars més grans, en la regió α . Aquest comportament es trenca a temperatures properes a la transició vítria. A més a més, els intervals de temps necessaris per retornar a una distribució orientacional aleatòria, són majors que els temps de relaxació translacionals.

S'ha estudiat la dinàmica rotacional al voltant d'un eix perpendicular al dipol molecular. S'han obtingut els coeficients de difusió rotacionals, tant a partir del pendent, a temps llargs, del desplaçament angular quadràtic mitjà, com a través de les funcions de correlació de velocitats angulars. Comparats amb els seus anàlegs translacionals, s'ha observat que l'arrestament translacional és més marcat, i que la difusió translacional resulta més frenada al disminuir la temperatura. A més a més, la temperatura crítica associada a la rotació és considerablement més baixa. Això implica que mentre la rotació encara és activa, la dinàmica translacional es veu fortament obstaculitzada. Pel que fa a la correlació entre els moviments translacionals i rotacionals, els resultats mostren que poden ser considerades independents, en el rang de temperatures estudiat.

També s'han analitzat les relacions Stokes-Einstein (SE) i Stokes-Einstein-Debye (SED). Els resultats mostren un trencament de SE a temperatures més altes que no pas en SED. També s'ha comprovat que la substitució dels coeficients de difusió, pels inversos dels temps reorientacionals, no ha donat bons resultats, com s'ha vist per altres líquids moleculars. Petits moviments deguts a l'arrestament angular, contribueixen a la difusió rotacional, però no són suficients per explicar la relaxació dipolar reorientacional.

Els resultats presentats en aquest capítol han estat publicats a [28].

Dinàmica orientacional en metanol

5.1 Objectius

El propòsit d'aquest capítol ha estat investigar la difusió rotacional en metanol mitjançant la dinàmica molecular i per a diferents temperatures, sent la més baixa pròxima a l'estat sobrefredat. De la mateixa manera també s'ha analitzat la influència dels ponts d'hidrogen en la dinàmica del sistema. S'han avaluat propietats orientacionals i dinàmiques. S'han calculat funcions de correlació orientacionals, en el sistema de referència solidari amb la capsula de simulació. A través d'aquestes s'ha estudiat el comportament tant a temps curts, com a temps llargs, i s'ha pogut observar la ralentització dinàmica dels líquids associatius.

Per tal d'analitzar l'anisotropia en la dinàmica de rotació s'han calculat funcions de correlació de les velocitats angulars al voltant dels eixos principals d'inèrcia. A partir dels resultats s'ha obtingut el tensor difusió rotacional en el sistema de referència solidari amb la molècula, i també s'han obtingut les components del tensor per als diferents estats d'enllaçament. Tot i que aquests coeficients no poden ser comparats amb dades experimentals, si ens poden aportar informació valuosa per entendre la dinàmica microscòpica del model molecular.

Amb aquests resultats s'han pogut comparar diferents models que estudien la dependència mútua dels temps de relaxació del moment angular i els de reorientació [80]. En concret, les prediccions del model de difusió estesa [81] i el model de Langevin [82] han estat analitzats.

5.2 Propietats estàtiques

5.2.1 Funció de distribució radial a parelles

La funció de distribució radial a parelles entre els centres de massa (CM) de cada molècula, es pot veure a la figura 5.1. S'han afegit els resultats per a MeO a temperatura ambient. Per una banda, aquestes funcions compleixen $g(r \rightarrow 0) \sim 0$, a

causa de les grans forces repulsives per a distàncies curtes, i per l'altra $g(r \rightarrow \infty) \sim 1$.

La forma d'aquestes funcions es compon d'un seguit de pics amb amplitud decreixent amb la distància, però aquests màxims es donen per distàncies diferents en tots dos sistemes. La principal diferència entre ells es deu a un primer pic en MeOH, a causa de l'enllaç per pont d'hidrogen, situat al voltant de $r \sim 3.4\text{\AA}$, i molt estret. Es pot veure com els dos primers pics d'aquest sistema es corresponen amb el rang de distàncies del primer pic del sistema sense ponts d'hidrogen, MeO. La posició del 3r pic de la funció amb ponts d'hidrogen es correspon amb el segon pic de la funció sense ponts d'hidrogen. Com es pot observar a la figura 5.1 la capacitat d'enllaç per pont d'hidrogen modifica l'estructura local (primers veïns), però no contribueix a distàncies més grans, donat que les posicions dels respectius mínims de les funcions $g(r)$ són molt similars.

Per metanol a temperatura ambient, es pot veure com els valors de la funció a les posicions del 1r i 2n mínim, són similars, $g(r_1^{min}) \sim g(r_2^{min})$. Amb el refredament, els màxims esdevenen més grans i els mínims més petits. Es pot observar com per MeOH, les posicions, tant dels primers com del segons, màxims i mínims, resulten gairebé independents de la temperatura. L'absència de ponts d'hidrogen en MeO porta associada una menor restricció en la dinàmica. Per MeOH, tant les posicions del primer màxim com del primer mínim són gairebé independents de la temperatura, molt més que en MeO. Respecte a l'amplada de la segona capa r_2^{min} , podem veure com aquesta, tot i variar poc, pateix una disminució més visible en metoxi que no pas en metanol.

La detecció de veïns s'ha dut a terme utilitzant una longitud de tall per a identificar possibles candidats. D'acord amb l'equació (3.29), i utilitzant un radi de tall igual a la distància del primer mínim ($r_c = r_1$) i segon mínim ($r_c = r_2$), de la funció de distribució radial, podem definir el nombre de primers i segons veïns com $n_1 = n(r_1)$, i $n_2 = n(r_2) - n_1$. Donat que la funció $g(r)$ és sempre positiva, la funció resultant, $n(r_c)$, esdevé una funció monòtonament creixent. A la taula 5.1 s'indiquen les posicions del primer i segon mínims. La primera capa es dona per a distàncies més curtes en metanol que no pas en metoxi, característica associada a l'enllaç per pont d'hidrogen [66]. Per a metanol, el nombre de coordinació equival a 2, situació compatible amb una configuració lineal de les molècules (embrancament lineal). Així mateix, es pot veure com el nombre de molècules associades a la segona capa sempre és més gran a mesura que baixa la temperatura del sistema, en acord amb un major empaquetament. Per a distàncies curtes, podem veure com el metanol, gràcies a un primer pic a $g(r)$ per a distàncies més petites que no pas en metoxi, fa que les molècules veïnes més properes ho siguin més en metanol, que no pas en metoxi. Per contra, el primer pic en metoxi, més ample que no pas en metanol, fa que el

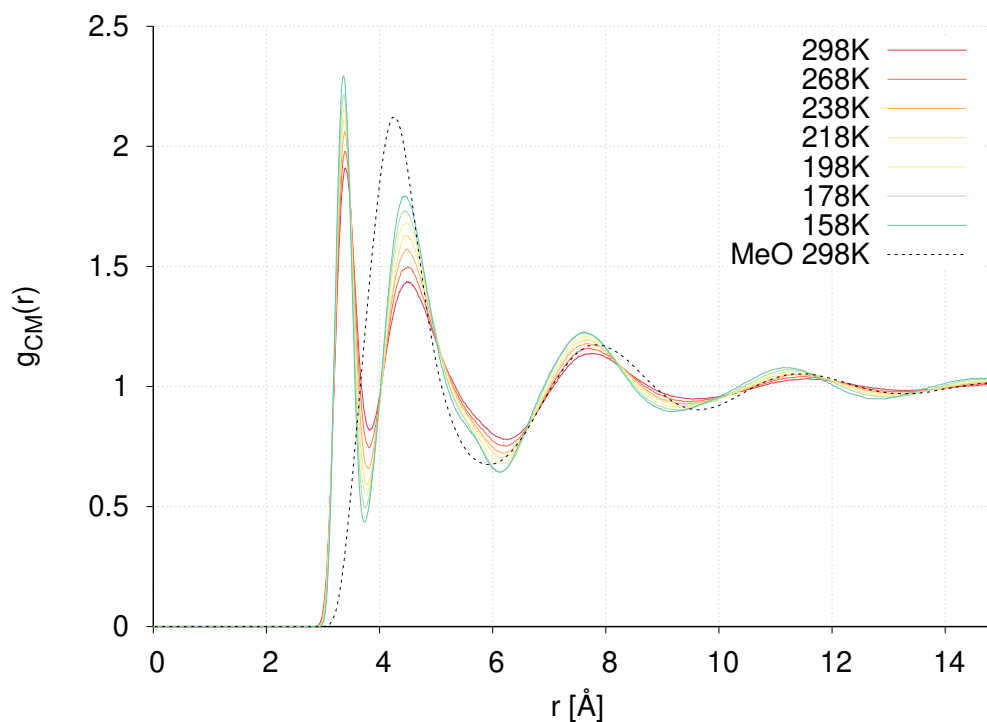


Figura 5.1: Funció de distribució radial entre els CM per MeOH a diferents temperatures. La línia de punts correspon a la mateixa funció per a MeO a temperatura ambient.

nombre de molècules veïnes augmenti ràpidament, per, en ambdós casos, arribar als 12-13 veïnes corresponents als primers veïns en metoxi, i als primers i segons veïns en metanol.

T [K]	r_1^{min} [Å]	$n(r_1^{min})$	r_2^{min} [Å]	$n(r_2^{min})$
298	3.83	2.14	6.19	13.87
268	3.83	2.15	6.16	14.19
238	3.80	2.16	6.16	14.60
218	3.79	2.15	6.14	14.77
198	3.77	2.13	6.15	15.13
178	3.74	2.10	6.14	15.31
158	3.74	2.11	6.12	15.42

Taula 5.1: Posicions del primer i segon mínims de la funció $g(r)$ dels CM de MeOH, i nombres de coordinació associats, per a diferents temperatures.

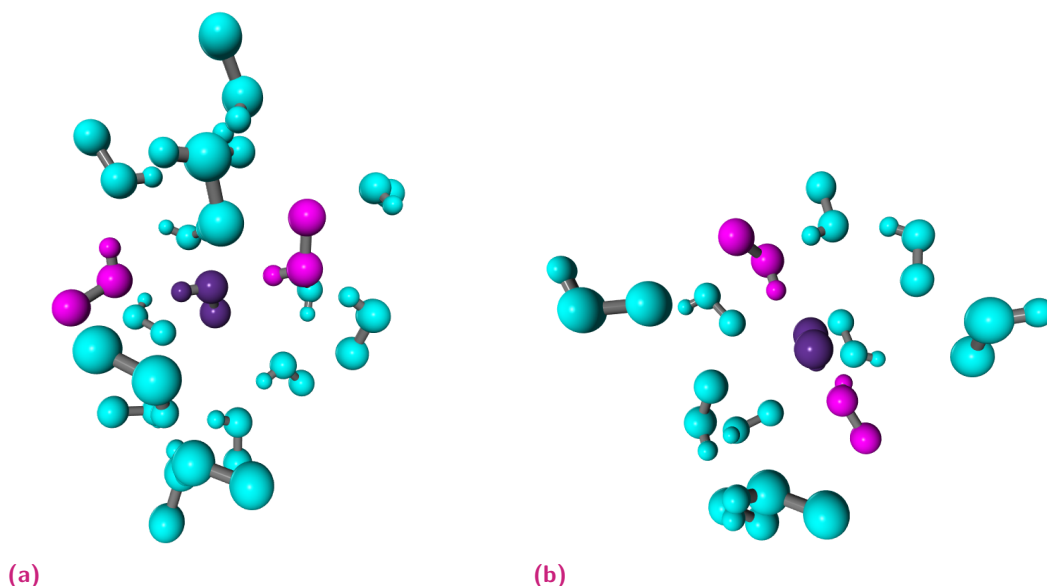


Figura 5.2: Entorn molecular en MeOH a temperatura ambient. En lila la molècula central, els seus dos primers veïns en rosa, i en verd altres molècules més llunyanes.

5.2.2 Orientació molecular

Per tal d'analitzar l'orientació molecular en líquids es pot utilitzar un conjunt de funcions [10], equació (3.31), que de manera abreujada es poden escriure com

$$G_l(r) = \langle P_l(\cos \theta(r)) \rangle \quad (5.1)$$

on P_l representa el polinomi de Legendre de grau l , i $\theta(r)$ representa l'angle entre els moments dipolars de dues molècules separades una distància r . Les expressions corresponents als primers cinc polinomis es poden veure a la taula 2.1. A la figura 5.2 es recull una representació esquemàtica de la disposició molecular a temperatura ambient. En aquesta agrupació es pot veure l'estructura lineal formada per les molècules enllaçades per pont d'hidrogen.

Els resultats de les funcions $G_l(r)$, per $l \leq 5$, es poden veure a la figura 5.3, per a quatre temperatures seleccionades. També s'ha dibuixat la funció de distribució radial $g(r)/2$ entre els CM de les molècules, per visualitzar les posicions dels mínims relatius amb les que podem caracteritzar les diferents capes de coordinació. En aquest cas podem veure els dos primers mínims relatius que ens marquen els radis de la 1a i 2a capes de coordinació, al voltant de $r_1 = 3.8\text{\AA}$ i $r_2 = 6.2\text{\AA}$ respectivament, i amb una variació molt feble amb la temperatura.

A les subfigures podem veure com en augmentar l'ordre l del polinomi la seva contribució disminueix. Per una banda, els primers punts per a distàncies petites, són més grans pels valors més petits de l , i per l'altra, els polinomis amb l'ordre

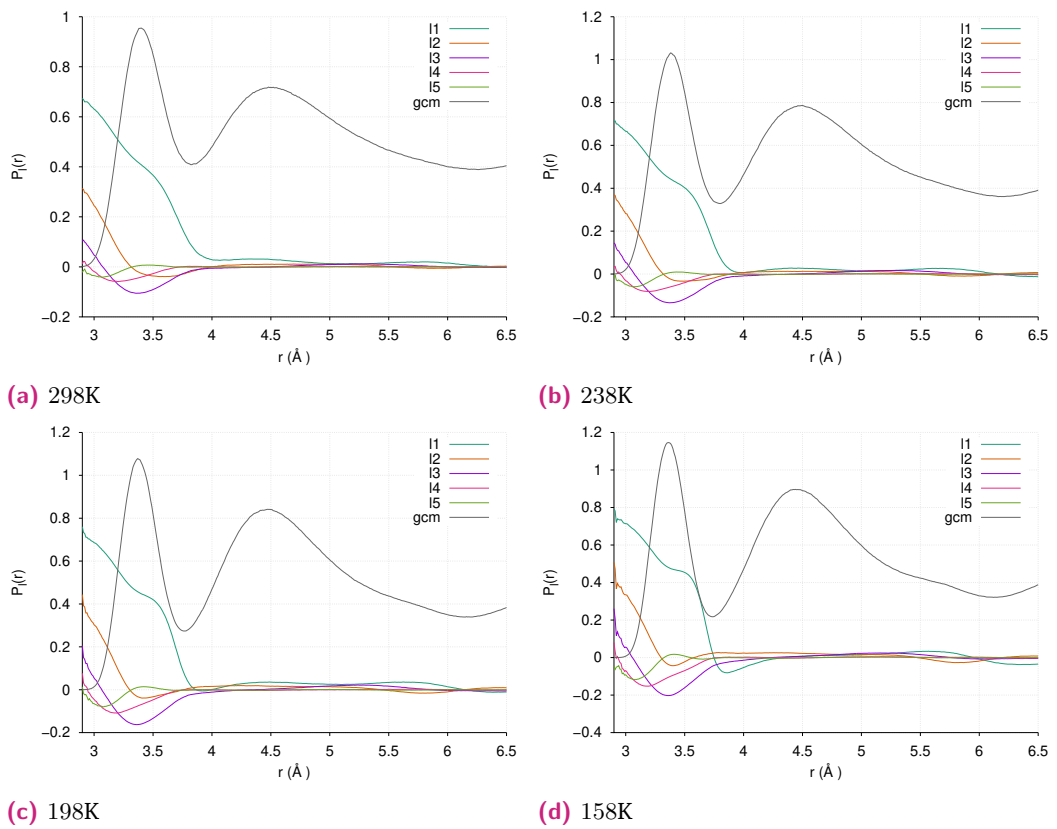


Figura 5.3: $G_l(r)$ per $l \leq 5$ en funció de la distància r i per a diferents temperatures seleccionades. Per a cada temperatura, s'ha representat també $g(r)/2$.

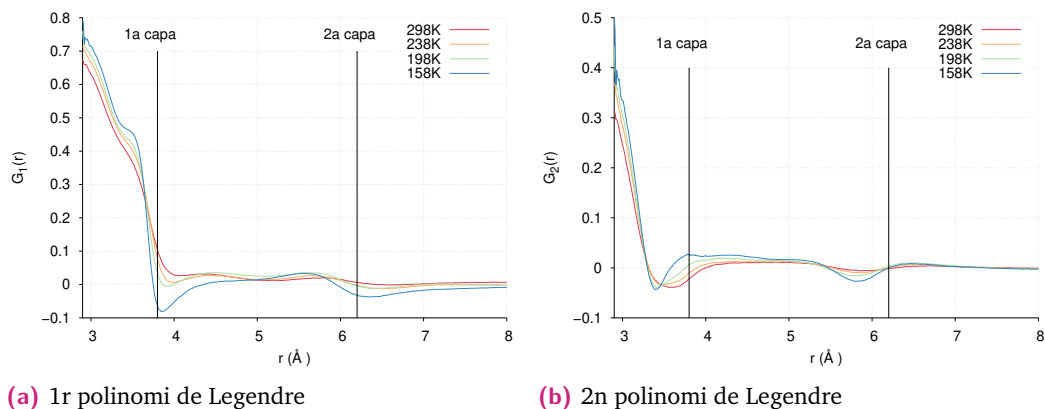


Figura 5.4: $G_1(r)$ i $G_2(r)$ per MeOH en funció de la distància i per a diferents temperatures seleccionades. Les ratlles verticals mostren el límit de la 1a i 2a capes de coordinació a 298 K.

més petit també tenen valors diferents de 0 per a distàncies més llargues. En aquest sentit, observant l'àrea sota les corbes, les contribucions més importants provenen dels polinomis amb ordre més baix.

A continuació analitzarem $G_1(r)$ i $G_2(r)$ per a les mateixes quatre temperatures seleccionades a l'apartat anterior. Donat que les funcions de distribució radial $g_{CM}(r)$ varia molt poc la posició dels màxims i mínims relatiu, en les següents figures es marquen les posicions corresponents als mínims de la funció de distribució corresponent a 298K.

A la subfigura 5.4a podem veure la mitjana del cosinus de l'angle que formen els vectors dipolars de dues molècules separades per una distància r , $G_1(r)$. Els resultats mostren que la funció s'anul·la per a grans distàncies, indicant que qualsevol orientació és possible. Les desviacions d'aquest comportament tenen lloc principalment dins de la primera capa i mostren una lleugera variació amb la temperatura. Els valors positius, i propers a 1, d'aquestes funcions, mostren que per a distàncies curtes els vectors moment dipolar de molècules veïnes tendeixen a ser paral·lels. En refredar el sistema podem veure l'aparició d'un colze al voltant dels 3.5Å, que també ha estat observat en etanol [66]. Per a distàncies una mica més grans, ja al final de la 1a capa de coordinació, podem veure que el decaïment cap a 0 es va transformant en un mínim de la funció, arribant a prendre valors negatius. En refredar el sistema, el mínim que es detecta a la primera capa, es desplaça cap a distàncies més curtes, i es fa més estret, indicatiu d'una major correlació en l'orientació en baixar la temperatura. Dins de la 2a capa de coordinació la funció és gairebé nul·la, però en disminuir la temperatura, es pot observar una creixent oscil·lació que fa que la funció prengui valors lleugerament negatius més enllà de la 2a capa de coordinació. D'aquesta manera podem veure com la correlació orientacional s'estén més enllà dels segons veïns, tot i que molt feblement.

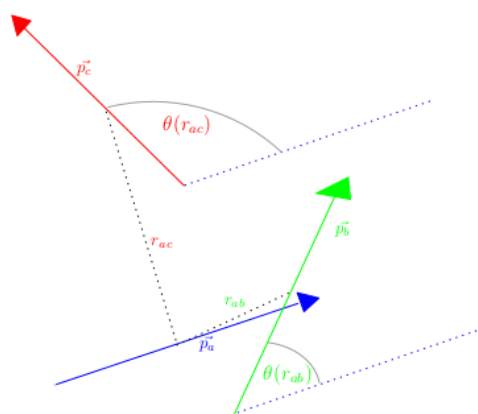


Figura 5.5: Representació esquemàtica dels moments dipolars de tres molècules ($\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b, \mathbf{p}_c$): la central en blau, una situada dins la primera capa de coordinació en verd, i una situada a la segona en vermell.

L'orientació és menys restrictiva en el sistema sense ponts d'hidrogen, MeO. Recordem que per al sistema sense ponts d'hidrogen, el valor d'aquesta funció, a distàncies curtes, prenia valors negatius, figura (4.10), i per tant, els vectors moment dipolar de molècules de metoxi veïnes tendien a ser antiparal·lels. En tots dos models les funcions s'anul·len a distàncies intermèdies, però en MeOH aquesta distància és menor.

A la subfigura 5.4b, es representa $G_2(r)$. A temperatura ambient, el decaïment inicial és més pronunciat que per a $G_1(r)$. Al final de la primera capa, la funció pren valors negatius. Per distàncies una mica superiors, $G_2(r) \sim 0$. Amb el refredament, podem veure com el primer mínim de la funció es desplaça a distàncies més curtes i apareix un colze a distàncies intermèdies $r \sim 5.8\text{\AA}$, just abans del final de la segona capa.

Els resultats es poden veure a la figura 5.7 per a les mateixes quatre temperatures seleccionades de l'apartat anterior.

S'ha calculat també l'angle ($\beta(r)$) que forma el vector polarització d'una molècula ($\boldsymbol{\mu} \equiv \mu \mathbf{u}$) amb el radi vector que connecta els centres de massa d'aquesta molècula amb una altra, en funció de la distància r entre les dues. Podem expressar aquesta relació a través de

$$\beta(r) = \cos^{-1}(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{r}) \quad (5.2)$$

Aquestes magnituds s'esquematitzen a la figura 5.5.

La projecció del moment dipolar sobre la direcció que connecta els CM de molècules és molt petita, sobretot per a distàncies llargues, més enllà de la segona capa de coordinació. A temperatura ambient, per a la major part de les molècules de la primera capa, $\beta = 75^\circ$. Aquest angle disminueix en refredar el sistema, la qual

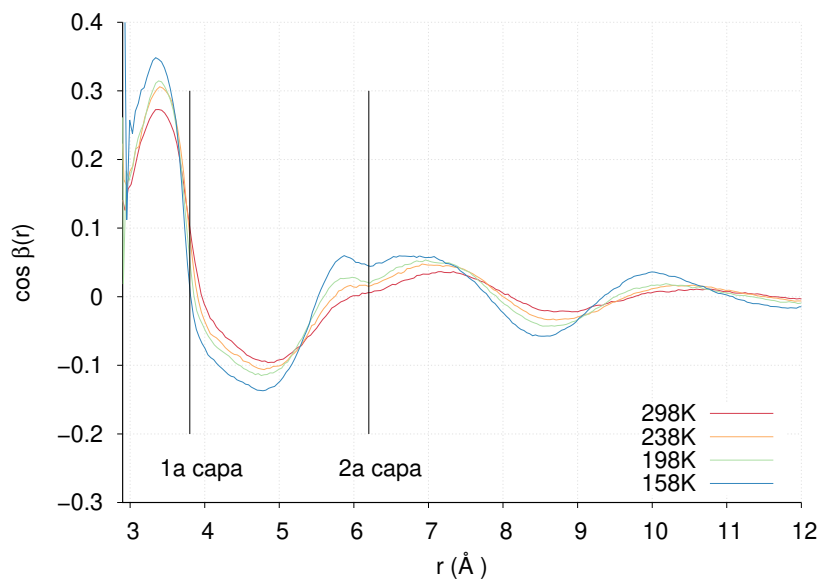


Figura 5.6: Angle entre el vector moment dipolar i el vector que connecta els CM de dues molècules de MeOH separades per una distància r , per a diferents temperatures.

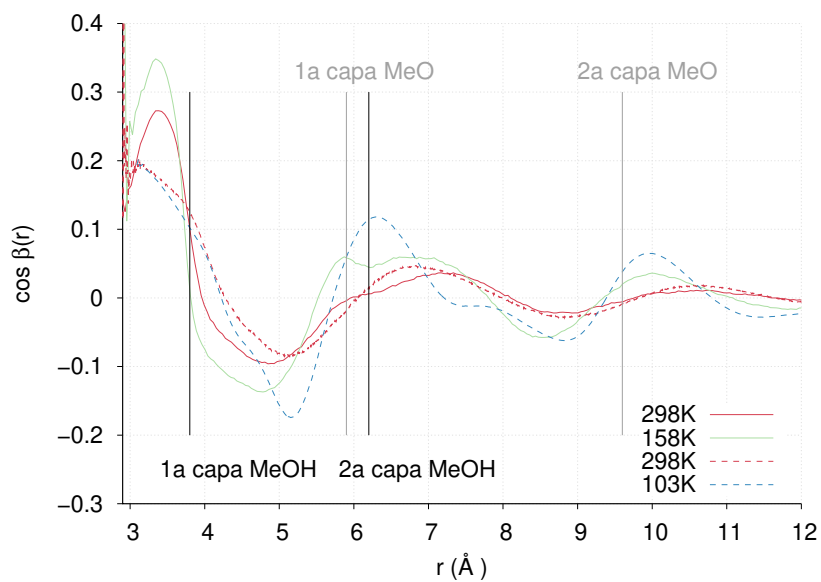


Figura 5.7: $\langle \cos \beta(r) \rangle$ per MeO (línia discontinua) i per MeOH (línia contínua) a les temperatures extremes analitzades.

cosa és consistent amb una certa contracció de la mida de la primera capa. Per a la segona capa de coordinació, per contra, aquest valor resulta ser lleugerament superior arribant a un màxim de 95° a temperatura ambient, i de 100° a la més baixa. Aquesta i altres funcions estructurals, $g_{CM}(r)$, $G_l(r)$, per donar uns exemples, mostren una feble dependència amb la temperatura. Per una banda la posició dels màxims i mínims relatius es desplaça cap a distàncies més curtes, i per l'altre els punts extrems es tornen més marcats, amb màxims més grans, i mínims més petits.

5.2.3 Enllaç per pont d'hidrogen

Podem esquematitzar les molècules enllaçades per pont d'hidrogen com $D - H \cdots A$, on $-$ representa l'enllaç covalent, i \cdots representa el pont d'hidrogen. En el cas de MeOH,



La longitud de l'enllaç covalent $O - H \sim 0.097$ nm, és més curta que no pas la del pont $H \cdots O$, amb $0.25 - 0.28$ nm. L'entalpia de dissociació del pont d'hidrogen val aproximadament 21 kJ/mol o 5 kcal/mol, i d'aquesta manera, l'espectre de l'enllaç $O - H$ també es veu afectat per la presència de ponts d'hidrogen.

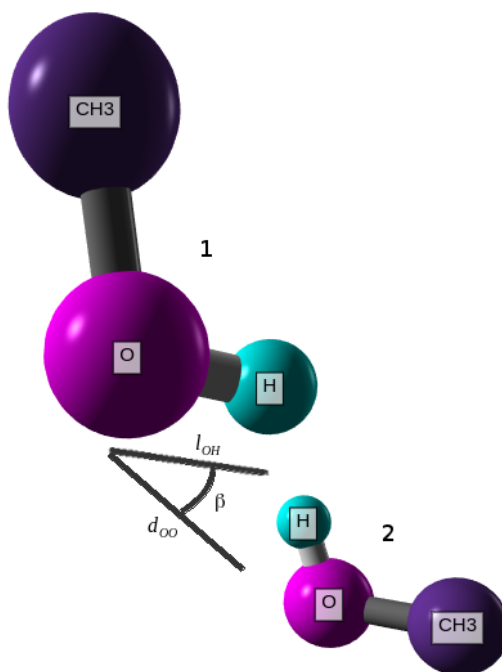


Figura 5.8: Detall de dues molècules de metanol enllaçades per pont d'hidrogen.

Els líquids que poden formar enllaços per pont d'hidrogen, descrits a través d'interaccions electrostàtiques, s'anomenen líquids associatius. Aquest tipus d'enllaç predomina enfront d'altres interaccions de tipus van der Waals, i provoca que les

distàncies interatòmiques siguin més petites que el radi de van der Waals. Es pot considerar deslocalitzat, involucrant 4 electrons, una parella de la part de $D - H$, i l'altre parell d' A . Aquests electrons ocupen els dos nivells més baixos disponibles, disminuint l'energia del sistema. Com que la força de l'enllaç prové de la superposició d'orbitals, aquesta disminueix ràpidament amb la distància. També mostra característiques de l'enllaç covalent, com la gran intensitat i la gran direccionalitat. Una revisió més acurada es pot veure a [83], i una més recent [84].

Per a determinar si entre dues molècules s'estableix un pont d'hidrogen, es poden utilitzar bàsicament dos criteris que donen resultats semblants [66]. En l'escenari energètic [14], és comú utilitzar una energia de tall E_{HB} . Si l'energia d'interacció entre dues molècules (E_i) resulta ser menor que aquesta energia de tall, $E_i < E_{HB}$, es considera que estan enllaçades. Per altra banda, en el model geomètric, àmpliament utilitzat en simulacions numèriques amb alcohols [85, 86, 87], dues molècules estan enllaçades mitjançant un pont d'hidrogen si es compleixen tres condicions independents de la temperatura estudiada:

- distància entre oxigen i hidrogen: $d_{OH} \leq 2.6 \text{ \AA}$,
- distància entre oxígens: $d_{OO} \leq 3.5 \text{ \AA}$,
- angle d'enllaç: $(H_1 - O_1 \cdots O_2) \leq 30^\circ$.

Finalment, en els casos en què els criteris geomètrics i energètics no donen resultats equivalents, es pot estudiar una situació combinada [88]. En aquest treball se seguirà el criteri geomètric. A la figura 5.8 es presenta un dibuix esquemàtic de les anteriors magnituds. Les distàncies involucren un àtom de la molècula 1 i un altre àtom de la molècula 2. L'angle entre l'enllaç covalent $O - H$ de la molècula 1 i la recta que uneix aquest àtom d'oxigen amb l'hidrogen, provinent de l'altra molècula, està remarcat a la figura.

A la figura 5.9 podem veure un exemple de diferents estats d'enllaçament a temperatura ambient. Es pot apreciar la geometria lineal entre molècules que formen un pont d'hidrogen, per exemple 5.9b. En aquestes subfigures, color lila fosc representa la molècula central, en color rosat, les molècules amb qui forma el pont d'hidrogen, i en color blau clar les deu molècules corresponents a la 2a capa de coordinació.

Per a totes les temperatures estudiades, s'ha identificat el nombre de ponts d'hidrogen que es donen en el sistema. S'ha obtingut la mitjana d'aquest valor, i s'han identificat les diferents poblacions amb un nombre n de ponts d'hidrogen que denominarem f_n , amb $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Els resultats es poden veure a la taula 5.2 per a temperatura ambient.

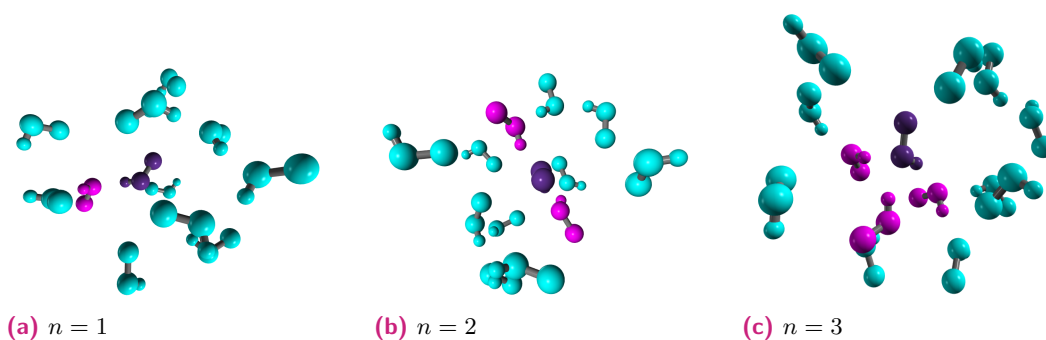


Figura 5.9: Entorn molecular en MeOH per diferents estats d'enllaçament a 298 K.

n	$f_n \pm \sigma_{f_n}$
0	0.0126 ± 0.0034
1	0.1633 ± 0.0121
2	0.7555 ± 0.0149
3	0.0686 ± 0.0064
n_{HB}	1.879 ± 0.0113

Taula 5.2: Estadística del nombre de ponts d'hidrogen n_{HB} i fracció de molècules f_n amb n ponts a 298 K.

Es pot veure que un 99% de les molècules estableixen 0,1,2 o 3 ponts d'hidrogen. La població que més contribueix és la que estableix dos ponts d'hidrogen, seguida per les que en formen un i tres respectivament. Finalment, les molècules que no estableixen cap pont d'hidrogen representen la fracció més petita. El nombre mitjà de ponts d'hidrogen per molècula és lleugerament inferior a dos. Altres estudis sobre metanol han reportat valors molt semblants als nostres, tant pel que fa al nombre mitjà de ponts d'hidrogen, com a les diferents fraccions f_n , a temperatura ambient. Per una banda, a l'estudi realitzat per Haughney [85], utilitzant el mateix criteri geomètric per a la formació d'un pont d'hidrogen. Per l'altra, Matsumoto i Gubbins [32], utilitzant el criteri energètic també obtenen resultats que estan en bon acord amb els reportats en aquest treball, si bé lleugerament superiors.

S'ha estès l'estudi també a les altres temperatures. A la taula 5.3, consten les fraccions moleculars i el nombre mitjà de ponts d'hidrogen (n_{HB}), per totes les temperatures estudiades. En refredar el sistema, la mitjana de ponts d'hidrogen per molècula s'acosta més a 2, ja que una molècula estableix 1.88 ponts a temperatura ambient, i arriba fins a 1.998 a la temperatura més baixa. Aquest valor encaixa amb una distribució lineal de molècules. A la mateixa taula podem veure les diferents fraccions de molècules que estableixen un nombre de ponts d'hidrogen fixat. D'aquesta manera, podem identificar f_0 amb molècules lliures, f_1 amb monòmers que poden estar al principi o al final d'una cadena, f_2 amb la part central de la

T (K)	f_0	f_1	f_2	f_3	n_{HB}
298	0.0126	0.1633	0.7555	0.0686	1.879
268	0.0056	0.1205	0.8078	0.0658	1.934
238	0.0019	0.0822	0.8600	0.0557	1.970
218	0.0007	0.0602	0.8925	0.0464	1.984
198	0.0002	0.0404	0.9257	0.0336	1.992
178	0.0000	0.0271	0.9485	0.0243	1.997
158	0.0000	0.0174	0.9659	0.0167	1.998

Taula 5.3: Fracció de molècules amb un nombre fixat de ponts d'hidrogen (f_i) i nombre mitjà de ponts d'aquests (n_{HB}), en funció de la temperatura en MeOH.

cadena, i f_3 amb possibles ramificacions. L'augment de f_2 amb el refredament del sistema, juntament amb el fet que f_1 i f_0 també disminueixen, permet concloure que en refredar el sistema les cadenes contenen un major nombre de monòmers. A més a més, a partir dels 198 K, la contribució de monòmers lliures f_0 es torna del tot menyspreable. Per últim, també podem observar com la ramificació disminueix en refredar el sistema, si bé de manera més suau que les altres distribucions.

Finalment, farem una estimació sobre el nombre mitjà de molècules d'una cadena, a partir de les diferents fraccions f_n . Per una banda, les molècules que poden ser principi o final d'una cadena contribueixen a les fraccions f_1 . D'aquesta manera, podem definir el nombre de mitjà de cadenes n_c , a través de la relació

$$\langle n_c \rangle = \frac{N \cdot f_1}{2} \quad (5.3)$$

Si ara ens fixem en les molècules que formen la part interna d'una cadena (no poden estar ni al principi ni al final), veiem que la majoria contribueixen a f_2 . Per tant, recordant que volem repartir $f_2 \cdot N$ molècules en n_c cadenes, i que a més li hem de sumar les molècules corresponents a l'inici i final d'aquestes, podem expressar el nombre mitjà de molècules que formen part d'una cadena a través de

$$\langle N_{cadena} \rangle \sim \frac{2 \cdot f_2}{f_1} + 2 \quad (5.4)$$

Amb aquesta relació podem observar que la longitud de la cadena depèn bàsicament del quocient f_2/f_1 . A la taula 5.4 podem veure els resultats d'aplicar l'equació (5.4). La longitud mitjana de les cadenes passa de ser de 8 monòmers a temperatura ambient, fins a arribar als 113 a la temperatura més baixa. Aquest augment amb el refredament és degut tant a l'augment de f_2 , com a la disminució de f_1 , veure taula 5.3. Resultats semblants han estat obtinguts a [32] utilitzant el criteri energètic, però per un sistema considerablement més petit ($N = 256$). Aquests autors han

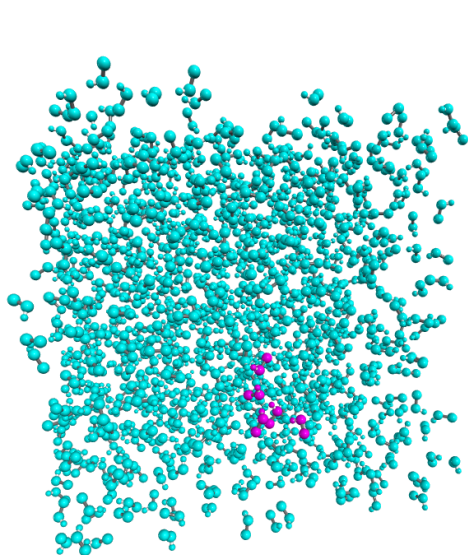
T (K)	f_1/f_3	$\langle N_{cadena} \rangle$
298	2.3805	11
268	1.8313	15
238	1.4758	22
218	1.2974	31
198	1.2024	47
178	1.1152	72
158	1.0419	113

Taula 5.4: Quocients de les fraccions moleculars en funció de la temperatura.

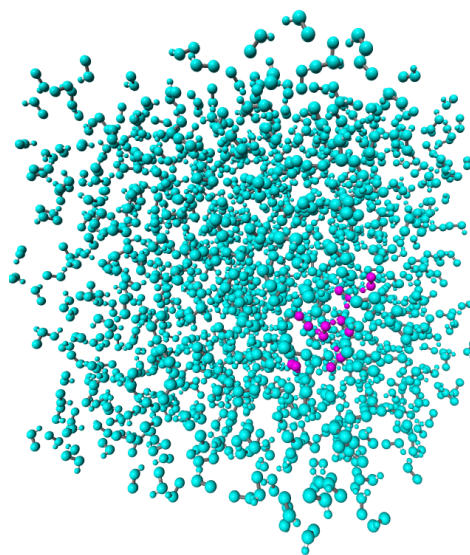
trobat $\langle N_{cadena} \rangle = 15.5$ a 300 K, i $\langle N_{cadena} \rangle = 76$ a 200 K, i per tant lleugerament superiors als nostres.

El quocient f_1/f_3 permet fer una estimació de la proporció de ramificacions a les cadenes. Ens dóna una idea aproximada de la relació entre el nombre de cadenes i el de ramificacions. A temperatura ambient veiem que aquest quocient és superior a 2, però a baixes temperatures és aproximadament 1. Efectivament, segons la taula 5.3, tant f_1 com f_3 disminueixen en refredar el sistema, però f_1 ho fa a un ritme major que no pas f_3 .

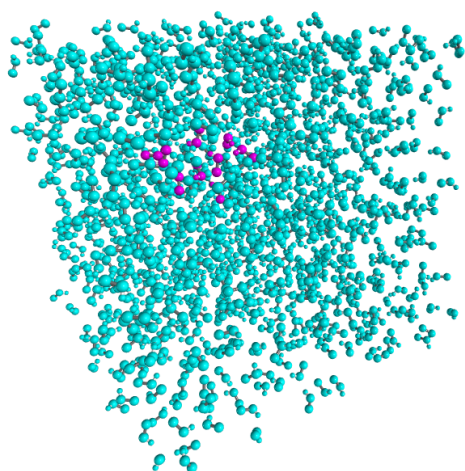
Alguns exemples d'aquestes cadenes a temperatura ambient es poden veure a la figura 5.10. En concret cadenes de $n = 4, 6, 8$ i 11 molècules de llargada.



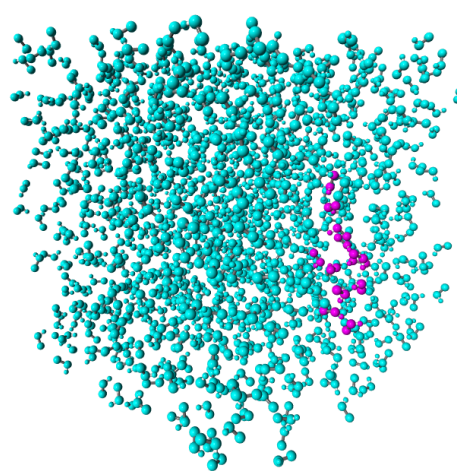
(a) Cadena de 4 nomòmers



(b) Cadena de 6 nomòmers

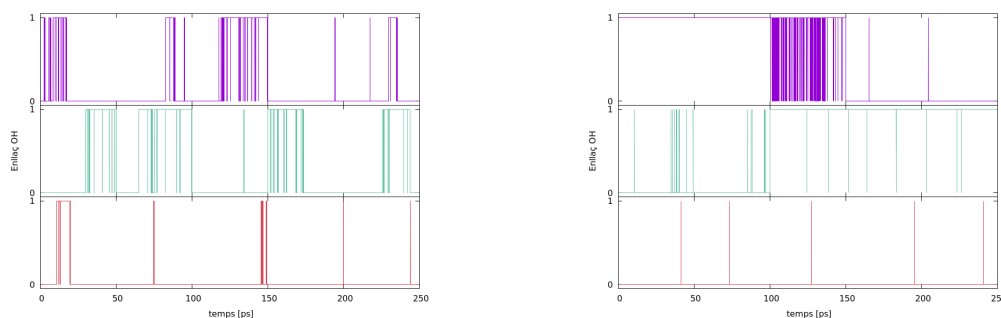


(c) Cadena de 8 nomòmers



(d) Cadena de 11 nomòmers

Figura 5.10: Cadenes formades per ponts d'hidrogen en metanol a 298 K.



(a) 298 K

(b) 158 K

Figura 5.11: Funció estat d'enllaçament $\eta_{ij}(t)$, equació (5.5) amb $t^* = 0$, per a tres molècules seleccionades.

5.3 Propietats dinàmiques

5.3.1 Dinàmica dels ponts d'hidrogen.

Per tal d'estimar el temps de vida mitjà d'un pont d'hidrogen s'ha seguit el procediment descrit a [32]. Definim una funció $\eta_{ij}(t)$ que ens indica quan dues molècules compleixen els requisits geomètrics explicats a la secció 5.2.3 de la següent manera:

$$\eta_{ij}(t) = \begin{cases} 1, & \text{si els oxígens } i \text{ i } j \text{ estan units per pont d'hidrogen} \\ & \text{entre } t = 0 \text{ i } t, \text{ i l'enllaç no s'ha trencat durant un} \\ & \text{període superior a } t^*. \\ 0, & \text{en qualsevol altre cas.} \end{cases} \quad (5.5)$$

Aquesta funció, $\eta_{ij}(t)$, presenta bastant soroll, ja que donats els successius moviments libracionals de l'àtom d'hidrogen, els enllaços es van creant i destruint. Per aquest motiu, s'introdueix el paràmetre t^* , definit com el temps que deixem passar un cop s'ha trencat un pont entre les molècules i i j perquè aquestes mateixes el puguin refer.

A les figures 5.11a i 5.11b podem veure els resultats d'aquesta funció, per a tres molècules seleccionades, en un interval de 250 ps, a les temperatures, més alta i més baixa respectivament, i utilitzant $t^* = 0$. L'elecció de les molècules s'ha fet segons la suma per tots els valors de la funció en l'interval considerat $\sum_{t=0}^{\infty} \eta_{ij}(t)$. Com que aquesta funció només pot prendre el valor 1 o 0, associem un valor alt de la suma, amb les molècules que més temps han estat enllaçades (corbes lila i verda), i un valor petit, amb aquelles que han estat molt poc temps enllaçades (línia vermella).

T (K)	$\tau_{\text{HB}}^1(t^* = 0)$ [ps]	$\tau_{\text{HB}}^2(t^* = \tau_1)$ [ps]	$\tau_{\text{HB}}^3(t^* = \infty)$ [ps]
298	1.8	15.4	17.4
268	2.7	30.1	31.8
238	7.3	89.6	102
218	13.2	198	224
198	24.7	516	541
178	71.4	2459	2500
158	199	21048	21615

Taula 5.5: Temps de vida mitjana dels ponts d'hidrogen segons diferents valors del paràmetre t^* , i per a totes les temperatures.

A temperatures altes, s'aprecia que la funció $\eta_{ij}(t)$ manté poques configuracions en l'estat enllaçat. Per contra, a temperatures baixes, es pot veure com la funció es manté en l'estat enllaçat un bon nombre de configuracions, com es pot observar a la subfigura 5.11b.

Depenent del valor associat al paràmetre t^* podem distingir dos casos extrems:

- cas continu ($t^* = 0$): un cop es trenca l'enllaç, aquest ja no es pot tornar a formar entre les mateixes molècules.
- cas intermitent ($t^* = \infty$): es permet la creació i destrucció dels ponts d'hidrogen.

A través de la funció η_{ij} es pot definir la funció de correlació $C_{HB}(t)$ del temps de vida mitjana com:

$$C_{\text{HB}}(t) = \frac{\langle \eta_{ij}(t)\eta_{ij}(0) \rangle}{\langle \eta_{ij}(0)^2 \rangle} \quad (5.6)$$

Suposant un procés de Markov (sense memòria) per a $\eta_{ij}(t)$, és d'esperar un decaïment exponencial ([32], apèndix A). D'aquesta manera, ajustant les corbes a una funció exponencial del tipus $\exp(-t/\tau_{\text{HB}})$ obtenim el valor del paràmetre τ_{HB} . A banda dels dos casos extrems abans esmentats (τ_{HB}^1 i τ_{HB}^3), n'hem inclòs un intermedi (τ_{HB}^2) on hem suposat $t^* = \tau_{\text{HB}}^1$, això és, acceptant que dues molècules puguin tornar a formar un pont d'hidrogen si aquest temps (de no enllaç) no és superior al temps de vida mitjana del pont en el cas continu (τ_{HB}^1). A la taula 5.5, mostrem els valors obtinguts per totes les temperatures i per als tres casos comentats.

Per a totes les temperatures, veiem que el cas $t^* = \tau_{\text{HB}}^2$ dóna uns resultats del mateix ordre de magnitud que els corresponents a $t^* = \tau_{\text{HB}}^3$. Així mateix, en tots tres casos aquests temps augmenten amb la disminució de la temperatura. Des d'un punt de vista energètic, si considerem que la formació d'un pont d'hidrogen

minimitza l'energia de les molècules involucrades, en refredar el sistema hi ha menys possibilitats que les fluctuacions tèrmiques puguin subministrar l'energia necessària per sortir del pou de potencial, i per tant, els ponts d'hidrogen es mantenen durant intervals de temps més llargs. Recordem que a la secció anterior hem obtingut que per temperatures inferiors als 200 K, no hi ha molècules que no estiguin enllaçades per pont d'hidrogen.

En el treball realitzat per Matsumoto i Gubbins, veure [32], per a dues temperatures (200 i 300 K), es comparen els temps de vida mitjana segons el criteri energètic i geomètric. Dintre d'aquest rang de temperatures, els temps obtinguts per aquests autors queden dintre de l'interval definit pels nostres valors de $\tau_{\text{HB}}^1 - \tau_{\text{HB}}^2$.

5.3.2 Direccions principals d'inèrcia.

A la figura 5.12 es pot veure la molècula de MeOH en el sistema format pels eixos principals d'inèrcia, on l'eix X és perpendicular al pla YZ .

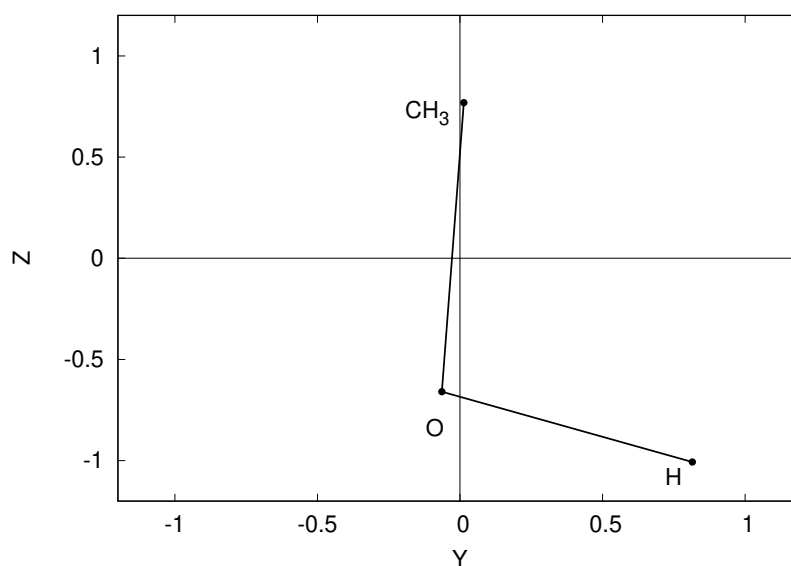


Figura 5.12: Molècula de MeOH en el sistema format pels eixos principals d'inèrcia. L'eix X és perpendicular al pla YZ .

5.3.3 Distribucions angulars.

Es presenten Els resultats per a la contribució *self* de la funció angular de Van Hove $G_s(\theta, t)$, equació (3.62), per a l'angle girat al voltant de l'eix X (figura 5.13), per a l'angle girat al voltant de l'eix Y (figura 5.14), i per a l'angle girat al voltant de l'eix Z (figura 5.15), per a quatre temperatures seleccionades i diferents intervals de temps

considerats. Es pot veure que la funció sempre presenta un màxim centrat a $\theta = 0$, i decau per valors $|\theta|$ més grans.

A mesura que es consideren intervals de temps més grans, totes les distribucions continuen centrades al voltant del 0, però la seva amplada va augmentant, i de manera diferent en cada eix. A temperatura ambient, la distribució de l'angle girat al voltant de les direccions Y i Z abasta un rang de valors més ample que la de l'angle al voltant de la direcció X.

En baixar la temperatura, el rang de valors de les distribucions va disminuint, i, a causa de la normalització, el màxim es va fent més gran. L'angle girat al voltant de l'eix Y a la temperatura més baixa mostra una dependència temporal més feble que en les altres direccions. Les tres corbes a temps més grans se superposen en major mesura que en les altres direccions. De la mateixa manera, totes les distribucions mostren un rang de valors de l'angle similar entre elles a la temperatura més baixa.

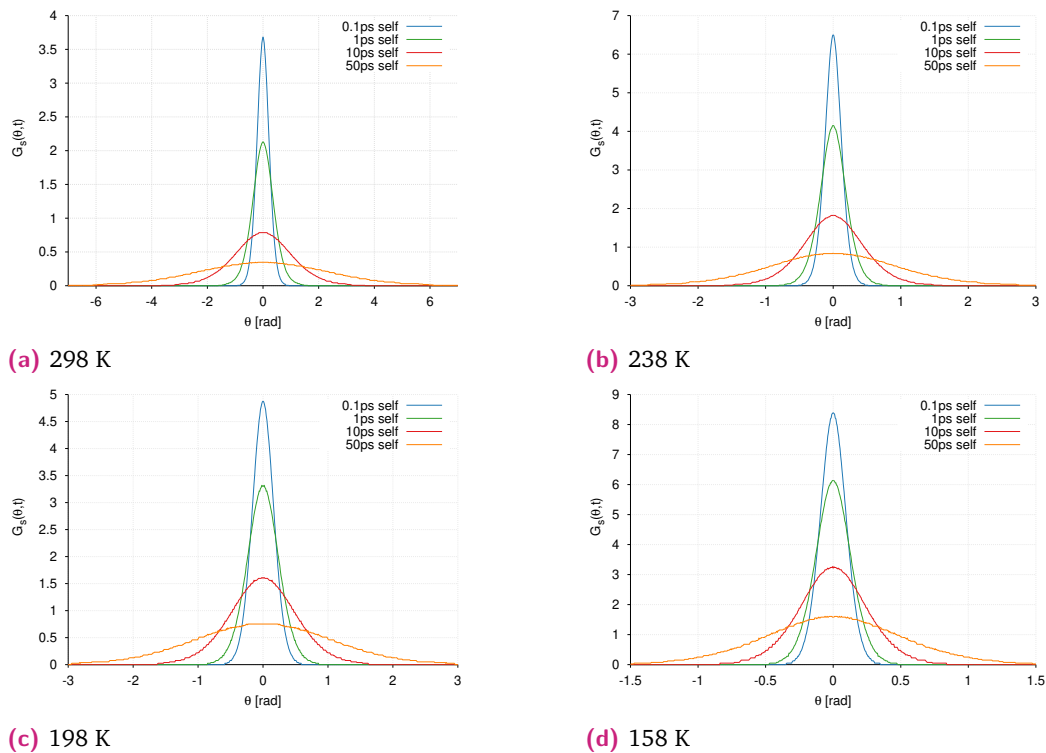
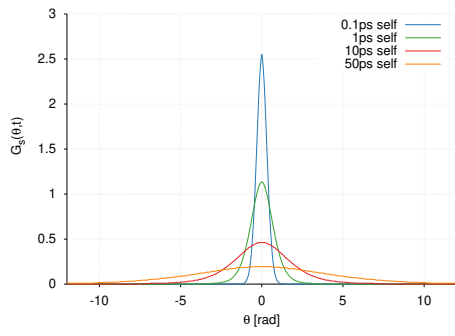
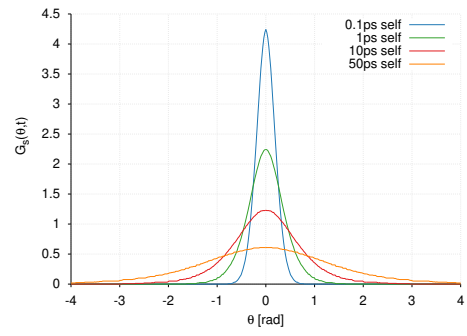


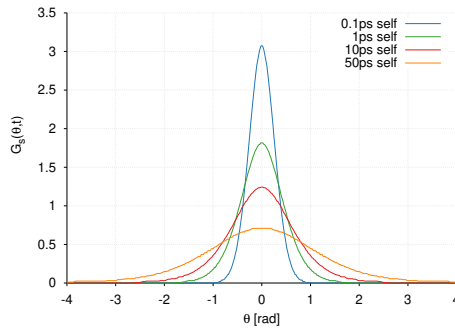
Figura 5.13: Distribució de l'angle girat al voltant de l'eix X, per diferents intervals de temps considerats.



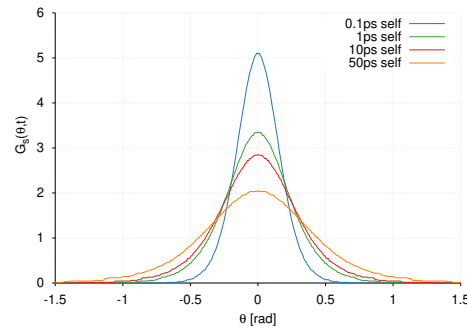
(a) 298 K



(b) 238 K

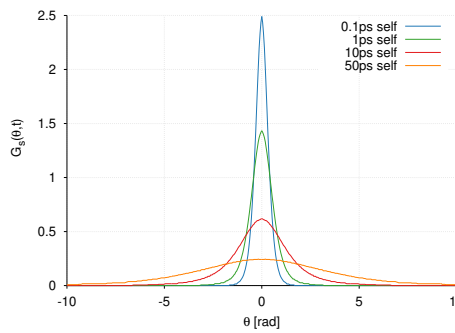


(c) 198 K

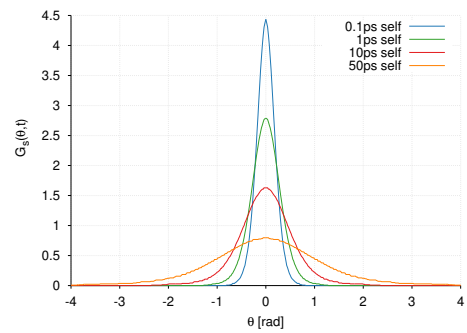


(d) 158 K

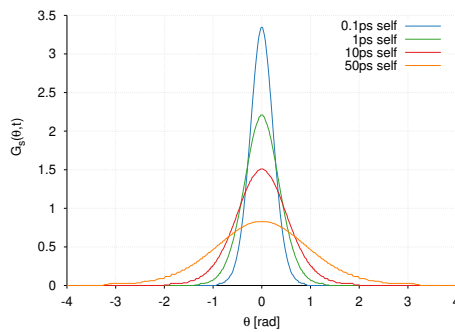
Figura 5.14: Distribució de l'angle girat al voltant de l'eix Y, per diferents intervals de temps considerats.



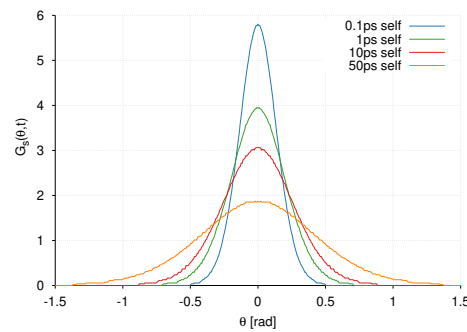
(a) 298 K



(b) 238 K



(c) 198 K



(d) 158 K

Figura 5.15: Distribució de l'angle girat al voltant de l'eix Z, per diferents intervals de temps considerats.

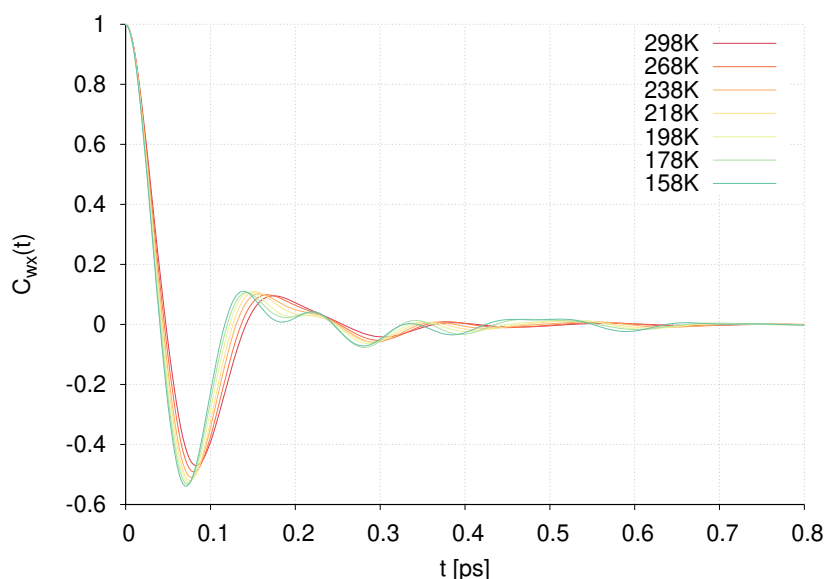


Figura 5.16: Funció d'autocorrelació de velocitats angulars al voltant de l'eix X i per a totes les temperatures analitzades.

5.3.4 Rotació molecular

Autocorrelació de velocitats angulars

Els resultats per a les funcions d'autocorrelació de velocitats angulars, per a totes les temperatures, es poden veure a les figures 5.16, i 5.17, 5.18 i 5.19, per a les diferents components $C_{\omega_k}(t)$ (equació (3.52)), i la del vector velocitat angular $C_{\omega}(t)$ (equació (3.53)).

De manera general, totes les funcions d'autocorrelació de velocitats angulars mostren un doble comportament. Per una banda un esmorteïment, i per l'altra una contribució oscil·latòria. Per a les direccions X i Y, figures 5.16 i 5.17, podem veure com la component d'esmoreïment predomina sobre la part oscil·latòria. Es pot observar un decaïment inicial fins a valors negatius, seguit per un conjunt d'oscil·lacions d'amplitud decreixent amb el temps. El decaïment inicial és més ràpid en les rotacions al voltant de l'eix X. Per contra, per a la direcció Z, figura 5.18, podem veure com les dues contribucions resulten igualment importants, amb una durada temporal inferior al de les altres dues direccions. A causa de la semblança entre les figures 5.18 i 5.19, podem veure que la funció d'autocorrelació del vector velocitat angular resulta molt similar a la funció corresponent a l'eix Z.

L'eix Y és gairebé perpendicular a l'eix $O - Me$. Per tant, es pot comparar $C_{\omega_y}(t)$ amb $C_{\omega}(t)$ per MeO. A la figura 5.17 s'ha afegit aquesta funció a temperatura ambient. Es pot veure com ambdues funcions comparteixen la posició del mínim, tot i que en MeO la funció no arriba a prendre valors tan negatius, i, per tant, el decaïment

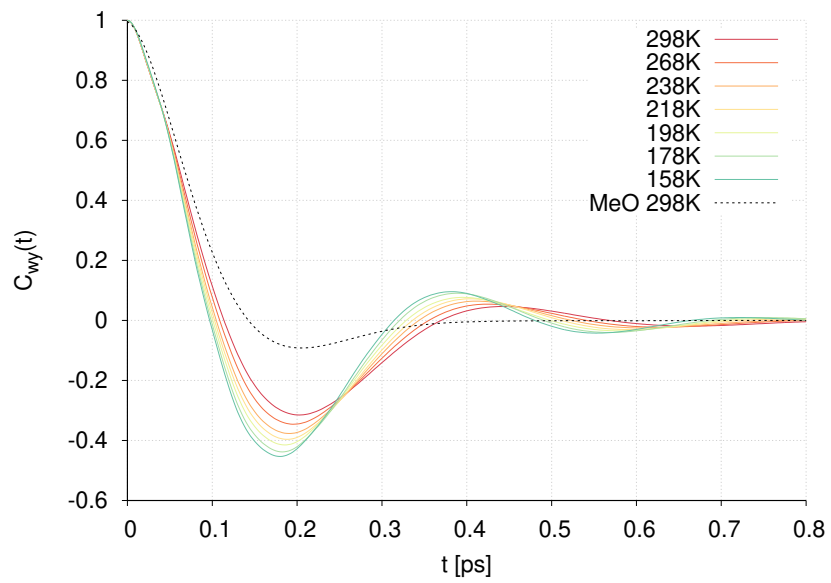


Figura 5.17: Funció d'autocorrelació de velocitats angulars al voltant de l'eix Y i per a totes les temperatures analitzades.

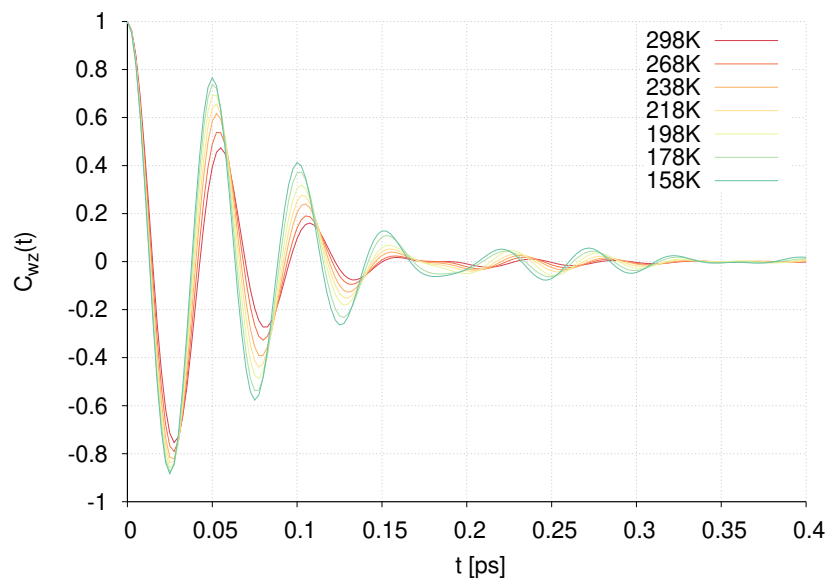


Figura 5.18: Funció d'autocorrelació de velocitats angulars al voltant de l'eix Z i per a totes les temperatures analitzades.

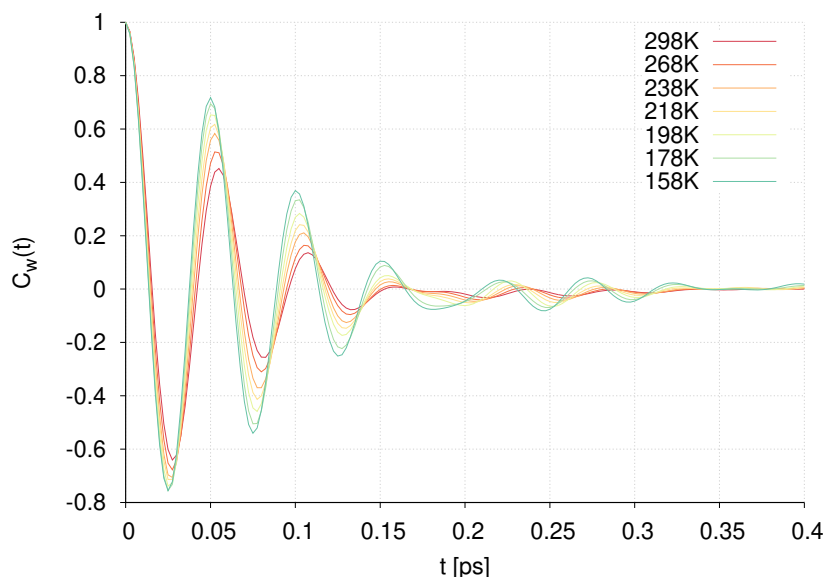


Figura 5.19: Autocorrelació del vector velocitat angular per a totes les temperatures analitzades.

inicial resulta menys abrupte. Pel mateix motiu el retorn cap al valor en equilibri també resulta més suau.

El comportament de les funcions en baixar la temperatura no varia notablement. El decaïment inicial depèn molt feblement de la temperatura. El valor de la funció en els punts extrems es torna més marcada, màxims més grans i mínims més petits. La posició dels punts de tall i extrems relatius es donen per temps cada cop més petits. Per les rotacions al voltant dels eixos X i Z, figures 5.16 i 5.18 respectivament, i també per a la correlació del vector velocitat angular, figura 5.19, es pot observar com apareix un canvi en la freqüència d'oscil·lació, al voltant dels ~ 0.2 ps, que coincideix amb el temps on $C_{\omega_y}(t)$ presenta el mínim més important, i d'aquesta manera representa un cert acoblament entre les rotacions.

S'ha modelitzat aquest doble comportament (esmortidor i oscil·latori), amb el producte de dues funcions. Per una banda, un terme oscil·lant $\cos(\omega_L t)$, i per l'altra un d'amortiment $\exp(-t/\tau_R)$,

$$C_{\omega_k}(t) = \cos(\omega_L t) \times \exp(-t/\tau_R) \quad (5.7)$$

A la taula 5.6 es poden veure els resultats dels paràmetres obtinguts en els ajustos fets a totes les temperatures, per a les correlacions en les tres direccions principals, així com per al vector velocitat angular. Donada la complexitat dels ajustos, s'ha procedit de la següent manera, independentment de la temperatura o direcció escollida. Primerament, per trobar el paràmetre (τ_R), s'han utilitzat només els punts

T [K]	$C_{\omega}(t)$		$C_{\omega_x}(t)$		$C_{\omega_y}(t)$		$C_{\omega_z}(t)$	
	τ_R	ω_L	τ_R	ω_L	τ_R	ω_L	τ_R	ω_L
298	0.057	114.2	0.074	35.90	0.140	14.23	0.061	114.2
268	0.065	114.2	0.072	38.08	0.144	14.78	0.070	114.2
238	0.072	114.2	0.069	40.54	0.148	15.32	0.077	114.2
218	0.075	125.7	0.067	41.89	0.152	15.51	0.081	125.7
198	0.081	125.7	0.065	43.33	0.154	15.91	0.087	125.7
178	0.089	125.7	0.066	43.33	0.161	16.11	0.096	125.7
158	0.094	125.7	0.065	44.88	0.163	16.32	0.102	125.7

Taula 5.6: Paràmetres de l'ajust a l'equació (5.7) de les funcions de correlació de velocitats angulars per als tres eixos principals i per diferents temperatures.

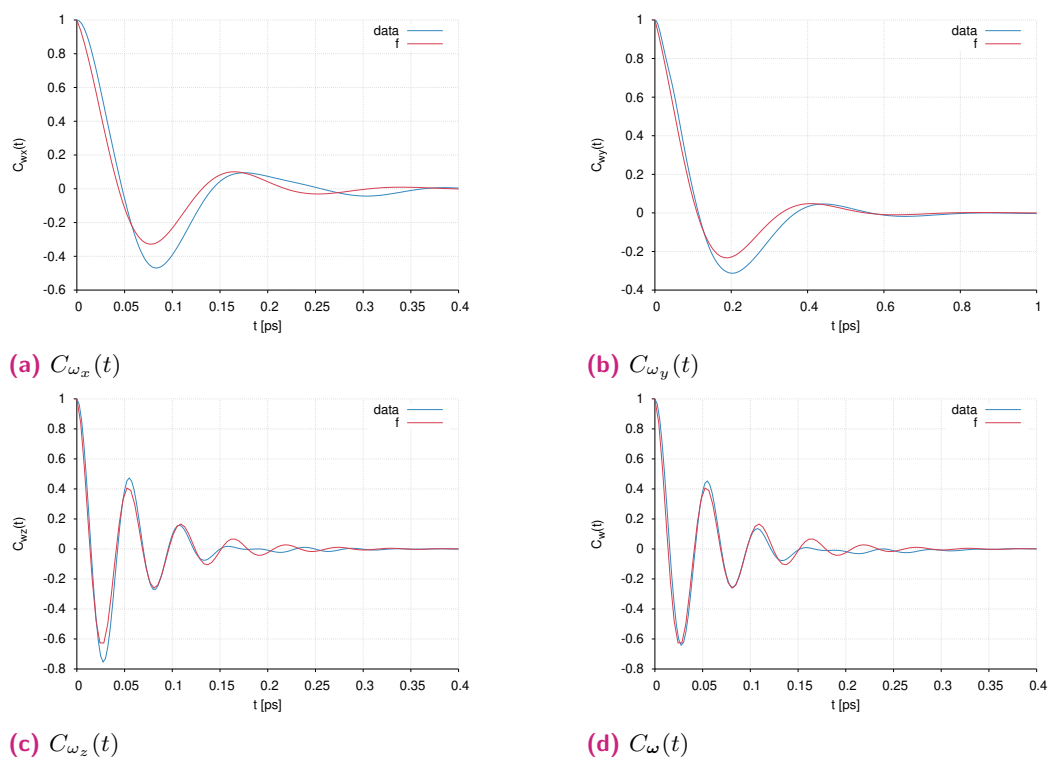


Figura 5.20: Funcions de correlació de velocitats angulars a 298 K. En blau s'han representat els resultats obtinguts, i en vermell els ajustos a l'equació (5.7).

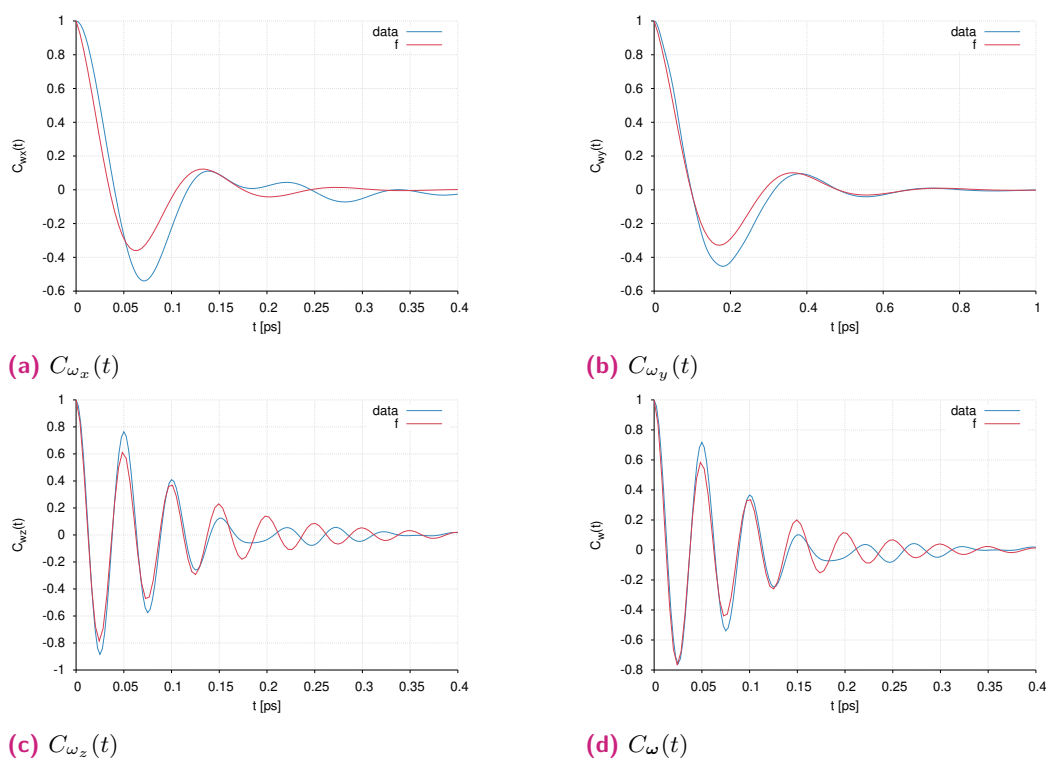


Figura 5.21: Funcions de correlació de velocitats angulars a 158 K. En blau s'han representat els resultats obtinguts, i en vermell els ajustos a l'equació (5.7).

dels diferents màxims relatius per tal de ser ajustats a la funció embolcallament amortidora $\exp(-t/\tau_R)$. Seguidament, amb els tres primers punts de tall de cada funció amb l'eix d'abscisses s'ha trobat un valor per ω_L . La comparativa entre les funcions de correlació obtingudes per simulació i les funcions amb els paràmetres de la taula 5.6, es poden veure a les figures 5.20 i 5.21.

Com es pot observar a la taula 5.6, aquesta freqüència d'oscil·lació varia molt poc amb la temperatura. Aquesta és una característica que exhibeixen els líquids associatius, tal com ha estat demostrat a [89]. Per altra banda, el temps τ_R que caracteritza l'amortiment, creix en baixar la temperatura, a excepció de les rotacions al voltant de l'eix X. Aquest comportament està relacionat amb el guany d'intensitat dels pics de llibració a mesura que la temperatura disminueix.

De tots els ajustos destaquem el bon acord que hi ha en la rotació al voltant de l'eix Y, sobretot pel que té a veure amb la component oscil·latòria. La funció proposada reproduïx raonablement bé el decaïment inicial de les funcions que caracteritzen les rotacions al voltant dels eixos X, Y i Z, tal com s'observa a les figures 5.20 i 5.21.

Definim els temps associats a les funcions de correlació de les velocitats angulars com

$$\tau_{\omega_k} = \int_0^{\infty} C_{\omega_k}(t) dt \quad (5.8)$$

T [K]	298	238	198	158
τ_x [ps]	0.057	0.022	0.012	0.006
τ_y [ps]	0.2	0.064	0.021	0.003
τ_z [ps]	0.13	0.038	0.01	0.001

Taula 5.7: Temps característics de les funcions de correlació de les velocitats angulars (normalitzada), calculats a partir de la seva integral (equació (5.8)).

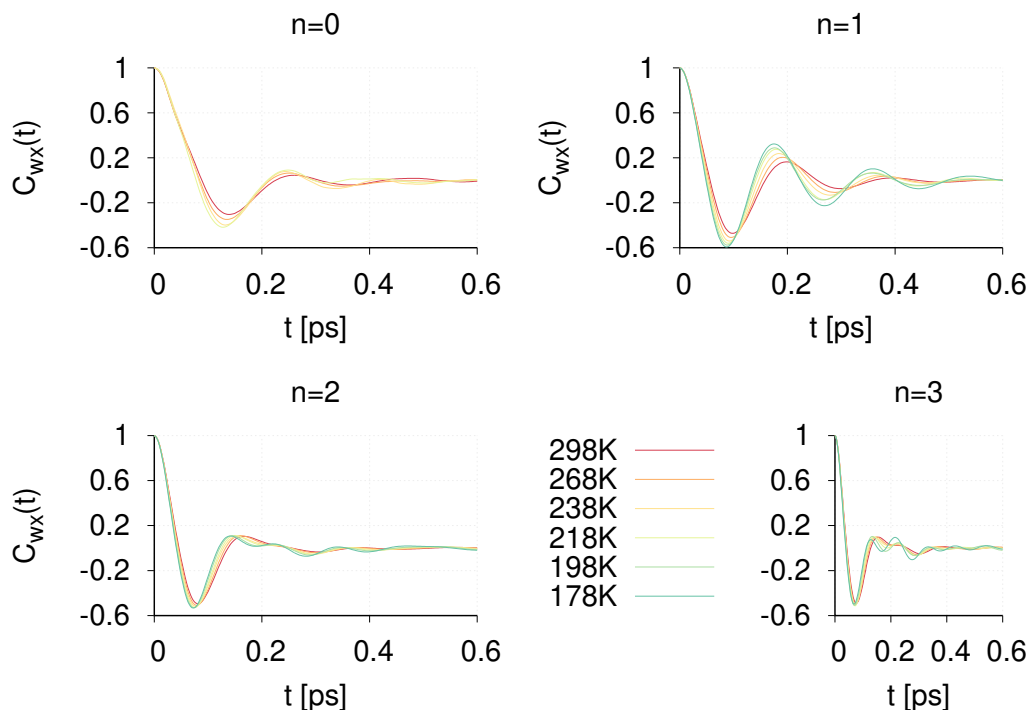


Figura 5.22: Funció d'autocorrelació de velocitats angular al voltant de l'eix X en funció del nombre de ponts d'hidrogen (n) i de la temperatura.

A la taula 5.7 podem veure els resultats per a quatre temperatures seleccionades. Com es pot veure aquests temps disminueixen amb el refredament, independentment de la direcció considerada. De la mateixa manera es pot veure com el temps corresponent a les rotacions al voltant de l'eix Y, sempre és el més gran. A temperatura ambient, el temps menor es dona per les rotacions al voltant de l'eix X, però a temperatures baixes, aquest temps es deu a les rotacions al voltant de l'eix Z.

Com que els temps associats a les funcions de correlació de velocitats angulars són inferiors al temps de vida mitjana del pont d'hidrogen, $\tau_{\omega_k} < \tau_{HB}$, es pot considerar que els enllaços es mantenen durant l'interval utilitzat per al càlcul de les funcions $C_{\omega_k}(t)$. A continuació analitzarem el seu comportament en funció del nombre de ponts d'hidrogen establerts. En concret, per als 4 estats d'enllaçament més baixos, $n = 0, 1, 2, 3$. Els resultats per a totes les temperatures, es poden veure a les figures 5.22, 5.23 i 5.24, per als eixos X, Y i Z respectivament.

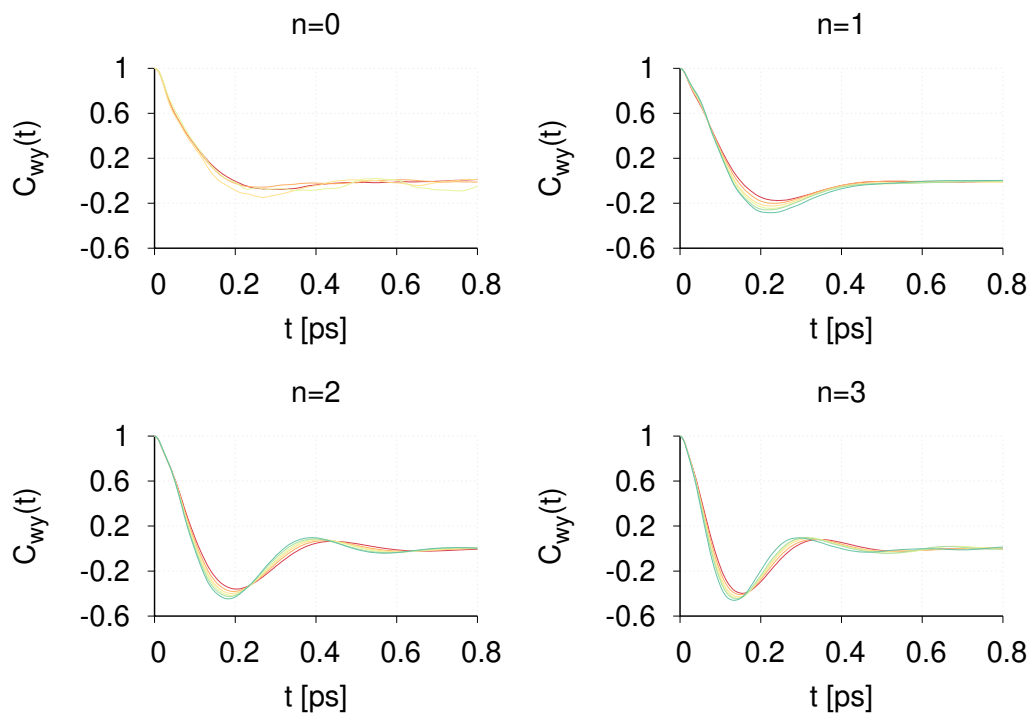


Figura 5.23: Funció d'autocorrelació de velocitats angular al voltant de l'eix Y en funció de l'estat d'enllaçament i de la temperatura. El codi de colors es correspon amb el de la figura 5.22.

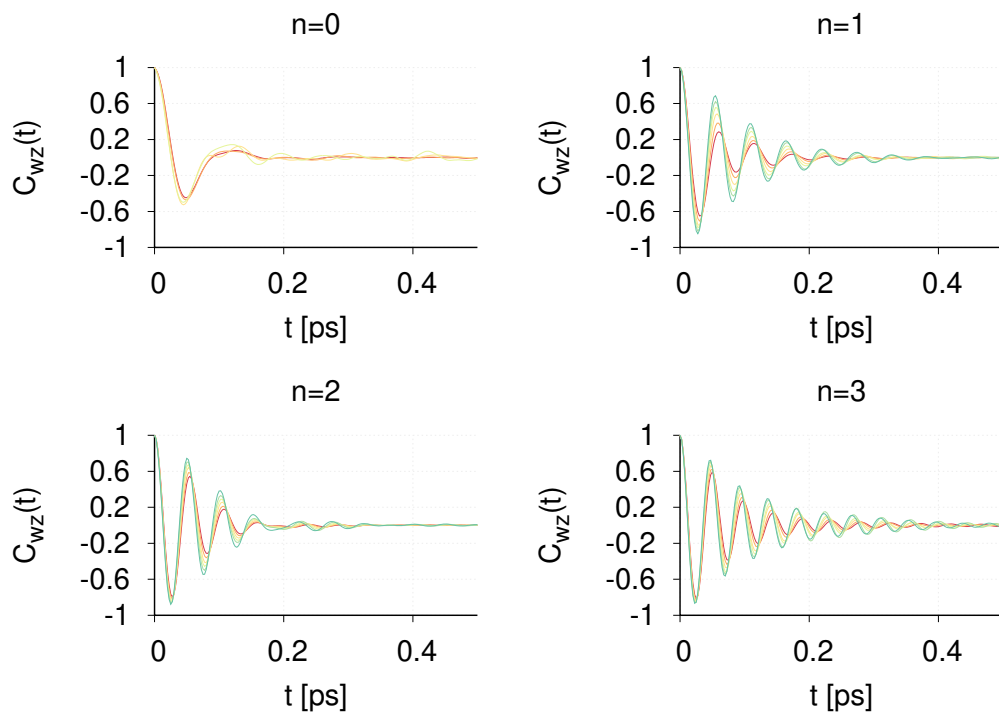


Figura 5.24: Funció d'autocorrelació de velocitats angular al voltant de l'eix Z en funció de l'estat d'enllaçament i de la temperatura. El codi de colors es correspon amb el de la figura 5.22.

n	τ_x	τ_y	τ_z
0	23.	61.	4.5
1	7.1	38.	1.0
2	3.2	9.1	0.24
3	2.8	6.7	0.28

Taula 5.8: Temps característics de les funcions de correlació angulars (en fs) per 298 K. Els errors associats a aquests temps són de l'ordre de la unitat de l'última xifra mostrada.

Com ja s'ha comentat, en baixar la temperatura per sota dels 200 K, la distribució de molècules que no formen cap pont és gairebé nul·la, i per aquest motiu, no s'han representat les temperatures més baixes. El codi de colors és el mateix que l'utilitzat amb les anteriors funcions d'autocorrelació $C_\omega(t)$, figures 5.16, 5.17 i 5.18. Per a totes les direccions, el cas amb $n = 0$ no presenta gairebé oscil·lacions, i predomina la component de decaïment. Les funcions presenten un decaïment inicial fins a valors negatius però propers al 0. La funció retorna al valor nul de manera suau, sense gairebé oscil·lacions. Per a la direcció Y, el mínim pren valors més negatius en augmentar n , però això no és cert per a les rotacions al voltant dels eixos X i Z. Amb el refredament, les funcions d'autocorrelació en funció del nombre de ponts varien de la mateixa manera que les funcions d'autocorrelació totals, per cada eix principal respectivament. Bàsicament els punts característics (tall amb l'eix, màxims i mínims) es desplacen cap a temps més curts, i els valors de la funció en els màxims esdevenen més grans, i en els mínims més petits. D'aquesta manera no s'observa un comportament diferent del de tot el sistema amb el refredament a causa de l'estat d'enllaçament n .

Els temps de correlació associats (τ_k) poden ser avaluats per integració d'aquestes funcions d'acord amb l'equació (5.8). Els resultats es poden veure a la taula 5.8 a temperatura ambient. Tots els temps, independentment de la direcció considerada, disminueixen en augmentar l'estat d'enllaçament n . Els valors més grans es donen per les rotacions al voltant de l'eix Y, mentre que els més petits per a la direcció Z. Tampoc no és destacable cap diferència qualitativa amb el refredament entre el comportament de la funció d'autocorrelació total, i les contribucions en funció de l'estat d'enllaçament.

Espectre rotacional

L'espectre rotacional ha estat definit a (3.55), com la transformada de Fourier de la funció d'autocorrelació de velocitats angulars. Els resultats per a totes les temperatures estudiades es poden veure a les figures 5.25, 5.26 i 5.27. L'espectre rotacional conté contribucions de freqüències més grans que no pas en l'espectre translacional [66].

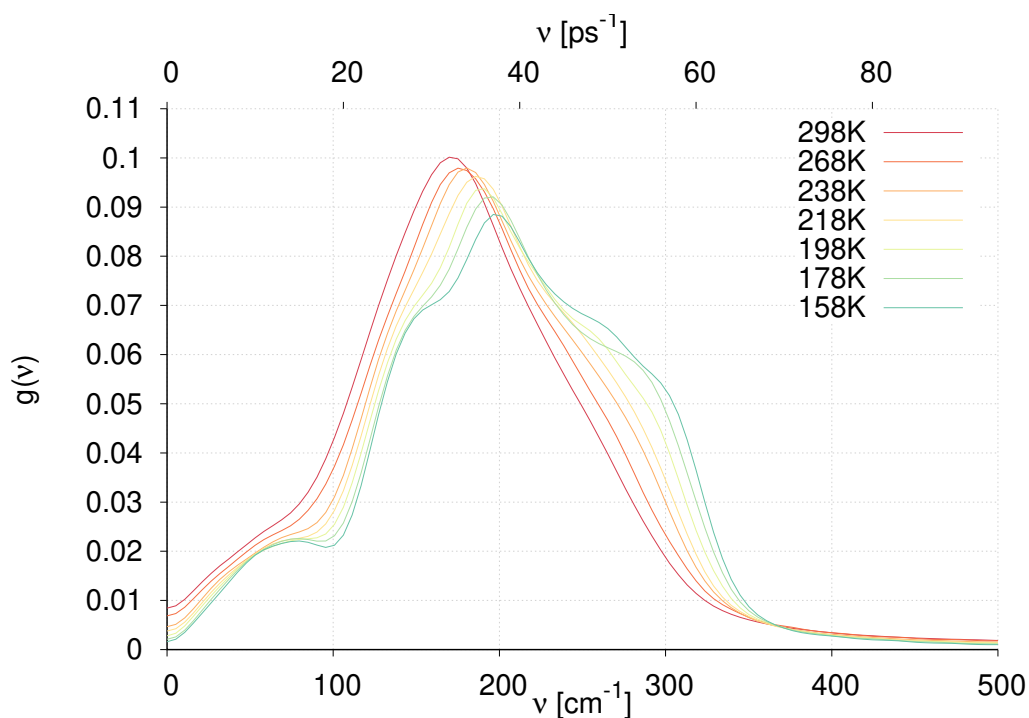


Figura 5.25: Espectre rotacional per diferents temperatures, eix X.

L'espectre obtingut al voltant de l'eix X es pot veure a la figura 5.25. A temperatura ambient s'observa un pic al voltant dels 170 cm^{-1} que es va desplaçant a valors més grans a mesura que baixem la temperatura, arribant als 200 cm^{-1} a 158 K . A mesura que refredem el sistema el màxim es va fent menys important, però per contra van apareixent una sèrie de colzes, tres per ser més concrets, amb una localització distribuïda al llarg de l'interval $70 - 300 \text{ cm}^{-1}$. Aquesta disminució de l'alçada del màxim amb el refredament, només es dona per a la direcció X , i ha estat relacionada amb l'augment del temps τ_R [32]. Finalment, per a freqüències grans ($\nu_x \geq 400 \text{ cm}^{-1}$) podem observar el col·lapse de totes les corbes, indicatiu que el comportament del sistema a grans freqüències no depèn de la temperatura del sistema.

L'espectre al voltant de l'eix Y , figura 5.26, presenta una forma simple, amb un sol màxim ben definit, i també és el que pateix una variació menor amb la temperatura. Aquesta banda comprèn un interval que arriba fins als 250 cm^{-1} , considerablement més estreta que en els altres casos. En refredar el sistema el pic es va desplaçant cap a valors més grans, i el seu valor també pren valors cada cop més grans. A freqüències grans podem veure el col·lapse que ja hem comentat per a l'eix X , però ara a freqüències menors $\nu \sim 250 \text{ cm}^{-1}$.

Finalment, per a l'espectre al voltant de l'eix Z , figura 5.27, podem observar com el màxim principal, situat a $\nu \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambient, augmenta d'intensitat en refredar el sistema, i que aquest màxim es desplaça cap a freqüències més

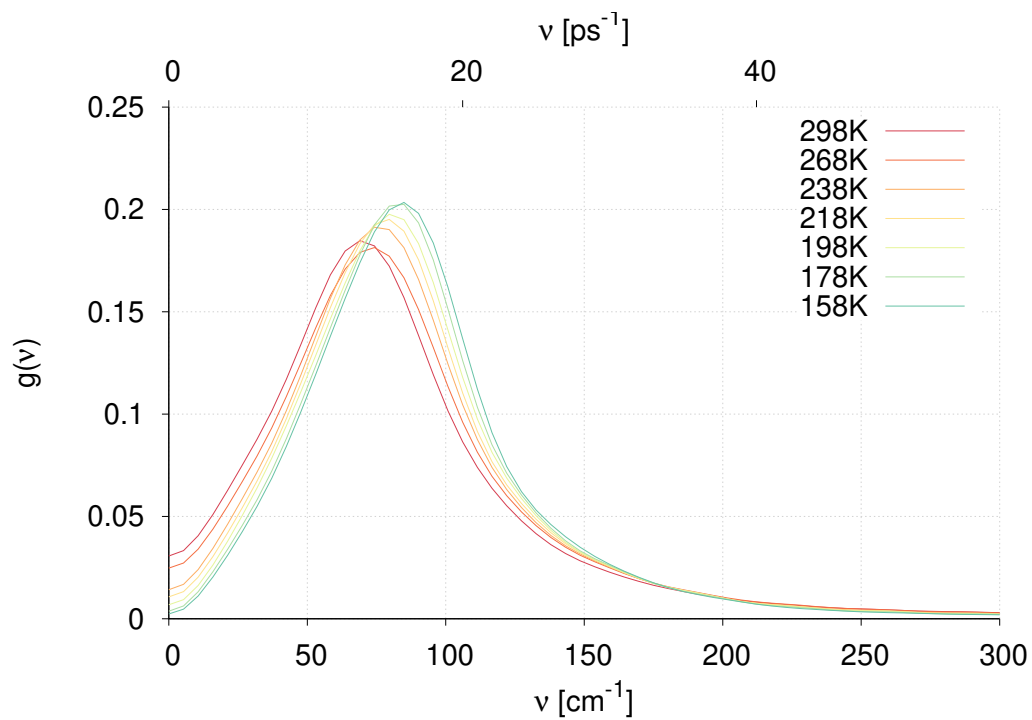


Figura 5.26: Espectre rotacional per diferents temperatures, eix Y.

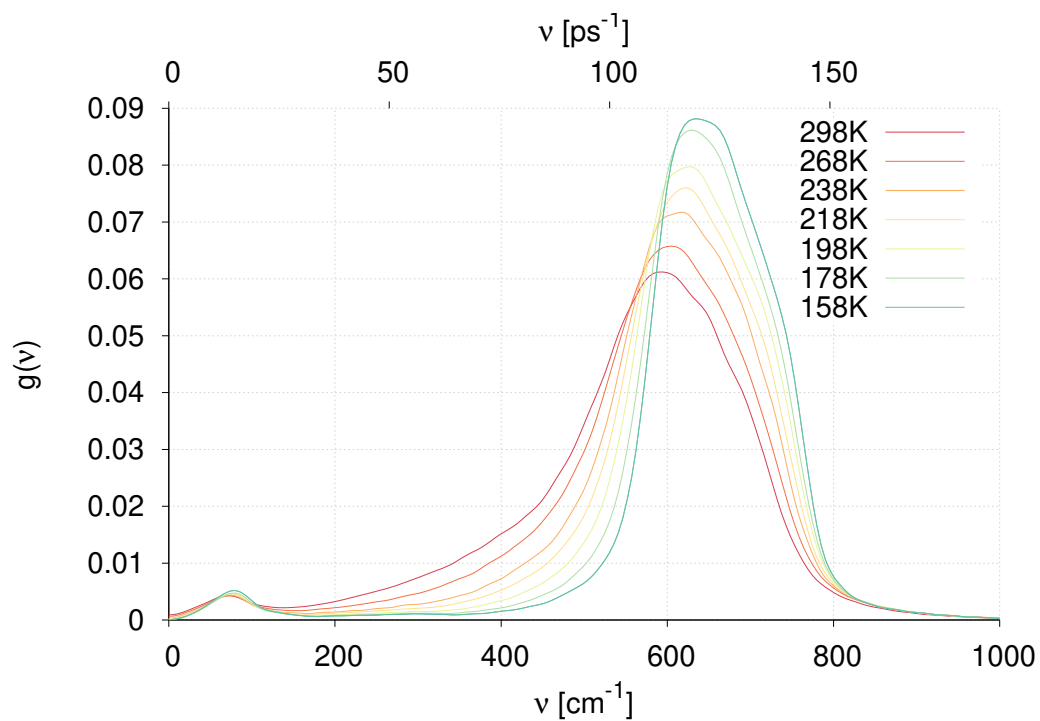


Figura 5.27: Espectre rotacional per diferents temperatures, eix Z.

grans, arribant a $\nu \sim 640 \text{ cm}^{-1}$ a 158 K. Per a freqüències petites, $\nu \sim 70 \text{ cm}^{-1}$, es fa evident un segon màxim de menor intensitat, que per la freqüència involucrada, implica un acoblament amb la rotació al voltant de l'eix Y. Cal destacar la poca variació d'aquest pic amb la temperatura, tant pel que fa a la intensitat, com a la posició.

Comparant totes tres figures podem veure com el canvi amb la temperatura té un efecte major en el moviment a altes freqüències, al voltant dels eixos X i Z, mentre que per a freqüències petites, les diferències amb la temperatura són més visibles tant per a l'eix X com per a l'Y. Respecte de l'eix Z, també s'observen variacions amb la temperatura per a freqüències intermèdies.

El fet que cap funció s'anul·li a l'origen, és indicatiu d'un moviment rotacional difusiu, que serà analitzat amb més detall a la següent secció.

A la taula 5.9, s'indica la posició dels màxims de l'espectre rotacional al voltant dels eixos X, Y, i Z. De la mateixa manera s'ha afegit la posició del màxim secundari en l'espectre al voltant de la direcció Z, ν_z'' . Es presenten les freqüències en $[\text{cm}^{-1}]$, unitat preferentment utilitzada en espectroscòpia. Per poder comparar amb altres resultats dinàmics, podem utilitzar el canvi $\nu [\text{cm}^{-1}] = 100/(6\pi) \cdot \nu [\text{ps}^{-1}]$.

T [K]	$\nu_x [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_y [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_z [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_z'' [\text{cm}^{-1}]$
298	169.8	68.97	594.2	69.0
268	175.1	74.27	604.8	74.3
238	180.4	74.27	615.4	74.3
218	185.7	79.58	620.7	74.3
198	191.0	79.58	626.0	74.3
178	196.3	84.88	631.3	79.6
158	196.3	84.88	636.6	79.6

Taula 5.9: Freqüència del màxim de l'espectre rotacional al voltant de cada eix principal (ν_x, ν_y, ν_z) per cada temperatura analitzada. S'ha afegit la freqüència del màxim secundari en la direcció Z, ν_z'' .

Els resultats mostren un bon acord amb els resultats experimentals [90] al voltant de l'eix Z. Les diferències en les altres dues direccions, són degudes al model molecular utilitzat. Per una banda, el nostre model conté un sol centre d'interacció en representació del grup CH_3 , i per l'altre, els enllaços rígids utilitzats, explicarien la diferència en les diferents contribucions dels moviments rotacionals a l'espectre. D'altra banda, una molècula real recorre una major regió en el potencial libracional que no pas

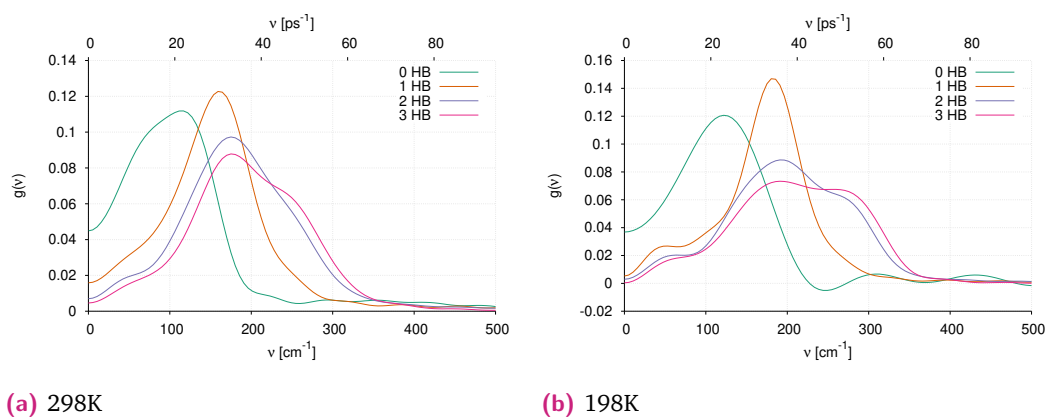


Figura 5.28: Espectre rotacional en funció de l'estat d'enllaçament, i per dues temperatures seleccionades, al voltant de l'eix principal X.

en les simulacions, i per tant es veu molt més afectada per les anharmonicitats del potencial [91].

Mesures realitzades a través d'espectroscòpia infraroja han revelat l'existència de tres bandes situades al voltant dels 130, 280, i 570 cm^{-1} per a metanol [90]. Comparant els resultats amb metanol deuterat, s'ha pogut relacionar les bandes extremes, la més gran i la més petita, amb moviments libracionals al voltant d'un eix paral·lel o perpendicular a la direcció de l'enllaç $C - O$ respectivament. La banda intermèdia, ha estat identificada amb moviments translacionals a través d'experiments que involucren inducció dipolar, la qual no es pot donar en les nostres simulacions per culpa dels enllaços rígids utilitzats en el nostre model molecular. Finalment, utilitzant una font de radiació en espectroscòpia d'absorció infraroja [92] s'han investigat les interaccions moleculars de baixa freqüència en metanol líquid. En aquests experiments s'ha pogut relacionar els moviments libracionals de l'àtom d'hidrogen, amb el pic secundari en la direcció Z, al voltant dels 70 cm^{-1} . En els nostres resultats, tant la posició com la intensitat d'aquest segon màxim depenen molt feblement de la temperatura, com es pot veure a la figura 5.27.

Donat que les simulacions ens permeten esbrinar la dependència d'aquests modes amb l'estat d'enllaçament, també s'han calculat els respectius espectres. A les figures 5.28, 5.29 i 5.31 podem veure'n els resultats per als primers quatre estats d'enllaçament ($n = 0, 1, 2, 3$), que agrupen més del 99% del total d'estats d'enllaçament observats, per dues temperatures seleccionades.

Les transformades de Fourier de les funcions $C_{\omega_x}(t)$, pels diferents estats d'enllaçament, i per les dues temperatures, es poden veure a la figura 5.28. Com es pot observar, el valor corresponent a freqüència 0, proporcional al coeficient de difusió rotacional, disminueix en augmentar el nombre de ponts d'hidrogen en què participa. A temperatura ambient, per molècules involucrades en 2 o 3 ponts d'hidrogen es pot

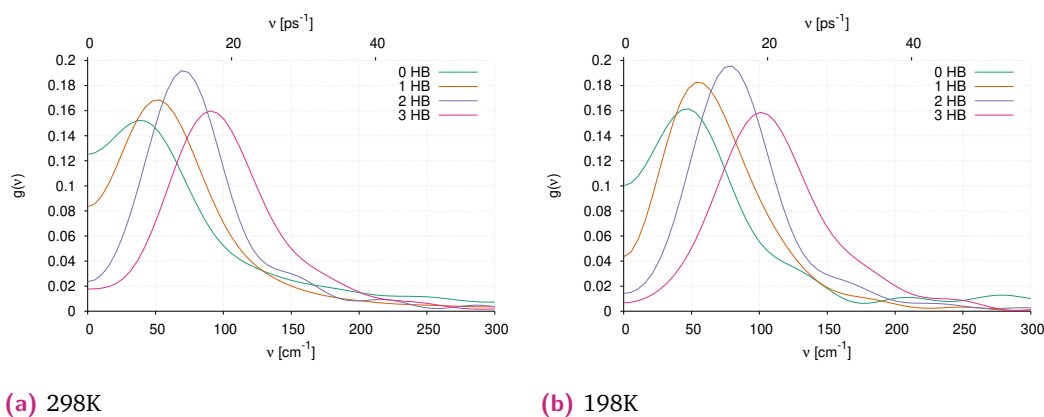


Figura 5.29: Espectre rotacional en funció de l'estat d'enllaçament, i per dues temperatures seleccionades, al voltant de l'eix principal Y.

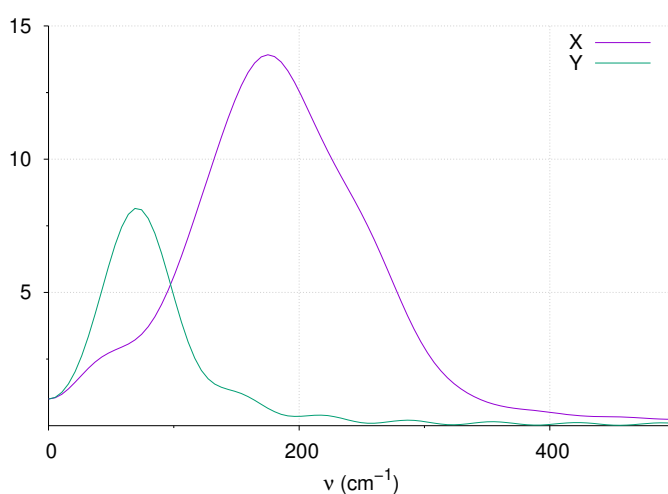


Figura 5.30: Espectre de les funcions $C_{\omega_x}(t)$ i $C_{\omega_y}(t)$ per a $n = 2$. Aquestes dues funcions han estat normalitzades de manera que valguin la unitat per $\nu = 0$.

veure una banda al voltant dels 170 cm^{-1} , mentre que per les d'un pont d'hidrogen, aquesta està desplaçada als 155 cm^{-1} . En refredar el sistema, aquestes bandes es desplacen cap a freqüències lleugerament més grans, i per a l'estat $n = 1$, aquest comportament és més evident. D'aquesta manera podem associar aquestes bandes a baixes freqüències, observades experimentalment, amb les rotacions en el pla molecular, tant si formen o no, enllaç per pont d'hidrogen.

Les transformades de Fourier de la funció $C_{\omega_y}(t)$, també per a les dues temperatures analitzades, es poden veure a la figura 5.29. Recordant la figura 5.12, aquesta rotació involucra el moviment dels tres centres d'interacció. Aquestes rotacions fora del pla molecular, tenen lloc a freqüències més curtes que les corresponents a les del pla molecular. El màxim a baixes freqüències ha estat observat amb anterioritat per diferents líquids, no associatius, i per a altes densitats [34]. Aquest comportament ha estat identificat amb un moviment translacional encaixonat, gràcies a la frontera

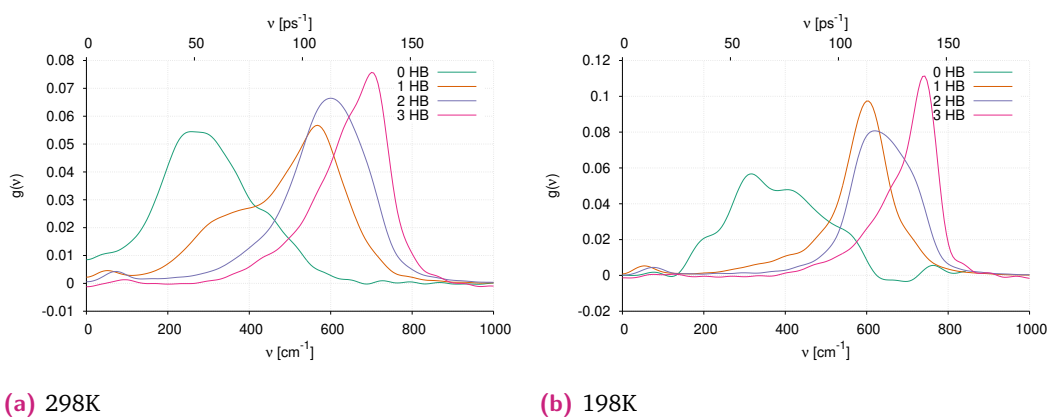


Figura 5.31: Espectre rotacional en funció de l'estat d'enllaçament, i per dues temperatures seleccionades, al voltant de l'eix principal Z.

marcada pels primers veïns moleculars. Una banda més eixamplada al voltant dels 40 cm^{-1} , per a les molècules no associatives, figura 5.29, es pot associar, d'acord amb l'anterior argument, amb una frustració rotacional. Tots aquests màxims es desplacen lleugerament cap a freqüències més altes a mesura que augmenta l'estat d'enllaçament. En refredar el sistema, aquest comportament es fa més visible. Per a molècules que participen en 2 ponts d'hidrogen podem situar aquest màxim al voltant dels 70 cm^{-1} .

La figura 5.30 mostra el detall de les funcions $C_{\omega_x}(t)$ i $C_{\omega_y}(t)$ normalitzades de tal manera que el valor corresponent a freqüència 0, valgui la unitat, i així poder comparar l'alçada relativa dels màxims obtinguts. D'aquesta manera, el pic observat per a la direcció Y, rotació fora del pla molecular, resulta menys important que l'obtingut per a la rotació en el pla molecular, direcció X. Aquest seria el motiu que explicaria per què el pic associat a la rotació del grup metil bàsicament, no apareix en els resultats experimentals com una banda separada, i segurament, contribuirà a la banda centrada al voltant dels 130 cm^{-1} .

A la figura 5.31 mostrem els resultats per a la transformada de Fourier de les funcions $C_{\omega_z}(t)$, per diferents estats d'enllaçament. Aquestes ens proporcionen informació sobre la rotació fora del pla molecular, corresponent a la rotació de l'hidrogen. A temperatura ambient, podem veure com la freqüència del màxim es mou a valors més grans quan es consideren estats d'enllaçament més grans. El subgrup que involucra 1 pont d'hidrogen té el màxim al voltant dels 580 cm^{-1} , mentre que per a 2 ponts d'hidrogen, el valor està al voltant dels 600 cm^{-1} . En refredar el sistema, s'observa un desplaçament dels màxims cap a freqüències més grans. Tots dos pics prenen valors molt semblants a la banda experimental dels 570 cm^{-1} .

Hem vist que en refredar el sistema, la proporció de molècules que participen en 2 ponts d'hidrogen augmenta des del 75% a temperatura ambient, fins al 96% a la

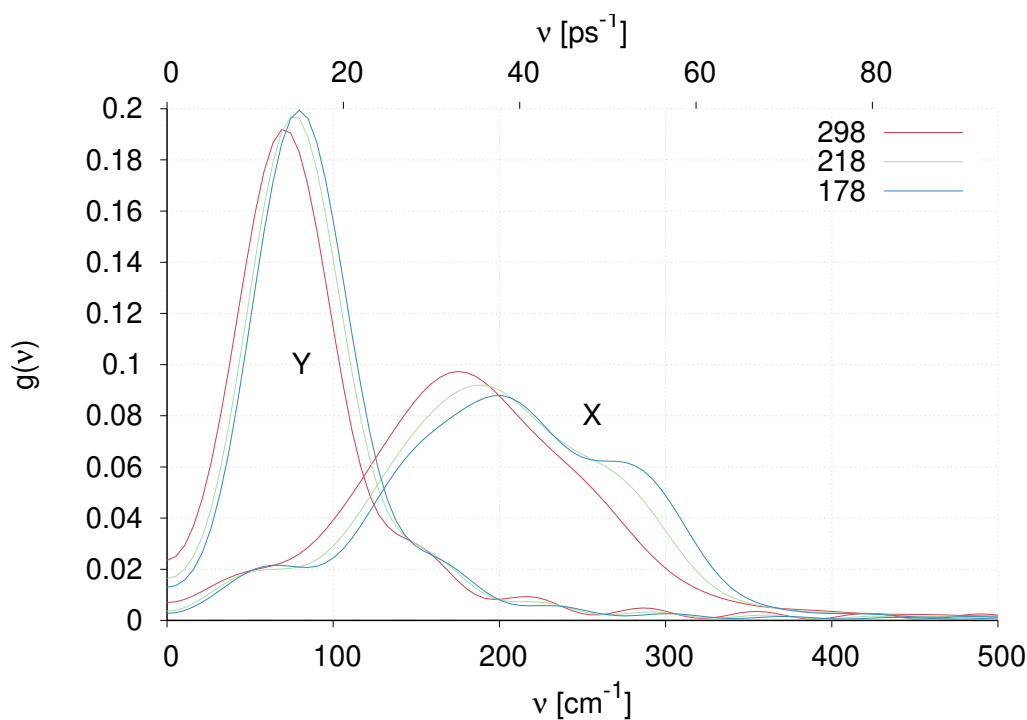


Figura 5.32: Espectre de les funcions de correlació $C_{\omega_x}(t)$ i $C_{\omega_y}(t)$ per molècules que han establert dos ponts d'hidrogen ($n = 2$), i per a tres temperatures seleccionades.

temperatura més baixa, 158 K. A la figura 5.32, podem veure els resultats per a les transformades de Fourier de les funcions $C_{\omega_x}(t)$ i $C_{\omega_y}(t)$ per a molècules que intervenen en dos ponts d'hidrogen, i per a diferents temperatures. Tot i que no s'observa cap desplaçament important, s'aprecia un increment del valor dels pics en disminuir la temperatura. A més a més, el colze observat a temperatura ambient, es transforma en un pic secundari a la temperatura més baixa, sobretot per a la direcció X . Un comportament qualitativament similar ha estat obtingut per a tots els subconjunts analitzats.

Els pics corresponents a altes freqüències observats en experiments d'espectroscòpia infraroja o Raman, també poden ser observats a través d'experiments d'*scattering* inelàstic de neutrons [91, 93]. En aquests estudis sobre l'aigua, es relaciona el moviment del protó amb el moviment del nucli responsable de l'*scattering*, i a través de la funció d'autocorrelació de velocitats d'aquest, la funció de densitat espectral o espectre. Per al cas de metanol, utilitzarem el moviment de l'àtom d'hidrogen. Descomponent la velocitat d'aquest protó (v_H) en la part translacional del CM i una rotació al voltant d'aquest, podem escriure

$$v_H = v_{CM} + \omega \times R_H \quad (5.9)$$

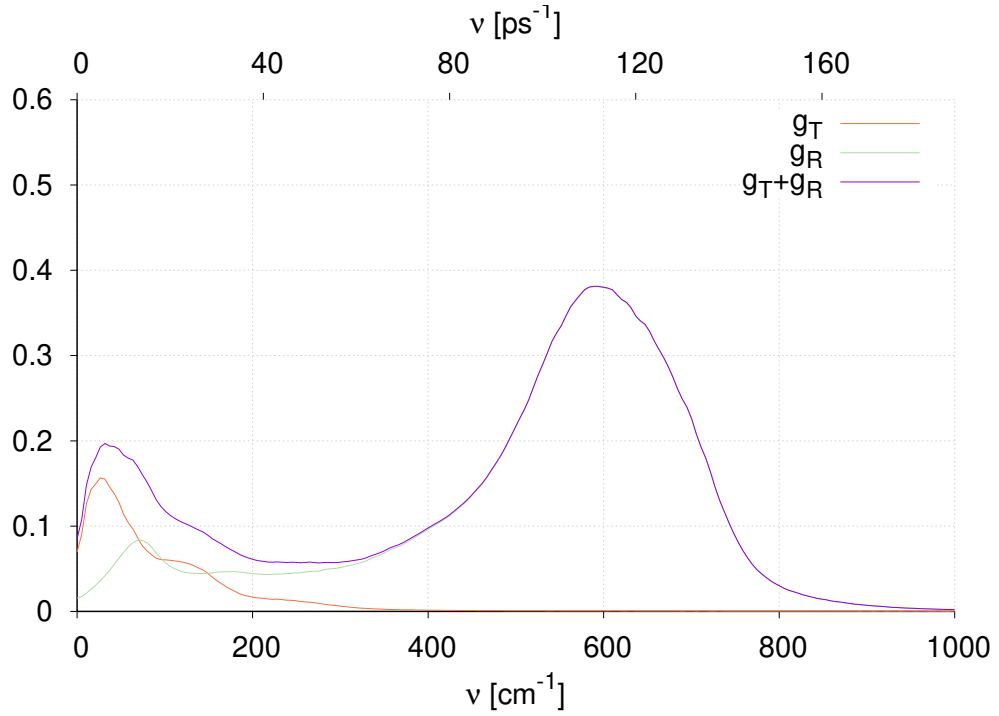


Figura 5.33: $g_T(\nu)$ (5.11), $g_R(\nu)$ (5.12), i la seva suma, a 298 K.

on \mathbf{R}_H representa la distància de l'hidrogen al CM. D'aquesta manera, podem escriure l'espectre com a suma de diferents contribucions: translacions (T), rotacions (R), i termes creuats (R×T).

$$g_H(\nu) = g_T(\nu) + g_R(\nu) + g_{R \times T}(\nu) \quad (5.10)$$

amb

$$g_T(\nu) = \text{Re} \int_0^\infty \exp(i\nu t) [\langle \mathbf{v}_H(t) \cdot \mathbf{v}_H(0) \rangle] dt \quad (5.11)$$

$$g_R(\nu) = \text{Re} \int_0^\infty \exp(i\nu t) [\langle [\boldsymbol{\omega}(t) \times \mathbf{R}_H(t)] \cdot [\boldsymbol{\omega}(0) \times \mathbf{R}_H(0)] \rangle] dt \quad (5.12)$$

$$g_{R \times T}(\nu) = \text{Re} \int_0^\infty \exp(i\nu t) [2 \langle \mathbf{v}_{CM}(t) \cdot \boldsymbol{\omega}(0) \times \mathbf{R}_H(0) \rangle] dt \quad (5.13)$$

Els resultats obtinguts per als termes (5.11) i (5.12), es poden veure a les figures 5.33 a temperatura ambient, i 5.34 per a la temperatura més baixa. Aquestes expressions ens resulten útils per poder comparar els efectes de la translació i la rotació. El terme creuat (5.13) no s'ha avaluat, però és d'esperar que tingui una contribució molt més petita que els altres dos termes, com ha estat reportat a [91] per aigua.

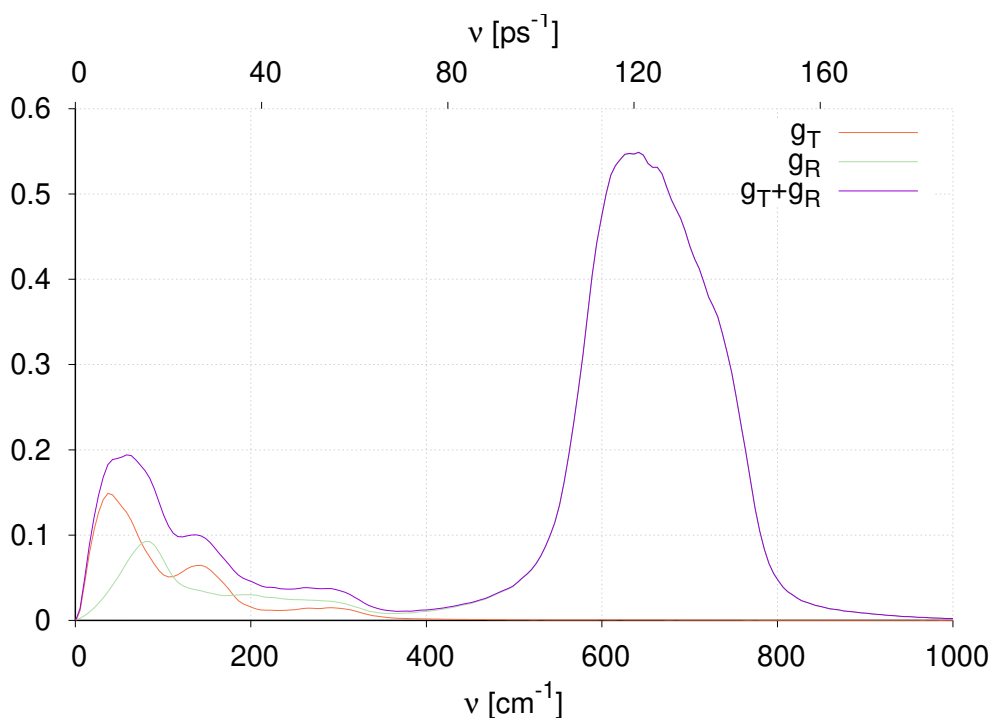


Figura 5.34: $g_T(\nu)$ (5.11), $g_R(\nu)$ (5.12), i la seva suma, a 158 K.

Dues bandes ($0\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ i $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$) caracteritzen els espectres obtinguts en experiments de scattering de neutrons a temperatura ambient. El rang de freqüències curtes inclouria fonamentalment modes associats a la translació del centre de masses (g_T), i també alguns modes rotacionals (g_R). La banda a altes freqüències estaria dominada per la component rotacional, específicament pel moviment libracional de l'àtom d'hidrogen. En baixar la temperatura, i per a baixes freqüències, s'aprecia l'aparició d'un colze ($\sim 150\text{ cm}^{-1}$), degut al component translacional, associat amb el comportament oscil·latori del CM [66], i que es considera característica dels líquids associatius [35, 87, 94]. La relació entre les alçades dels pics corresponents a la translació i la rotació disminueix, ja que la part translacional no varia apreciablement, i la rotacional augmenta la intensitat i disminueix el rang de freqüències involucrat.

Desplaçament angular quadràtic mitjà

A partir de les velocitats angulars al voltant dels eixos principals d'inèrcia (ω_k), s'han calculat les variables angulars ($\Delta\theta_k$), definides amb l'equació (3.49). Seguint un desenvolupament semblant al del desplaçament quadràtic mitjà ($r^2(t)$), podem avaluar el desplaçament angular quadràtic mitjà amb la relació (3.51). Els resultats obtinguts per a les tres direccions principals, per al vector desplaçament angular, i per a totes les temperatures analitzades, es poden veure a les figures 5.35, 5.36, 5.37 i 5.38. Per a les quatre figures podem distingir les tres zones característiques dels líquids sobrefredats [20, 21]. A temps curts, l'anomenat règim balístic en el cas translacional, caracteritzat per $\langle\theta^2(t)\rangle \propto t^2$, on la molècula gira lliurement, i per a

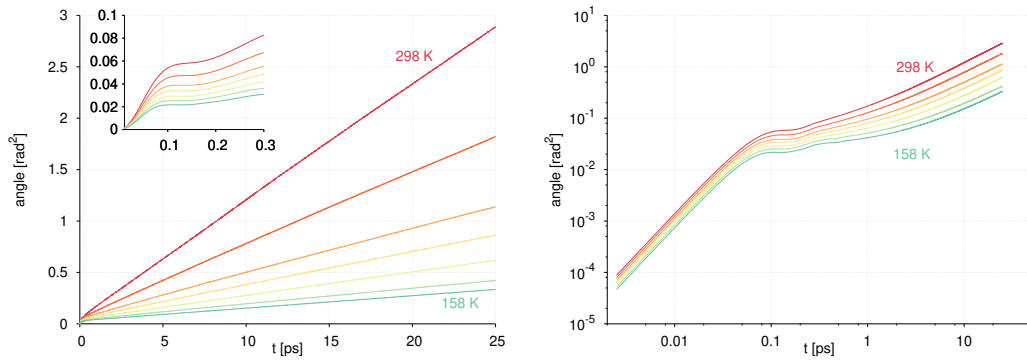


Figura 5.35: Component X del vector desplaçament angular quadràtic mitjà per a diferents temperatures. Subfigura esquerra en escala temporal lineal i un inset amb el comportament a temps curts. Subfigura dreta en escala logarítmica.

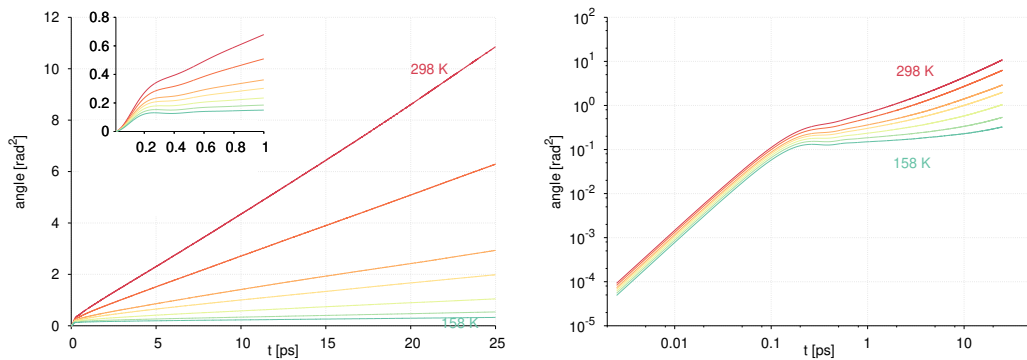


Figura 5.36: Component Y del vector desplaçament angular quadràtic mitjà per a diferents temperatures. Subfigura esquerra en escala temporal lineal i un inset amb el comportament a temps curts. Subfigura dreta en escala logarítmica.

temps llargs el règim difusiu $\langle \theta^2(t) \rangle \propto t$. La regió corresponent a temps intermedis, zona subdifusiva, mostra un comportament diferent depenent de l'eix principal considerat. Igualment, aquesta regió mostra l'atrapament rotacional al qual és sotmès una molècula encaixonada o atrapada per les seves primeres veïnes.

En totes aquestes imatges podem veure a la subfigura esquerra els resultats en escala lineal, per tal de poder observar l'ajust temps llargs, i incrustada a la part superior, el detall del comportament de la funció a temps curts. A la subfigura de la dreta trobem la mateixa corba però en escala logarítmica en ambdós eixos. D'aquesta manera, es poden observar amb més detall les tres regions temporals característiques d'un líquid sobrefredat.

Les components X i Y del vector desplaçament angular quadràtic mitjà, figures 5.35 i 5.36, mostren un comportament similar a l'obtingut en el cas translacional [66]. A la regió que arriba fins ~ 0.1 ps, per a la direcció X, i un valor lleugerament més gran per a la direcció Y, ~ 0.3 ps, podem veure el règim balístic. Seguidament la funció mostra una zona plana o constant. En tots dos casos aquest comportament

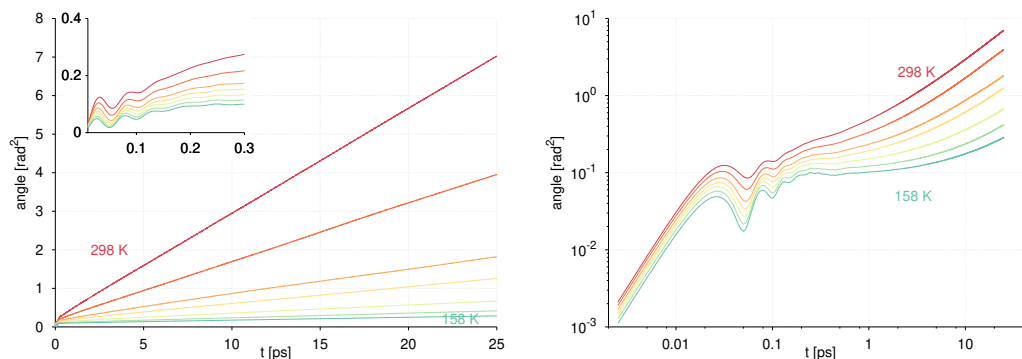


Figura 5.37: Component Z del vector desplaçament angular quadràtic mitjà per a diferents temperatures. Subfigura esquerra en escala temporal lineal i un inset amb el comportament a temps curts. Subfigura dreta en escala logarítmica.

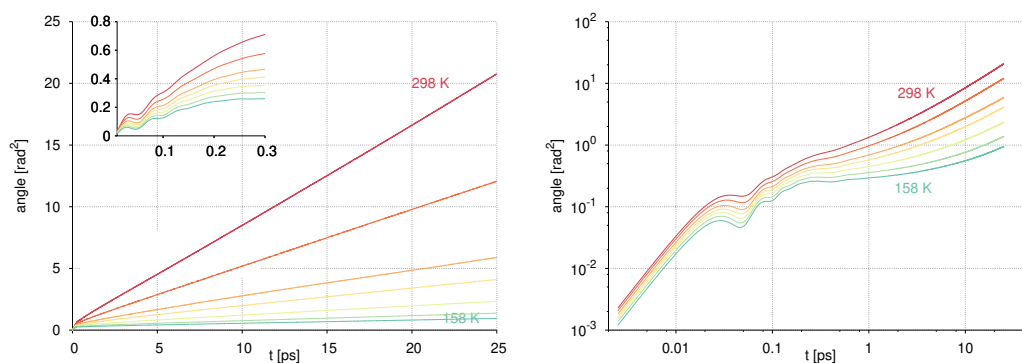


Figura 5.38: Mòdul del vector desplaçament angular quadràtic mitjà per a diferents temperatures. Subfigura esquerra en escala temporal lineal i un inset amb el comportament a temps curts. Subfigura esquerra en escala logarítmica.

està relacionat amb l'obstaculització a la rotació deguda a les molècules veïnes. Per a temps $t \geq 1$ ps, ja podem veure el règim difusiu.

Per a la rotació al voltant de l'eix Z, el comportament obtingut és molt diferent de l'observat per al cas translacional [30]. En aquest cas podem veure com es trenca el caràcter monòtonament creixent de la funció, introduint unes oscil·lacions en el primer mínim relatiu situat a 0.05ps. Aquest temps coincideix amb el temps característic associat al màxim principal de l'espectre de rotació al voltant del mateix eix, i per tant, amb el moviment de llibració de l'àtom d'hidrogen. D'altra banda, el mateix interval temporal pot obtenir-se a partir de la freqüència del terme oscil·latori, fent $t = 2\pi/\omega_L$. En refredar el sistema presenten el mateix comportament que a temperatura ambient de forma qualitativa.

Difusió rotacional

Els resultats obtinguts per als elements del tensor de rotació o coeficients de difusió rotacionals al voltant dels eixos principals, i per diferents temperatures, es poden veure a les taules 5.10, utilitzant l'equació (3.56), i 5.11, amb l'equació (3.57). Comparant aquestes taules podem observar com els resultats obtinguts per ambdós mètodes són molt semblants, si bé els resultats obtinguts a través de la integral de les funcions de correlació tenen una imprecisió més gran.

Tots els elements del tensor disminueixen amb el refredament del sistema, però les components que involucren rotacions fora del pla molecular (eixos Y i Z) decreixen més ràpidament que la component de rotació dins del pla molecular (eix X). De fet, tot i que la rotació al voltant de l'eix Y resulta el mecanisme de rotació predominant a temperatura ambient, a baixes temperatures ho és la rotació en el mateix pla molecular. Aquest comportament ha estat detectat amb anterioritat en aigua [70], on els coeficients de difusió associats disminueixen amb la temperatura a un ritme més gran que els seus anàlegs dins del pla molecular. És a dir, la rotació amb la barrera de potencial més alta és la primera a ser suprimida, mentre que la rotació amb la barrera més baixa persisteix a baixes temperatures. Per a metanol, tot i que la rotació al voltant de l'eix Y no involucra el trencament de cap pont d'hidrogen, els grans efectes inercials en la dinàmica del grup metil (CH_3), els quals es veurien disminuïts en refredar el sistema, en serien la causa.

Els elements diagonals del tensor de difusió rotacional (D_i^ω), calculats a través de l'equació (3.56), per diferents temperatures, i per als diferents estats d'enllaç analitzats ($n = 0, 1, 2, 3$), estan recollits a les taules 5.12, 5.13 i 5.14, per les direccions X, Y i Z, respectivament. Donat que la població més nombrosa és la corresponent a 2 ponts d'hidrogen, els valors corresponents a aquest estat resulten ser molt semblants als obtinguts per a tot el sistema. També es pot comprovar que tots els coeficients disminueixen en augmentar l'estat d'enllaçament n , fet que resulta

$T[K]$	D_x^ω	D_y^ω	D_z^ω	D_y^ω/D_x^ω
298	0.056 ± 0.001	0.200 ± 0.003	0.130 ± 0.002	3.6
268	0.036 ± 0.001	0.120 ± 0.002	0.076 ± 0.002	3.3
238	0.021 ± 0.001	0.062 ± 0.001	0.038 ± 0.002	3.0
218	0.017 ± 0.001	0.039 ± 0.002	0.021 ± 0.002	2.3
198	0.013 ± 0.001	0.024 ± 0.002	0.011 ± 0.002	1.8
178	0.008 ± 0.001	0.009 ± 0.003	0.007 ± 0.002	1.1
158	0.006 ± 0.001	0.004 ± 0.002	0.004 ± 0.002	0.7

Taula 5.10: Elements diagonals del tensor rotacional (D_i^ω) [rad²/ps] en el sistema molecular de metanol, per a diferents temperatures.

T[K]	D_x^θ	D_y^θ	D_z^θ
298	0.0573 ± 0.0007	0.2000 ± 0.0046	0.1360 ± 0.0032
268	0.0364 ± 0.0011	0.1193 ± 0.0064	0.0751 ± 0.0020
238	0.0226 ± 0.0011	0.0585 ± 0.0068	0.0359 ± 0.0028
218	0.0166 ± 0.0009	0.0405 ± 0.0065	0.0217 ± 0.0022
198	0.0116 ± 0.0006	0.0200 ± 0.0047	0.0117 ± 0.0016
178	0.0077 ± 0.0005	0.0077 ± 0.0033	0.0065 ± 0.0011
158	0.0060 ± 0.0003	0.0042 ± 0.0023	0.0038 ± 0.0008

Taula 5.11: Coeficients de difusió rotacionals (D_i^θ) [rad²/ps] calculats a partir del pendent del desplaçament angular quadràtic mitjà, equació (3.57), per a diferents temperatures i per a les tres direccions principals.

consistent amb la idea que en augmentar n la dinàmica rotacional del sistema es veu frenada.

Per a les molècules no associatives, el coeficient de difusió rotacional a temperatura ambient, al voltant de l'eix Z resulta ser el més gran, a causa de la poca massa de l'hidrogen. Per als altres estats, $n \neq 0$, la difusió rotacional al voltant de l'eix Y esdevé la contribució més important. La rotació al voltant d'aquest eix ens dóna informació sobre el moviment del centre d'interacció CH_3 , grup metil. Aquest moviment no involucra el trencament de cap pont d'hidrogen. Tanmateix, D_y és el valor més petit per a 3 ponts. Per tant, l'embranchament obstaculitza la dinàmica rotacional dels centres moleculars CH_3 . L'origen d'aquesta obstrucció està fonamentada en la disminució del volum lliure per la dinàmica.

En refredar el sistema, la fracció f_0 de molècules que no estableixen cap pont d'hidrogen, $n = 0$, disminueix dràsticament, i per temperatures inferiors a 238K, aquests valors tan petits fan impossible una mitjana acurada, ara bé, a 238K, la difusió al voltant de l'eix Z deixa de ser el procés predominant, per ser-ho D_y . Fins i tot D_x esdevé més important. Per $n = 1$ i $n = 2$, la difusió al voltant de l'eix Y esdevé el mecanisme predominant, per a qualsevol temperatura. Finalment, per les molècules amb $n = 3$, es pot observar com la difusió al voltant de l'eix Z va perdent importància. A temperatures intermèdies la difusió al voltant dels eixos Y i Z esdevenen igualment importants. A la temperatura més baixa analitzada, podem veure com la difusió al voltant de l'eix Z torna a ser el mecanisme predominant. D'aquesta manera, el ritme de decreixement de la difusió rotacional es veu fortament influenciada per l'estat n d'enllaç.

D_{11} [rad ² /ps]	298K	268K	238K	218K	198K	178K
0HB	0.322 ± 0.145	0.197 ± 0.139	0.143 ± 0.184	--	--	--
1HB	0.100 ± 0.012	0.072 ± 0.012	0.054 ± 0.010	0.036 ± 0.009	0.027 ± 0.008	0.019 ± 0.008
2HB	0.045 ± 0.004	0.032 ± 0.003	0.021 ± 0.002	0.017 ± 0.002	0.011 ± 0.001	0.008 ± 0.001
3HB	0.040 ± 0.008	0.024 ± 0.007	0.015 ± 0.005	0.011 ± 0.004	0.008 ± 0.004	0.005 ± 0.003

Taula 5.12: Coeficients de difusió rotacionals al voltant de l'eix X, per a diferents temperatures i pels primers estats d'enllaçament.

D_{22} [rad ² /ps]	298K	268K	238K	218K	198K	178K
0HB	0.915 ± 0.393	0.739 ± 0.527	0.374 ± 0.470	--	--	--
1HB	0.562 ± 0.071	0.433 ± 0.061	0.258 ± 0.048	0.203 ± 0.047	0.147 ± 0.043	0.069 ± 0.037
2HB	0.134 ± 0.011	0.085 ± 0.008	0.050 ± 0.006	0.036 ± 0.004	0.020 ± 0.004	0.010 ± 0.002
3HB	0.010 ± 0.005	0.054 ± 0.014	0.030 ± 0.009	0.018 ± 0.008	0.012 ± 0.007	0.004 ± 0.006

Taula 5.13: Coeficients de difusió rotacionals al voltant de l'eix Y, per a diferents temperatures i pels primers estats d'enllaçament.

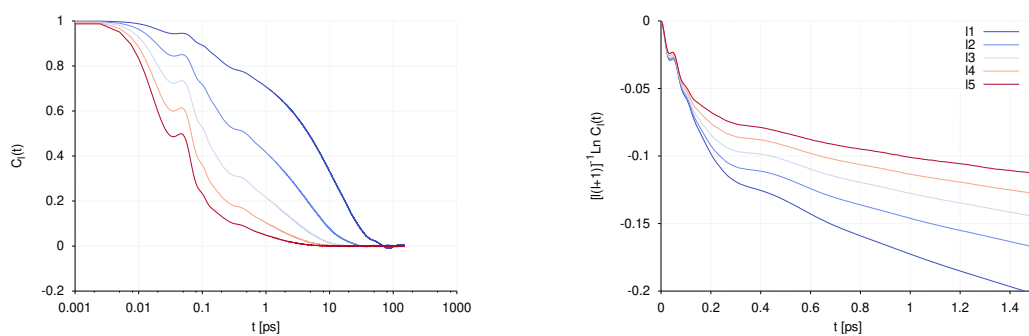


Figura 5.39: $C_l(t)$ per a metanol a 298K en escala semilogarítmica a les abscisses (esquerra) i $[l(l+1)]^{-1} \ln C_l(t)$ (dreta).

D_{33} [rad ² /ps]	298K	268K	238K	218K	198K	178K
0HB	1.526 ± 0.693	0.868 ± 0.599	0.070 ± 0.157	--	--	--
1HB	0.340 ± 0.047	0.260 ± 0.041	0.147 ± 0.031	0.101 ± 0.027	0.047 ± 0.022	0.025 ± 0.020
2HB	0.080 ± 0.007	0.042 ± 0.005	0.032 ± 0.004	0.017 ± 0.003	0.011 ± 0.003	0.008 ± 0.002
3HB	0.094 ± 0.116	0.078 ± 0.020	0.046 ± 0.019	0.007 ± 0.011	0.009 ± 0.011	0.014 ± 0.016

Taula 5.14: Coeficients de difusió rotacionals al voltant de l'eix Z, per a diferents temperatures i pels primers estats d'enllaçament.

5.3.5 Dinàmica de reorientació

Per tal d'analitzar la dinàmica de reorientació hem analitzat les funcions de correlació

$$C_l(t) = \langle P_l(\cos(\mathbf{u}_i(t) \cdot \mathbf{u}_i(0))) \rangle \quad (5.14)$$

on $\mathbf{u}(t)$ representa el vector director del moment dipolar al temps t , i P_l són els polinomis de Legendre. Els resultats per als primers cinc polinomis i per totes les temperatures analitzades es poden veure a les figures 5.39 a 5.45. S'ha representat el logaritme de la funció de correlació i s'ha normalitzat cada funció amb un factor que depèn de l'ordre del polinomi $[l(l+1)]^{-1}$. A causa d'aquesta normalització, les figures de la part dreta mostren un comportament invertit, pel que fa a l'ordre l , respecte de les figures de l'esquerra. Aquest factor s'ha introduït per tal d'avaluar l'expressió (2.94), i poder comparar-les més fàcilment amb el model de Debye.

La forma d'aquestes funcions recorda la de la funció d'*scattering* intermedi, més concretament, l'aproximació gaussiana [66]. Totes les corbes mostren un comportament similar, i representatiu dels tres règims dinàmics. Per a temps curts, $t \ll 1$ ps, podem observar un ràpid decaïment. Seguidament es poden observar unes oscil·lacions que caracteritzen els líquids associatius [35, 94, 87]. Per temps intermedis, $t \sim 1$ ps, especialment a baixes temperatures, es pot veure l'aparició d'una zona plana anomenada *plateau*, o relaxació β . Finalment, per a llargs temps, $t \gg 1$ ps, règim

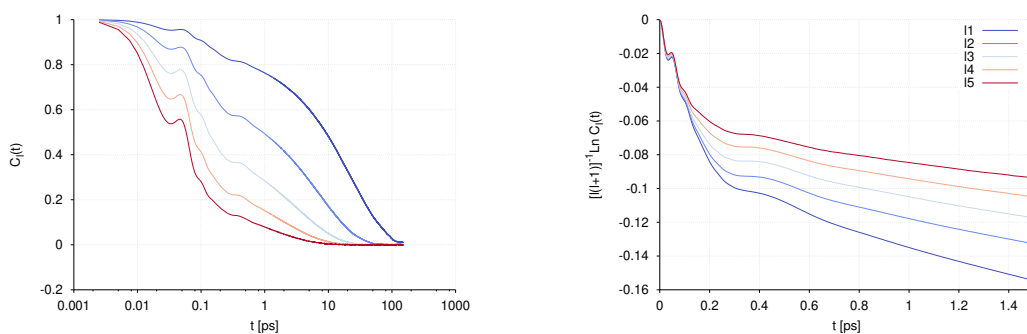


Figura 5.40: $C_l(t)$ per a metanol a 268K en escala semilogàrítica a les abscisses (esquerra) i $[l(l+1)]^{-1} \ln C_l(t)$ (dreta).

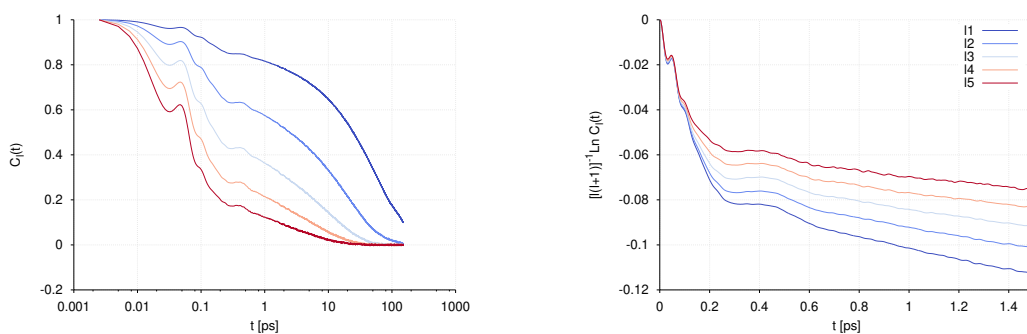


Figura 5.41: $C_l(t)$ per a metanol a 238K en escala semilogàrítica a les abscisses (esquerra) i $[l(l+1)]^{-1} \ln C_l(t)$ (dreta).

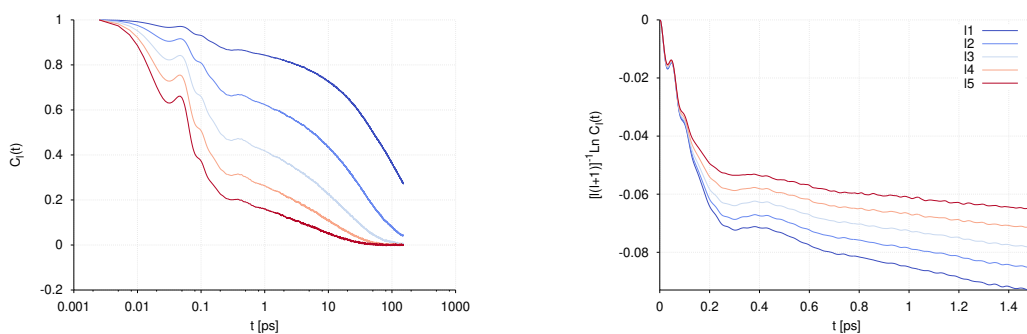


Figura 5.42: $C_l(t)$ per a metanol a 218K en escala semilogàrítica a les abscisses (esquerra) i $[l(l+1)]^{-1} \ln C_l(t)$ (dreta).

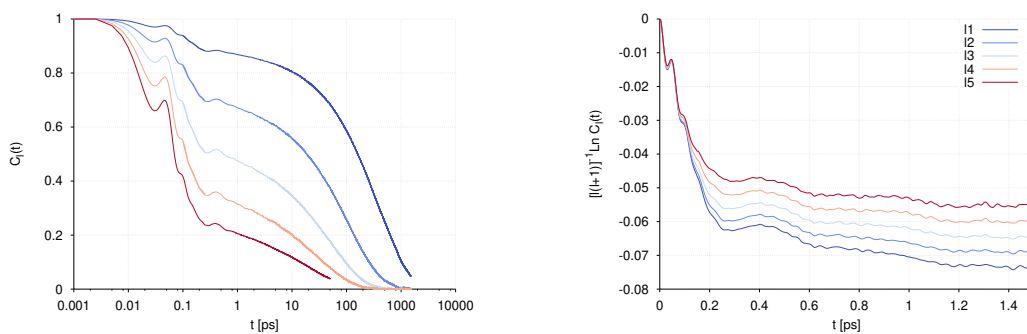


Figura 5.43: $C_l(t)$ per a metanol a 198K en escala semilogàrítica a les abscisses (esquerra) i $[l(l+1)]^{-1} \ln C_l(t)$ (dreta).

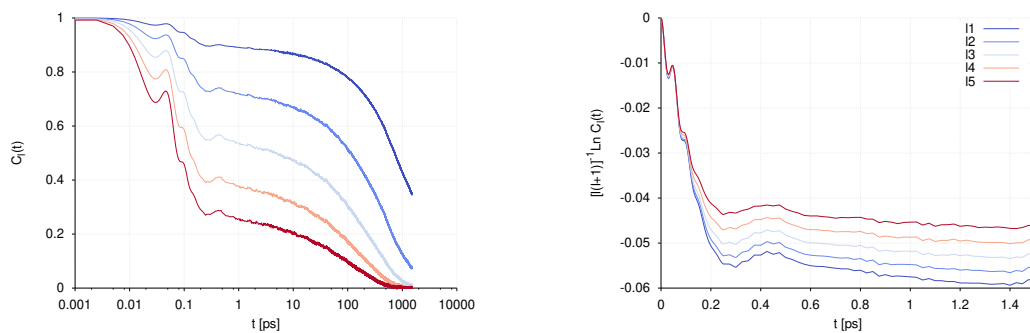


Figura 5.44: $C_l(t)$ per a metanol a 178K en escala semilogarítmica a les abscisses (esquerra) i $[l(l+1)]^{-1} \ln C_l(t)$ (dreta).

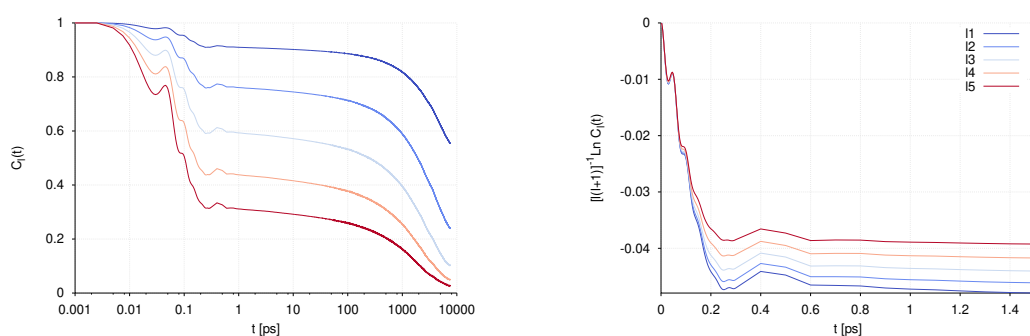


Figura 5.45: $C_l(t)$ per a metanol a 158K en escala semilogarítmica a les abscisses (esquerra) i $[l(l+1)]^{-1} \ln C_l(t)$ (dreta).

difusiu o relaxació α , es pot observar un decaïment més suau que el d'una funció purament exponencial. S'aprecia un major decaïment inicial a mesura que augmenta l'ordre l del polinomi. De la mateixa manera, en la zona a temps intermedis van apareixent unes oscil·lacions més marcades. Per contra, el decaïment en la zona α es torna més suau a mesura que augmenta l .

Per a temps molt curts $t < 0.1$ ps, les corbes col·lapsen en una de sola. Aquest fet indica que el desenvolupament (2.101), recull de forma correcta la dependència temporal de les funcions $C_l(t)$. Seguidament, el model de Debye permet relacionar els punts de tall amb l'eix de les abscisses de les funcions de correlació de velocitats angulars amb els punts d'inflexió de les funcions de correlació dels polinomis de Legendre (equació (2.103)). Com es pot veure a la figura 5.46, les corbes obtingudes mostren aquesta característica. Finalment, la relaxació α no mostra un comportament tipus Debye, equació (2.94), ja que aquesta no pot ser aproximada per una sola funció purament exponencial.

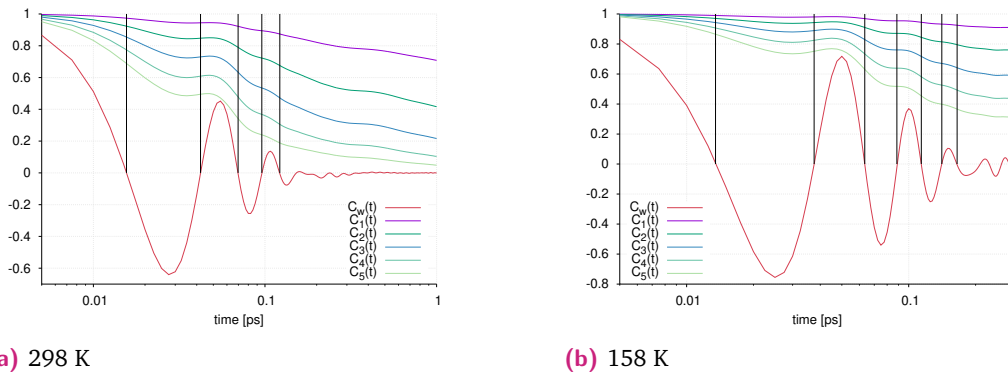


Figura 5.46: Relació entre els punts d'inflexió dels polinomis de Legendre, per a temps intermedis, i els zeros de les funcions de correlació de velocitats angulars per les temperatures extremes analitzades. Les línies verticals indiquen els temps on $\langle \omega(t)\omega(0) \rangle = 0$.

Relacionant l'inici de les oscil·lacions a temps curts, amb el final del moviment de rotació lliure d'una molècula central, es pot fer una estimació de l'angle mitjà de libració al voltant del moment dipolar utilitzant l'expressió [91]

$$P_l(\cos \theta) = C_l(t_g) \tag{5.15}$$

on t_g és el temps corresponent a la primera irregularitat de les funcions de correlació. Aquest paràmetre mostra molt poca variació amb la temperatura, ja que $t_g = 0.03$ ps a 158 K, i arriba als $t_g = 0.0375$ ps a temperatura ambient. D'altra banda, el valor de la funció depèn fortament de l'ordre l del polinomi, tal com ha estat reportat a [91] per aigua i a més a més l'amplitud d'aquestes irregularitats augmenta amb l . Els resultats obtinguts amb els dos primers polinomis a totes les temperatures analitzades es poden veure a la taula 5.15. Utilitzant l'equació (5.15), s'ha obtingut un angle mitjà de libració de 19° a temperatura ambient, i que disminueix fins als 11° a la temperatura més baixa.

T [K]	$C_1(t_g)$	θ_1 [$^\circ$]	$C_2(t_g)$	θ_2 [$^\circ$]
298	0.9434	19.4	0.8445	18.7
268	0.9531	17.6	0.8689	17.2
238	0.9614	15.9	0.8905	15.7
218	0.9668	14.8	0.9049	14.6
198	0.9704	13.9	0.9219	13.2
178	0.9735	13.2	0.9234	13.1
158	0.9785	11.9	0.9375	11.8

Taula 5.15: Angle de libració mitjà del moment dipolar per diferents temperatures (equació (5.15)).

Per tal d'analitzar els resultats amb més detall s'ha realitzat un ajust a temps llargs (relaxació α) a un funcional exponencial estirat (KWW) $f(x) = A \exp(- (t/\tau)^\beta)$. Els valors per als tres paràmetres obtinguts es poden veure a les taules 5.16 i 5.17. Aquests ajustos s'han realitzat prenent diferents intervals de temps i tenint en compte diferents orígens de temps, tots cap al final de la zona de la relaxació β . Per tal de garantir l'acord entre la funció original i l'ajust, s'ha pres un interval mínim de 10 ps a temperatura ambient, i de 1000 ps a la temperatura més baixa estudiada. Per tal d'escollir la bondat de l'ajust s'ha triat aquell que minimitza la suma de residus, per totes elles al voltant dels ($\sim 10^{-6} - 10^{-7}$).

Temp [K]	$C_1(t)$			$C_2(t)$		
	A	τ_1 [ps]	β	A	τ_2 [ps]	β
298	0.816	11.40	0.794	0.571	4.207	0.792
268	0.841	21.79	0.746	0.630	6.927	0.720
238	0.866	62.69	0.670	0.667	17.15	0.653
218	0.883	144.4	0.613	0.695	34.00	0.617
198	0.866	370.1	0.719	0.669	105.9	0.714
178	0.890	1818	0.698	0.716	507.1	0.683
158	0.900	18987	0.802	0.741	6598	0.781

Taula 5.16: Paràmetres de l'ajust a una funció exponencial estirada ($A \exp(-(t/\tau_i)^\beta)$) de les funcions $C_i(t)$ per a diferents temperatures.

Temp [K]	$C_3(t)$			$C_4(t)$			$C_5(t)$		
	A	τ_3 [ps]	β	A	τ_4 [ps]	β	A	τ_5 [ps]	β
298	0.365	2.259	0.783	0.259	1.142	0.689	0.163	0.756	0.671
268	0.435	3.330	0.701	0.294	1.854	0.666	0.190	1.214	0.648
238	0.472	7.578	0.646	0.313	4.335	0.643	0.215	2.591	0.601
218	0.501	14.37	0.623	0.343	7.959	0.614	0.223	5.401	0.620
198	0.473	50.76	0.702	0.328	29.16	0.660	0.265	15.03	0.500
178	0.531	237.1	0.678	0.370	148.2	0.671	0.246	110.6	0.672
158	0.569	3896	0.742	0.416	2867	0.692	0.293	2257	0.675

Taula 5.17: Paràmetres de l'ajust a una funció exponencial estirada ($A \exp(-(t/\tau_i)^\beta)$) de les funcions $C_i(t)$ per a diferents temperatures.

D'acord amb les taules 5.16 i 5.17, per una determinada temperatura, a mesura que creix l'ordre del polinomi l , el temps de relaxació disminueix. I per contra,

el temps de relaxació augmenta en disminuir la temperatura del sistema, resultat que és compatible amb el fet que en baixar la temperatura la dinàmica s'alenteix. Observant l'exponent β no es pot veure una relació clara amb la temperatura, si bé el valor d'aquest paràmetre està bastant restringit a l'interval $\beta = [0.6, 0.8]$. En canvi s'observa una lleugera disminució d'aquest exponent en augmentar el grau l del polinomi. Si ens fixem en les amplituds A , podem veure com augmenten amb la temperatura, i disminueixen amb el grau l del polinomi. Aquesta característica es pot relacionar amb l'angle mitjà de libració, taula 5.15, ja que el valor del cosinus d'aquest paràmetre ens dóna el valor de la funció de correlació durant la relaxació β .

Amb aquests paràmetres s'ha pogut extrapolar el comportament de les funcions de correlació dels polinomis fins a intervals de temps molt més grans que els trobats per simulació. A les figures 5.47 i 5.48 es mostren les funcions extrapolades corresponents al primer i segon polinomis de Legendre respectivament, i per totes les temperatures analitzades.

Altres estudis en metanol [85] han utilitzat un model diferent per a metanol, i han obtingut les funcions $C_l(t)$ en un rang de temperatures bastant reduït, entre $T = 299$ K i $T = 265$ K. Els temps obtinguts per aquests diferents models no són gaire diferents dels reportats en aquest treball. En aquest sentit la comparativa dels temps de relaxació amb els diferents models permet indicar una certa infravaloració de la intensitat real de l'enllaç per pont d'hidrogen en el nostre model.

També s'ha avaluat la relació que prediu el model de Debye (2.96), $\tau_l/\tau_{l+1} = (l+2)/l$, per a totes les temperatures analitzades, i per als cinc primers polinomis. A la taula 5.18 podem veure els resultats obtinguts. Els valors que més es desvien del model de Debye es corresponen amb els de la primera columna. En aquest cas, els valors obtinguts per als quocients no varien de forma monòtona amb la temperatura. Si a $T = 298$ K aquest quocient pren un valor inferior al predit per Debye, en refredar el sistema augmenta de manera considerable fins als 200 K, punt en el qual disminueix fins a arribar, a 158 K, per sota del valor esperat. A la segona columna podem observar el mateix comportament però de manera més suau. Per contra, per a les dues columnes restants, sí que es pot veure una lleugera disminució amb la temperatura. Per tant, aquesta dependència entre els temps de relaxació orientacionals s'allunya del comportament esperat per ordres petits dels polinomis, però millora en augmentar l'ordre, i a temperatures altes. Ara bé, el model no pot reproduir el comportament a l'estat sobrefredat.

Si es comparen els resultats amb els obtinguts en el model de MeO, taula 4.6, es constata que en el líquid de Debye associatiu aquestes relacions es desvien més respecte del comportament de Debye. Un model més acurat hauria de contenir

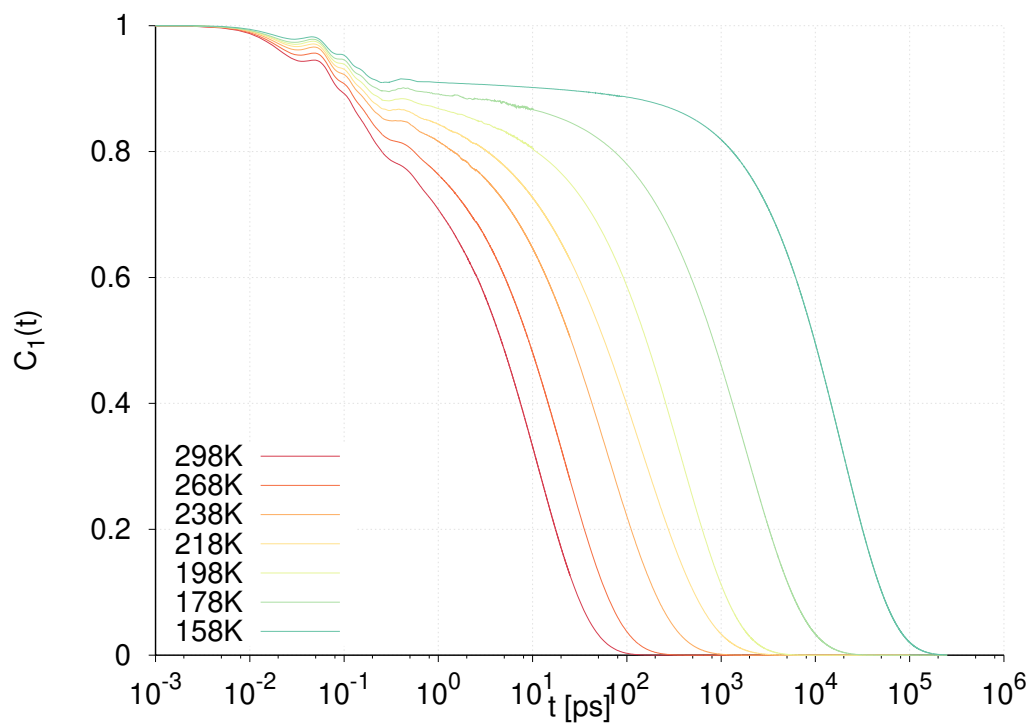


Figura 5.47: $C_1(t)$ per diferents temperatures.

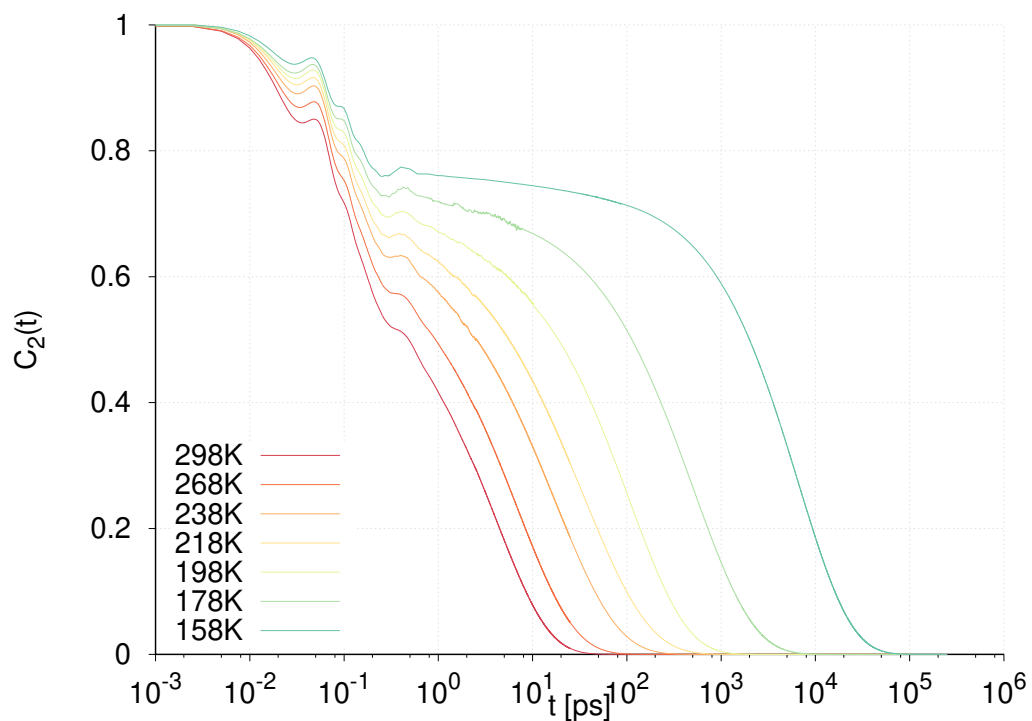


Figura 5.48: $C_2(t)$ per diferents temperatures.

alguna informació relativa al tensor d'inèrcia o a les correlacions de velocitats angulars.

Temp [K]	τ_1/τ_2	τ_2/τ_3	τ_3/τ_4	τ_4/τ_5
298K	2.710	1.862	1.978	1.511
268K	3.145	2.080	1.796	1.527
238K	3.655	2.263	1.748	1.673
218K	4.252	2.364	1.805	1.474
198K	3.495	2.086	1.740	1.940
178K	3.587	2.139	1.599	1.340
158K	2.878	1.693	1.359	1.270

Taula 5.18: Relacions entre els temps de relaxació dels polinomis de Legendre segons el model de Debye i per als valors obtinguts a través de l'ajust KWW (veure taules 5.16 i 5.17).

5.3.6 Relaxació rotacional.

Els models teòrics sobre la relaxació rotacional donen lloc a relacions analítiques entre els temps de relaxació del moment angular, i els de reorientació [80]. A través dels resultats de les simulacions s'han comprovat les prediccions del model de difusió J , del model de difusió M , i del model de Langevin. D'acord amb el model de difusió J [81], la dinàmica rotacional és modelitzada a través d'una sèrie de col·lisions. Entre aquestes, les molècules realitzen un moviment rotacional amb velocitats angulars segons la distribució de Boltzmann. El moment angular esdevé aleatori després de cada col·lisió, tant en direcció com en mòdul. En el model de difusió M , només la direcció del vector moment angular canvia després de cada col·lisió [81]. En el model de Langevin, se suposa que el moment angular evoluciona seguint una equació diferencial estocàstica [82]. En aquest últim cas, no existeix solució analítica en tres dimensions, però s'ha derivat un model numèric per al cas de molècules esfèriques [95].

Definim la funció de correlació temporal del moment angular [81, 96], com

$$C_J(t) = \frac{\langle \mathbf{J}(t) \cdot \mathbf{J}(0) \rangle}{\langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(0) \rangle}. \quad (5.16)$$

El temps de relaxació associat τ_J representa el temps característic entre col·lisions, el qual està relacionat amb el temps necessari perquè el moment angular es randomitzi.

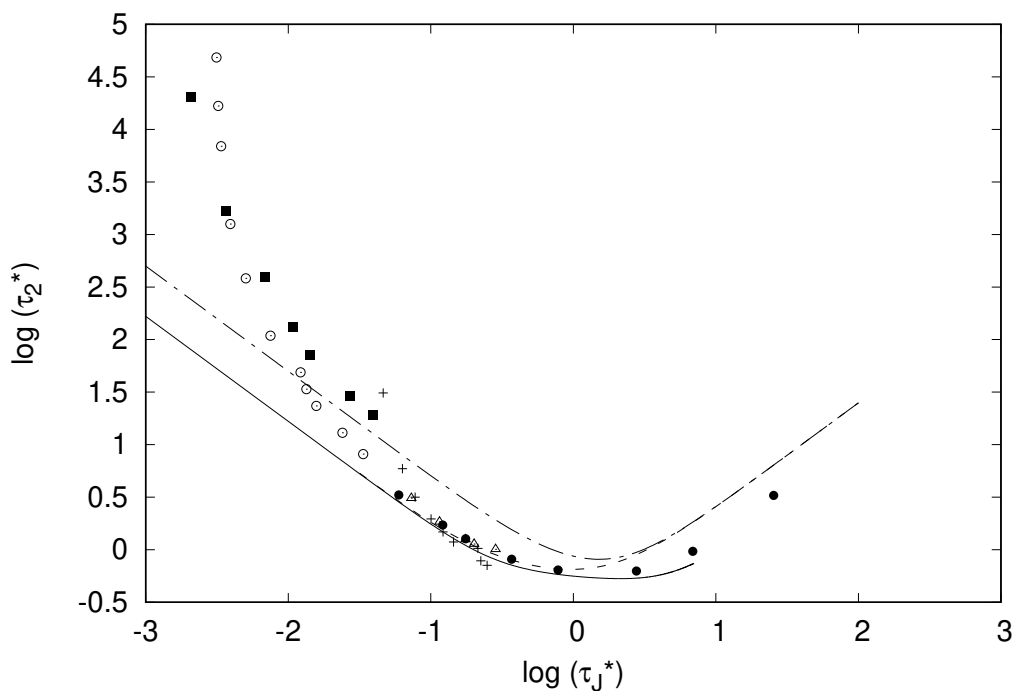


Figura 5.49: Paràmetres adimensionals τ_2^* vs τ_J^* per metanol (quadrats negres), aigua (cercles buits) [98, 99], metoxi (creus), tetraclorur de carboni (cercles negres) [97]. Models teòrics, model de Langevin (línia contínua), difusió J (línia ratllada), i difusió M (línia de punts i ratlles).

A través dels temps característics de les funcions d'autocorrelació de velocitats angulars τ_k podem escriure la relació com

$$\tau_J = \frac{\omega_x(0)^2 \cdot \lambda_x^2 \cdot \tau_x + \omega_y(0)^2 \cdot \lambda_y^2 \cdot \tau_y + \omega_z(0)^2 \cdot \lambda_z^2 \cdot \tau_z}{\omega_x(0)^2 \cdot \lambda_x^2 + \omega_y(0)^2 \cdot \lambda_y^2 + \omega_z(0)^2 \cdot \lambda_z^2}, \quad (5.17)$$

Moltes de les teories sobre relaxació rotacional busquen trobar una relació entre els temps característics τ_J i τ_l .

Els paràmetres adimensionals $\tau_2^* = \tau_2(k_B T/I)^{1/2}$ i $\tau_J^* = \tau_J(k_B T/I)^{1/2}$ estan representats a la figura 5.49. Per metanol, el temps de reorientació τ_2 ha estat obtingut a través de l'ajust de la funció $C_2(t)$ a un funcional tipus KWW, taula 5.16, τ_J a través de l'equació (5.17), i el moment d'inèrcia I utilitzat és la mitjana dels termes diagonals. Les prediccions per als models de difusió J i M per a molècules esfèriques, així com el model numèric associat a les equacions de Langevin també han estat representades. També s'han afegit els resultats per a metoxi. Es pot apreciar que tant el model de difusió J , com el model de Langevin, poden reproduir correctament les dades obtingudes per metoxi, fins i tot, per a temperatures dins de l'estat sobrefredat. Un acord semblant ha estat observat per altres sistemes no associatius, com el neopentà [97] o el tetraclorur de carboni [80], també representats a la figura.

Cap dels models representats pot donar compte del comportament general del metanol en el rang de temperatures estudiat. A més a més, els resultats per al sistema no associatiu mostren com la no esfericitat de la molècula de metanol no pot explicar per si sola les diferències amb els models teòrics, i que, per tant, la xarxa de ponts d'hidrogen formada n'és probablement la causa fonamental. Alguns resultats publicats amb anterioritat per aigua també es representen a la figura 5.49 [98, 99]. Destaquem l'evident similitud entre les dues corbes, aigua i metanol, tot i les diferències entre el tipus de xarxa de ponts que pot arribar a formar cada sistema. Per tots dos, el model que millor s'ajusta és el de la difusió M , per a temperatura ambient. Tot i que en baixar la temperatura, les discrepàncies en ambdós sistemes augmenten.

5.4 Conclusions

S'ha analitzat el comportament de metanol sobrefredat mitjançant simulacions de dinàmica molecular. Les propietats estructurals calculades, $g(r)$ i altres funcions de correlació orientacional, mostren una feble dependència amb la temperatura. A través de la funció de distribució a parelles s'han pogut definir les diferents capes de coordinació.

Amb la definició geomètrica dels ponts d'hidrogen s'ha avaluat la proporció d'aquests enllaços per molècula, i per diferents temperatures. S'ha trobat que el nombre mitjà de ponts és $\langle n_{HB} \rangle \sim 2$, i que el nombre mitjà de monòmers d'una cadena de molècules enllaçades a través de ponts d'hidrogen és $\langle n_{cadena} \rangle = 11$ a temperatura ambient, i de $\langle n_{cadena} \rangle \sim 110$ a l'estat sobrefredat. En aquest estat, totes les molècules estan enllaçades per pont d'hidrogen, formant part d'alguna cadena. El temps de vida mitjana d'aquests enllaços també s'ha calculat. En tots els casos aquests temps augmenten amb el refredament.

S'ha diagonalitzat el tensor d'inèrcia del model molecular utilitzat, i s'han calculat les velocitats de rotació al voltant dels eixos associats. Amb aquestes velocitats s'ha analitzat l'anisotropia de la dinàmica de rotació en metanol a diferents temperatures. S'ha vist que la dinàmica rotacional al voltant de l'eix Y es dona en un rang de freqüències més petit que no pas les rotacions al voltant dels altres eixos. En refredar el sistema no s'observa un canvi important en les freqüències involucrades, però sí en la importància dels pics de les distribucions. A més a més, el colze observat a temperatura ambient, es converteix en dos pics secundaris, especialment per a les rotacions en el pla molecular.

La dinàmica rotacional d'una molècula depèn del nombre de ponts d'hidrogen en què participa. A mesura que n creix, els pics principals de l'espectre es mouen cap a freqüències més grans. Així mateix, els elements diagonals del tensor difusió rotacional disminueixen en tenir en compte estats d'enllaçament més grans. Tots els coeficients de difusió rotacionals disminueixen en refredar el sistema, però els mecanismes microscòpics predominants no són els mateixos a totes les temperatures. Mentre a temperatura ambient les rotacions fora del pla molecular dels grups CH_3 resulten ser el mecanisme principal per a la difusió rotacional, a baixes temperatures, les rotacions al voltant d'un eix perpendicular al pla molecular són les preferents. Però aquest fet no és cert per a molècules amb un sol pont d'hidrogen. Per tant, el ritme de decreixement de la difusió rotacional amb la temperatura depèn fortament del nombre de ponts d'hidrogen que estableixen les molècules.

També s'ha investigat la relaxació rotacional. El model de Langevin reproduïx satisfactòriament el comportament del sistema de metanol sense ponts d'hidrogen, fins i tot per a l'estat sobrefredat. El comportament observat per metanol és qualitativament similar a l'observat en aigua, tot i les diferències en les xarxes de ponts d'hidrogen entre ambdós sistemes, i no s'ajusta a cap dels models coneguts. Caldrien models teòrics que incorporessin l'anisotropia molecular, i, sobretot, la possibilitat d'establir ponts d'hidrogen.

Els resultats presentats en aquest capítol han estat publicats a [36].

Influència dels ponts d'hidrogen i la temperatura en propietats dielèctriques

6.1 Introducció i objectius

En aquest capítol es pretén indagar sobre els mecanismes microscòpics que governen la resposta dielèctrica en líquids polars. Experiments sobre espectroscòpia dielèctrica han ajudat a entendre com l'estructura molecular dels líquids polars influeixen en la resposta a un camp elèctric extern, i s'ha constatat que aquesta canvia a l'apropar-se a la transició vítria [37]. En col·laboració amb la simulació, moltes de les característiques associades al comportament dielèctric han estat vinculades a propietats tals com les xarxes de ponts d'hidrogen que estableixen [39, 40, 100, 101]. Nosaltres estudiarem la influència dels ponts d'hidrogen en propietats dielèctriques, tant de caràcter estàtic, com dinàmic. Analitzarem algunes propietats dielèctriques en dos sistemes formats per molècules d'identíc moment dipolar i que únicament es diferencien en la capacitat de formar enllaços per pont d'hidrogen. El sistema que presenta ponts d'hidrogen pretén modelitzar metanol (MeOH) i s'ha descrit amb detall en el capítol 5. Hem vist que gairebé totes les molècules del sistema associatiu estableixen ponts d'hidrogen amb les seves molècules veïnes, fins i tot a temperatura ambient. L'altre model, metoxi (MeO), ha estat descrit en el capítol 4.

Altres estudis sobre propietats dielèctriques d'alcohols a temperatura ambient es poden veure a [102, 103] per a metanol, i per a etanol a [60]. S'ha vist amb anterioritat [104, 105] que un sistema compost per molècules diatòmiques rígides amb un potencial d'interacció Lennard-Jones presenta una doble relaxació, estructural i secundària, en les propietats de rotació per sota d'una certa temperatura. Veurem també si l'existència de moment dipolar modifica aquest comportament.

6.2 Dades dels sistemes/simulacions

A causa del gran cost computacional de les simulacions, models moleculars simplificats ens han ajudat a simular intervals de temps més grans, necessaris sobretot

en cas del líquid associatiu (MeOH). Aquesta interacció extra per ponts d'hidrogen, es pot entendre com una viscositat rotacional que ralentitza el moviment de les molècules, i per tant són necessàries més configuracions per abastar tot l'espai de possibles configuracions. En aquest capítol s'investigaran propietats col·lectives, tant estàtiques com dinàmiques, de les quals només es pot treure un valor per cada pas de simulació, i per tant es necessiten temps de simulació més grans per un doble motiu. Per una banda, per aconseguir un gran nombre de configuracions independents per al correcte càlcul de les fluctuacions de les variables de posició o angulars a grans distàncies ($r \sim L/2$, per a les simulacions). Per l'altra, per poder avaluar grans intervals temporals amb els quals poder analitzar el decaïment de certes funcions de correlació.

Els paràmetres que caracteritzen els dos models moleculars es poden veure a la secció 3.3.

6.3 Propietats dielèctriques estàtiques

En aquesta secció ens centrarem en les propietats estàtiques dels models moleculars simulats. Per la seva anàlisi, però, és interessant tenir en compte els resultats d'algunes funcions de correlació relacionades tant amb la reorientació molecular com amb la distribució espacial de les molècules. En concret, utilitzarem els resultats de la funció de distribució radial a parelles $g(r)$ per definir les diferents capes de coordinació, taula 4.1 per MeO, i taula 5.1 per MeOH.

6.3.1 Factor de Kirkwood i permitivitat dielèctrica

L'estudi de les propietats dielèctriques és fonamental per obtenir un major coneixement dels líquids polars. El primer model es deu a Debye (1912) [48], i tot i donar bons resultats per gasos a baixes pressions, no és suficient per explicar el comportament de sistemes més densos, com els líquids. Posteriorment, Kirkwood [50] (1939), per tal d'evitar utilitzar cavitats artificials (model continu), introdueix un enfocament estadístic, tenint en compte les fluctuacions dels moments dipolars. En aquest sentit, es defineix el factor de Kirkwood com una mesura de l'ordre local en un dielèctric [50, 60, 102, 103], proporcionant més informació sobre l'estructura del material.

Les propietats dielèctriques estàtiques, per als dos sistemes moleculars, es basen a utilitzar les equacions (2.43) per al factor de Kirkwood (g_k), i (2.44) per al càlcul de la constant dielèctrica relativa (ϵ). Els resultats obtinguts es poden veure a la taula 6.1 per diferents temperatures seleccionades. A través de la relació (2.43) podem

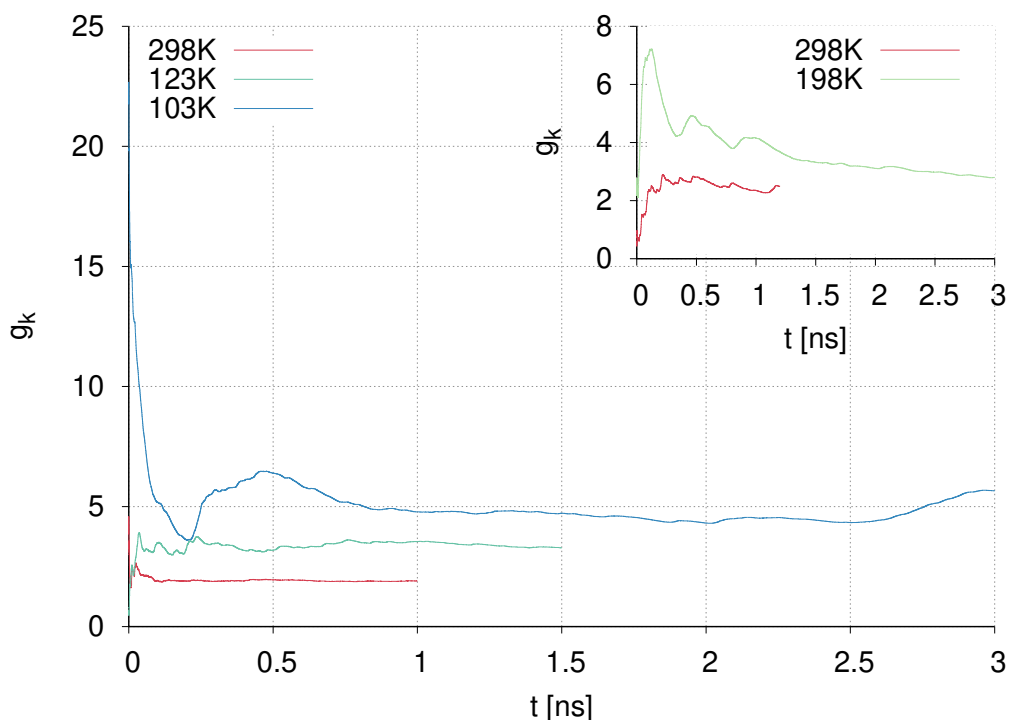


Figura 6.1: Convergència del factor de Kirkwood g_k en metoxi i per diferents temperatures. En la subfigura incrustada, els resultats en metanol per a les temperatures extremes utilitzades.

veure que, tota la informació sobre les fluctuacions del sistema, està continguda en el factor g_k . Per aquest motiu, mostrem la convergència de la mitjana acumulativa de la constant dielèctrica estàtica en funció del temps de simulació a la figura 6.1. Les diferents corbes per MeO ens mostren que la longitud de simulació utilitzada per cada temperatura és suficient per arribar a una correcta estabilització, inclús a la temperatura més baixa estudiada, on arriba als 3 ns. A la subfigura incrustada, podem veure els mateixos resultats per al líquid associatiu, MeOH, a les temperatures extremes analitzades. En aquest cas resulta evident que en el sistema amb ponts d'hidrogen, i a temperatura ambient, les desviacions al voltant del valor mitjà són majors i per tant són necessàries simulacions encara més llargues. Com en el cas anterior, en baixar la temperatura també es necessiten simulacions cada cop més llargues. A 198K i amb 3 ns segons de temps de simulació observem que la funció encara no s'ha estabilitzat. Aquesta doble necessitat de temps majors de simulació en baixar la temperatura és el motiu pel qual no s'han pogut explorar propietats dielèctriques a temperatures tan baixes com per a l'altre model molecular, MeO. Finalment, per als dos models estudiats, les desviacions al voltant del valor mitjà també augmenten al refredar el sistema.

A la taula 6.1 podem veure els resultats obtinguts per al factor de Kirkwood g_k i la constant dielèctrica ϵ , equacions (2.43) i (2.44) respectivament, per als dos sistemes moleculars utilitzats a diferents temperatures seleccionades. Per poder calcular la

constant dielèctrica ε es necessita saber prèviament el factor g_k , i per aquest motiu començarem l'anàlisi per a aquest factor. Amb aquesta expressió, podem veure que la constant dielèctrica ε és proporcional al factor de Kirkwood g_k un cop fixada la temperatura del sistema. Tal i com s'ha vist en el marc teòric, aquest factor caracteritza les correlacions del moment dipolar total (M), i és una mesura del grau de correlació entre molècules veïnes. Desenvolupant g_k en funció dels moments dipolars individuals (μ_i), i recordant que el mòdul de cada un d'aquests vectors és constant, equació (2.45), podem veure que la interacció amb les molècules veïnes provoca $g_k \neq 1$. D'aquesta manera, $g_k = 1$ implica absència total de correlació, resultat de comparar (2.33) i (2.44) (model de Debye), $g_k > 1$ es dona quan les molècules veïnes tendeixen a alinear de forma paral·lela els moments dipolars, i $g_k < 1$ per orientacions antiparal·leles.

Els resultats obtinguts pels dos models analitzats, taula 6.1, compleixen $g_k > 1$, a totes les temperatures simulades, i, per tant, tendeixen a orientar de forma paral·lela els moments dipolars de molècules veïnes. A temperatura ambient hem obtingut $g_k = 1.9$ per MeO, i $g_k = 2.5$ per MeOH, i per tant, les fluctuacions del moment dipolar total $\langle M^2 \rangle$, són majors en el sistema amb ponts d'hidrogen, veure equació (2.43). La supressió dels ponts d'hidrogen provoca una disminució en el valor de la constant de Kirkwood. En el sistema sense ponts d'hidrogen (MeO), els valors obtinguts són un 25% més petits que no pas en Metanol. Aquest fet succeeix, ja que si bé ambdós sistemes comparteixen el mateix moment dipolar, la proporció d'energia electrostàtica és bastant més gran en el sistema amb ponts d'hidrogen [66]. En baixar la temperatura, el valor de g_k augmenta pels dos models moleculars. En el sistema amb ponts d'hidrogen, les dades a 198K, no arriben a la zona plana, i per tant no es poden treure conclusions per a aquesta temperatura, més enllà de l'augment que es detecta.

El càlcul de la constant dielèctrica, equació (2.44), ha de ser consistent amb les equacions utilitzades per tractar la interacció electrostàtica entre molècules, i en concret, per tractar correctament les condicions periòdiques de contorn [66]. En el nostre cas hem aplicat la suma d'Ewald per al tractament de la interacció electrostàtica amb les infinites rèpliques per obtenir l'equació (2.44) [63]. Pel que fa a la permitivitat, com es mostra a la taula 6.1, el valor obtingut per a metanol a temperatura ambient ha estat de $\varepsilon = 20$, més baix que el valor experimental $\varepsilon = 32$ [41]. Una possible explicació per aquesta diferència és causada per la impossibilitat del model de presentar polarització induïda. L'algoritme utilitzat per resoldre les equacions del moviment manté fixes les distàncies interatòmiques, i, per tant, no presenta aquest tipus de polarització. De totes maneres, aquest efecte es pot tenir en compte utilitzant un moment dipolar individual superior al de la fase gasosa de metanol, $\mu^* > \mu$ veure [103]. Per altra banda, part de les diferències entre el valor experimental i l'obtingut a través de la simulació, pot ser causat pel tipus de

T(K)	Metoxi			Metanol		
	$g_k \pm \sigma_g$	$\varepsilon \pm \sigma_\varepsilon$	$g_k^0 \pm \sigma_g$	$g_k \pm \sigma_g$	$\varepsilon \pm \sigma_\varepsilon$	$g_k^0 \pm \sigma_g$
298	1.9 ± 0.1	15 ± 1	1.3 ± 0.1	2.5 ± 0.2	20 ± 2	1.7 ± 0.2
268	2.0 ± 0.1	16 ± 1	1.6 ± 0.1			
238	2.2 ± 0.1	23 ± 1	1.6 ± 0.1	3.3 ± 0.3	34 ± 3	2.3 ± 0.3
218	2.3 ± 0.1	25 ± 1	1.6 ± 0.1			
208	2.5 ± 0.1	30 ± 1	1.6 ± 0.1			
198	2.5 ± 0.1	33 ± 1	1.7 ± 0.1	3.2 ± 0.3	39 ± 3	2.2 ± 0.3
178	2.6 ± 0.1	39 ± 1	1.8 ± 0.1			
158	3.1 ± 0.1	51 ± 1	2.0 ± 0.1			
138	3.9 ± 0.1	74 ± 1	2.0 ± 0.1			
123	3.4 ± 0.1	75 ± 2	2.3 ± 0.2			
103	4.7 ± 0.4	123 ± 9	3.1 ± 0.3			

Taula 6.1: Factor de Kirkwood g_k i permitivitat relativa ε per als dos models utilitzats i a diferents temperatures seleccionades.

potencial utilitzat. En aquest sentit, un estudi comparatiu amb diferents potencials podria ajudar a veure quin reproduceix de millor manera les propietats dielèctriques del metanol líquid. En altres simulacions numèriques amb metanol [102, 103], es reporten resultats lleugerament superiors als nostres, $g_k = 2.8$ i $\varepsilon = 24$. Aquí es té en compte la polarització induïda, però, així i tot, tampoc s'arriba al valor experimental.

Una manera més acurada d'obtenir ε implica utilitzar una equació més general

$$\varepsilon - \varepsilon_\infty = \frac{4\pi N}{3V} \beta g \mu^2 \quad (6.1)$$

Amb el canvi $\varepsilon_\infty = 1$ recuperem l'equació (2.44). D'aquesta manera podem veure que el valor real de ε_∞ es correspon amb el del líquid polaritzable real. En aquest sentit, el terme $\varepsilon - \varepsilon_\infty$ permet corregir aquest efecte i obtenir valors més pròxims als valors experimentals reportats. Amb l'anterior equació (6.1) es pot observar el doble efecte de baixar la temperatura. Per una banda pel factor ($1/T$) i per l'altra pel factor g_k ja comentat anteriorment. Com en el cas anterior la permitivitat augmenta al disminuir la temperatura. Per a l'altre sistema, MeO, observem que amb la supressió dels ponts d'hidrogen disminueix tant la permitivitat dielèctrica com el factor g_k de Kirkwood. Amb el refredament tots dos valors augmenten, però donat el doble efecte amb la temperatura podem veure que la constant dielèctrica augmenta en major mesura que no pas el factor g_k .

Finalment, en el desenvolupament de l'equació (6.1), s'ha utilitzat la suma d'Ewald per al tractament de les forces electrostàtiques de llarg abast. Aquesta situació resulta equivalent a suposar el sistema periòdic infinit immers en un medi continu amb $\epsilon' = \infty$. Per tal d'obtenir el factor de Kirkwood g_k^0 en un sistema infinit independent de la forma i de les condicions de contorn, veure [60, 103], podem utilitzar la relació

$$g_k^0 = \frac{2\epsilon + \epsilon_\infty}{3\epsilon} g_k \quad (6.2)$$

És interessant fer notar que el factor que multiplica g_k (part dreta de la igualtat) resulta ser idèntic al valor del camp intern de Lorentz utilitzat per Debye en el seu model de polarització [48]. Els resultats obtinguts per als dos sistemes i per a les temperatures seleccionades es poden veure a la taula 6.1. En tots els casos es pot veure que amb aquesta correcció tots els factors g_k^0 obtinguts donen un valor inferior al de g_k a la mateixa temperatura. Per aquest motiu, el factor g_k^0 augmenta en baixar la temperatura.

Seguidament, analitzarem com varien les fluctuacions del moment dipolar amb la distància, expressió coneguda com a factor de Kirkwood-Frohlich. En aquest model, les interaccions amb les molècules veïnes frenen la rotació lliure i provoquen que $\langle \cos \theta \rangle$ no s'anul·li a (2.46). A partir de la funció de distribució radial a parelles dels centres de massa $g_{cm}(r)$, i de $\langle \cos \theta(r) \rangle$, cosinus de l'angle mitjà entre dipols en funció de la distància, analitzades en capítols anteriors, 4.2 per MeO, i a 5.2.2 per MeOH, es pot generalitzar l'anterior expressió per al càlcul del factor de Kirkwood a una distància R d'una molècula central

$$g_k(R) = 1 + 4\pi\rho \int_0^R g_{cm}(r) \langle \cos \theta(r) \rangle r^2 dr \quad (6.3)$$

El resultat d'aquesta funció per als dos models i a les temperatures extremes analitzades es pot veure a la figura 6.2.

Els resultats obtinguts per MeOH a temperatura ambient mostren perfectament el comportament esperat. Per a distàncies molt curtes, $g_{CM}(r) = 0$, i per tant $g_k(r \rightarrow 0) = 1$. A distàncies intermèdies, $g_{CM}(r) \neq 0$, el valor del factor augmenta, donat que la funció distribució radial a parelles sempre és positiva, i existeix un alineament paral·lel entre molècules veïnes. El valor augmenta lleugerament amb la distància fins a arribar al valor màxim accessible, $r = L/2$. En aquest punt, veiem que el valor obtingut encara resulta ser menor que el valor g_k per a tot el sistema. En baixar la temperatura, s'observen diferències. A distàncies curtes, es pot veure com el creixement inicial té lloc a la mateixa distància, però amb un pendent més gran, fet que fa incrementar el valor del factor de Kirkwood-Fröhlich respecte del valor a temperatura ambient. Més enllà de la segona capa de coordinació, es pot veure com el valor obtingut supera el valor corresponent a tot el sistema. Aquest resultat,

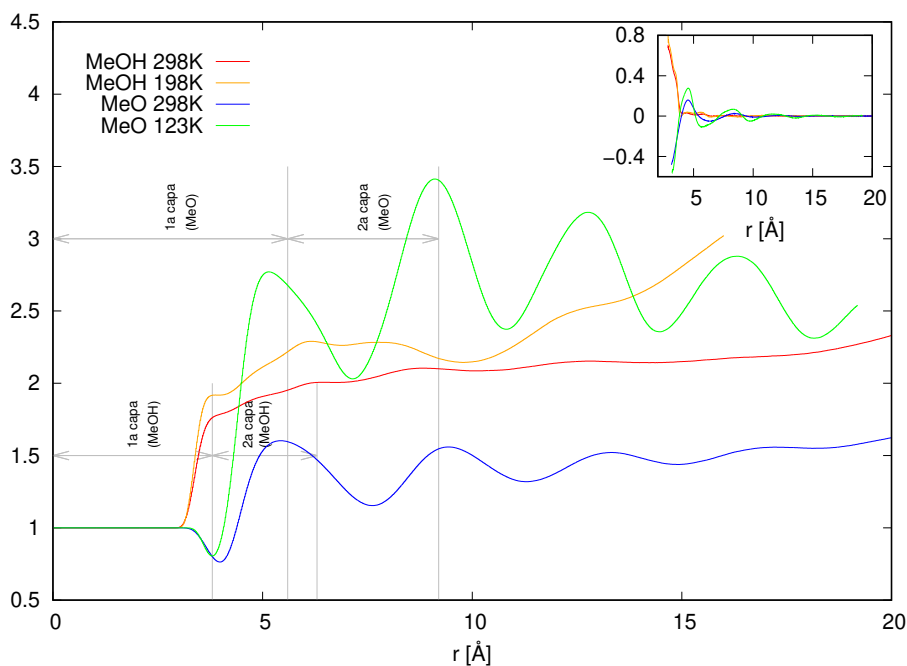


Figura 6.2: Factor de correlació de Kirkwood-Fröhlich en funció de la distància (equació (6.3)) i a les temperatures extremes analitzades. Les línies verticals es corresponen amb les distàncies del primer i segon mínims a temperatura ambient.

aparentment contradictori, mostra les dificultats de representar correctament les fluctuacions de $g_{CM}(r)$ i de $\langle \cos \theta(r) \rangle$ per a grans distàncies. Observant les figures 5.1 i 5.4a, es pot veure que amb el refredament els màxims i mínims són més marcats, i s'estenen les fluctuacions a distàncies més llargues. Aquest fet, juntament amb el terme r^2 dins de la integral a (6.3), provoca que els valors a grans distàncies vagin adquirint cada cop més pes, amb el refredament. En aquest sentit, es pot veure com al refredar el sistema, les correlacions entre moments dipolars veïns s'estenen més enllà de la segona capa de coordinació, i, per tant, caldria un model que tingués en compte aquest comportament.

Per a MeO a temperatura ambient, s'observa un comportament diferent. Per una banda a distàncies curtes, donat l'alineament antiparal·lel entre moments dipolars veïns, es pot veure $g_k(r) < 1$. Per l'altra, al llarg de la segona capa, aquest factor va creixent i apareixen unes oscil·lacions. Aquestes disminueixen amb la distància. Per a valors de r grans, podem veure com $g(L/2) < g_k$. Amb el refredament, es pot veure que tant l'increment inicial com l'amplitud de les oscil·lacions augmenten. En aquest cas, el màxim corresponent al final de la segona capa coincideix amb el valor corresponent al sistema complet. Però, a causa d'aquestes oscil·lacions, el valor a $r = L/2$ resulta inferior al de tot el sistema.

A la taula 6.2 es troben els resultats numèrics per als dos sistemes i a diferents temperatures. El valor $g_k^1 \equiv g_k(r = r_1)$ fa referència al factor de Kirkwood-Fröhlich

T [K]	$g_k^1(r_1)$	$ g - g_k^1 /g$	$g_k^2(r_2)$	$ g - g_k^2 /g$	$g_k^L(L/2)$	$ g - g_k^L /g$
MeO (N=1000)						
298	1.57	0.17	1.55	0.18	1.64	0.14
238	1.77	0.29	1.85	0.16	1.96	0.11
198	1.95	0.22	2.16	0.14	2.39	0.04
158	2.25	0.27	2.70	0.13	2.68	0.13
123	2.58	0.24	3.20	0.06	2.54	0.25
MeO (N=5832)						
298	1.57	0.17	1.55	0.18	1.64	0.14
MeOH (N=1000)						
298	1.76	0.29	2.00	0.20	2.17	0.13
238	1.87	0.43	2.11	0.35	2.21	0.33
198	1.92	0.40	2.29	0.28	4.18	0.31
MeOH (N=5832)						
298	1.76	0.29	2.02	0.19	2.38	0.05

Taula 6.2: Factor de Kirkwood-Fröhlich $g_k(r)$, equació (6.3), en funció de la distància per als dos models i a diferents temperatures.

corresponent a la distància del primer mínim de la funció $g_{CM}(r)$, $g_k^2 \equiv g_k(r = r_2)$ al valor a la distància corresponent al segon mínim, i $g_k^L \equiv g_k(r = L/2)$ al valor a la distància màxima, la meitat de la longitud de la capsa de simulació. Per tal d'analitzar amb més detall els efectes de mida, també s'han realitzat simulacions independents per als dos models amb N=5832, i a temperatura ambient. Aquest sistema més gran té la mateixa densitat, i per tant un valor de la longitud de la capsa de simulació més gran, cosa que ens permet avaluar la relació (6.3) fins a distàncies més grans. Els resultats numèrics de la taula 6.2 resumeixen el comportament descrit anteriorment a la figura 6.2.

A la figura 6.3 es pot veure que, per MeO a temperatura ambient, els valors del factor de Kirkwood-Fröhlich són independents de la mida de la capsa de simulació, fet que ens indica que el sistema amb N=1000 molècules és suficientment gran per estudiar-ne les propietats dielèctriques estàtiques. Per a MeOH a temperatura ambient, tot i observar-se diferències en el valor de $g_k^L(r)$, taula 6.2, a distàncies més enllà de la segona capa de coordinació, les dues corbes prenen valors semblants, i donat el decaïment de la funció (N=5832) per $r > 20 \text{ \AA}$, es pot desprendre que el desacord es deu a la falta de configuracions per al sistema més gran.

Tal com s'ha vist a [106] per aigua, a l'allargar les simulacions es recupera una mena de funció esglaó. Per valors $r \sim 0$, $g_k(r) \sim 0$. Per distàncies inferiors al primer mínim de $g(r)$, la funció $g_k(r) \neq 1$, amb un augment o disminució respecte d'aquest valor, en funció del signe de $\langle \cos \theta \rangle$, d'acord amb (6.3). Per a distàncies

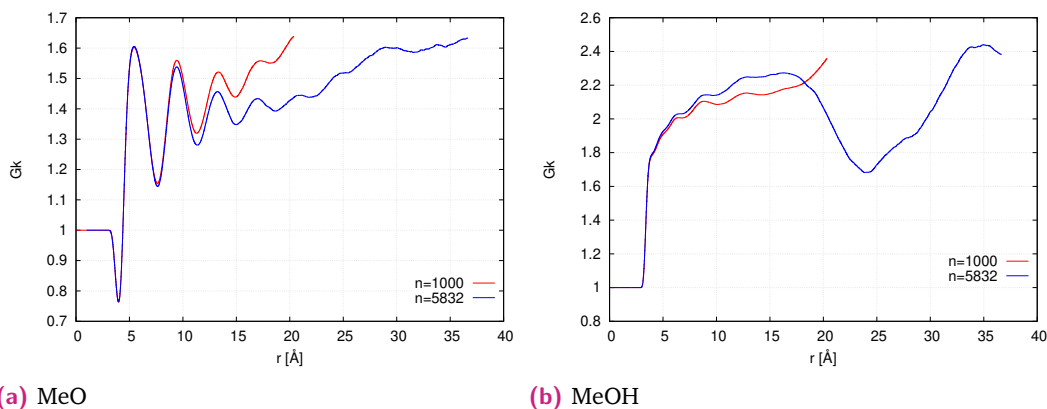


Figura 6.3: Efectes de mida en el factor de Kirkwood-Fröhlich en funció de la distància a temperatura ambient. Per a tots dos models, $L/2 = 20.37 \text{ \AA}$ ($N = 1000$) i $L/2 = 36.66 \text{ \AA}$ ($N = 5832$).

superiors, $r \geq r_2$, la funció $g_k(r)$ hauria de ser constant. Les fluctuacions de les dues funcions, $g(r)$ i $\langle \cos \theta \rangle$, a grans distàncies, resulten ser bastant sensibles al nombre de mitjanes utilitzades, com es pot veure amb les oscil·lacions de les funcions al voltant de $g(r) \approx 1$ i $\langle \cos \theta \rangle \approx 0$. Aquestes oscil·lacions a grans distàncies produeixen el comportament observat.

6.4 Propietats dielèctriques dinàmiques

Intentar relacionar els fenòmens macroscòpics observats, amb els diferents processos moleculars involucrats és objectiu bàsic de la mecànica estadística. Kirkwood [50], Fröhlich [51], Glarum [107], Cole [55], Madden i Kivelson [59], per citar-ne els més destacats, han realitzat contribucions fonamentals en l'estudi del comportament dielèctric de la matèria, i el seu treball no ha estat exempt de polèmica. Les complicacions importants apareixen en tractar sistemes altament polars. En aquest tipus de materials, la resposta macroscòpica depèn fortament de les correlacions del moviment molecular degudes a les interaccions de curt abast. En els següents apartats mirarem amb detall l'evolució de certes propietats dinàmiques, alhora que compararem els nostres resultats amb diferents models teòrics per tal de veure'n els encerts i el grau d'aplicabilitat. Els primers problemes apareixen, per la lenta relaxació de les funcions de correlació d'interès, i per la correcta sensibilitat a les forces intermoleculars de llarg abast de les quantitats involucrades. Per corregir el primer es necessiten simulacions molt llargues, i per la segona un gran nombre de molècules. A més a més, fins i tot en sistemes de menor polaritat, per obtenir resultats estadísticament acurats d'aquestes propietats col·lectives també es requereixen simulacions molt llargues, ja que només es pot obtenir un sol valor a cada pas de simulació.

6.4.1 Funcions de correlació del moment dipolar

A les figures 6.4 i 6.5, es poden veure les funcions de correlació $\Phi_s(t)$, equació (2.59) i $\Phi(t)$, equació (2.57), en MeOH a temperatura ambient, i en MeO a les temperatures extremes analitzades. En la figura incrustada es pot veure amb detall la funció a temps curts. Per obtenir resultats estadísticament acurats de $\Phi(t)$, es necessita arribar a temps de simulació molt llargs, ja que només es pot obtenir un valor a cada pas de simulació. Per contra, la funció d'autocorrelació del moment dipolar individual mitjà, o component self, equació (2.59), és una funció monoparticular, i el nombre de configuracions necessàries per obtenir resultats més acurats és menor. La component self $\Phi_s(t)$, es correspon amb la funció de correlació reorientacional $C_1(t)$, equació (2.87) amb $l = 1$.

Per a MeO, i a temperatura ambient, $\Phi_s(t)$ mostra un ràpid decaïment, seguit per una cua que decau de manera exponencial, com es pot comprovar donat el comportament lineal a temps curts amb l'eix d'ordenades en escala logarítmica. En baixar la temperatura es pot veure l'aparició d'un petit colze al voltant dels 0.5ps. Aquest temps ens permet distingir dos règims temporals. Per $t < 0.5$ ps, règim bal·lístic, hi ha un decaïment governat per la rotació lliure, equació (2.90). Per $t > 0.5$ ps també s'observa un decaïment però a un ritme més lent. Per a les temperatures més baixes, la corba s'aparta del comportament exponencial. Per al sistema amb ponts d'hidrogen a temperatura ambient i a temps curts, $t < 0.5$ ps, s'observa per al règim bal·lístic un decaïment més ràpid que per MeO a la mateixa temperatura, seguit per unes oscil·lacions relacionades amb moviments de llibració, vistes per etanol a [60], i per metanol a [66]. A temps intermedis, $t \sim 0.5$ ps, es pot apreciar un *plateau* que precedeix la relaxació per a temps grans, $t \gg 0.5$ ps. En aquest règim a temps llargs, els resultats són molt semblants als de MeO a 123 K.

Per a la funció de correlació del moment dipolar total, figura 6.5, es pot observar un comportament similar al de la component self, però amb oscil·lacions menys marcades a temps curts, especialment per a MeOH. Per a tots dos sistemes, la relaxació a temps llargs és més lenta que la de $\Phi_s(t)$. Comparant les diferents corbes a la subfigura 6.5, es pot observar un decaïment per a MeOH diferent del d'una exponencial senzilla. Els ponts d'hidrogen fan que el pes de les correlacions creuades sigui major, tal com observàvem en l'anàlisi del factor g_k

La relaxació a temps llargs, tant de $\Phi_s(t)$ com de $\Phi(t)$, pot ser ajustada a una funció tipus KWW, *stretched exponential* o exponencial estirada, equació (2.20). Els resultats han estat obtinguts utilitzant dos paràmetres lliures (A, τ_i), i restringint els possibles valors de $\beta = \{0.60, 0.70, 0.75, 0.80, 0.85, 0.90, 1.0\}$. A la taula 6.3 es mostren els valors obtinguts, i a la figura 6.6 es pot veure la comparativa entre els resultats

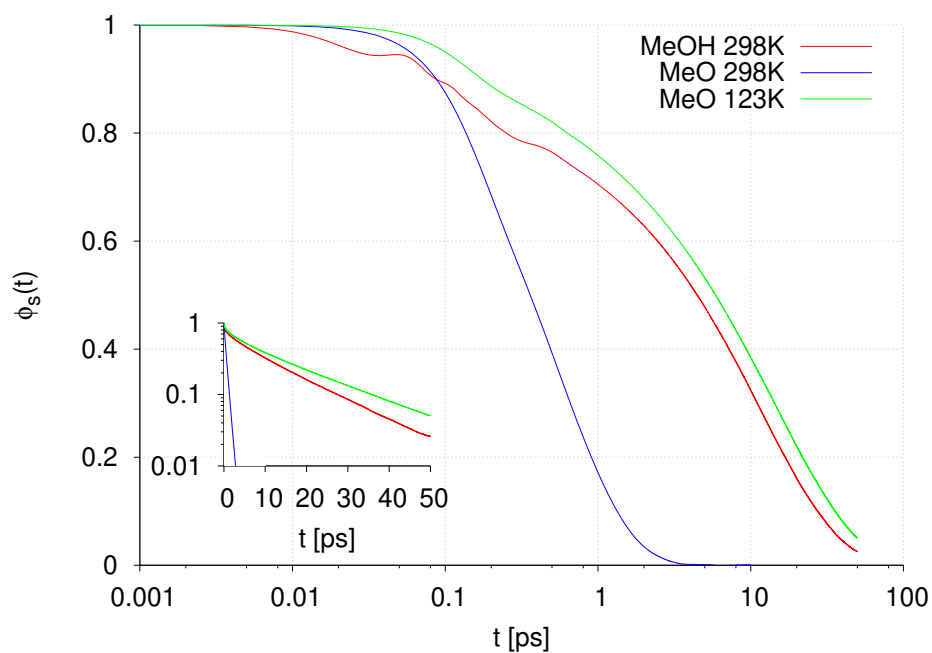


Figura 6.4: Component self de la funció de correlació del moment dipolar total ($\Phi_s(t)$), equació (2.59). Subfigura. Detall en escala logarítmica a l'eix d'ordenades.

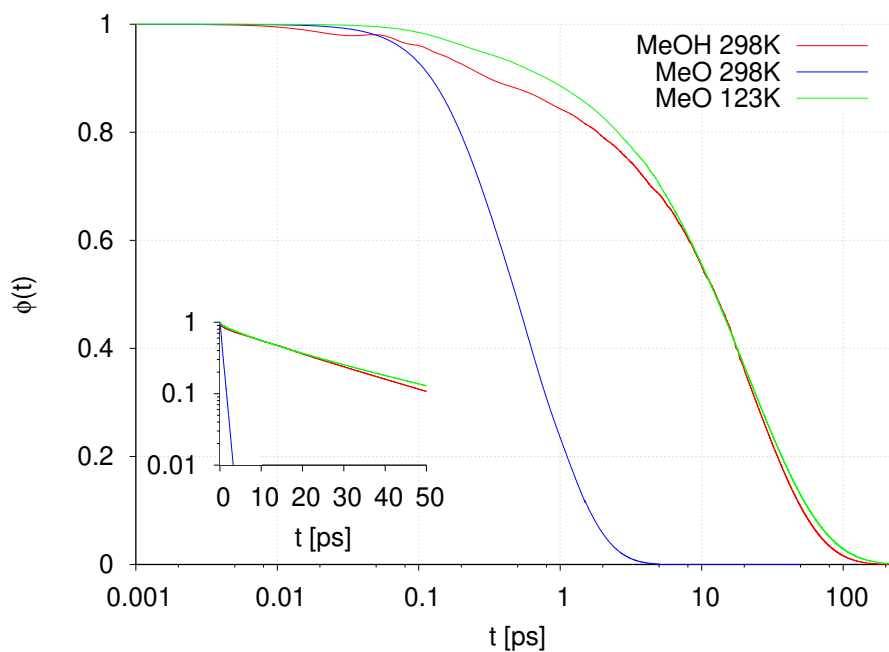


Figura 6.5: Funcions de correlació del moment dipolar total ($\Phi(t)$) equació (2.57). Subfigura. Detall en escala logarítmica a l'eix d'ordenades.

	$T(K)$	$\tau_s \pm \sigma_{\tau_s}$	β_s	$\tau_\Phi \pm \sigma_{\tau_\Phi}$	β_Φ
MeOH	298	11.8 ± 0.3	0.85	16 ± 10	0.9
	238	53 ± 0	0.75	243 ± 0	0.8
	198	350 ± 0.0	0.75	1144 ± 0	0.75
MeO	298	0.62 ± 0.02	1	0.64 ± 0.10	1
	268	0.80 ± 0.04	1	0.86 ± 0.02	1
	238	1.10 ± 0.02	1	1.14 ± 0.12	1
	218	1.14 ± 0.03	0.9	1.51 ± 0.30	0.9
	208	1.34 ± 0.04	0.9	1.98 ± 0.20	1
	198	1.60 ± 0.05	0.9	2.16 ± 0.36	0.85
	178	2.26 ± 0.03	0.9	3.30 ± 0.26	0.9
	158	3.42 ± 0.06	0.85	5.06 ± 0.74	0.9
	138	7.08 ± 0.33	0.85	13.2 ± 3.1	0.8
	123	13.8 ± 1.3	0.8	19.0 ± 5.8	0.9

Taula 6.3: Paràmetres dels ajustos a una funció del tipus $A \exp(-(t/\tau)^\beta)$ de les funcions $\Phi(t)$ i $\Phi_s(t)$ per MeOH i MeO per diferents temperatures seleccionades.

numèrics i els ajustaments a través de les funcions exponencials estirades, per a tots dos sistemes i a les temperatures extremes simulades.

Per tal de poder realitzar els ajustaments, s'ha linealitzat la funció exponencial estirada prenent logaritmes, d'aquesta manera,

$$\log(f(t)) = \log(A) - \left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta \quad (6.4)$$

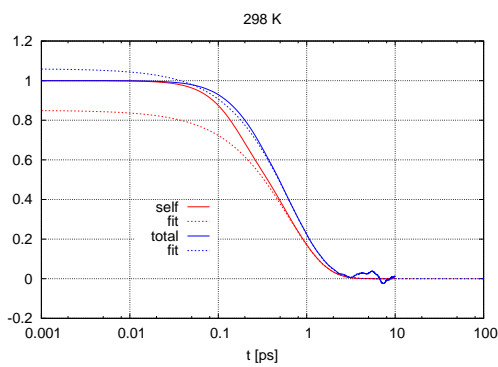
amb els canvis ($y = \log(f(t))$) i ($x = t^\beta$) podem passar a resoldre un ajust lineal ($y = ax + b$). A través de les diferents simulacions independents realitzades a cada temperatura, els resultats obtinguts per a les funcions de correlació es poden escriure com un valor mitjà més la corresponent desviació típica, de manera que per cada punt de la funció podem escriure $y_i \pm \varepsilon_i^y$. Així podem expressar l'error en el pendent de l'ajust lineal com

$$\varepsilon_a = \frac{\sum_i^n x_i \varepsilon_i^y - \bar{x} \sum_i^n \varepsilon_i^y}{\sum_i^n x_i^2 - n\bar{x}} \quad (6.5)$$

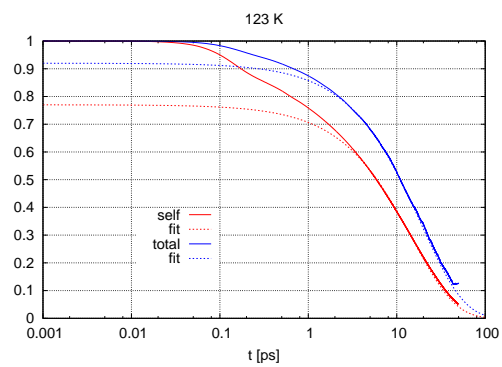
Propagant l'error arribem a l'expressió per al càlcul de l'error en els temps de correlació de la taula 6.3

$$\varepsilon_\tau = \frac{\tau}{\beta|a|} |\varepsilon_a| \quad (6.6)$$

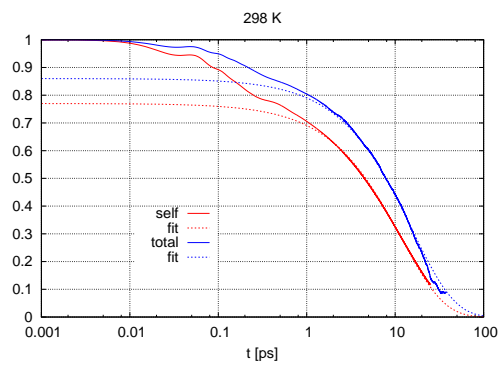
Els temps de relaxació obtinguts compleixen $\tau_s < \tau_\Phi$. Tant τ_s com τ_Φ augmenten en refredar el sistema, tal com havíem vist gràficament, per a tots dos sistemes. Per



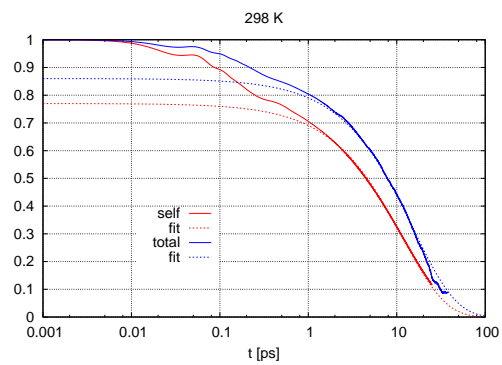
(a) MeO a 298K



(b) MeO a 123K



(c) MeOH a 298K



(d) MeOH a 198K

Figura 6.6: Funcions $\Phi(t)$ i $\Phi_s(t)$ per a MeOH i MeO a les temperatures extremes analitzades (línies contínues), i ajustos a exponencials estirades (línia de punts).

MeO a temperatura ambient tant $\Phi(t)$ com $\Phi_s(t)$ decauen de manera exponencial simple, de manera que $\beta = 1$, amb temps de decaïment molt semblants. En concret, $\tau_s = 0.62$ ps i $\tau_\Phi = 0.64$ ps. Amb el refredament tots dos temps augmenten un ordre de magnitud. També s'observa una lleugera disminució de β , arribant fins als $\beta_s = 0.8$, i $\beta_\Phi = 0.9$, més marcada en la component self. Per a MeOH, els temps obtinguts a temperatura ambient són d'un ordre de magnitud més gran que per MeO a la mateixa temperatura. Totes dues funcions, $\Phi_s(t)$ i $\Phi(t)$, mostren un decaïment no exponencial amb $\beta < 1$, lleugerament més marcat que per la component self. En baixar la temperatura del sistema τ_Φ mostra una variació amb la temperatura molt superior a τ_s . τ_Φ pren un valor molt semblant al temps de vida mitjà del pont d'hidrogen [108], que val $\tau_{HB}^I = 16.5$ ps, fet que ens confirma que és el trencament d'aquests enllaços el que possibilita la reorientació dels dipols, tal com se suggereix a [109].

Per dissolucions amb una baixa concentració de molècules polars, la funció de correlació del moment dipolar total es pot aproximar per la funció d'autocorrelació $\Phi_s(t)$

$$\langle \mathbf{M}(0)\mathbf{M}(t) \rangle = \langle \sum_i \boldsymbol{\mu}_i(0)\boldsymbol{\mu}_i(t) \rangle = N \langle \boldsymbol{\mu}(0)\boldsymbol{\mu}(t) \rangle \propto \Phi_s(t) \quad (6.7)$$

L'anterior expressió es coneix com a aproximació de Debye per a la correlació del moment dipolar.

Per sistemes amb alta concentració és d'esperar que els termes creuats prenguin una major rellevància. En el cas estàtic les correlacions creuades es tenen en compte a través del factor de Kirkwood g_k . Altres teories, i simulacions amb dinàmica molecular suggereixen que les correlacions creuades poden afectar també a les propietats dinàmiques, com es pot veure en els espectres de relaxació dielèctrica [110]. Per sistemes amb $g_k > 1$, els termes creuats en la correlació total alenteixen la relaxació dielèctrica. Per contra, si $g_k < 1$, la relaxació dielèctrica es veu potenciada. Aquestes prediccions van ser fetes per Kivelson i Madden [59]. Així i tot, el reforçament de la relaxació dielèctrica deguda als termes creuats de correlació $g_k < 1$, és difícil d'analitzar en termes de models clàssics de relaxació dielèctrica. Per altra banda, els processos físics que s'allunyen del comportament de Debye es poden explicar a través de l'existència de més d'un sol procés de relaxació [110].

Segons l'equació (2.62), el factor g_k ens dona una idea del pes relatiu entre les autocorrelacions ($\Phi_s(t)$) i les correlacions creuades ($\Phi_d(t)$). Quan $g_k > 2$ el pes de les correlacions creuades es torna més important que el de la component self. Amb el refredament veiem que la variació de g_k és similar, tant per MeO com per MeOH, però els temps de relaxació associats al moment dipolar pateixen una variació molt més gran en el líquid associatiu. D'aquesta manera, el pes de les correlacions

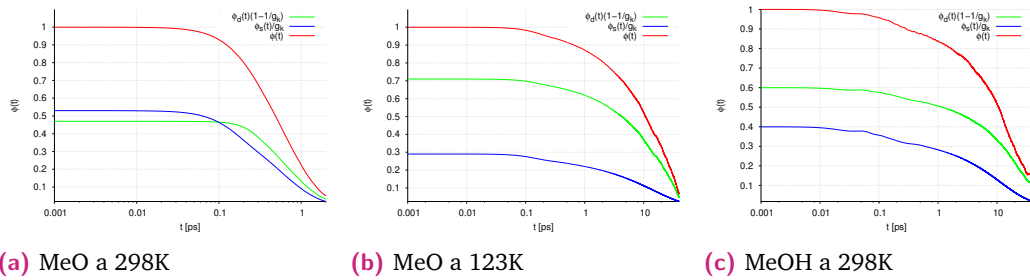


Figura 6.7: Contribucions al moment dipolar total ($\Phi(t)$) de les components self ($1/g_k \Phi_s(t)$) i distint ($(1 - 1/g_k) \Phi_d(t)$), equació (2.62).

creuades no pot explicar per si sol aquesta diferència, i s'han de tenir en compte altres factors.

D'acord amb el model de Debye [48] la funció $\Phi(t)$ presenta un decaïment exponencial a temps llargs, i pot ser aproximada per $\Phi_s(t)$. Per aquest motiu podem afirmar que el metanol no és un líquid de Debye a temperatura ambient. MeO, en canvi, es comporta com un fluid de Debye per a temperatures altes, però en refredar el sistema, la seva dinàmica s'allunya del model de Debye.

Una mica més d'informació s'obté a través de l'anàlisi de les diferents contribucions al moment dipolar total $\Phi(t) = (1/g_k) \Phi_s(t) + (1 - 1/g_k) \Phi_d(t)$. Els resultats es poden veure a la figura 6.7. A temperatura ambient, la contribució de les correlacions creuades per a metanol, és aproximadament del 60%, mentre que per al líquid no associatiu (metoxi), és del 45%. Similituds en el comportament a temps llargs entre $\Phi_s(t)$ i $\Phi_d(t)$ donen com a resultat una semblança entre τ_Φ i τ_s . En aquest sentit volem remarcar el fet que el model de Debye, per al líquid no associatiu, resulta vàlid no perquè les correlacions creuades siguin menyspreables, sinó perquè els temps associats resulten ser del mateix ordre que per a les autocorrelacions. En refredar el sistema, el pes de les correlacions creuades augmenta fins a un 70%, a la temperatura més baixa. Per tant podem afirmar que el trencament del model de Debye es deu a l'increment del pes relatiu de les correlacions creuades al moment dipolar total, i la diferència de temps entre les correlacions creuades i les autocorrelacions.

Com es mostra a la taula 6.1, g_k augmenta amb la temperatura per a tots dos sistemes, i per tant, el seu invers disminuirà amb el refredament. D'aquesta manera, el pes de les correlacions creuades augmenta amb el refredament del sistema. Per MeOH a temperatura ambient, donat que el factor g_k és superior en aquest sistema, implica que el pes de la component *self* serà menor. Així, en el sistema amb ponts d'hidrogen hi ha una major contribució al moment dipolar total deguda a la component *distinct*, entre molècules diferents. Per a MeO, en canvi, la contribució dominant a temperatura ambient és la de la funció d'autocorrelació.

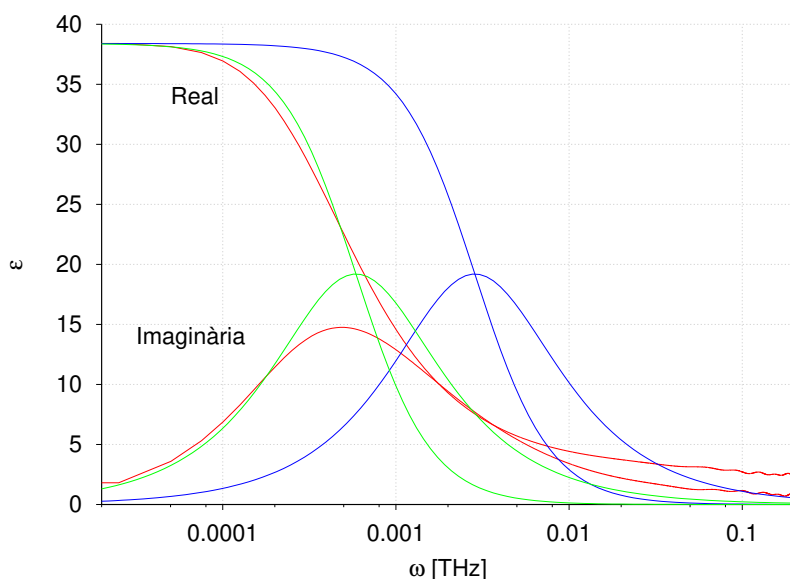


Figura 6.8: Permittivitat dielèctrica en funció de la freqüència per a MeOH a 198K (—). Comparació amb el model de Debye (τ_s —), equació (2.78), i amb les mateixes equacions però utilitzant el temps de correlació del moment dipolar total (τ_Φ —).

6.4.2 Relaxació dielèctrica

A la figura 6.8 podem veure les components de la permitivitat en funció de la freqüència $\varepsilon(\omega)$, mitjançant les relacions (2.55) i (2.56), juntament amb els resultats pel model de Debye (τ_s), equacions (2.76) i (2.77), i un segon utilitzant les mateixes equacions però amb el temps de correlació del moment dipolar total (τ_Φ).

A causa del factor $(\omega\tau)$, que es troba al denominador a (2.78), si τ augmenta, ω disminueix, i com que $\tau_\Phi \gg \tau_s$, les corbes associades a l'aproximació de Debye obtingudes amb τ_Φ mostren un desplaçament de totes dues components cap a freqüències més petites, respecte del model de Debye original utilitzant τ_s com a temps de relaxació. D'aquesta manera, utilitzar les equacions de Debye amb el temps de correlació del moment dipolar total representa una millor aproximació, ja que permet reproduir el rang de freqüències dels resultats numèrics.

Per una banda, la part real té un decaïment inicial més ràpid que la predicció feta pel model de Debye. A freqüències intermèdies, es pot veure en canvi, el decaïment dels resultats és més lent. Finalment, a grans freqüències, s'observa un eixamplament asimètric que el model no pot reproduir. Per altra banda, per a la component imaginària, es pot veure que totes dues corbes mostren la mateixa posició del màxim (ω_{max}), si bé el seu valor disminueix, i en canvi, augmenta el rang de freqüències amb $\varepsilon''(\omega) \neq 0$, és a dir, la banda s'eixampla a altes freqüències. Aquestes variacions

fan que el punt de tall entre les dues components de la permitivitat es desplaci cap a freqüències més grans, i en una ω que ja no es correspon amb la del màxim de la component imaginària.

Donades les anteriors limitacions en les equacions de Debye, Davidson i Cole [61, 111] van formular un model fenomenològic, introduint un paràmetre β en les equacions (2.78). Recordant $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$, obtenim les equacions per a la component real i imaginària

$$\varepsilon'(\phi) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \cdot \cos^\beta(\phi) \cos(\beta\phi) + \varepsilon_\infty \quad (6.8)$$

$$\varepsilon''(\phi) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \cdot \cos^\beta(\phi) \sin(\beta\phi) \quad (6.9)$$

Aquestes expressions es corresponen amb les reportades per a la component real (2.83) i per a la component imaginària (2.84), respectivament. Cal remarcar que aquestes expressions són purament fenomenològiques, i l'elecció d'aquest paràmetre β , obtingut de l'ajustament de la correlació del moment dipolar a una funció exponencial estirada, és artificial. En aquest sentit, les expressions obtingudes per Debye representen la relaxació amb un únic temps de relaxació, mentre que les expressions amb $\beta < 1$ impliquen l'existència d'una distribució en els temps de relaxació.

A la figura 6.9, juntament amb els resultats per a les components real (2.55) i imaginària (2.56), de la permitivitat ε en funció de la freqüència, pels dos models i a les temperatures extremes estudiades, s'han representat els ajustos debye amb τ_Φ , equacions (2.76) i (2.77), i Davidson amb exponencial estirada, equacions (2.83) i (2.84), amb els paràmetres de la taula 6.3.

Com ja s'ha comentat, només el MeO a temperatura ambient es pot considerar un líquid de Debye ($\tau_s = \tau_\Phi$). El col·lapse de les tres corbes mostra com aquest nou model de Davidson-Cole, no és necessari per a reproduir el comportament de MeO a temperatura ambient. En baixar la temperatura veiem que els resultats numèrics representen una situació intermèdia als comportaments obtinguts a través d'una funció exponencial senzilla i una funció exponencial estirada ($\beta = 0.9$). Per a la part real, es pot observar un decaïment inicial comparable al de la funció exponencial senzilla. A freqüències intermèdies ($\omega \sim 0.1$ THz), el comportament numèric obtingut representa una situació intermèdia entre els dos models. A altes freqüències, en canvi, tot i que el comportament obtingut a través de les funcions exponencials estirades decau més lentament, no és suficient per explicar les contribucions obtingudes en aquesta regió. Per a la part imaginària, podem veure com el màxim d'aquesta funció disminueix i es desplaça lleugerament cap a freqüències més petites, i per tant, aquest nou model de Davidson fa una predicció menys acurada, com s'indica a la taula 6.4. A altes freqüències, la funció s'eixampla, i el comportament pot ser

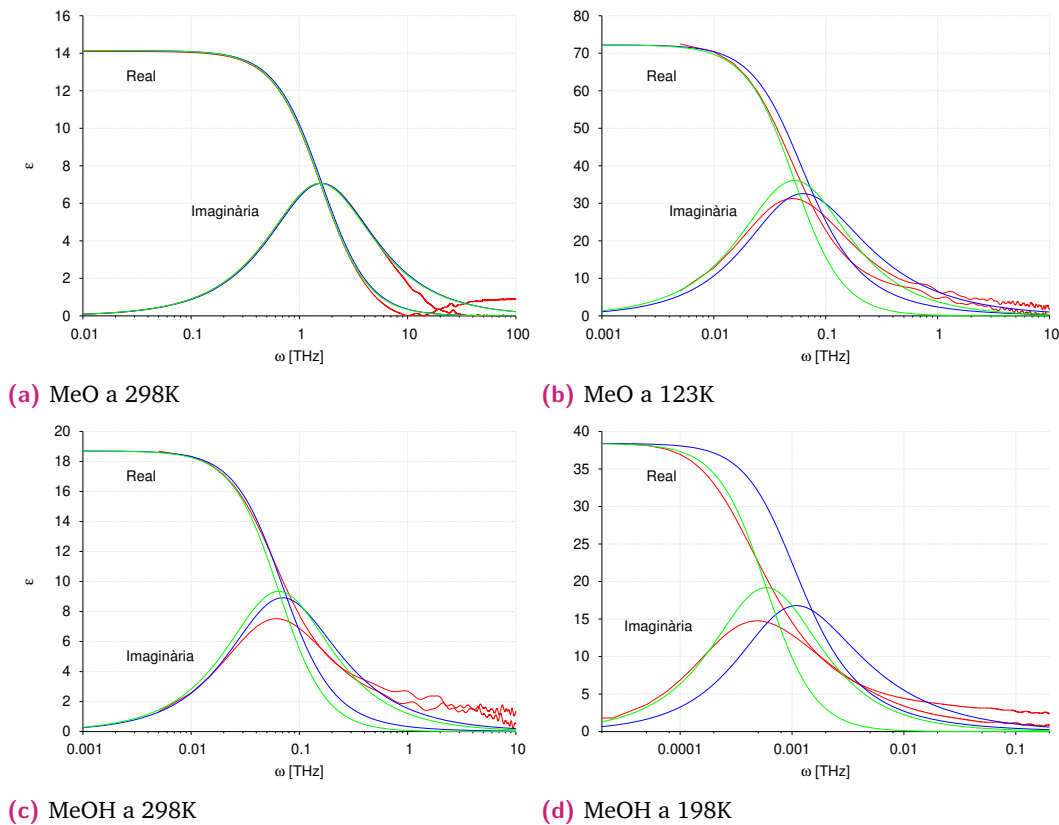


Figura 6.9: Permittivitat dielèctrica en funció de la freqüència per als dos models i a les temperatures extremes analitzades. A més dels resultats numèrics (—) es reporten els resultats d'utilitzar les equacions (2.55) i (2.56) per a la part real i imaginària respectivament, a través d'una funció exponencial (—) i exponencial estirada (—) (paràmetres indicats a la taula 6.3).

millor descrit utilitzant el model de Davidson, però, així i tot, és apreciable certa discrepància. D'aquesta manera, els resultats utilitzant les equacions (2.83) i (2.84) mostren que el punt de tall entre les dues components ja no es dona en el màxim de $\epsilon''(\omega)$, sinó que es desplaça cap a freqüències més grans, i valors de la permittivitat menors.

Per al líquid associatiu, veiem que tant el model de Debye com el de Davidson-Cole, a temperatura ambient, no descriuen les llargues cues a altes freqüències, i, per a la part imaginària, el mínim obtingut és menor que en els models. Amb el refredament, la part real decau molt més ràpidament, i donat que en disminuir β , el τ associat es torna més gran, el model de Davidson-Cole pateix un corriment cap a freqüències més grans, semblant a l'observat abans en comparar els resultats considerant τ_s o τ_ϕ , per MeO a temperatura ambient. Per a la part imaginària, la freqüència del màxim es desplaça cap a freqüències més petites, i cap dels dos models pot predir aquest comportament. Donat el decaïment més lent per a la part real, i l'eixamplament de la part imaginària, el punt de tall es dona per freqüències més grans, i valor de

	MeO		MeOH	
	298K	123K	298K	198K
numèric				
ω /THz	1.57	0.05	0.06	0.0005
τ /ps	0.637	20.0	16.67	2000
Debye				
ω /THz	1.56	0.065	0.065	0.0008
τ /ps	0.64	15.4	15.4	1250
Davidson				
ω /THz	1.56	0.08	0.07	0.0011
τ /ps	0.64	13.0	14.28	909

Taula 6.4: Valors del màxim de la component imaginària de la permitivitat dielèctrica ε'' segons la figura 6.9: numèric (—) Debye (—) Davidson (—).

la permitivitat més petit ($\varepsilon' = \varepsilon'' < (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/2$), que en cap dels altres models considerats.

Per tal d'obtenir una referència numèrica del rang de freqüències involucrat en cada sistema i per cada temperatura analitzada, a la taula 6.4 es reporten els valors de la freqüència per als que $\varepsilon''(\omega)$ pren el seu valor màxim. Per als dos sistemes, el valor de la freqüència disminueix en baixar la temperatura, però es pot veure que aquesta diferència és major per MeOH. De la mateixa manera, també per aquest sistema, s'observa una major diferència entre els valors numèrics i els obtinguts a través de qualsevol dels dos models. Amb l'invers de la freqüència ($\tau = 1/\omega$), podem trobar el temps corresponent i comparar-lo amb els dels ajustaments al decaïment de la funció de correlació del moment dipolar obtinguts a la secció anterior, veure taula 6.3. Es pot veure que l'ajust amb $\beta < 1$, proporciona un temps de relaxació menor que l'obtingut amb $\beta = 1$, ($\tau_{deb} \geq \tau_{dav}$) o ($\omega_{deb}^{max} \leq \omega_{dav}^{max}$), taula 6.4.

Tal com estan escrites les equacions (2.83) i (2.84), podem treure la dependència amb la permitivitat estàtica (i a altes freqüències), que ja ha estat prèviament analitzada, representant la part esquerra de les anteriors equacions,

$$f(\omega) = (\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty)/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \quad (6.10)$$

$$g(\omega) = \varepsilon''(\omega)/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \quad (6.11)$$

per a les components real (f) i imaginària (g), respectivament.

Per tal d'eliminar la dependència amb la freqüència, i poder comparar la dinàmica dels dos sistemes a diferents temperatures, utilitzarem els valors de la taula 6.4 per

representar les funcions $f(\omega/\omega_{max})$ i $g(\omega/\omega_{max})$. Els resultats d'aquestes funcions es poden veure a la figura 6.10.

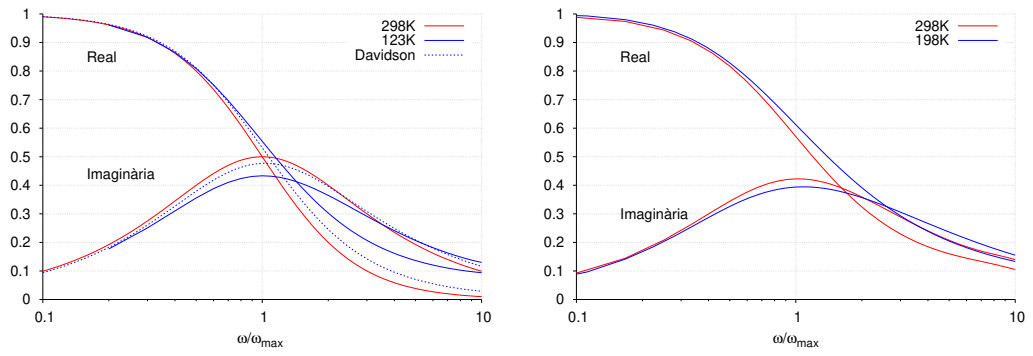
A la subfigura 6.10a, podem observar el canvi de dinàmica entre el MeO a temperatura ambient tipus Debye i el mateix líquid a 123K, comportament no Debye. Per a la component real, en refredar el sistema s'observa un decaïment més lent, per a mitges i altes freqüències. Per a la component imaginària, a freqüències intermèdies, es redueix el valor de la permitivitat en el màxim, i a altes freqüències, es produeix un lleuger eixamplament. Utilitzant les funcions $f(\omega/\omega_{max})$ i $g(\omega/\omega_{max})$, equacions (6.10) i (6.11), s'aconsegueix reproduir tant la disminució del valor del màxim de la permitivitat com l'eixamplament a altes freqüències de la component imaginària. Per a la part real, el model mostra un decaïment més fort de l'observat numèricament.

Per al líquid associatiu, es pot veure que amb el refredament, es redueix lleugerament el valor en el màxim de la component imaginària, i la component real mostra un decaïment més lent. A més a més, tant la component real com la imaginària mostren una major contribució a grans freqüències, fet que provoca un major desplaçament del punt de tall de totes dues components cap a valors encara més grans que per MeO. En comparar les dues temperatures, subfigures 6.10c i 6.10d, podem veure que la diferència entre els valors dels màxims s'ajusta millor a temperatures baixes, però en canvi la diferència entre el decaïment a freqüències intermèdies i grans es torna més evident. Amb aquests factors, el punt de tall de les dues components també es desplaça cap a ω més grans, però les equacions (2.83) i (2.84) subestimen aquest comportament.

Donada la semblança entre les funcions de correlació del moment dipolar total, i els temps de correlació obtinguts, es mostra la comparació dels resultats numèrics obtinguts per MeO a la temperatura més baixa, amb els de MeOH a temperatura ambient. El comportament obtingut és molt semblant per als dos sistemes, i és una mostra de com la incorporació dels ponts d'hidrogen ralentitza la dinàmica de tot el sistema.

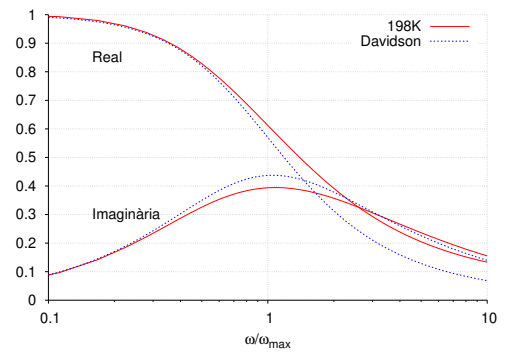
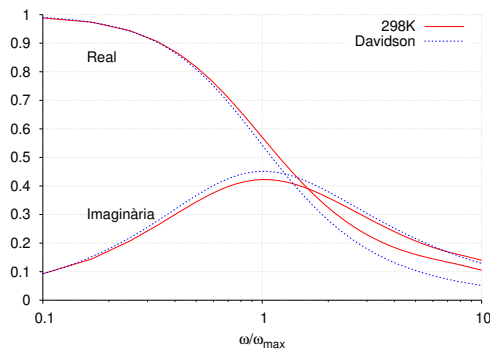
Finalment, a la figura 6.11, es mostra la comparació entre les components real i imaginària de la permitivitat a temperatura ambient obtingudes a través de mesures experimentals recents per a metanol [41], amb els resultats obtinguts per simulació. Si ens fixem en la subfigura incrustada, resulta evident que les funcions obtingudes a través de simulacions estan corregudes cap a freqüències més grans, amb relació a les obtingudes experimentalment. Un comportament similar s'ha obtingut per un model rígid d'etanol basat en quatre punts [60].

Aquestes diferències es deuen, per una banda al model utilitzat, que no conté la posició explícita de totes les càrregues involucrades, i per l'altra en la supressió



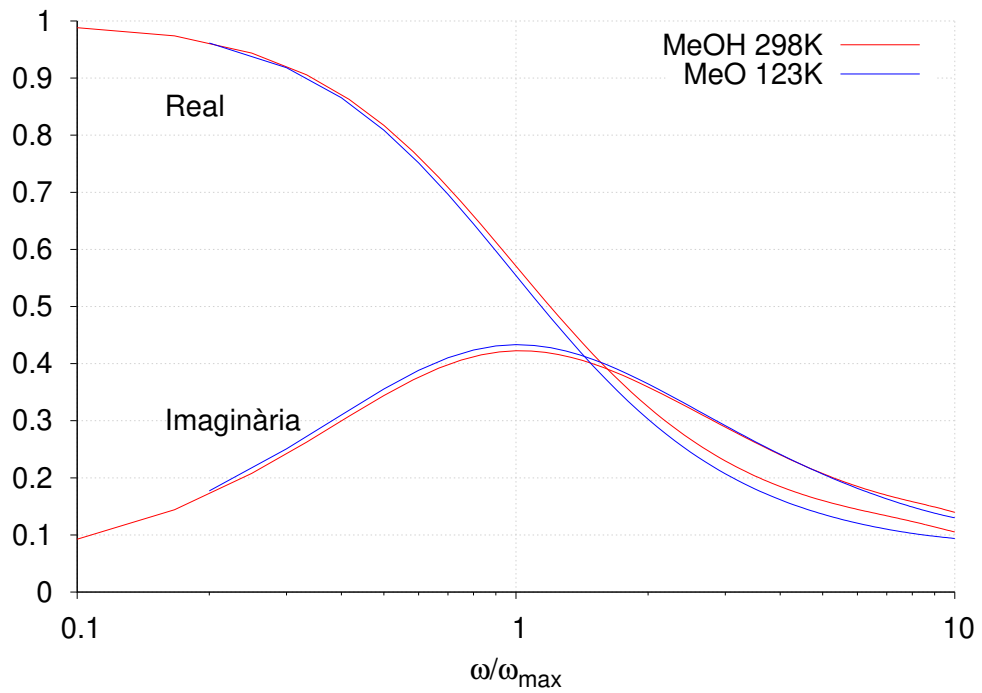
(a) MeO

(b) MeOH



(c) MeOH a 298K

(d) MeOH a 198K



(e) Comparativa MeO - MeOH

Figura 6.10: Components real $(\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty)/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ i imaginària $\epsilon''(\omega)/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ de la permitivitat dielèctrica complexa per MeO i MeOH a diferents temperatures.

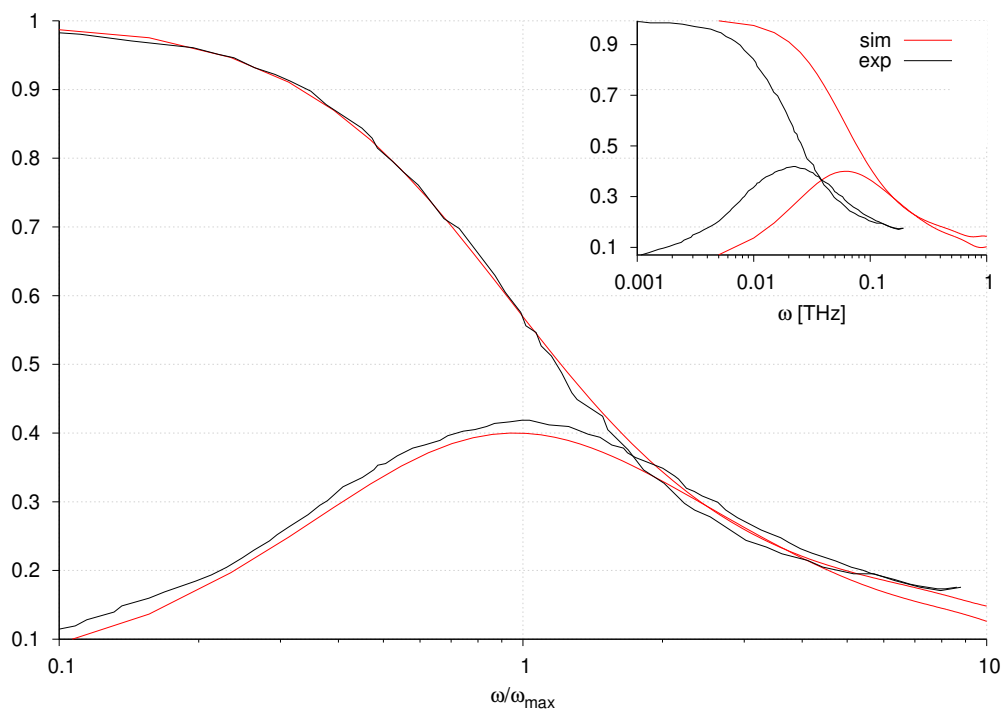


Figura 6.11: Comparació dels resultats obtinguts per simulació (—) amb dades recents obtingudes experimentalment [41] (—), per MeOH a 298K.

de la polaritzabilitat molecular. Ara bé, cal remarcar que els resultats obtinguts numèricament reproduïen perfectament les característiques de les components de la permitivitat depenent de la freqüència obtingudes experimentalment.

La manera usual de representar ϵ' o ϵ'' o $\tan \delta$, amb $\delta = \epsilon''/\epsilon'$ en funció de la freqüència ω o la longitud d'ona (λ), no permet donar significat clar a les desviacions del comportament esperat, models de Debye i Davidson-Cole. L'escala logarítmica a l'eix de les abscisses ajuda a veure una certa simetria que s'ha trobat en altres sistemes [60, 102, 103, 112], tot i que el rang de dispersió augmenta, i l'absorció en el màxim resulta ser menor. En aquest escenari, resulta útil el diagrama de Cole-Cole (o d'Argand), en el qual es representa la part imaginària de la permitivitat (ϵ''), enfront de la part real (ϵ').

A la figura 6.12a podem veure la representació de Cole-Cole per MeO a temperatura ambient. Podem veure com totes tres corbes, resultats numèrics, l'aproximació de Debye utilitzant τ_s , i les equacions de Debye utilitzant τ_Φ formen un semicercle, d'acord amb l'expressió (2.79). En aquest cas, les oscil·lacions en els resultats a grans freqüències, que s'observen a la figura 6.9a, es poden veure a la part inferior esquerra, on les dues components tendeixen als seus respectius valors mínims. Donat que $\tau_s \approx \tau_\Phi$ i $\beta = 1$, l'aproximació de Debye amb τ_s i les equacions de Debye utilitzant τ_Φ coincideixen perfectament.

Hem vist que en baixar la temperatura, MeO deixa de ser un líquid tipus Debye, com MeOH a totes les temperatures analitzades. A les figures 6.12b (MeO a 123K), 6.13a (MeOH a 298K), i 6.13b (MeOH a 198K), es poden veure els resultats obtinguts per simulació del model de Debye utilitzant τ_{Φ} , del model de Davidson-Cole amb els valors de τ i β de la taula 6.3, i l'ajust en el diagrama Cole-Cole. El paràmetre ϵ_{∞} l'hem aproximat per tal de fer coincidir els resultats a la cua de la part esquerra (grans ω). D'aquesta manera, per MeO a 298K $\epsilon_{\infty} = 1$, i a 123K $\epsilon_{\infty} = 5$. Per MeOH a 298K $\epsilon_{\infty} = 3$, i a 198K $\epsilon_{\infty} = 2.5$.

A la figura 6.14 es poden veure els resultats obtinguts per a totes les temperatures analitzades. En general, es pot veure que amb el refredament també obtenim una β més petita. D'aquesta manera, amb el refredament, el comportament obtingut passa d'un semicercle, a un arc asimètric.

Finalment, amb els resultats de la figura 6.10, hem representat el diagrama de Cole-Cole amb les funcions normalitzades. Amb aquestes expressions podem comparar els resultats dels dos models moleculars utilitzats i a les temperatures extremes analitzades. Com es pot observar a la figura 6.15, els resultats obtinguts per MeO es mostren sempre per sobre dels de MeOH, indicatiu que la β és més gran en el sistema sense ponts d'hidrogen. Aquest ordre està d'acord amb els valors obtinguts amb els ajustaments de les funcions de correlació del moment dipolar total, indicat a la taula 6.3.

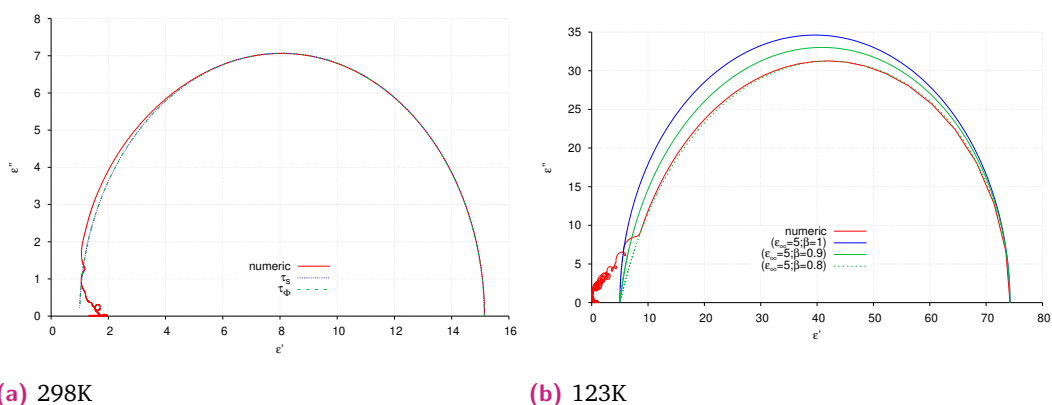
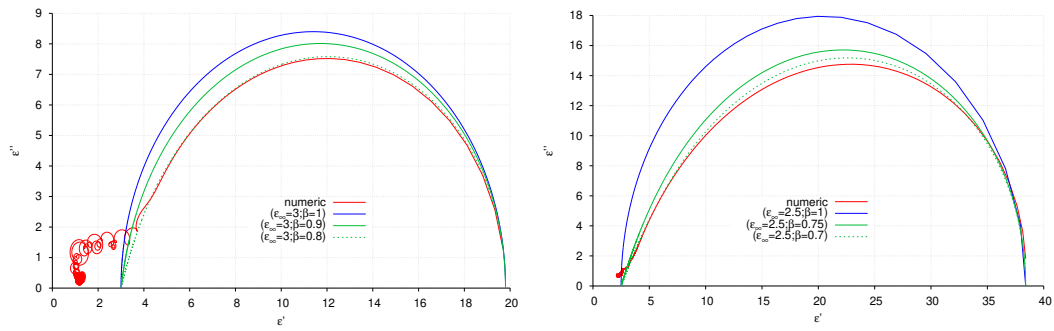


Figura 6.12: Diagrama de Cole-Cole per a MeO.



(a) 298K (b) 198K

Figura 6.13: Diagrama de Cole-Cole per a MeOH.

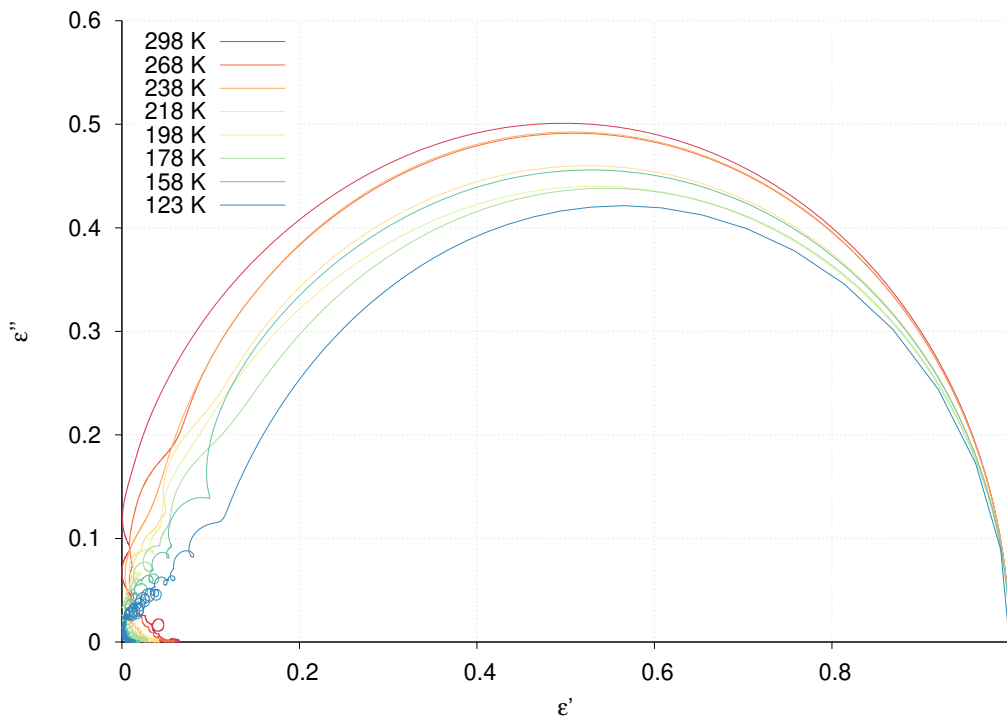


Figura 6.14: Diagrama de Cole-Cole per a MeO a totes les temperatures analitzades.

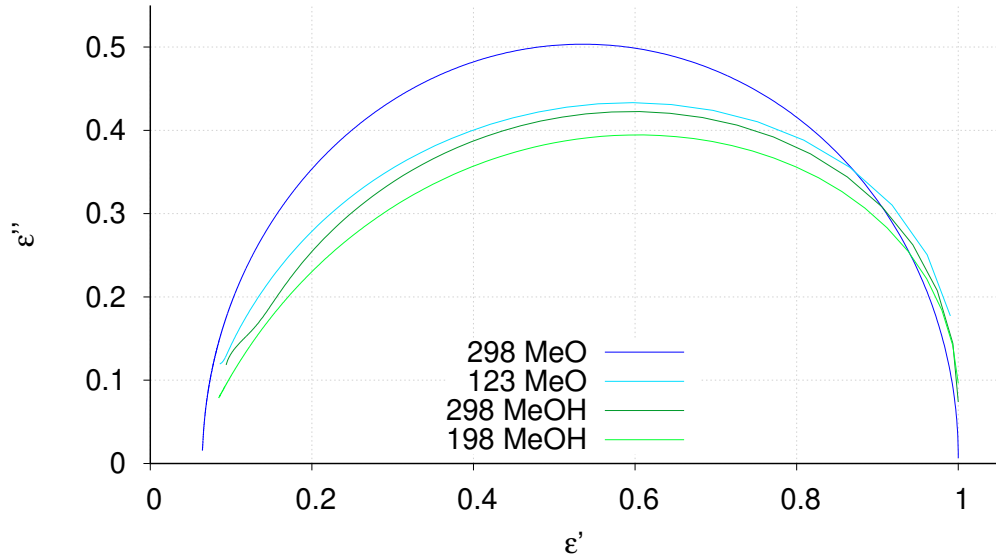


Figura 6.15: Diagrama de Cole-Cole per als dos sistemes i a les temperatures extremes analitzades. S'han representat les funcions normalitzades de la figura 6.10.

6.4.3 Components de Fourier de la densitat de moment dipolar

Definim la funció moment dipolar col·lectiu com [53]

$$M(\mathbf{k}, t) = \sum_{j=1}^N \mu_j(t) \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(t)] \quad (6.12)$$

Amb l'ajut de les expressions (2.63) i (2.64), s'han pogut avaluar les seves components longitudinal $M_L(\mathbf{k}, t)$ i transversal $M_T(\mathbf{k}, t)$ respectivament, considerant els tres vectors d'ona més petits possibles compatibles amb la longitud del costat de la capsa de simulació. Els valors es poden consultar a la taula 6.5.

Component longitudinal

D'acord amb l'equació (2.65), podem expressar la correlació de la densitat de moment dipolar al llarg de la direcció del moment dipolar com

$$\Phi_L(\mathbf{k}, t) = \frac{\langle \mathbf{M}_L(\mathbf{k}, t) \mathbf{M}_L(-\mathbf{k}, 0) \rangle}{\langle |\mathbf{M}_L(\mathbf{k}, 0)|^2 \rangle} \quad (6.13)$$

$\left(\frac{k}{k_{min}}\right)^2$	$k [\text{\AA}^{-1}]$		
	298K	198K	123K
1	0.1542	0.1598	0.1635
2	0.2180	0.2260	0.2313
3	0.2671	0.2767	0.2833

Taula 6.5: Vectors d'ona més petits compatibles amb la longitud de la capsa de simulació en funció de la temperatura.

amb $M_L(\mathbf{k}, t)$ definida a (2.63). La relaxació d'aquesta component juga un paper molt important en la dinàmica de solvatació, és a dir, en la distribució dels ions al voltant de la molècula, i la possible direcció amb la qual aconseguiran o no formar enllaç.

A la figura 6.16 podem veure els resultats obtinguts per a $\Phi_L(k, t)$ per a MeOH i MeO a les temperatures extremes analitzades. En general, ambdós sistemes mostren una lleugera variació amb el vector d'ona. Per a MeO a temperatura ambient, les tres corbes corresponents als tres vectors d'ona col·lapsen en una de sola, si bé la funció per k_{min} té els punts extrems lleugerament més marcats, màxims més grans i mínims més petits. Amb el refredament aquest comportament es torna més visible. Per a metanol, es pot veure que, tot i tenir un comportament molt semblant, durant les oscil·lacions el valor corresponent a k_{min} és lleugerament superior als altres, i el de k_2 és el menor. Amb el refredament, aquest comportament canvia radicalment. El valor corresponent a k_{min} passa a ser el menor, i el de k_2 i k_3 són gairebé el mateix.

Pel que fa al comportament temporal d'aquestes funcions, per a MeO a temperatura ambient, es pot observar un decaïment cap a zero semblant al d'un oscil·lador esmorteït. La funció pren valors clarament negatius a temps intermedis i llargs. Amb el refredament, el sistema incrementa l'amplitud de les oscil·lacions sobreesmorteïdes, però no en modifica els temps característics, veure taula 6.6. El decaïment tipus oscil·lador esmorteït ja no és el mecanisme que porta la funció a l'equilibri, sinó que arriba fins a ($t \sim 1$ ps), amb $\Phi_L(k, t) > 0$. Per a temps superiors es pot aproximar la funció per un comportament lineal en escala logarítmica a l'eix X, de manera que per $t \rightarrow \infty$ obtenim $\Phi_L(k, t) \sim \log(t)$.

Per a MeOH a temperatura ambient es pot veure un decaïment inicial major que en el sistema sense ponts d'hidrogen. Durant aquest decaïment, a temps intermedis ($t \sim 0.1$ ps) es poden veure unes oscil·lacions, però amb un període més curt i han estat relacionades amb moviments de llibració de la cadena $O - H$ [60, 102, 103]. A temps llargs es torna a veure el comportament lineal, $\Phi_L(k, t) \sim \log(t)$. En refredar el sistema s'alenteix el decaïment inicial. Les oscil·lacions a temps curts desplacen

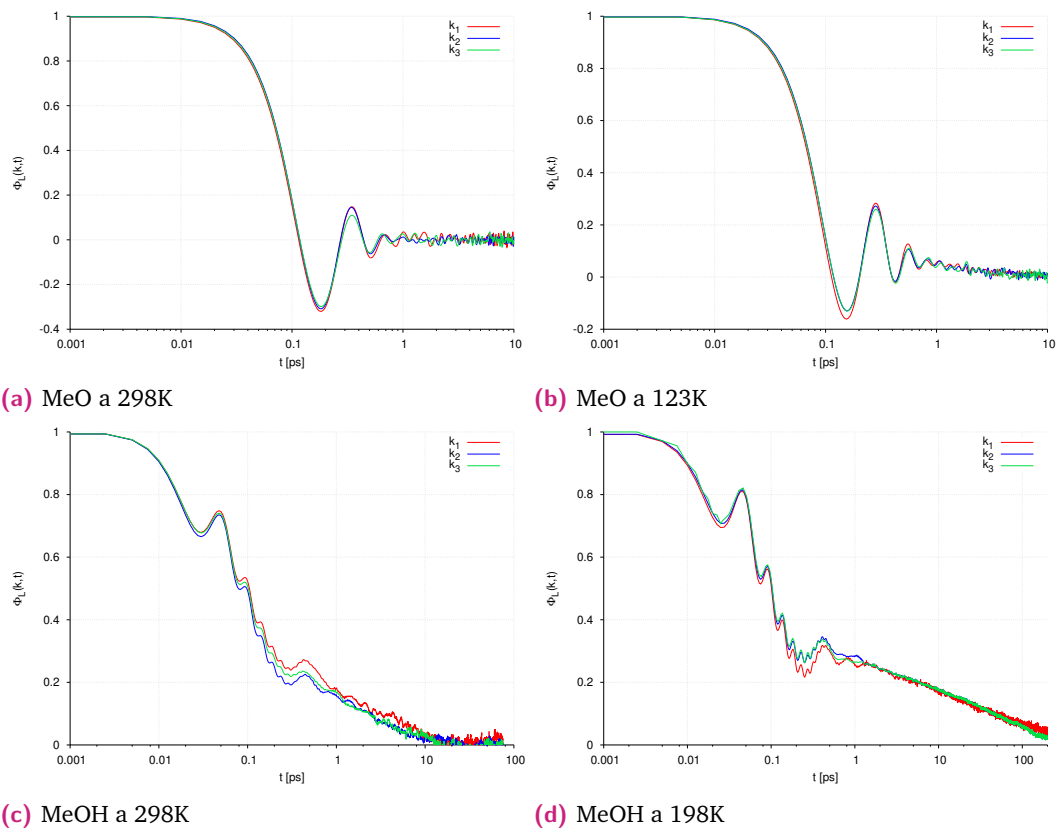


Figura 6.16: $\Phi_L(k, t)$ per als tres vectors d'ona més petits, (k_1 , k_2 , k_3), per als dos sistemes, i a les temperatures extremes analitzades.

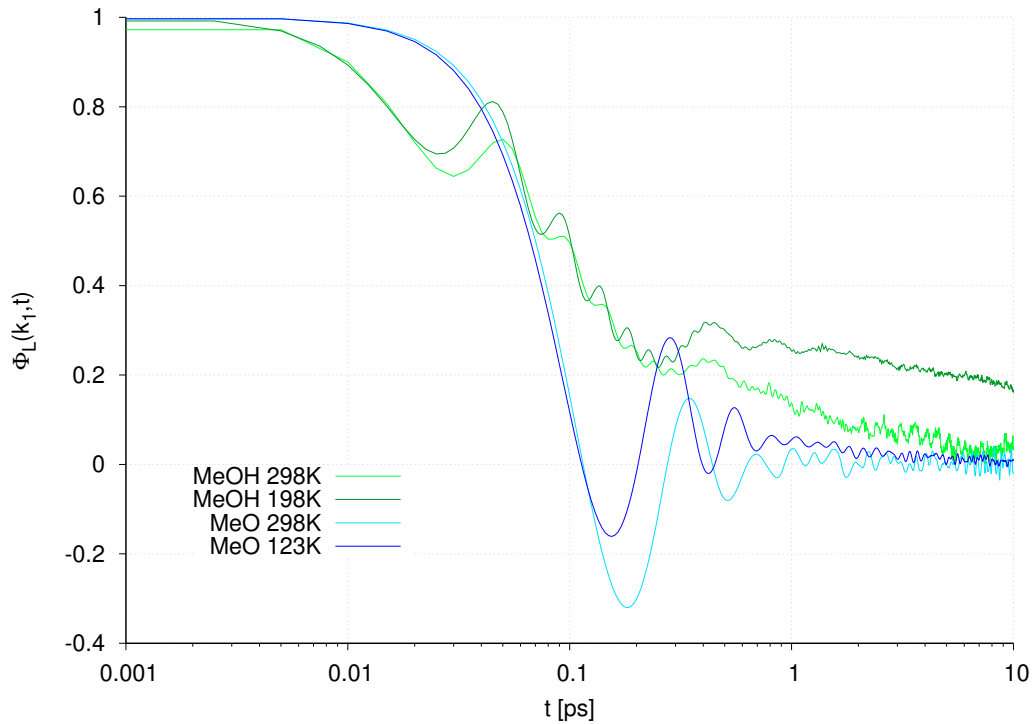


Figura 6.17: $\Phi_L(k_1, t)$, equació (6.13), amb $k_1 \equiv k_{min} = 2\pi/L$, per als dos sistemes i a les temperatures extremes analitzades.

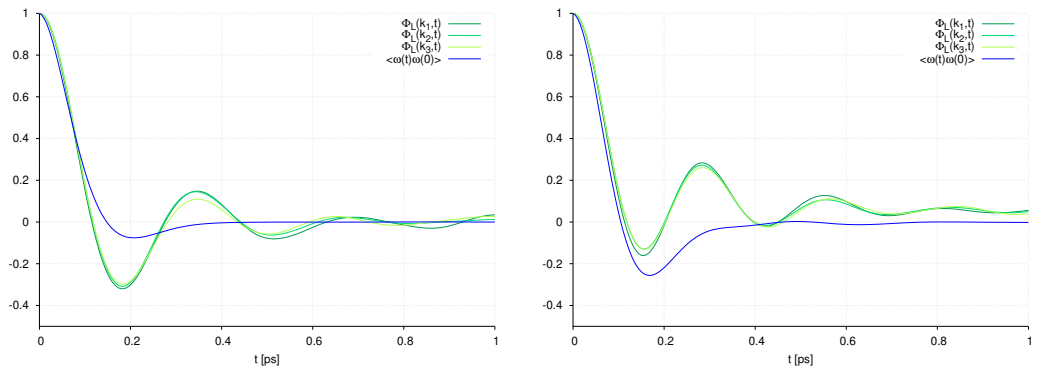
els seus punts extrems cap a valors de temps més petits, però valors de la funció més grans. Per aquest motiu, el sistema triga més temps fins a arribar a una nova situació d'equilibri. En aquest règim temporal, el pendent de la recta augmenta amb el refredament.

Definim el temps de correlació de la component longitudinal com

$$\tau_L = \int_0^{\infty} \Phi_L(k, t) dt \quad (6.14)$$

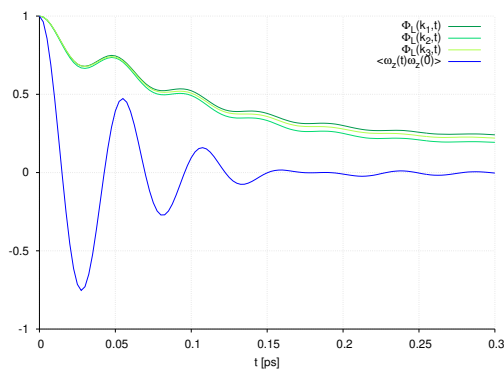
A la taula 6.6 es poden veure els resultats numèrics obtinguts. Per al líquid associatiu s'obtenen temps més grans. Aquests temps mostren una feble dependència amb els valors de k utilitzats. En general es compleix que $\tau_L^{k_2} > \tau_L^{k_1}$ amb $i = 1, 3$. Per a MeO també s'observa un augment d'aquests valors amb el refredament.

Les diferències entre els comportaments de $\Phi_L(k, t)$ per als dos sistemes analitzats poden apreciar-se a la figura 6.17. En el sistema sense ponts d'hidrogen es pot observar un decaïment inicial més lent. Per contra, en el sistema amb ponts d'hidrogen, apareixen aquestes oscil·lacions durant el decaïment provocades pels moviments de llibració de la cadena $O - H$, i per tant, és raonable relacionar aquestes diferències amb els moviments de llibració $O - H$ de les cadenes formades per enllaços per ponts d'hidrogen.

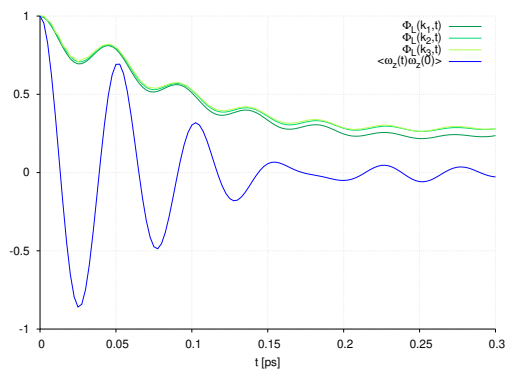


(a) MeO a 298K

(b) MeO a 123K



(c) MeOH a 298K



(d) MeOH a 198K

Figura 6.18: Comparativa de la funció de correlació longitudinal per als vectors d'ona k compatibles amb el sistema ($\text{---} \Phi_L(k_1, t)$, $\text{---} \Phi_L(k_2, t)$ i $\text{---} \Phi_L(k_3, t)$), amb la funció d'autocorrelació de velocitats angulars ($\text{---} C_\omega(t)$), per als dos sistemes i a les temperatures extremes analitzades.

A la figura 6.18 es representa la funció d'autocorrelació de velocitats angulars $C_\omega(t)$ juntament amb les funcions $\Phi_L(k, t)$ per MeO. Es pot observar que el decaïment inicial és molt semblant (~ 0.1 ps). Per a MeOH en canvi, les oscil·lacions a temps curts observades en ambdues funcions presenten certes similituds. Per a temps molt curts, la posició dels màxims i mínims relatius és pràcticament idèntica. L'acoblament entre la correlació de velocitats angulars i la component longitudinal de la densitat sembla aparent. Per a temps intermedis ($\tau_\omega \sim 0.15$ ps) la correlació de velocitats angulars desapareix. Per aquest mateix temps, podem veure un canvi en el comportament de la funció de correlació longitudinal $\Phi_L(k, t)$. Amb el pas del temps, possibles acoblaments en altres direccions, o acoblaments amb rotacions al voltant de plans moleculars diferents, van guanyant pes i això fa que $\Phi_L(k, t)$ s'avanci respecte de la correlació de velocitats angulars.

Components transversals

D'acord amb l'equació (2.65) per a la component transversal de la correlació de la densitat del moment dipolar, podem escriure

$$\Phi_T(\mathbf{k}, t) = \frac{\langle \mathbf{M}_T(\mathbf{k}, t) \mathbf{M}_T(-\mathbf{k}, 0) \rangle}{\langle |\mathbf{M}_T(\mathbf{k}, 0)|^2 \rangle} \quad (6.15)$$

amb $M_T(\mathbf{k}, t)$ definida a (2.64). Els resultats obtinguts per als dos sistemes i a les temperatures extremes analitzades es pot veure a la figura 6.19. Si bé ambdós sistemes presenten una feble dependència amb el valor de k , aquesta és menor en MeO, com es pot extreure de la superposició de les diferents corbes. Resulta interessant veure com el comportament a temps llargs per a MeOH resulta independent dels valors de k utilitzats. La dependència amb els valors més petits de k resulta ser major que en el cas longitudinal, però molt feble igualment.

El comportament temporal de la component transversal $\Phi_T(k, t)$ involucra temps més grans que la component longitudinal. Per a MeO a temperatura ambient es pot observar un decaïment tipus exponencial. Amb el refredament aquest decaïment es torna més lent. Per a MeOH a temperatura ambient es pot observar un decaïment tipus exponencial però amb una relaxació més lenta que per MeO. Per a la temperatura més baixa, simulacions d'1 ns no han estat suficientment llargues per relaxar totalment aquesta funció.

Definim el temps de correlació de la component transversal a través de

$$\tau_T = \int_0^\infty \Phi_T(k, t) dt \quad (6.16)$$

A la taula 6.6, es reporten els temps obtinguts amb l'equació (6.16). Els temps de les components transversals són més d'un ordre de magnitud superior als obtinguts

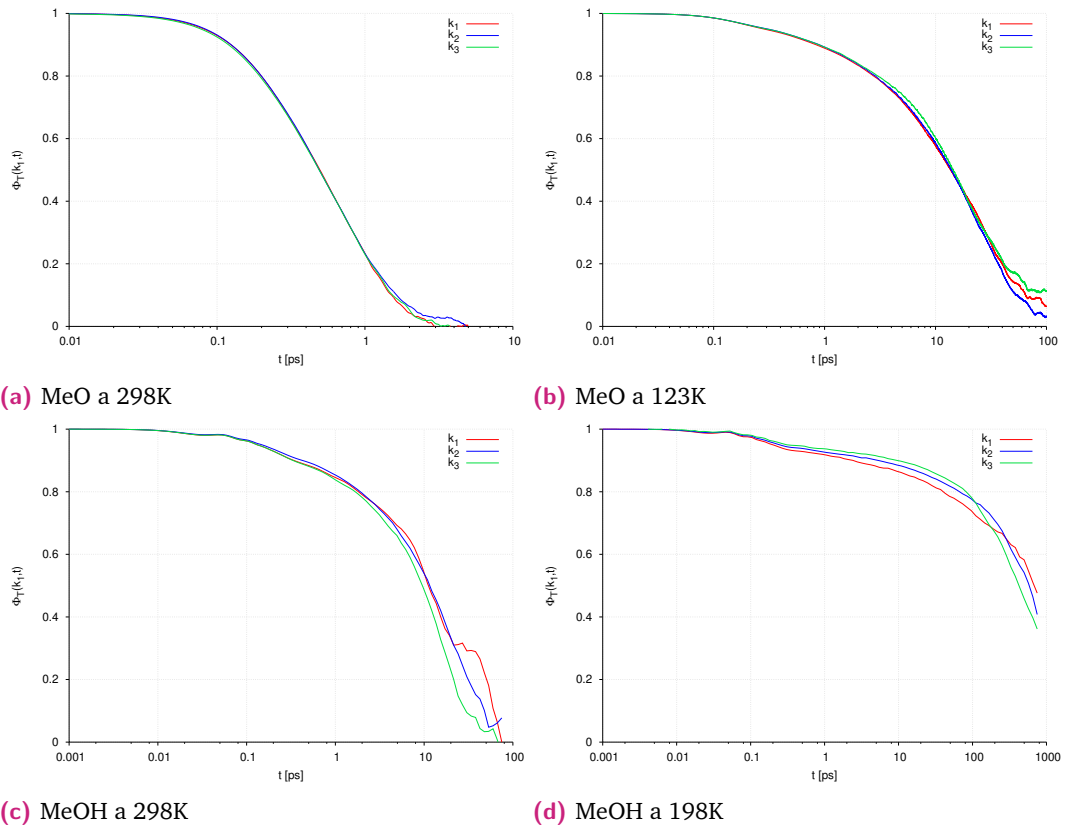


Figura 6.19: Component transversal de la correlació per als tres vectors d'ona més petits, (k_1 , k_2 , k_3), taula 6.5, per als dos sistemes i a les temperatures extremes analitzades.

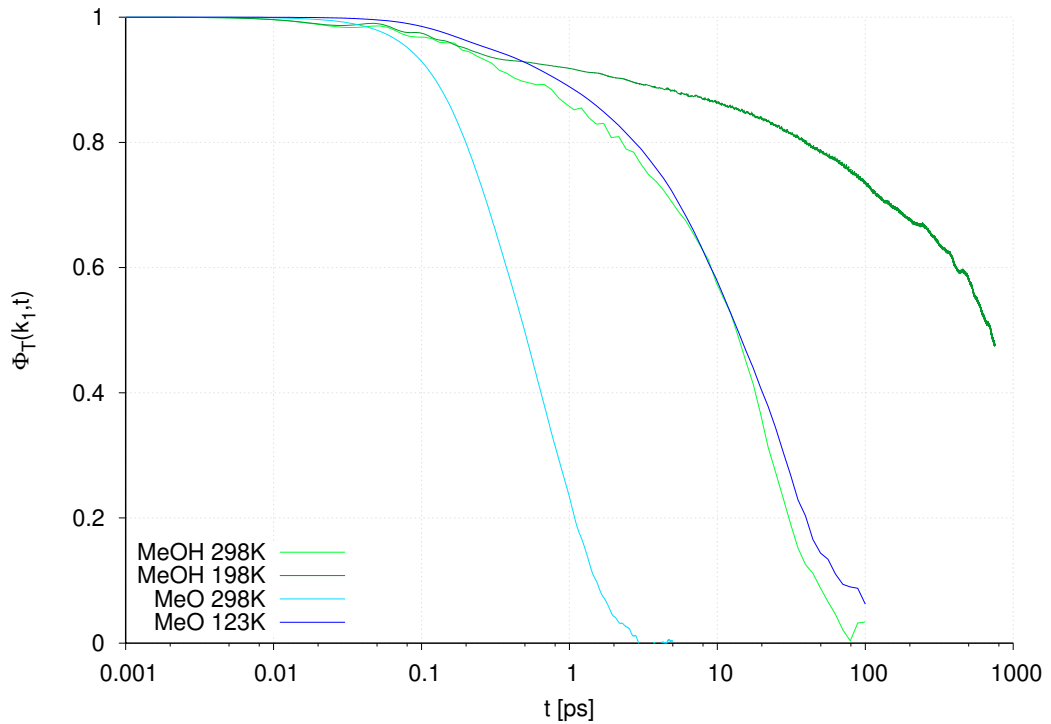


Figura 6.20: $\Phi_T(k_1, t)$, equació (6.15), amb $k_1 \equiv k_{min} = 2\pi/L$, per als dos sistemes i a les temperatures extremes analitzades.

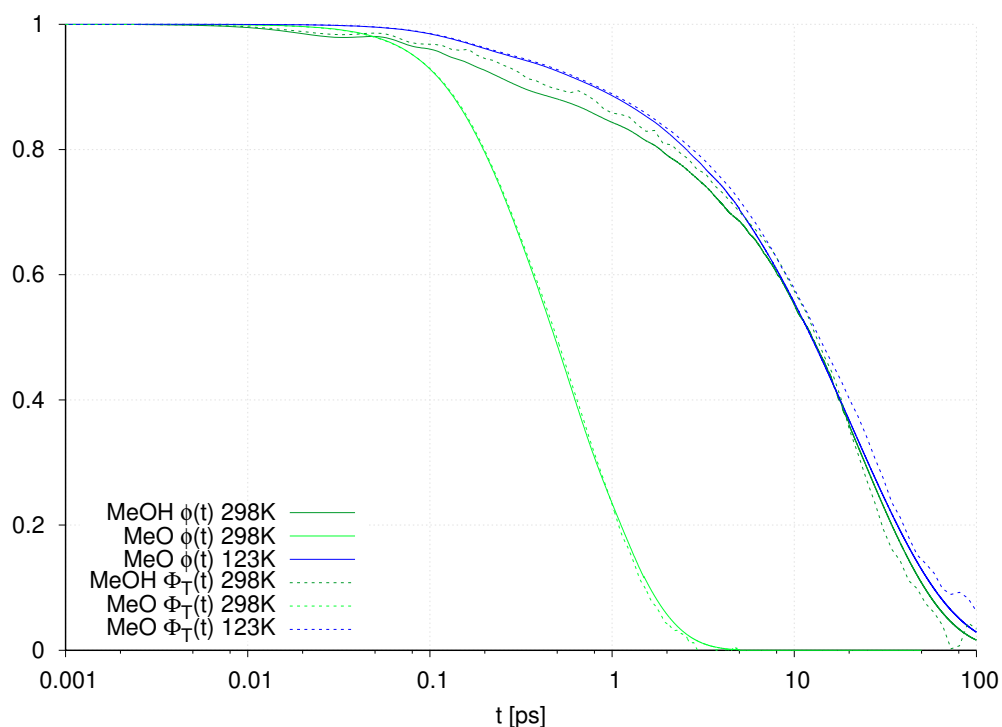


Figura 6.21: Funció de correlació del moment dipolar total $\phi(t)$ i component transversal de la densitat de moment dipolar $\Phi_T(k_{min}, t)$ amb $k_{min} \equiv 2\pi/L$, per a MeOH a temperatura ambient, i per MeO a les temperatures extremes analitzades.

per les components longitudinals. D'aquesta manera, la relaxació de les components transversals representa un procés més lent. Per a tots dos sistemes els temps característics obtinguts mostren una feble dependència amb la temperatura, i són molt semblants als de la funció de correlació del moment dipolar total $\phi(t)$, veure taula 6.3.

Les components transversals $\Phi_T(\mathbf{k}, t)$ són bastant semblants per a tots dos sistemes. A temps curts, MeOH presenta unes petites oscil·lacions que estan relacionades amb moviments libracionals de la cadena $O-H$ de les molècules a les cadenes enllaçades per ponts d'hidrogen. A temps llargs aquestes funcions es poden ajustar a funcions exponencials estirades. A la figura 6.21 mostrem la comparació entre la correlació del moment dipolar ($\phi(t)$) i la correlació de la component transversal ($\Phi_T(t)$) de la densitat de moment dipolar. Observem gran similitud entre ambdues funcions, la qual cosa indica que la contribució més gran a la relaxació dielèctrica es deu a la component transversal de la densitat de moment dipolar. Això és cert pels dos sistemes i totes les temperatures analitzades.

Permitivitat en funció del vector d'ona

Els valors a $t = 0$ de les anteriors funcions de correlació col·lectives, utilitzats per normalitzar les expressions (6.13) i (6.15), es poden relacionar amb les respectives components de la permitivitat dielèctrica. Utilitzant les expressions (2.70) i (2.71),

$\left(\frac{k}{k_{min}}\right)^2$	τ_L [ps]	τ_T [ps]	ε^τ
MeOH a 298 K $\varepsilon \sim 20$			
1	0.81	19.0	23.4
2	0.95	20.6	21.7
3	0.72	19.2	26.7
MeO a 298 K $\varepsilon \sim 15$			
1	0.074	0.86	11.6
2	0.043	0.63	14.6
3	0.043	0.43	10.0
MeO a 123 K $\varepsilon \sim 75$			
1	0.30	24.4	81.3
2	0.41	22.0	53.6
3	0.30	26.4	88.0

Taula 6.6: Temps de correlació associats a les components longitudinals (τ_L) i transversals (τ_T) de la densitat de moment dipolar, equacions (6.14) i (6.16) respectivament, per als tres vectos d'ona k més petits, taula 6.5, per a MeOH a temperatura ambient i per a MeO a les temperatures extremes analitzades, juntament amb la permitivitat ε^τ en el $\lim k \rightarrow 0$, equació (6.21). ε és la permitivitat del sistema, taula 6.1.

podem trobar el valor de cada component de la permitivitat en funció del valor de la constant de normalització de cada component, a través de

$$\varepsilon_L(k) = \frac{1}{\left(1 - y \frac{\langle |M_L(k, 0)|^2 \rangle}{N\mu^2}\right)} \quad (6.17)$$

$$\varepsilon_T(k) = 1 + y \frac{\langle |M_T(k, 0)|^2 \rangle}{2N\mu^2} \quad (6.18)$$

amb $y \equiv y(T) = \rho\mu^2/K_bT\varepsilon_0$, i ε_0 la permitivitat del buit. A la taula 6.7 es mostren els valors obtinguts per MeOH a temperatura ambient, i per MeO a les temperatures extremes analitzades.

Els valors obtinguts per a la component transversal de la permitivitat estan en bon acord amb els trobats per a la constant dielèctrica, i es verifica que $\lim_{k \rightarrow 0} \varepsilon_T(k) \approx \varepsilon$. Aquest fet reforça la idea que el nostre sistema és prou gran per poder representar el comportament dielèctric en metanol. Així i tot, el valor trobat és lleugerament inferior al real ($\varepsilon \sim 32$). A mesura que augmenta k el valor corresponent de la permitivitat s'allunya del valor esperat, tant per a MeOH a temperatura ambient, com per a MeO a les dues temperatures analitzades.

$\left(\frac{k}{k_{min}}\right)^2$	$\frac{\langle M_L(\mathbf{k}, 0) ^2 \rangle}{N\mu^2}$	$\frac{\langle M_T(\mathbf{k}, 0) ^2 \rangle}{2N\mu^2}$	$\varepsilon_L(k)$	$\varepsilon_T(k)$	$\varepsilon^R(k)$
MeOH 298K					
1	0.0434 ± 0.001	0.95 ± 0.21	28.2 ± 7.8	20.2 ± 4.6	21.9
2	0.0424 ± 0.001	0.92 ± 0.16	17.3 ± 6.3	19.7 ± 3.4	21.7
3	0.0418 ± 0.001	0.88 ± 0.14	14.1 ± 6.1	19.6 ± 2.9	21.0
MeO 298K					
1	0.0430 ± 0.0004	0.64 ± 0.04	22.5 ± 3.2	15.1 ± 0.9	14.9
2	0.0436 ± 0.0002	0.63 ± 0.02	32.2 ± 2.0	13.8 ± 0.4	14.4
3	0.0446 ± 0.0002	0.62 ± 0.02	113.5 ± 2.1	12.9 ± 0.3	13.9
MeO 123K					
1	0.0160 ± 0.0002	1.26 ± 0.25	-35.6 ± 4.1	82.3 ± 6.3	78.7
2	0.0162 ± 0.0002	1.28 ± 0.11	-24.4 ± 4.3	81.6 ± 6.9	79.0
3	0.0164 ± 0.0002	1.13 ± 0.13	-18.6 ± 4.2	77.1 ± 8.4	68.9

Taula 6.7: Valors inicials de les components de Fourier longitudinal $M_L(k, 0)$ i transversal $M_T(k, 0)$ de la densitat de moment dipolar, components longitudinal ε_L i transversal ε_T de la constant dielèctrica, i permitivitat ε^R , definida a (6.19), per als tres vectors d'ona k més petits, taula 6.5, per MeOH a temperatura ambient, i MeO a les temperatures extremes analitzades.

Per a la component longitudinal podem veure que els resultats a temperatura ambient i per a tots dos sistemes són molt semblants per al valor de k més petit. Per a valors més grans de k , $\varepsilon_L(k)$ s'allunya de ε . En baixar la temperatura, en MeO, $\varepsilon_L(k) < 0$. Aquest tipus de resultat ha estat reportat amb anterioritat en simulacions de metanol a [102], i d'etanol a [60]. Si ens fixem en l'equació (6.17), podem veure que quan $\langle |M_L(k, 0)|^2 \rangle = 1/y$, el denominador s'esvaeix i la funció divergeix.

Així, per 298K, $1/y = 0.0449962$, i per 123K, $1/y = 0.0155627$, molt propers als de $\langle |M_L(k, 0)|^2 \rangle / N\mu^2$, a la temperatura considerada, i encara més en el cas de MeO a 123K. D'aquesta manera, els resultats negatius de $\varepsilon_L(k)$, per MeO a 123K, són el resultat d'una singularitat existent al voltant dels valors de y considerats, i no verifiquen que $\lim_{k \rightarrow 0} \varepsilon_L(k) \approx \varepsilon$.

Tal com s'ha apuntat a [102, 103, 112], $\varepsilon_T(k)$ és una funció que té un millor comportament per a valors de k petits, i per tant representa una millor aproximació al valor ε . Així i tot, Edwards et al [112] han demostrat que per a valors petits de k la relació

$$\varepsilon^R(k) = \frac{\langle |M_T(\mathbf{k}, 0)|^2 \rangle}{2\langle |M_L(\mathbf{k}, 0)|^2 \rangle} \quad (6.19)$$

permet recuperar la permitivitat del sistema, com es pot veure a la taula 6.7, per cada sistema, i a les temperatures analitzades.

Finalment, tindrem en compte les expressions obtingudes per Madden i Kivelson [59], utilitzant el model de Debye per les components longitudinals i transversals.

Generalitzant l'equació (2.91), a funcions de correlació $\Phi(k, t)$, i utilitzant el model de Debye, equació (2.92), en el $\lim k \rightarrow 0$ es pot escriure [10]

$$\lim_{k \rightarrow 0} \int_0^{\infty} \Phi_L(k, t) dt = \frac{1}{\varepsilon} \lim_{k \rightarrow 0} \int_0^{\infty} \Phi_T(k, t) dt \quad (6.20)$$

Aquestes integrals han estat definides com τ_L , equació (6.14), i τ_T , equació (6.16). Si anomenem ε^τ al valor de permitivitat obtingut en el $\lim k \rightarrow 0$, podem escriure

$$\varepsilon^\tau = \frac{\tau_T}{\tau_L} \quad (6.21)$$

A la taula 6.6 podem veure els resultats per a la permitivitat ε^τ , juntament amb els temps τ_L i τ_T .

L'equació (6.20) prediu un temps de relaxació $\tau_T = \tau_D$ per a la component transversal, mentre que per la longitudinal $\tau_L = \tau_D/\varepsilon$, i com que $\varepsilon > 1$, obtenim $\tau_T > \tau_L$. En aquest sentit, els valors de la taula verifiquen aquesta propietat, tant per MeOH com per MeO, a les diferents temperatures analitzades. Recuperant els resultats de la correlació de la densitat de moment dipolar per cada component, es pot concloure que l'ajust exponencial per a la component transversal és correcte, veure figura 6.21, però és evident que no es correspon amb l'observat a les figures 6.16 i 6.17. Així i tot, l'expressió (6.19) corregeix els possibles defectes i s'aproxima a ε .

6.5 Conclusions

Les propietats dielèctriques de dos sistemes que només difereixen en la capacitat de formar ponts d'hidrogen han estat analitzades. Un dels dos sistemes és un model senzill de metanol. Tant el factor de Kirkwood com la permitivitat, disminueixen en suprimir la capacitat d'establir ponts d'hidrogen. Els valors més grans, per tant, corresponen a metanol, i en concret al fet que aquesta molècula té més restringida l'orientació molecular relativa entre dipols moleculars. Així, les molècules de metanol situades a la primera capa de coordinació tendeixen a orientar els seus moments dipolars en la mateixa direcció (paral·lels), mentre que per a l'altre sistema, ambdues orientacions, paral·lela i antiparal·lela són permeses. En refredar el líquid, el factor de Kirkwood també augmenta, i la contribució dels dipols situats a la segona capa de coordinació experimenta l'augment més gran a temperatures properes a la de la transició vítria.

Analitzant la funció de correlació del moment dipolar total del sistema a temperatura ambient, i per al sistema sense ponts d'hidrogen, s'ha vist que la contribució més gran prové de l'autocorrelació del moment dipolar, enfront de les correlacions entre dipols corresponents a diferents molècules. Per contra, en metanol, les correlacions entre

orientacions de diferents molècules són més rellevants. A més a més, els temps de relaxació associats a les dues contribucions resulten prou diferents, mentre que en el sistema sense ponts d'hidrogen, aquestes diferències són menors. Consegüentment, el model de Debye reproduïx millor el model sense ponts d'hidrogen, i en canvi el model de Davidson-Cole resulta més adient per al metanol. Per temperatures properes a la transició vítria, en el cas del líquid no associatiu, el model de Debye no s'ajusta a la dinàmica del sistema. Les diferències observades no es deuen només a l'increment relatiu del pes de la contribució de les correlacions creuades, sinó també de la diferència en els temps d'escala entre aquestes i les d'autocorrelació.

La densitat de moment dipolar en funció del vector d'ona ha estat analitzada en funció de les seves components longitudinal i transversal. El comportament de la component transversal és molt semblant al de la funció de correlació del moment dipolar total. La component longitudinal relaxa més ràpidament que la component transversal en tots dos sistemes. Els moviments libracionals que es poden veure en metanol, i per a temps curts, desapareixen en suprimir la capacitat de formar ponts d'hidrogen, donant lloc a un comportament oscil·latori sobreescorregut.

Els resultats presentats en aquest capítol han estat publicats a [42].

Propietats estructurals locals

7.1 Objectius

En aquest capítol analitzarem propietats que aporten informació sobre la distribució espacial de les molècules del sistema per diferents temperatures, i pels dos models estudiats. Primerament, es calcularan funcions de distribució a tres cossos i es compararan els resultats amb els d'altres estructures geomètriques conegudes. Per tal de caracteritzar l'entorn local de les molècules es descriuran dos mètodes diferents per a la construcció d'agrupaments moleculars. Per una banda, s'utilitzarà una longitud de tall, per definir agrupaments de molècules, que seràn analitzats mitjançant funcions de distribució angulars sobre totes les molècules que formen un agrupament. Per l'altra, es determinaran els poliedres de Voronoi centrats en cada molècula del sistema, a partir dels quals dues molècules es consideren veïnes si comparteixen una cara del poliedre. Aquests poliedres permetran analitzar les propietats topològiques i mètriques que caracteritzen l'agrupament. Finalment s'estimarà la freqüència d'aparició dels diferents poliedres obtinguts, amb especial atenció a les estructures formades a les temperatures més baixes.

7.2 Angle d'enllaç

Les propietats estructurals dels líquids s'acostumen a descriure utilitzant la funció de distribució radial a parelles $g(r)$. Aquesta funció es pot relacionar amb els factors d'estructura obtinguts en experiments de difracció de neutrons. Tot i que aquesta funció aporta molta informació, un coneixement complet de la distribució espacial dels components d'un sistema involucra el coneixement de funcions de correlació de major ordre ($g^{(N)}(r_1, \dots, r_N)$) [57].

L'estructura local en sistemes desordenats es pot ampliar amb l'estudi de l'angle d'enllaç, i, més concretament, de la distribució d'aquest angle en el sistema. Aquesta distribució està intrínsecament lligada a la funció de correlació a tres cossos ($g^{(3)}(r_1, r_2, r_3)$) [113]. Definim l'angle d'enllaç θ com l'angle entre els vectors que uneixen els centres de masses de dues molècules amb el de la central. Una representació esquemàtica es pot veure a la figura 7.1, per a la primera i segona capes

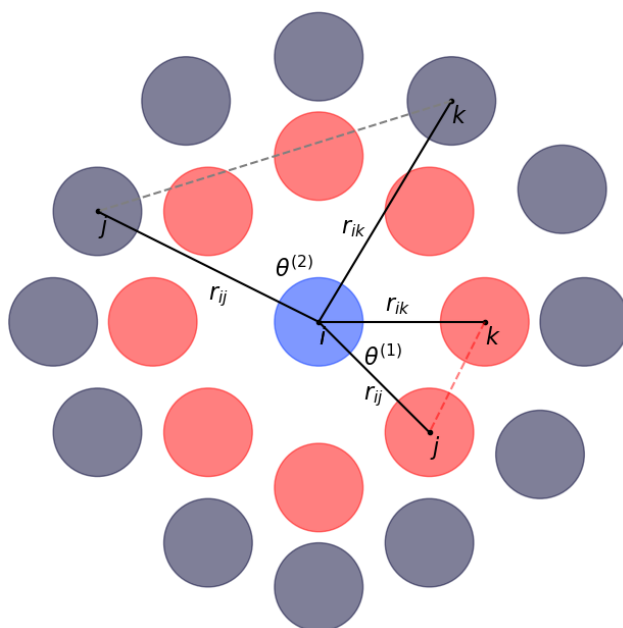


Figura 7.1: Representació esquemàtica, en dues dimensions, de l'angle d'enllaç, $\theta^{(n)}$ amb $n = 1, 2$, així com els vectors que permeten calcular-lo. En blau la molècula central, en vermell les de la primera capa, i de gris les de la segona capa.

de coordinació, $n = 1, 2$. D'aquesta manera, anomenem $P(\cos \theta)$ a la probabilitat d'obtenir un angle θ , el cosinus del qual, tingui un valor comprès entre $\cos \theta$ i $\cos \theta + d(\cos \theta)$. Aquestes distribucions de probabilitat estan normalitzades per cada valor de n , segons la relació

$$\int_{-1}^{+1} P(\cos \theta) d(\cos \theta) = 1 \quad (7.1)$$

En aquest treball s'han analitzat les dues primeres capes de coordinació $n = 1, 2$, definides a través dels respectius mínims de la funció de distribució radial a parelles. Els resultats per MeO es troben a la taula 4.1, i per MeOH a la taula 5.1.

Per sistemes isotròpics, la relació entre $P(\cos \theta)$ i la funció de correlació a tres cossos es pot escriure com [114]

$$P(\cos \theta) = A \int_a^b r^2 dr \int_c^d r'^2 g^{(3)}(r, r', s) dr' \quad (7.2)$$

on $s = (r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta)^{1/2}$ i A és la constant de normalització, obtinguda aplicant la condició (7.1). Els valors a, c fan referència a l'interval de distàncies considerat. Per exemple, la primera capa correspon a $a = c = 0$ i $b = d = 1.5\sigma$, sent σ el radi molecular, i la segona a $a = c = 1.5\sigma$ i $b = d = 2.5\sigma$. Per una partícula i , i un parell de veïns j i k , podem escriure l'angle com

$$\cos(\theta) = \frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ik}}{r_{ij} r_{ik}} \quad (7.3)$$

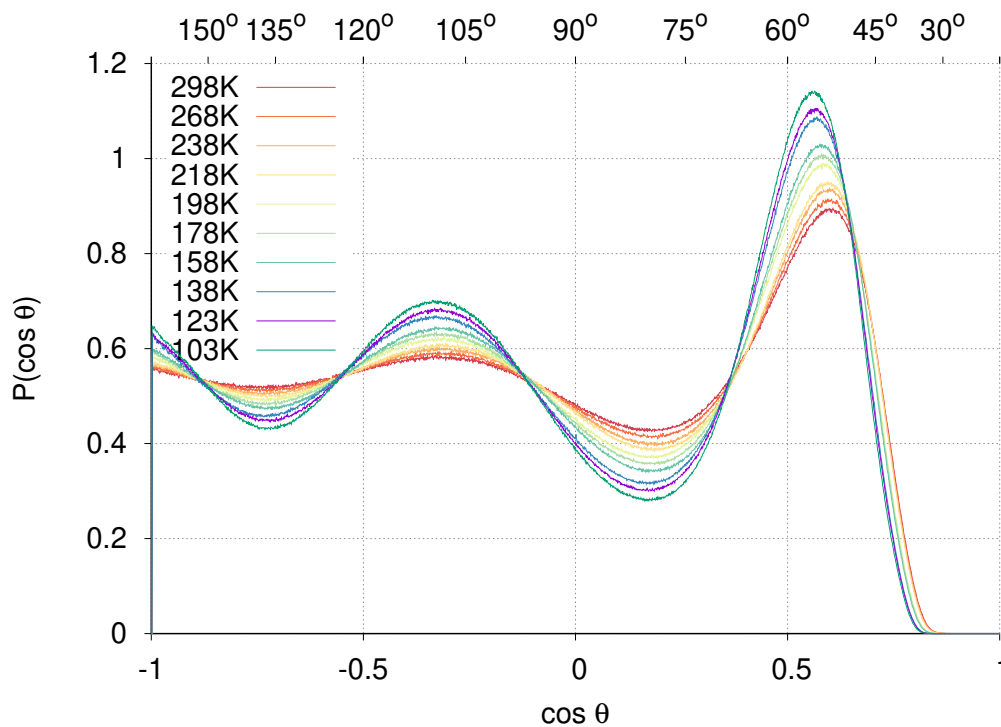


Figura 7.2: Angle d'enllaç corresponent a la primera capa de coordinació per MeO i per a diferents temperatures.

Realitzant la mitjana sobre totes les possibles ternes (triplets) es pot obtenir la distribució que pot ser utilitzada per determinar l'estructura local del sistema. Aquesta distribució presenta grans canvis durant les transicions de fase, per exemple, quant el líquid cristal·litza. L'aparició de pics en la distribució, referent a la primera capa de coordinació ha permès identificar certes estructures predominants en líquids sobrefredats [115]. Així, per una agrupació icosaèdrica ideal de 13 àtoms, la funció $P(\cos \theta)$ mostra pics per a 63.4° , 116.4° , i 180° . Per altres agrupacions cristal·logràfiques, HCP, BCC, i FCC, aquests es troben a 60° , 90° , i 120° . Els valors propers als 60° mostren una geometria en forma de triangle quasi equilàter [116].

En el cas del líquid no associatiu, MeO, els resultats són molt similars als dels líquids Lennard-Jones monoatòmics, com els de Haymet [113] i Canales [117]. La primera capa de coordinació, com pot observar-se a la figura 7.2, mostra tres pics, a temperatura ambient, per a $\theta = 53^\circ$, 108° , 180° . A la temperatura més baixa els pics es troben a $\theta = 57^\circ$, 109° , 180° . El primer valor, proper als 60° , implica una configuració en forma de triangle quasi equilàter d'aquestes tres molècules. El segon valor, proper als 110° , mostra una configuració on entre les dues molècules triades, hi ha una altra molècula. Per últim, el valor més gran es correspon amb una configuració on les dues molècules veïnes estan alineades, una per davant i l'altra per darrere, i hi ha dues molècules de la primera capa situades entre elles. També cal fer notar que angles $\theta \leq 30^\circ$ no es poden donar.

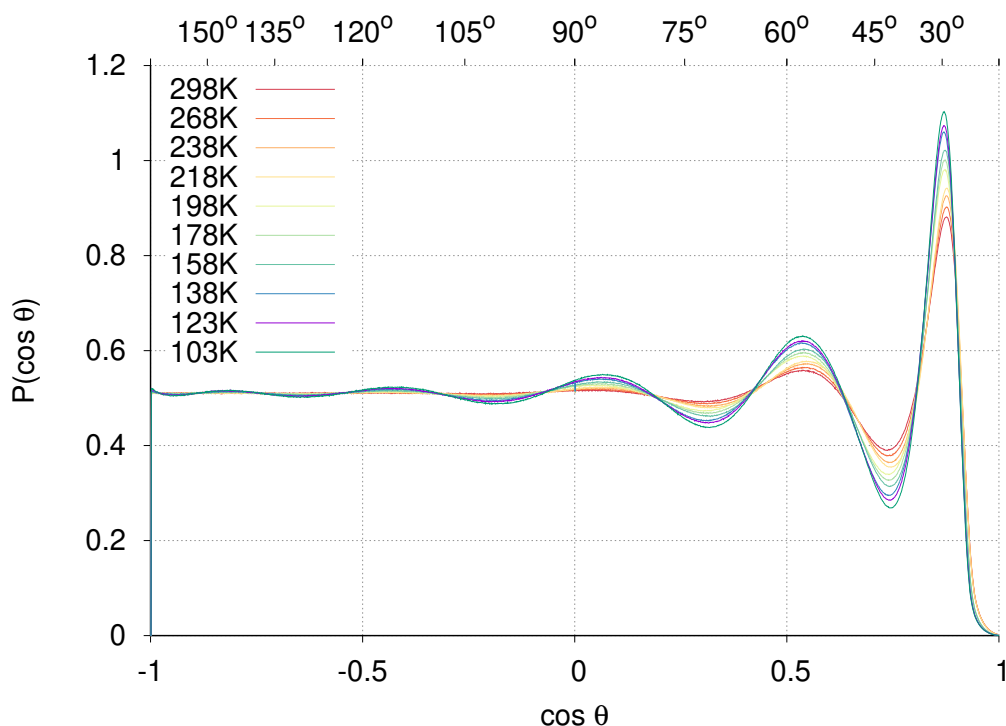


Figura 7.3: Angle d'enllaç corresponent a la segona capa de coordinació per MeO i per diferents temperatures.

La dependència de la funció amb la temperatura és bastant feble. D'una banda els màxims i mínims relatius es tornen més extrems, i de l'altra, el valor dels angles involucrats augmenta en disminuir la temperatura. En aquest sentit, el pic més pronunciat n'és l'exemple més clar. Aquest resultat és consistent amb la lleugera disminució del radi de la primera capa: el mateix nombre de molècules s'ha de situar en un volum menor.

Respecte a la segona capa de coordinació, a què fa referència la figura 7.3, podem observar un pic molt pronunciat a $\theta \approx 30^\circ$, que representa la configuració d'una molècula central i dues situades a la segona capa, l'una al costat de l'altra. En refredar el sistema podem veure com els màxims i mínims es tornen més extrems, i que la variació de la seva posició esdevé quasi nul·la. En refredar el sistema, també augmenten la probabilitat de les configuracions amb una molècula intermèdia $\theta \approx 60^\circ$, triangle en forma equilàtera, o amb dues $\theta \approx 90^\circ$, quasi perpendicular l'una de l'altra.

La distribució de l'angle d'enllaç per a metanol, figures 7.4 i 7.5 per a la primera i segona capes respectivament, resulta bastant diferent del cas anterior. Per a la primera capa, a temperatura ambient, la distribució presenta una regió entre $\theta = 75^\circ - 120^\circ$ amb alta probabilitat, si bé l'angle més petit predomina lleugerament dins d'aquesta regió. En disminuir la temperatura podem veure que la situació varia,

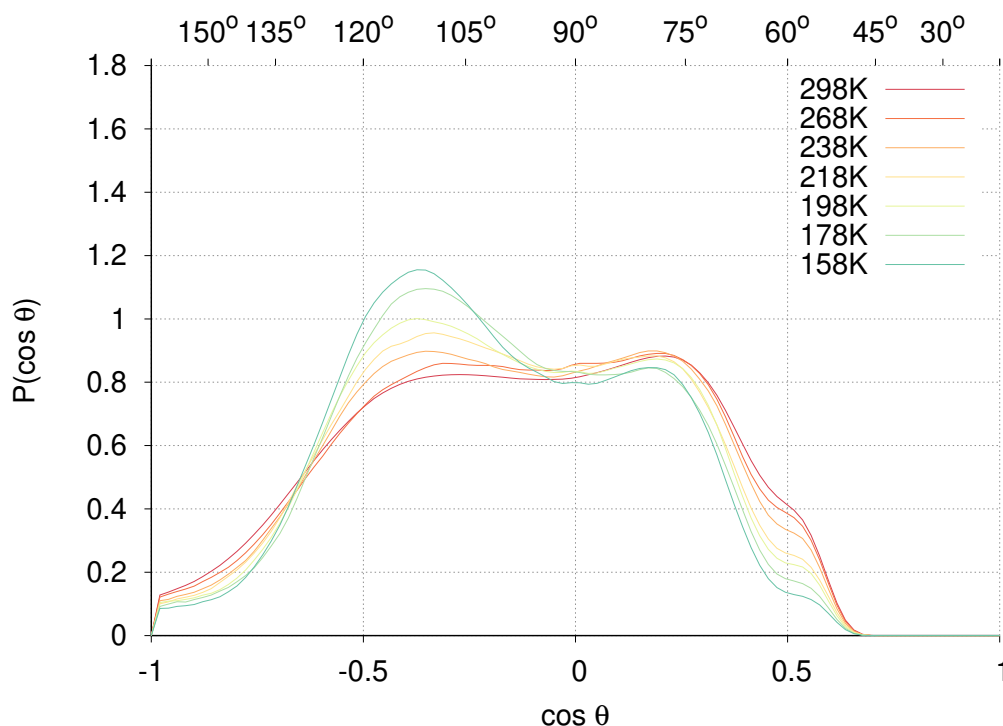


Figura 7.4: Angle d'enllaç corresponent a la primera capa de coordinació per MeOH i per diferents temperatures.

i apareixen dos pics al voltant dels $\theta = 75^\circ$ i $\theta = 115^\circ$, respectivament, però ara el valor superior és clarament més important. Especialment a baixes temperatures, la contribució predominant al voltant de $\theta = 115^\circ$ pot fer pensar en estructures tetraèdriques. D'altra banda podem veure que hi ha una contribució al voltant de $\theta = 60^\circ$ i que aquesta va disminuint amb el refredament, tot i que no arriba a anul·lar-se. Per últim també cal destacar que la contribució d'angles $\theta \leq 45^\circ$ és del tot negligible, mentre que hi ha una petita contribució per a $\theta = 180^\circ$.

Per a la segona capa de coordinació, figura 7.5, també són clares les diferències amb el sistema sense ponts d'hidrogen. En concret, els resultats mostren un pic per a $\theta \approx 50^\circ$ i un altre de menor alçada per $\theta \approx 100^\circ$. La dependència amb la temperatura és bastant suau, els màxims i mínims es tornen més grans i més petits respectivament. D'altra banda podem veure que hi ha una contribució corresponent a molècules alineades, $\theta = 180^\circ$, que probablement corresponen a molècules que formen part de la mateixa cadena. En canvi, valors $\theta \leq 30^\circ$ estan prohibits. També es pot veure com el colze al voltant dels $\theta \sim 35^\circ$ va disminuint amb la temperatura.

A la figura 7.6 es representa la comparació entre els dos sistemes estudiats. A la subfigura de l'esquerra podem veure com l'angle d'enllaç per a molècules dins de la primera capa presenta pics més marcats al líquid sense ponts d'hidrogen, i una distribució més plana a l'associatiu. Per a la segona capa, la distribució en MeOH

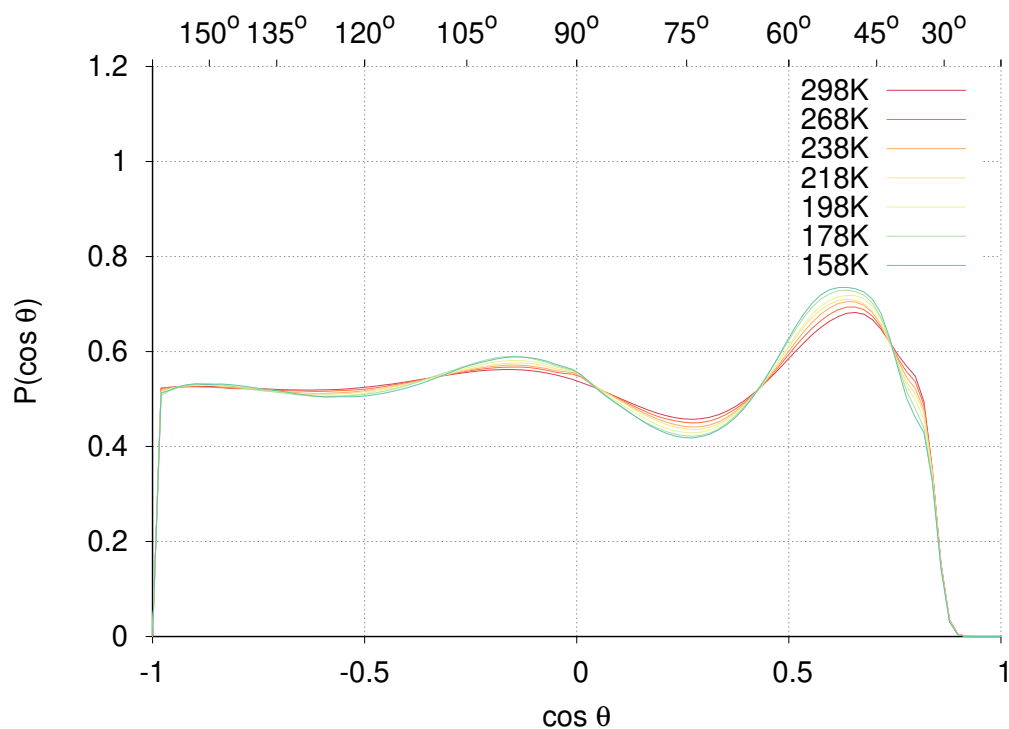
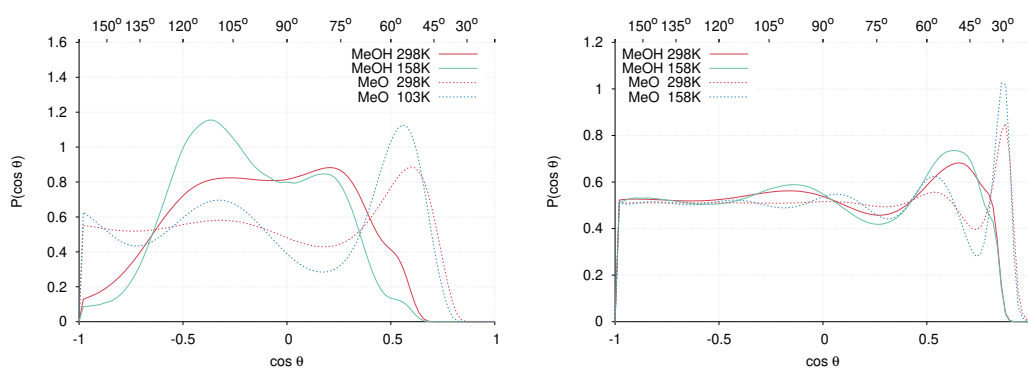


Figura 7.5: Angle d'enllaç corresponent a la segona capa de coordinació per MeOH i per diferents temperatures.



(a) Primera capa de coordinació.

(b) Segona capa de coordinació.

Figura 7.6: Comparació de l'angle d'enllaç pels dos models a les temperatures extremes estudiades.

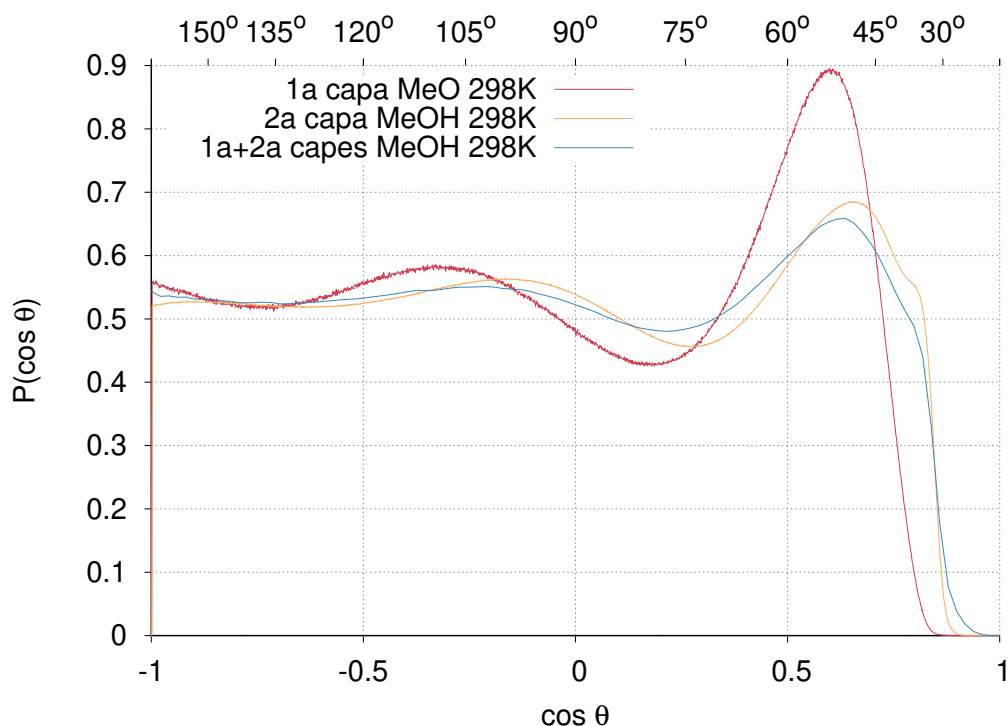


Figura 7.7: Comparativa entre l'angle d'enllaç per metanol i metoxi a temperatura ambient i per a diferents capes de coordinació.

està desplaçada cap a valors més grans de l'angle, i presenta un primer màxim més petit i més ample que en MeO.

Finalment, s'ha comparat l'angle d'enllaç, a temperatura ambient, corresponent a la primera capa per MeO, amb els veïns de la segona capa, i ajuntant els primers i segons veïns, per MeOH, veure figura 7.7. El motiu d'aquesta rau en el fet que per recuperar el nombre de molècules de la primera capa en MeO, s'han de tenir en compte els veïns de la primera i segona capes per MeOH. Els resultats mostren un comportament qualitativament similar. Tot i que el primer pic és més important en MeO, les dues corbes mostren una posició dels pics molt semblant.

7.3 Paràmetres d'ordre orientacional (Q_6)

El trencament de la simetria translacional i orientacional permet distingir els sòlids cristal·lins dels líquids isotròpics [118]. Donat que aquestes dues simetries no són del tot independents, es pot pensar en estats de la matèria amb gran simetria en l'orientació molecular, on les correlacions orientacionals (en les direccions dels eixos de simetria del cristall) s'estenguin a grans distàncies comparades amb les distàncies de correlació translacional. Aquest tipus de fluids, en dues dimensions, formen la base d'estudis recents sobre fusió [119, 120]. En dues dimensions només hi ha una

manera d'empaquetar sis discs al voltant d'un central, però en tres dimensions hi ha més maneres, fenomen conegut com a polimorfisme orientacional. Els paràmetres d'ordre orientacional són una generalització tridimensional, d'aquest paràmetre d'ordre hexàtic bidimensional, que caracteritza la simetria de sis cares (tipus rusc d'abelles) en tres dimensions.

La importància de les simetries presents en l'ordre local va ser presentada en un article de Frank [121], als anys 50. A través de la funció $g(r)$ es pot veure que per a líquids senzills trobem dotze primers veïns, per potencials simples a parelles de tipus Lennard-Jones. Mirant les estructures cristal·lines compatibles amb aquest valor trobem les FCC¹ i HCP². Frank va destacar que una configuració icosaèdrica encara tindria una energia menor, de l'ordre del 8% menor. Segons ell, l'habilitat de certs líquids metàl·lics per a arribar a l'estat sobrefredat, bastant per sota de la temperatura de fusió, es deu a la prevalença d'aquestes estructures icosaèdriques. L'ordre en tres dimensions també ha estat estudiat per Nelson i Toner [122], els quals han mostrat com un sòlid modificat amb un conjunt de dislocacions continua mantenint un ordre cúbic de llarg abast, i no esdevé líquid isotròpic tal com es desprèn de les teories de *fusió dislocant*.

També s'ha discutit la possibilitat que els líquids sobrefredats donin lloc a una fase amb ordre cúbic orientacional com a pas previ a la transició vítria [123]. Hoare [124, 125], i Farges [126], estudiant les energies de diferents empaquetaments, han verificat que per agrupacions d'una mida reduïda, < 10000 àtoms, les estructures o agrupacions més comunes es corresponen amb les icosaèdriques. Per altra banda, Hoare, ha especulat amb la idea que els agrupaments amorfs (amorfs) augmenten de mida en disminuir la temperatura en líquids sobrefredats, fins a arribar a la transició vítria, on per efectes de frustració geomètrica, aquesta habilitat de créixer, es veu limitada. L'autor també es mostra en desacord amb els diferents models d'empaquetament compacte per vidres metàl·lics [127], basant-se en que la preferència energètica per agrupaments no cristal·lins és discutible.

Els paràmetres orientacionals s'utilitzen per mesurar el grau de simetria rotacional al voltant d'una partícula central. Aquests paràmetres, descriuen de manera contínua els canvis estructurals, contràriament als mètodes basats en agrupaments que determinen de manera binària l'existència d'ordre.

Les funcions de correlació de molts cossos s'acostumen a expandir utilitzant el conjunt infinit de funcions ortogonals anomenats harmònics esfèrics. Aquest enfocament resulta útil en les teories de líquids basades en equacions integrals, però no gaire per analitzar les configuracions en les simulacions. Ara bé, aquestes funcions són ade-

¹face centered cubic

²hexagonal close packing

quades a l'hora d'avaluar paràmetres d'ordre. Els harmònics esfèrics $Y_{lm}(\theta(\mathbf{r}), \phi(\mathbf{r}))$ representen la part angular de la solució $\nabla^2 f = 0$ [118, 123], i formen una base ortogonal en l'espai de Hilbert infinit de les funcions f de quadrat integrable [58]. Els angles $\theta(\mathbf{r})$ i $\phi(\mathbf{r})$ indiquen l'orientació del vector \mathbf{r} respecte d'un sistema de referència donat.

Definim el nombre complex $q_{lm}(i)$ per a la partícula i com

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_j Y_{lm}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (7.4)$$

on $Y_{lm}(\mathbf{r}_{ij}) = Y_{lm}(\theta(\mathbf{r}_{ij}), \phi(\mathbf{r}_{ij}))$ són els harmònics esfèrics en funció dels angles polar i azimutal respectivament, definits pel vector amb origen a una molècula central que apunta a un dels seus veïns $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ dins de l'agrupació, amb l enter i positiu, i m enter que pot prendre valors en l'interval $[-l, l]$. Per valors parells de l , inclòs $l = 0$, Y_{lm} resulta invariant sota la inversió de direcció de \mathbf{r} , ja que es compleix $Y_{lm}(-\mathbf{r}) = (-1)^l Y_{lm}(\mathbf{r})$. La suma involucra només els primers veïns $N_b(i)$.

Per tal d'evitar la sensibilitat del paràmetre $q_{lm}(i)$ amb el sistema de referència triat, Steinhardt et al. [118, 123] construeixen uns paràmetres invariants de segon ordre sota rotacions del sistema de referència [38], definits com:

$$Q_l(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} |q_{lm}(i)|^2} \quad (7.5)$$

per a valors parells de l .

Aquests paràmetres s'han utilitzat en l'anàlisi de l'ordre icosaèdric en líquids sobrefredats. S'ha comprovat la seva sensibilitat com a paràmetres d'ordre per tal d'indicar transicions de fase [128], i per distingir diferents tipus d'empaquetaments per a esferes [129]. De manera semblant a com el nombre quàntic referent al moment angular l determina la forma de l'orbital atòmic, el valor de Q_l és un valor característic de la forma de l'agrupació considerada.

Algunes propietats importants dels harmònics esfèrics es poden consultar a [58]. A continuació mostrem les dues utilitzades en aquesta secció. Primerament els harmònics compleixen la condició de normalització, que podem escriure com:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = A_l^m P_l^m(\cos \theta) \exp^{im\phi} \quad (7.6)$$

essent $A_l^m = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}}$ i $P_l^m(\cos \theta)$ els polinomis associats de Legendre. L'angle polar θ pot prendre valors en el rang $0 \leq \theta \leq \pi$, i la longitud ϕ , o angle

azimutal, en l'interval $0 \leq \phi \leq 2\pi$. A més a més satisfà el teorema de superposició

$$\sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\theta_i, \phi_i) Y_{lm}^*(\theta_j, \phi_j) = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \omega_{ij}) \quad (7.7)$$

on ω_{ij} representa l'angle entre dos vectors unitaris amb direccions (θ_i, ϕ_i) i (θ_j, ϕ_j) , que compleixen

$$\cos \omega_{ij} = \cos \theta_i \cos \theta_j + \sin \theta_i \sin \theta_j \cos(\phi_i - \phi_j) \quad (7.8)$$

Per trobar una interpretació geomètrica dels invariants tornem a escriure l'equació (7.5), ara en forma detallada

$$Q_l^2 = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} \sum_{i=1}^{N_b} \sum_{j=1}^{N_b} P_l^{|m|}(\cos \theta_i) P_l^{|m|}(\cos \theta_j) \times \cos[m(\phi_i + \phi_j)] \quad (7.9)$$

on $P_l^{|m|}(x)$ representa el polinomi associat de Legendre, i també s'ha utilitzat la notació d'Euler per als nombres complexos. Revertint l'ordre dels sumatoris a (7.9), recuperem el teorema de superposició dels harmònics esfèrics, equació (7.7), per obtenir

$$Q_l^2 = \frac{\left(\sum_{i,j} P_l(\cos \omega_{ij}) \right)}{N_b^2} \quad (7.10)$$

considerant N_b enllaços. Com que $\cos(\omega_{ij}) = 1$ si $i = j$ podem escriure,

$$Q_l^2 = \frac{1}{N_b^2} + \frac{2 \sum_{i < j} P_l(\cos(\omega_{ij}))}{N_b^2} \quad (7.11)$$

on ara $P_l(x)$ fa referència al polinomi de Legendre. Q_l caracteritza la distribució dels cosinus dels angles formats per qualsevol parella de vectors d'enllaç [130]. Aquesta última expressió és important per destacar altres característiques a més a més de les anunciades per Steinhardt et al [118]:

- La mitjana realitzada a (7.5) dóna lloc a valors positius tant si hi ha alguna simetria translacional que regula els alineaments (xarxa més o menys distorsionada), com si l'orientació de les agrupacions és totalment aleatòria, però el sistema és finit. Dit d'una altra manera, els valors Q_l , amb ($l > 0$), són sempre 0 per un sistema infinit i isotròpic.
- Els invariants de segon ordre, excepte Q_0 que sempre val 1, són invariants sota rotacions, però el seu valor depèn del nombre N_b de primers veïns considerat, si les configuracions no es corresponen amb perfectes xarxes cristal·lines. D'aquesta manera, en un sistema altament desordenat, els termes amb l senar mai valdran estrictament 0, i prendran valors lleugerament positius.

Estructura	Q_6
SC	0.35355
FCC	0.57452
HCP	0.48476
BCC	0.50083
ICO	0.19961
Liq (per isotropia)	0

Taula 7.1: Valors del paràmetre Q_6 per diferents estructures [38].

T [K]	Primera capa $\langle Q_6 \rangle \pm \sigma_Q$	Segona capa $\langle Q_6 \rangle \pm \sigma_Q$
298	0.325 ± 0.054	0.141 ± 0.026
238	0.330 ± 0.053	0.143 ± 0.026
198	0.342 ± 0.054	0.135 ± 0.025
158	0.356 ± 0.054	0.135 ± 0.024
123	0.370 ± 0.055	0.135 ± 0.024
103	0.378 ± 0.055	0.135 ± 0.024

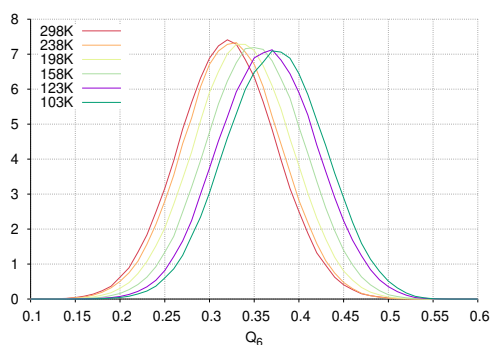
Taula 7.2: Valors mitjans i desviació estandard dels valors Q_6 per metoxi a diferents temperatures.

- D'aquesta última propietat es deriva que la comparació entre diferents conjunts de Q_l s'ha de fer utilitzant agrupaments amb el mateix nombre N_b . En cas contrari, s'ha de considerar una renormalització diferent.

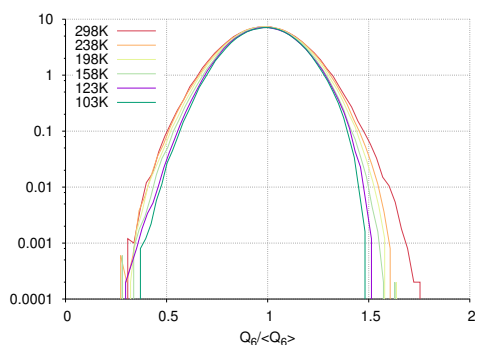
Per tal de calcular Q_l s'ha de remarcar que utilitzar les equacions (7.4) i (7.5) representa un estalvi computacional considerable, enfront d'utilitzar l'equació (7.11). Tot i que calcular els harmònics esfèrics representa més dificultat que no pas els polinomis de Legendre, a partir d'un cert nombre N_b d'enllaços, el nombre de parelles dins de la suma a (7.11) esdevé tan gran, que no compensa la utilització d'expressions més senzilles.

Els primers valors diferents de 0 es donen per a $l = 4$ en sistemes amb simetria cúbica, i per $l = 6$ en sistemes amb ordenació icosaèdrica, a excepció de Q_{00} ja que és constant. En un líquid isotròpic, tots els valors Q_{lm} són 0 si es fa la mitjana sobre totes les molècules presents en tot el volum.

Per a l'empaquetament icosaèdric la primera contribució no nul·la correspon a $l = 6$, i per aquest motiu hem estudiat aquest paràmetre. Els valors de Q_6 per certes estructures cristal·lines han estat reportats a [38], i es poden consultar a la taula 7.1. Per sistemes totalment descorrelacionat, $Q_6 = 1/\sqrt{N_b}$, i per tant depèn del nombre de primers veïns considerat.

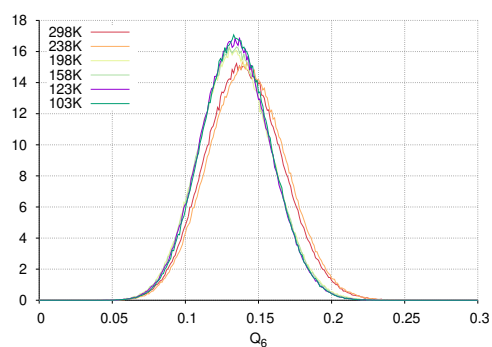


(a) Paràmetre orientacional Q_6 .

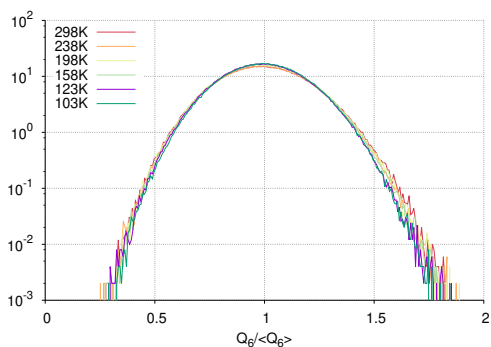


(b) Paràmetre orientacional Q_6 normalitzat per seu valor mitjà $\langle Q_6 \rangle$.

Figura 7.8: Histogrames del paràmetre Q_6 considerant la primera capa de coordinació per metoxi, i per diferents temperatures.



(a) Paràmetre orientacional Q_6 .



(b) Paràmetre orientacional Q_6 normalitzat per seu valor mitjà $\langle Q_6 \rangle$.

Figura 7.9: Histogrames del paràmetre Q_6 considerant la segona capa de coordinació per metoxi, i per diferents temperatures.

S'han calculat els histogrames per al valor de Q_6 per als dos sistemes simulats a diferents temperatures, i per a la primera i segona capes de coordinació. Donat que en analitzar l'equació (7.11), s'ha vist que el resultat depèn del nombre de veïns considerat, en metoxi s'ha considerat $n_1 = 12$ i $n_2 = 40$, i per metanol, $n_1 = 2$, i $n_2 = 12$, per a totes les temperatures.

Els resultats obtinguts per a metoxi es mostren a les figures 7.8 i 7.9, per la primera i la segona capes respectivament. En cada figura podem observar dues subfigures, a la part esquerra l'histograma per a diferents temperatures, i a la dreta el mateix histograma en escala logarítmica i redimensionat al valor mitjà per a cada temperatura, $Q_6/\langle Q_6 \rangle$. Els valors corresponents a la mitjana per MeO es poden veure a la taula 7.2. Dins de la primera capa, el valor del paràmetre orientacional augmenta al disminuir la temperatura, va dels $\langle Q_6 \rangle = 0.325$ a temperatura ambient, fins als $\langle Q_6 \rangle = 0.378$ a la temperatura més baixa, dins de l'estat sobrefredat. Aquesta variació representa un increment del 14%. Si ens fixem en la representació de $Q_6/\langle Q_6 \rangle$, es pot apreciar una certa asimetria, a la banda dreta de la corba, i especialment a baixes temperatures.

Pel que fa a la segona capa, el comportament amb la temperatura és contrari al de la primera capa, ja que el valor mitjà de Q_6 disminueix lleugerament amb la temperatura, i és independent de la temperatura a l'estat sobrefredat. Es pot observar també que el rang de variació és molt menor que a la primera capa. Finalment les corbes $Q_6/\langle Q_6 \rangle$ se superposen a totes les temperatures.

Podem veure que totes les mitjanes obtingudes són inferiors a les de les estructures cristal·lines, i superiors a les de configuracions totalment descorrelacionades, $Q_6 = 1/\sqrt{12} = 0.28867$. Per tant podem deduir que hi ha un cert ordre orientacional d'enllaç entre els primers veïns. Respecte a la segona capa de coordinació, els resultats obtinguts són lleugerament inferiors als d'una configuració totalment descorrelacionada $Q_6 = 1/\sqrt{40} = 0.15811$. Per a aquest motiu, l'ordre orientacional d'enllaç no s'estén més enllà de la primera capa, i per tant, és de curt abast per a aquest model molecular.

Per MeOH es mostren els resultats per les dues capes, a les figures 7.10 i 7.11 respectivament. Pel que fa a la primera capa, podem veure com la distribució mostra dos pics principals, situats a $Q_6 = 0.23$ i $Q_6 = 0.32$, i un de molt inferior situat a $Q_6 = 0.21$. Aquest últim va desapareixent en refredar el sistema. Pel que fa als dos pics principals podem veure com els dos tenen una importància semblant a temperatura ambient, mentre que en refredar el sistema, el valor gran, $Q_6 = 0.32$ va guanyant pes, i per contra, l'altre en va perdent. Per a una configuració totalment descorrelacionada $1/\sqrt{2} = 0.70711$, lluny dels valors obtinguts.

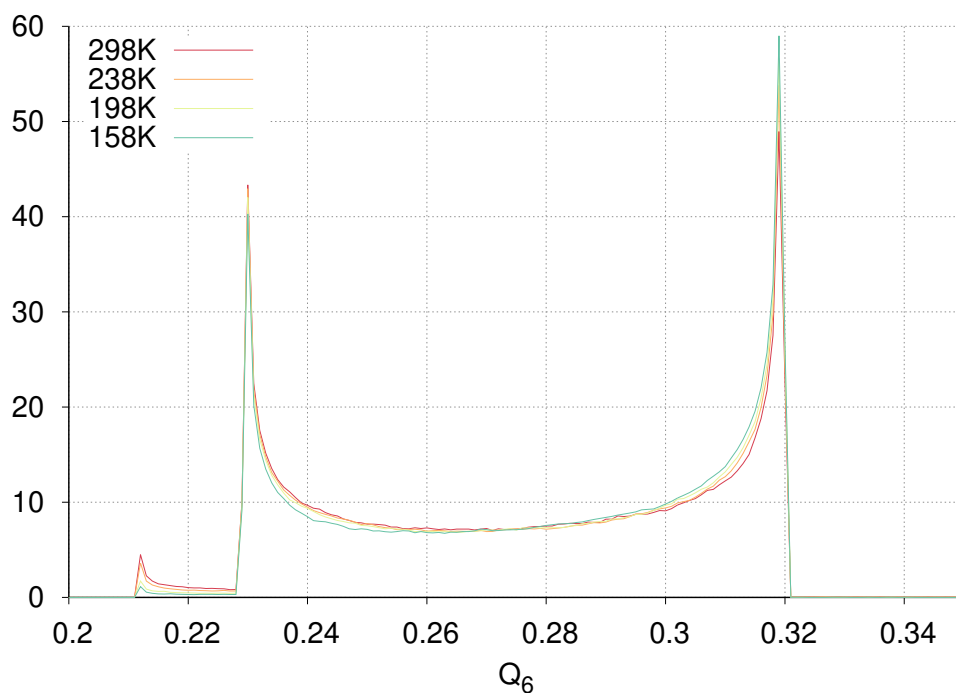
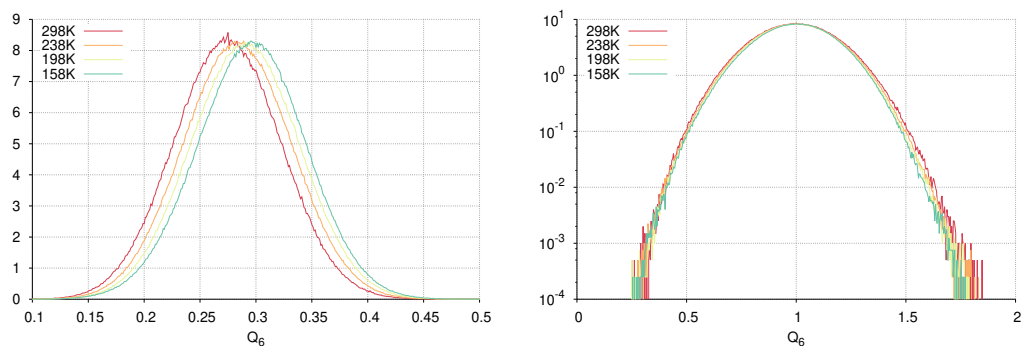


Figura 7.10: Histogrames del paràmetre Q_6 considerant la primera capa de coordinació per metanol, i per diferents temperatures.

T [K]	Segona capa $\langle Q_6 \rangle \pm \sigma_Q$
298	0.275 ± 0.048
238	0.284 ± 0.048
198	0.291 ± 0.048
158	0.296 ± 0.048

Taula 7.3: Valors mitjans i desviació estandard dels valors Q_6 per metanol a diferents temperatures, veure figura 7.11

Les mitjanes per a la segona capa de coordinació es poden veure a la taula 7.3 per a metanol a diferents temperatures. Els resultats per a aquest model molecular són molt semblants als obtinguts a través de l'expressió (7.11) per a una configuració totalment descorrelacionada amb $N_b = 12$, i per tant tampoc es pot apreciar cap rastre d'ordre orientacional a temperatura ambient. A mesura que refredem el sistema el valor de $\langle Q_6 \rangle$ va augmentant lleugerament. Si mirem la part dreta de la figura 7.11, en escala logarítmica, podem veure com la distribució obtinguda és gairebé simètrica respecte del valor mitjà. Observem que els resultats presenten una certa analogia amb els obtinguts per la primera capa de metoxi.



(a) Paràmetre orientacional Q_6 .

(b) Paràmetre orientacional Q_6 normalitzat per seu valor mitjà $\langle Q_6 \rangle$.

Figura 7.11: Histogrames del paràmetre Q_6 considerant la segona capa de coordinació per metanol, i per diferents temperatures.

7.4 Poliedres de Voronoi (tessel·lacions en 3D)

Per tal d'estudiar l'estructura local dels líquids amb més detall, Bernal, Rahman, i Finney, [131, 132, 133], van estudiar les propietats dels poliedres de Voronoi centrats a cada partícula del sistema. El mètode consisteix en separar el volum total en regions que no se superposen, amb fronteres ben definides, [134]. Cadascuna d'aquestes regions conté una sola molècula i tota la zona de l'espai més pròxima a aquesta partícula, que a cap altra. En tres dimensions, aquestes regions formen poliedres convexos que anomenarem poliedres de Voronoi (VP). En física de l'estat sòlid aquestes construccions es corresponen amb la cel·la de Wigner-Seitz. Amb aquests poliedres podem aconseguir informació sobre les correlacions de la funció densitat de partícules, de major ordre que les funcions de distribució a parelles. L'estructura local en diferents tipus de líquids ha estat analitzada en termes dels VP, entre d'altres, en líquids Lennard-Jones [129], i per estudiar aigua sobrefredada, veure [135]. Els VP ajuden a caracteritzar els sistemes desordenats en camps tan dispersos com l'astrofísica, la biofísica i les ciències neuronals.

Els poliedres del sistema formen una tessellació de tot l'espai, que permet dividir el volum total en regions que es poden associar directament a molècules concretes. D'aquesta manera, el volum de cada VP proporciona informació directa de l'espai accessible a cada molècula, i que, per tant, es pot relacionar directament amb el volum lliure disponible. El recíproc del volum de cada VP és una mesura de la densitat local al voltant de la molècula central.

La cara d'un VP representa la regió dels punts que equidisten de les dues molècules. Aquesta propietat ens permet fer una definició purament geomètrica de molècules veïnes, que són aquelles els VP de les quals comparteixen una mateixa cara. El veïnatge d'una molècula involucra molècules tant de la primera, com de la segona, i

pot arribar fins a la tercera capa de coordinació. Per tant identifiquem el nombre de cares del VP amb el nombre de veïns al voltant de la molècula central, mentre que l'àrea d'una cara depèn de la distància a la qual es troben les molècules. Per exemple, dues molècules comparteixen una cara amb una àrea gran quan són properes l'una respecte de l'altra, mentre que si són veïns llunyans comparteixen una cara amb una àrea petita. D'aquesta manera la forma del VP caracteritza l'organització de les molècules al voltant de la central.

Els vèrtexs del VP són els punts on la distància a la molècula més propera esdevé un màxim local, i per tant, representen els centres de les possibles vacants [129]. El radi d'aquestes vacants es pot obtenir tenint en compte les distàncies des del vèrtex fins als veïns més propers, així com la seva geometria en base a paràmetres com el d'esfericitat.

En el nostre cas, l'algorisme utilitzat en el càlcul dels poliedres, està basat en les idees presentades per M.P Allen i D.J. Tildesley a [10]. El mètode presentat utilitza configuracions d'entrada d'una capsua de simulació cúbica, amb condicions de contorn periòdiques, i per cada centre de massa (CM) es construeix el poliedre associat. Primerament es busquen les distàncies (r_{ij}) a totes les molècules (j) respecte a una central (i). A tal efecte s'utilitza el conveni de la imatge mínima, d'acord amb les condicions periòdiques de contorn, i s'utilitza també una longitud de tall r_c (paràmetre d'entrada de l'algorisme) per veure quines molècules són utilitzades per construir els poliedres. Si es compleix ($r_{ij} < r_c$), s'afegeix j a la llista de possibles candidates en la construcció del poliedre associat a la molècula central i . Amb aquesta llista de possibles veïnes es procedeix a crear els plans perpendiculars (π_{ij}) a les rectes que uneixen la molècula central i totes les candidates j , situades al punt mitjà de la recta que les uneix. Amb la intersecció de més de dos plans ($\pi_{ij} \equiv \pi_j$), es troben les coordenades dels vèrtexs del poliedre corresponent.

Tots els vèrtexs que pertanyen al pla π_j queden associats a la cara j -èssima del poliedre, podent designar per $r_k^{(j)}$ les coordenades de cada vèrtex, on k representa el nombre de vèrtex de la cara j -èssima. El conjunt d'equacions utilitzat garanteix la solució (coordenades dels vèrtexs del poliedre) sempre que es compleixin un seguit de condicions. Per una banda es necessita un mínim de quatre vèrtexs per poder construir el poliedre. Per l'altra, al final del procés, es comprova la relació d'Euler entre el nombre de cares (N_f), el nombre d'arestes (N_E), i el nombre de vèrtex (N_v),

$$N_v - N_E + N_f = 2 \quad (7.12)$$

Finalment, degeneracions en les configuracions, tals com detectar tres molècules en una mateixa recta, o quatre en un mateix pla, també fan inviable la creació del poliedre. Tot i que aquestes configuracions es poden donar amb certa freqüència en

cristalls, o configuracions cristal·lines perfectes, no resulten habituals en sistemes desordenats.

7.4.1 Nombres de coordinació

Molts dels mètodes de detecció d'estructures necessiten el nombre de primers veïns com a paràmetre d'entrada per als seus algorismes. No hi ha un únic criteri per definir de manera unívoca quina o quines característiques han de complir dues partícules per poder ser considerades veïnes. D'aquesta manera, els resultats de cada algoritme dependran del mètode utilitzar per triar veïns. Alhora, el mètode ha de proporcionar resultats físicament rellevants. A tot el conjunt de veïns de cada partícula els anomenem xarxa veïnal.

Dos dels mètodes més comuns per trobar els veïns de cada partícula es basen en, o bé definir una longitud de tall (r_c) màxima, o bé, a través de la construcció dels poliedres de Voronoi. Amb aquesta estructura, els veïns són les partícules tals que els seus poliedres comparteixen una cara.

Funció de distribució radial $g(r)$

Les funcions de distribució radial entre els centres de massa (CM), i per a diferents temperatures, es poden veure a la figura 4.2 per MeO i a la figura 5.1 per MeOH. Els valors r_i (mínims de la funció de distribució radial a parelles) per les dues primeres capes de coordinació, es poden veure a les taules 4.1 per a metoxi, i a 5.1 per a metanol. Els nombres de coordinació obtinguts mostren com la primera capa en metoxi consta de 12-13 molècules, configuració típica per sistemes basats en potencials a parelles tipus Lennard-Jones [121]. Per a metanol, el nombre de coordinació és 2, situació compatible amb una configuració lineal de les molècules. Respecte a la segona capa, aquesta distància, tot i variar poc, pateix una disminució més visible en MeO que no pas en MeOH. D'aquesta manera, el nombre de molècules de la segona capa és $n_2 - n_1 = 43 - 45$, per MeO, i $n_2 - n_1 = 12 - 14$, per MeOH.

A les figures 7.12 i 7.13 podem veure com varia el nombre de coordinació en funció de la distància, per metoxi i metanol respectivament, a les temperatures extremes estudiades. Les funcions obtingudes a través de l'equació (3.29) estan representades amb línia contínua. Donat que $g(r)$ és sempre positiva, $g(r) \geq 0, \forall r \geq 0$, la seva integral, equació (3.29), és una funció monòtonament creixent. Com que $g(r)$ no es fa 0 ni en r_1 , ni en r_2 , la funció no tendeix a un valor constant, però si es fan evidents canvis en la curvatura de $N_b(r)$ a distàncies properes a les comentades. Per a metanol, es pot veure com el nombre de molècules associat sempre és més gran a mesura que baixa la temperatura del sistema, en acord amb un major empaquetament. Per a distàncies curtes, podem veure com el metanol, a causa del primer pic a $g(r)$ per

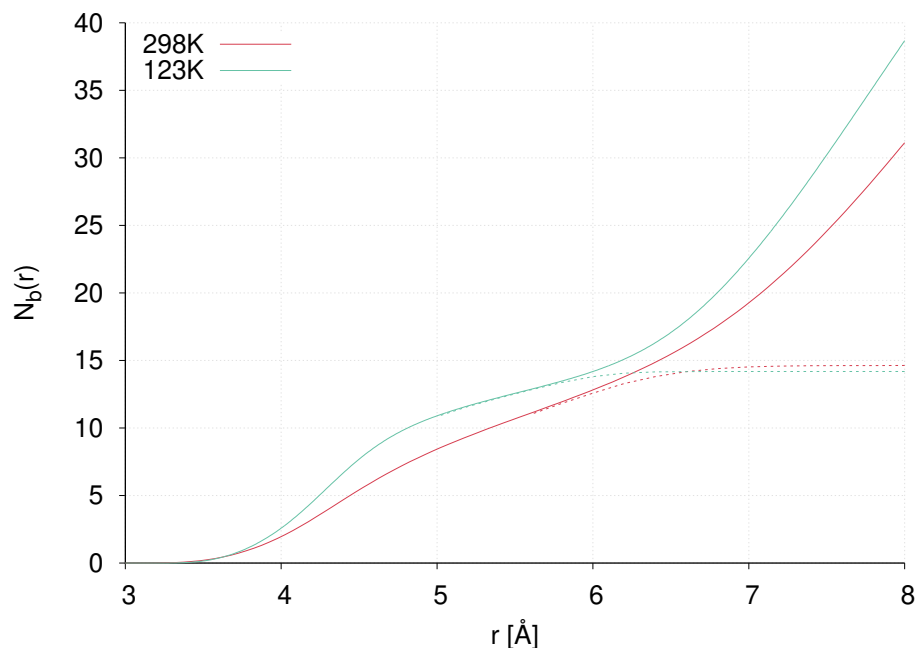


Figura 7.12: Nombre de coordinació en metoxi en funció de la distància calculat a partir de la funció de distribució radial (línia contínua) i dels poliedres de Voronoi (línia a punts), i per les temperatures extremes analitzades.

a distàncies més petites que no pas en metoxi, fa que les molècules veïnes més properes ho siguin més en metanol, que no pas en metoxi. Per contra, el primer pic en metoxi, més ample que no pas en metanol, fa que el nombre de molècules veïnes augmenti ràpidament, per, en ambdós casos, arribar als 12-13 veïns corresponents als primers veïns en metoxi, i als primers i segons veïns en metanol.

Nombre de cares dels poliedres

Per tal d'eliminar la dependència amb la distància en la definició de veïnatge, podem utilitzar la construcció de Voronoi. Amb aquesta construcció, dues partícules són veïnes si els seus respectius VP comparteixen una cara, i es pot evitar la dependència amb qualsevol paràmetre susceptible de ser ajustat. S'ha de remarcar que el fet de compartir vèrtex o arestes entre diferents VP no implica que les partícules siguin veïnes. A la pràctica, la presència de fluctuacions tèrmiques en les posicions de les partícules implica que poliedres compartint arestes o vèrtex representin un fenomen poc freqüent. Petites fluctuacions al voltant de les posicions d'equilibri de les molècules fan que puguin desaparèixer algunes cares, i formar-se'n de noves, emmascarant així l'estructura local més probable.

A la figura 7.12, per a metoxi, i 7.13, per a metanol, podem veure la comparativa entre la mitjana del nombre de veïns a distància r , $N_b(r)$, d'una molècula central entre els dos mètodes utilitzats i per a les temperatures extremes estudiades en cada sistema. La corba corresponent al mètode dels poliedres de Voronoi arriba

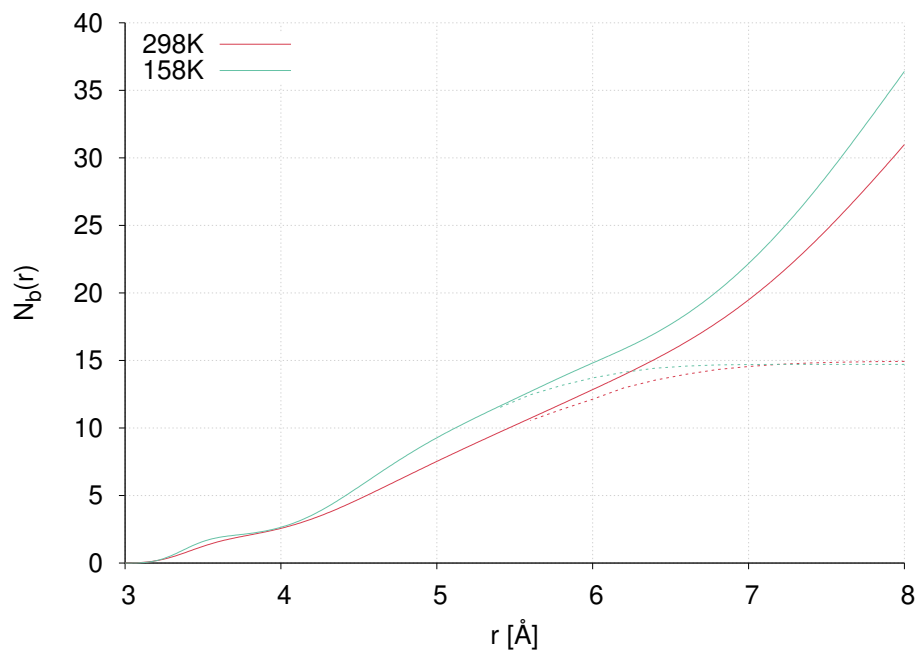


Figura 7.13: Nombre de coordinació en metanol en funció de la distància calculat a partir de la funció de distribució radial (línia contínua) i dels poliedres de Voronoi (línia a punts), i per les temperatures extremes analitzades.

a un valor constant a distàncies grans. Per a aquest càlcul s'han agafat totes les molècules tals que $r_{ij} < r_c$, en que r_c és la distància a la qual s'assoleix aquest valor constant. Posteriorment s'han construït tots els poliedres del sistema, per diferents configuracions, i s'ha fet la mitjana del nombre de cares d'aquests. A partir de valors grans del paràmetre r_c , el nombre de cares dels poliedres resulta ser independent del valor del paràmetre escollit. Aquest resultat indica que encara que s'explorin distàncies més llunyanes, les molècules més properes són les mateixes. Les interseccions dels plans formats per molècules veïnes no es veuen afectades, i per tant podem assumir que ens donen la "veritable" estructura en tres dimensions necessària per poder embolcallar totalment una molècula central.

Els valors de r_c a partir dels quals $N_b(r)$ es manté constant, es poden veure a la taula 7.4 per als dos sistemes simulats i per a diferents temperatures. Els resultats mostren com r_c és menor per a metoxi per totes les temperatures. Aquest fet estaria lligat al model molecular, ja que en el cas del metoxi l'absència del *site* corresponent a l'àtom d'hidrogen, fa que ocupi un volum lleugerament més petit. Per distàncies intermèdies $r \sim 5 - 6$ Å, menors a r_c , podem veure l'acord entre els dos mètodes utilitzats per avaluar $N_b(r)$, ja que les corbes obtingudes es superposen en aquest rang. Finalment, per distàncies encara més petites el mètode dels poliedres no dóna resultats, ja que per a aquestes distàncies no es troben prou veïns per a poder embolcallar totalment una molècula central qualsevol.

T [K]	Metoxi		Metanol	
	r_c [Å]	$n(r_c)$	r_c [Å]	$n(r_c)$
298	8.4	14.63	9.0	14.95
268	8.2	14.58	8.6	14.88
238	8.2	14.48	8.4	14.86
218	7.8	14.46	8.4	14.82
198	7.6	14.42	8.0	14.78
178	7.6	14.33	7.8	14.80
158	7.2	14.29	7.6	14.71
138	7.0	14.21		
123	7.2	14.18		
103	6.8	14.10		

Taula 7.4: Radi de tall per als poliedres i nombre de coordinació associat per diferents temperatures, segons la tessellació de Voronoi, i per als dos sistemes simulats.

7.4.2 Geometria dels poliedres

Mitjançant les coordenades dels vèrtexs obtinguts, s'han pogut calcular diferents paràmetres que caracteritzin els VP. Per una banda, s'han calculat les àrees de les N_f cares de cada poliedre, així com la superfície i el volum total. A tal efecte, s'han seleccionat els $n_v^{(k)}$ vèrtex que pertanyen a la k -èssima cara del VP, ordenats al llarg del perímetre de la cara k -èssima sota consideració. Anomenant \mathbf{r}_j^k les coordenades dels vèrtexs ordenats de manera perimetral podem expressar l'àrea de la cara k -èssima com

$$A_k = \frac{1}{2} \sum_{j=2}^{n_v^{(k)}-1} |(\mathbf{r}_j^{(k)} - \mathbf{r}_1^{(k)}) \times (\mathbf{r}_{j+1}^{(k)} - \mathbf{r}_1^{(k)})| \quad (7.13)$$

i la superfície total del poliedre com

$$S = \sum_{k=1}^{N_f} A_k \quad (7.14)$$

El volum total del VP es pot calcular a través de la relació

$$V = \frac{1}{6} \sum_{k=1}^{N_f} \sum_{j=2}^{n_v^{(k)}-1} |\mathbf{r}_1^{(k)} \times \mathbf{r}_j^{(k)} \cdot \mathbf{r}_{j+1}^{(k)}| \quad (7.15)$$

S'ha calculat també un altre paràmetre adimensional que s'anomena esfericitat

$$\eta = \frac{S^3}{36\pi V^2} \quad (7.16)$$

Aquest paràmetre pot caracteritzar les desviacions dels poliedres respecte a una geometria esfèrica. Amb aquesta definició es pot veure que aquest paràmetre equival a 1 per a una esfera, 1.33 per a un octaedre truncat, 1.35 per un dodecaedre ròmbic, i 1.91 per a un cub, que es corresponen amb les cel·les de Wigner-Seitz de les xarxes BCC (*body centered cubic*), FCC (*face centered cubic*) i SC (*simple cubic*), respectivament. Per a gel, $\eta = 2.25$, i per a un tetraedre, encara pot prendre valors més grans, $\eta = 3.31$ [136].

Les quantitats topològiques que caracteritzen els VP són el nombre de vèrtex N_v , de cares N_f i les arestes (*edges*) N_e . Aquestes no són independents, i estan relacionades per la relació d'Euler

$$N_v - N_e + N_f = 2 \quad (7.17)$$

A més a més, com que un vèrtex sempre és la intersecció de tres plans i cada aresta uneix dos vèrtexs ($2N_e = 3N_v$), de manera que podem descriure les anteriors quantitats topològiques en funció d'un únic valor. Prenent el nombre de cares N_f com a paràmetre podem escriure

$$N_v = 2N_f - 4 \quad (7.18)$$

$$N_e = 3N_f - 6 \quad (7.19)$$

Amb aquestes relacions, tota la informació referent a la topologia queda centrada en un únic paràmetre, en el nostre cas, N_f , el nombre de cares, i per tant de veïns, dels diferents VP.

En aquest treball s'han analitzat 3000 configuracions per cada temperatura, separades per 10 configuracions a temperatura ambient, i per 100 per a les temperatures més baixes. Donat que el sistema consta de $N = 1000$ molècules, s'han analitzat de l'ordre de $3 \cdot 10^6$ poliedres per cada temperatura.

A les taules 7.5 per a metoxi, i 7.6 per a metanol es poden consultar la mitjana i la desviació estàndard de cada distribució analitzada per totes les temperatures estudiades. Els resultats per a totes les propietats es poden veure a la figura 7.14, per a metoxi, i a la figura 7.15 per a metanol. Denotem per $P(x)$ la funció densitat de probabilitat de la quantitat X , normalitzada a la unitat ($\int P(X)dX = 1$), i $X^* = X/\langle X \rangle$ el valor normalitzat pel valor mitjà per molècula.

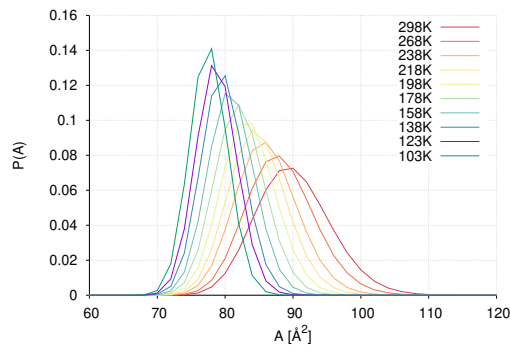
El valor mitjà i la desviació estàndard per al nombre de cares de cada VP per tots dos models, es mostren a les taules 7.5 i 7.6. Podem observar que, tot i tenir una feble dependència amb la temperatura, podem situar aquest valor al voltant de 14 – 15 per als dos models, lleugerament superior en metanol, ja que l'àtom d'hidrogen en MeOH trenca la simetria de la molècula de MeO introduint noves cares. Tot i que la

distribució $P(N_F)$ no ha estat representada, atesa la seva desviació σ_N podem veure com aquesta distribució és lleugerament més ampla en metanol.

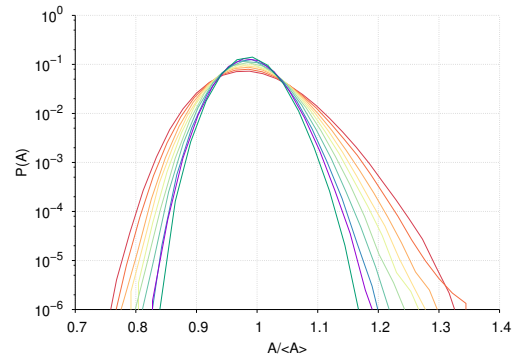
Les tres primeres distribucions representades a les figures 7.14 i 7.15 per MeO i MeOH respectivament, àrea total (suma de les àrees de cada cara del VP), volum total del poliedre, i l'esfericitat, mostren un comportament bastant similar. Si ens fixem en les densitats de probabilitat, podem veure que els valors mitjans es desplacen cap a valors més petits a mesura que refredem el sistema. A més a més també es pot veure que en augmentar l'alçada de les distribucions (amb el refredament), aquestes corbes es van fent més estretes. Aquests efectes també es poden veure a les taules 7.5 i 7.6, ja que tant els valors mitjans com les desviacions van disminuint de valor en baixar la temperatura. A les primeres tres subfigures de la dreta podem observar millor que aquestes distribucions no són simètriques, el valor més probable no coincideix amb el valor mitjà per molècula. En aquest sentit, Jedlovsky a [137], relaciona la cua per a valors grans de la coordenada normalitzada (X^*) amb inhomogeneïtats estructurals. Per contra, distribucions amb forma gaussiana són indicatives de configuracions amb molècules distribuïdes de manera (més) uniforme. Per tant, podem lligar les inhomogeneïtats dinàmiques trobades a [16], per als dos models moleculars, amb aquestes asimetries de les distribucions.

Analitzant els valors corresponents al primer i segon moment de l'àrea total del VP, podem veure que són molt semblants per als dos models però lleugerament superiors en metanol. Per una banda, perquè tenen un nombre major de cares, i perquè veïns més propers donen lloc a cares més grans. Aquesta propietat serà analitzada amb més detall en l'estudi de les característiques de les cares de cada poliedre. Seguidament podem veure el volum mitjà dels poliedres (equació (7.15)). Per als dos sistemes, i com li passa al volum de la capsula de simulació, el volum mitjà disminueix al refredar el sistema. Aquesta propietat pren exactament el mateix valor en els dos models, ja que la suma dels volums de tots els VP coincideix amb el volum de la capsula de simulació (no hi ha superposició entre ells), i en tots dos models s'han construït 1000 VP.

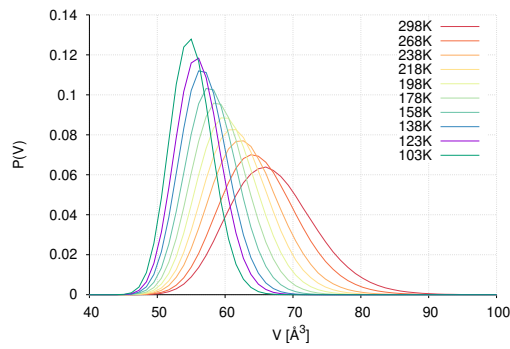
A les taules es mostra l'esfericitat (equació (7.16)) que mesura com s'allunya la superfície de la d'una esfera perfecta, en què aquest paràmetre pren el valor mínim $\eta = 1$. Els resultats per la molècula de metoxi són més petits que no pas en metanol, i per tant, els VP en MeO s'acosten més a la geometria esfèrica. En canvi, la formació dels ponts d'hidrogen en MeOH apropa alguns veïns i allarga els VP. D'altra banda, la formació de VP en MeOH pot incloure molècules tant de la primera, com de la segona, i fins i tot de la tercera capes de coordinació, factor que també contribueix a la deformació dels VP. En MeO, els VP adjacents als d'una molècula corresponen a VP centrats en molècules sobretot de la seva primera capa.



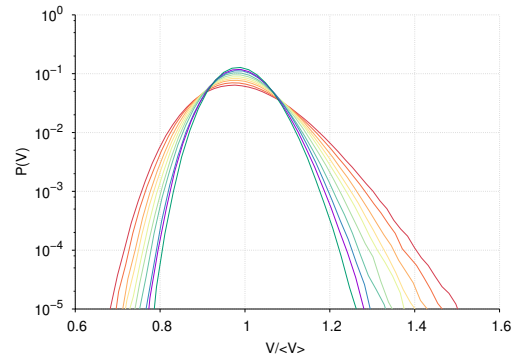
(a) Àrea total.



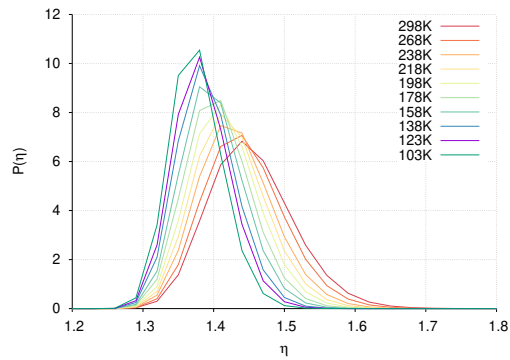
(b) Àrees dividides pel seu valor mitjà i en escala logarítmica.



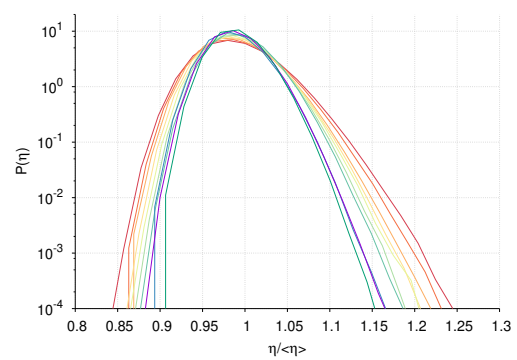
(c) Volum.



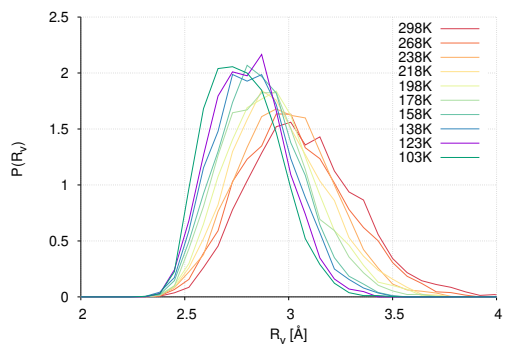
(d) Volums dividits pel seu valor mitjà i en escala logarítmica.



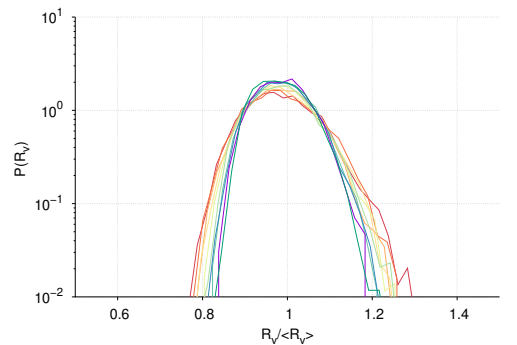
(e) Esfericitat.



(f) Esfericitat dividida pel seu valor mitjà i en escala logarítmica.

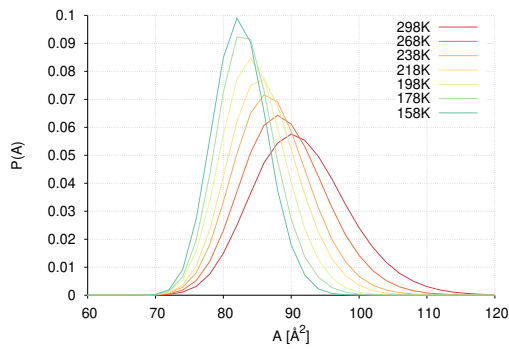


(g) Radi de les vacants.

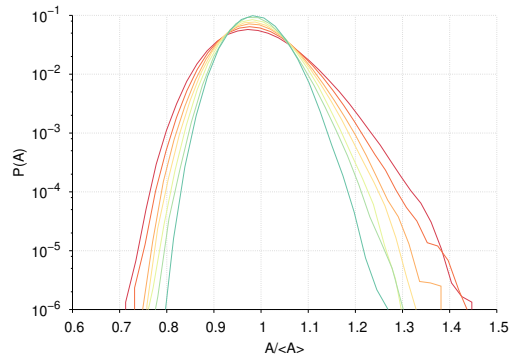


(h) Radi de les vacants dividides pel seu valor mitjà i en escala logarítmica.

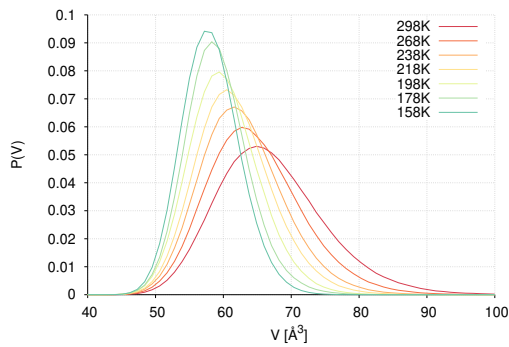
Figura 7.14: Propietats dels VP en metoxi i per a diferents temperatures. Les subfigures de l'esquerra mostren les densitats de probabilitat $P(X)$, i a la dreta les mateixes quantitats normalitzades pel valor mitjà $X^* = X/\langle X \rangle$ i en escala logarítmica en l'eix vertical.



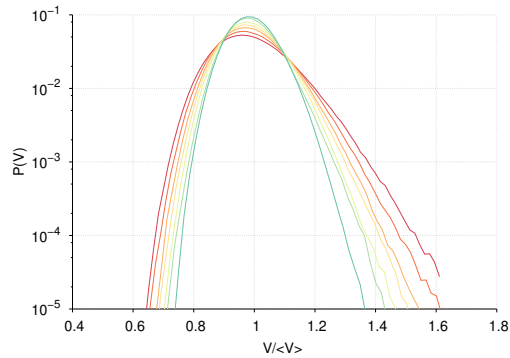
(a) Àrea total.



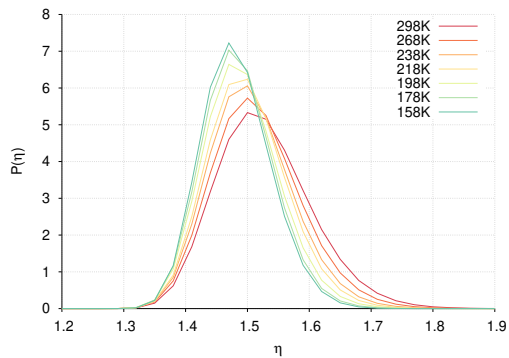
(b) Àrees dividides pel seu valor mitjà i en escala logarítmica.



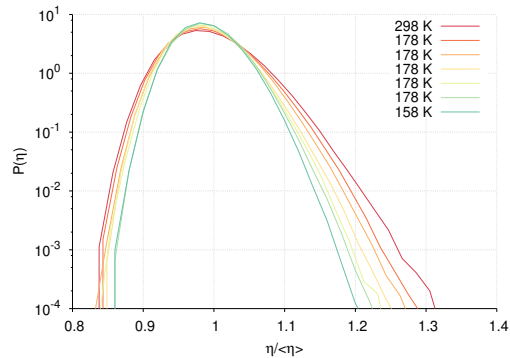
(c) Volum.



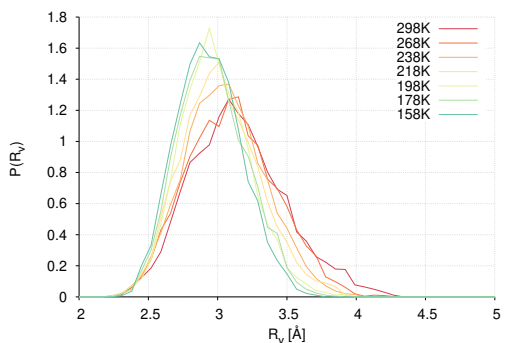
(d) Volums dividits pel seu valor mitjà i en escala logarítmica.



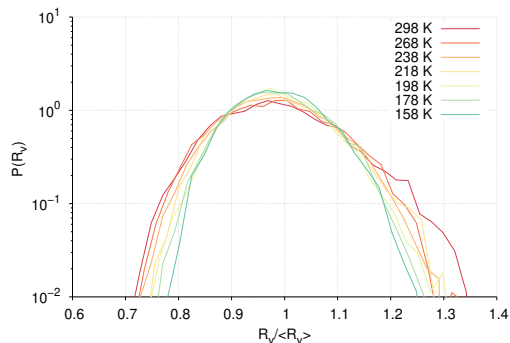
(e) Esfericitat.



(f) Esfericitat dividida pel seu valor mitjà i en escala logarítmica.



(g) Radi de les vacants.



(h) Radi de les vacants dividides pel seu valor mitjà i en escala logarítmica.

Figura 7.15: Propietats dels VP en metanol i per a diferents temperatures. Les subfigures de l'esquerra mostren les densitats de probabilitat $P(X)$, i a la dreta les mateixes quantitats normalitzades pel valor mitjà $X^* = X/\langle X \rangle$ i en escala logarítmica en l'eix vertical.

T [K]	$\langle V \rangle \pm \sigma_V$ [\AA^3]	$\langle A \rangle \pm \sigma_A$ [\AA^2]	$\langle R_v \rangle \pm \sigma_R$ [\AA]	$\langle \eta \rangle \pm \sigma_\eta$	$\langle N_f \rangle \pm \sigma_N$	$(L^{sim})^3$ [\AA^3]
298	67.6 ± 6.4	91.1 ± 5.5	3.11 ± 0.26	1.47 ± 0.06	14.6 ± 1.5	67.64
268	65.8 ± 5.8	89.2 ± 5.1	3.06 ± 0.25	1.46 ± 0.06	14.6 ± 1.5	65.76
238	63.8 ± 5.3	87.2 ± 4.6	3.02 ± 0.23	1.45 ± 0.05	14.5 ± 1.5	63.76
218	62.5 ± 4.9	85.9 ± 4.3	2.99 ± 0.23	1.44 ± 0.05	14.5 ± 1.4	62.46
198	61.2 ± 4.5	84.5 ± 4.0	2.96 ± 0.22	1.43 ± 0.05	14.4 ± 1.4	61.18
178	60.0 ± 4.2	83.2 ± 3.7	2.93 ± 0.21	1.42 ± 0.05	14.3 ± 1.3	59.96
158	58.7 ± 3.9	82.0 ± 3.4	2.89 ± 0.19	1.41 ± 0.04	14.3 ± 1.2	58.73
138	57.5 ± 3.5	80.7 ± 3.1	2.87 ± 0.19	1.41 ± 0.04	14.2 ± 1.1	57.54
123	56.7 ± 3.4	79.8 ± 3.0	2.84 ± 0.18	1.40 ± 0.04	14.2 ± 1.1	56.67
103	55.6 ± 3.1	78.6 ± 2.8	2.82 ± 0.17	1.39 ± 0.04	14.1 ± 1.1	55.61

Taula 7.5: Valors obtinguts per a les principals propietats dels VP en metoxi i per diferents temperatures. L'última columna és el volum de la capsa de simulació.

T [K]	$\langle V \rangle \pm \sigma_V$ [\AA^3]	$\langle A \rangle \pm \sigma_A$ [\AA^2]	$\langle R_v \rangle \pm \sigma_R$ [\AA]	$\langle \eta \rangle \pm \sigma_\eta$	$\langle N_f \rangle \pm \sigma_N$	$(L^{sim})^3$ [\AA^3]
298	67.6 ± 8.0	92.6 ± 7.1	3.18 ± 0.34	1.54 ± 0.08	14.9 ± 1.6	67.64
268	65.3 ± 7.0	90.2 ± 6.3	3.14 ± 0.32	1.53 ± 0.07	14.9 ± 1.5	65.29
238	63.4 ± 6.2	88.3 ± 5.7	3.09 ± 0.29	1.52 ± 0.07	14.9 ± 1.6	63.29
218	62.2 ± 5.7	87.1 ± 5.3	3.06 ± 0.28	1.52 ± 0.06	14.8 ± 1.5	62.21
198	60.8 ± 5.2	85.6 ± 4.8	3.02 ± 0.25	1.51 ± 0.06	14.8 ± 1.5	60.79
178	59.7 ± 4.6	84.5 ± 4.4	3.00 ± 0.25	1.50 ± 0.06	14.8 ± 1.3	59.71
158	58.7 ± 4.3	83.5 ± 4.0	2.97 ± 0.23	1.50 ± 0.06	14.7 ± 1.4	58.74

Taula 7.6: Valors obtinguts per a les principals propietats dels VP en metanol i per diferents temperatures. L'última columna és el volum de la capsa de simulació.

La quarta distribució representada a les figures 7.14 i 7.15 fa referència al radi de les vacants dels poliedres obtinguts. Aquestes vacants se situen al voltant dels vèrtexs dels VP, i el seu radi es correspon amb la distància mitjana des del vèrtex, centre de la vacant, fins a les respectives molècules veïnes. Grans radis de les vacants poden relacionar-se amb grans inhomogeneïtats estructurals [137]. A través de la funció $P(R_v)$ es pot fer una estimació del nombre de vacants prou grans per a poder incorporar una molècula més al sistema. Aquesta propietat disminueix amb la temperatura per ambdós sistemes. Els valors tornen a ser més grans en MeOH, a totes les temperatures.

A les figures 7.16 i 7.17 es mostren les distribucions de probabilitat de les àrees de cada cara individual i la longitud de les arestes de cada cara dels VP. Podem observar que els canvis amb la temperatura són més importants en metoxi.

De manera general, podem relacionar grans cares individuals amb primers veïns propers, i per contra, àrees individuals petites amb primers veïns més llunyans. La presència del pic per valors d'àrea molt petits, en ambdós sistemes, es pot associar

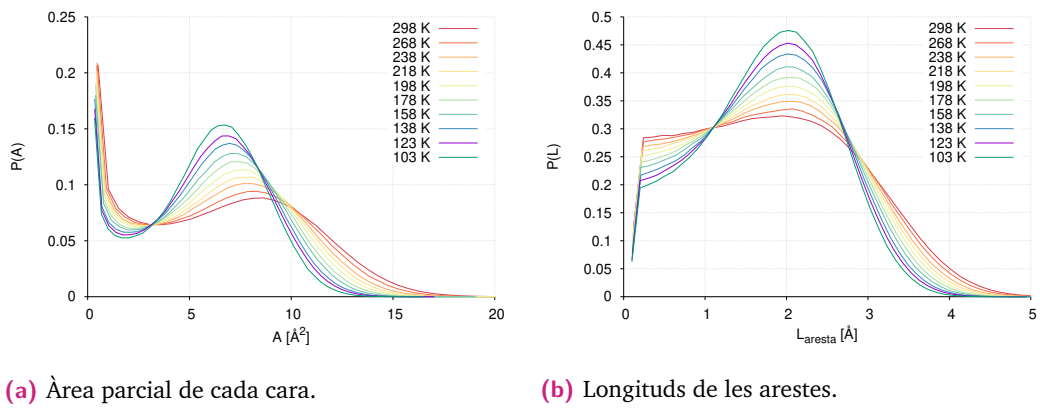


Figura 7.16: Distributions de probabilitat de les àrees (a), i de les longituds de les arestes (b) dels poliedres de Voronoi en metoxi a diferents temperatures.

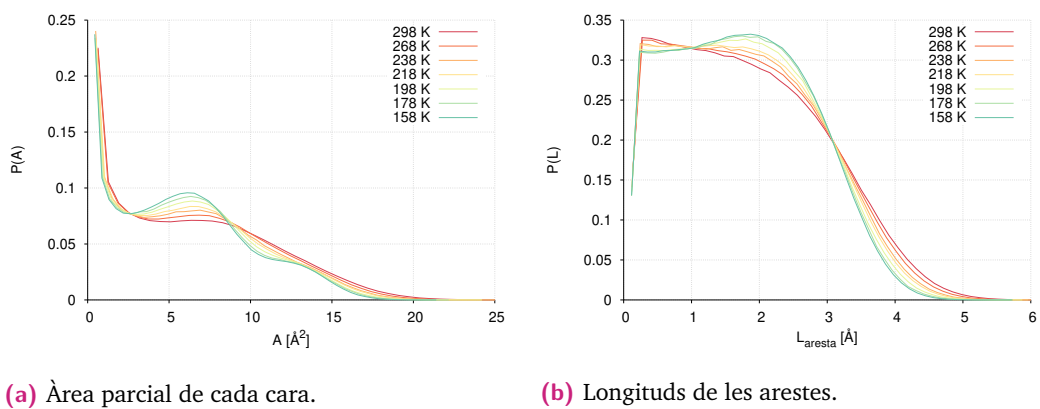


Figura 7.17: Distributions de probabilitat de les àrees (a), i de les longituds de les arestes (b) dels poliedres de Voronoi en metanol a diferents temperatures.

amb les fluctuacions tèrmiques de les posicions dels centres moleculars. Es tracta d'un pic trivial que no aporta gaire informació sobre l'ordre local [137].

Per a valors intermedis, $A \sim 5 - 10 \text{ \AA}^2$, podem veure un segon pic per a metoxi, que va creixent en intensitat, i es va desplaçant cap a distàncies més curtes a mesura que refredem el sistema, passant de $A = 7.99 \text{ \AA}^2$ a temperatura ambient, fins a arribar a $A = 6.3 \text{ \AA}^2$ per a la temperatura més baixa. Per metanol, la situació és lleugerament diferent. Aquest segon pic es va formant a mesura que refredem el sistema. La posició d'aquest segon màxim per a metanol a 158 K val 5.91 \AA^2 , més petit que en metoxi. A [137], l'absència d'aquest segon pic està relacionada amb la presència de grans forats. Hem vist que a temperatura ambient, el radi de les vacants R_v és més gran per metanol que no pas per metoxi, i ho continua sent al refredar el sistema, quan apareix aquest segon màxim. Per tant, no s'observa que l'aparició d'aquest segon màxim vagi lligada a un major augment del radi de les vacants.

Pel que fa a les distribucions de probabilitat de les longituds de les arestes de cada cara, en ambdós sistemes destaca un màxim al voltant de $l_{aresta} = 2\text{\AA}$. Però mentre que en metoxi, aquest pic és aparent per a totes les temperatures, per a metanol, va emergent en refredar el sistema, i la seva intensitat també és menor.

7.4.3 Caracterització de les estructures

En diversos sistemes com líquids, sòlids i vidres, els poliedres de Voronoi s'han descrit en funció del nombre d'arestes per cara [131, 132, 133, 138], Per cada poliedre es pot construir una llista (n_3, n_4, \dots, n_9) , on n_i representa el nombre de cares amb i arestes. Aquests nombres caracteritzen la configuració local dels veïns de la partícula. En aquesta notació, podem escriure els poliedres corresponents a certes xarxes cristal·lines com:

- SCC: (0, 6) 6 cares de 4 arestes
- FCC i HCP: (0, 12) 12 cares amb 4 arestes
- BCC: (0, 6, 0, 8) 6 cares amb 4 arestes, i 8 cares amb 6 arestes.
- ICO: (20, 0) 20 cares amb 3 arestes

Com es pot veure, no totes les estructures cristal·lines tenen una notació diferenciada. HCP i FCC en són exemples.

%	$(n_3, n_4, n_5, n_6, n_7, n_8, n_9)$	$\sum n_i$
2.61	(0, 3, 6, 4, 0, 0, 0)	13
1.65	(1, 3, 4, 5, 1, 0, 0)	14
1.61	(0, 3, 6, 5, 0, 0, 0)	14
1.60	(0, 2, 8, 4, 0, 0, 0)	14
1.41	(0, 4, 5, 4, 1, 0, 0)	14
1.30	(1, 3, 5, 3, 2, 0, 0)	14
1.27	(1, 2, 6, 3, 1, 0, 0)	13
1.21	(0, 4, 4, 6, 0, 0, 0)	14
1.20	(1, 3, 5, 4, 2, 0, 0)	15
1.16	(1, 3, 4, 4, 1, 0, 0)	13

Taula 7.7: Percentatge de poliedres predominants per a metoxi a 298 K, n_i és el nombre de cares amb i vèrtex.

%	$(n_3, n_4, n_5, n_6, n_7, n_8, n_9)$	$\sum n_i$
3.40	(0, 3, 6, 4, 0, 0, 0)	13
2.42	(0, 2, 8, 4, 0, 0, 0)	14
2.21	(0, 3, 6, 5, 0, 0, 0)	14
1.93	(1, 3, 4, 5, 1, 0, 0)	14
1.61	(0, 4, 4, 6, 0, 0, 0)	14
1.55	(0, 1, 10, 2, 0, 0, 0)	13
1.49	(0, 4, 5, 4, 1, 0, 0)	14
1.42	(1, 2, 6, 3, 1, 0, 0)	13
1.39	(1, 3, 5, 3, 2, 0, 0)	14
1.37	(0, 2, 8, 2, 0, 0, 0)	12

Taula 7.8: Percentatge de poliedres predominants per a metoxi a 238 K, n_i és el nombre de cares amb i vèrtex.

A les taules 7.7 a 7.12, s'indica el percentatge de les diferents estructures per metoxi. Cada taula es correspon amb les estructures trobades a una certa temperatura. Per a totes les temperatures podem veure que $n_8 = n_9 = 0$, és a dir, no hi ha contribució de cares amb més de 7 arestes, i que, per sota de 158 K, $n_7 = 0$. Respecte de les estructures més observades, a temperatura ambient i fins a arribar a temperatures intermèdies, predomina l'estructura (0, 3, 6, 4, 0, 0, 0), amb una aparició del 2.61%, superior a la trobada en segona posició (1.65%). A mesura que refredem el sistema, la configuració (0, 2, 8, 4, 0, 0, 0) va guanyant pes, i a la temperatura més baixa veiem que aquesta estructura s'observa en un 7.45%, mentre que l'estructura predominant a temperatura ambient (0, 3, 6, 4, 0, 0, 0) ha quedat relegada a la tercera posició. A la temperatura més baixa estudiada sorgeix l'estructura (0, 0, 12), típica d'empaquetaments icosaèdrics, entre d'altres. Podem veure-hi també configuracions molt properes (0, 1, 10, 2, 0, 0, 0), (0, 1, 10, 3, 0, 0, 0), que segurament degut a les fluctuacions tèrmiques provenen de l'anterior.

%	$(n_3, n_4, n_5, n_6, n_7, n_8, n_9)$	$\sum n_i$
4.17	(0, 3, 6, 4, 0, 0, 0)	13
3.37	(0, 2, 8, 4, 0, 0, 0)	14
2.83	(0, 3, 6, 5, 0, 0, 0)	14
2.33	(0, 1, 10, 2, 0, 0, 0)	13
2.08	(1, 3, 4, 5, 1, 0, 0)	14
1.96	(0, 4, 4, 6, 0, 0, 0)	14
1.71	(0, 2, 8, 2, 0, 0, 0)	12
1.64	(0, 3, 6, 6, 0, 0, 0)	15
1.52	(0, 4, 5, 4, 1, 0, 0)	14
1.51	(1, 2, 6, 3, 1, 0, 0)	13

Taula 7.9: Percentatge de poliedres predominants per a metoxi a 198 K, n_i és el nombre de cares amb i vèrtex.

%	$(n_3, n_4, n_5, n_6, n_7, n_8, n_9)$	$\sum n_i$
4.97	(0, 3, 6, 4, 0, 0, 0)	13
4.68	(0, 2, 8, 4, 0, 0, 0)	14
3.62	(0, 3, 6, 5, 0, 0, 0)	14
3.50	(0, 1, 10, 2, 0, 0, 0)	13
2.34	(0, 4, 4, 6, 0, 0, 0)	14
2.23	(1, 3, 4, 5, 1, 0, 0)	14
2.09	(0, 3, 6, 6, 0, 0, 0)	15
2.05	(0, 2, 8, 5, 0, 0, 0)	15
1.96	(0, 2, 8, 2, 0, 0, 0)	12
1.93	(0, 2, 8, 3, 0, 0, 0)	13

Taula 7.10: Percentatge de poliedres predominants per a metoxi a 158 K, n_i és el nombre de cares amb i vèrtex.

%	$(n_3, n_4, n_5, n_6, n_7, n_8, n_9)$	$\sum n_i$
6.37	(0, 2, 8, 4, 0, 0, 0)	14
5.56	(0, 3, 6, 4, 0, 0, 0)	13
5.30	(0, 1, 10, 2, 0, 0, 0)	13
4.40	(0, 3, 6, 5, 0, 0, 0)	14
2.88	(0, 1, 10, 3, 0, 0, 0)	14
2.64	(0, 2, 8, 5, 0, 0, 0)	15
2.56	(0, 4, 4, 6, 0, 0, 0)	14
2.50	(0, 3, 6, 6, 0, 0, 0)	15
2.42	(0, 2, 8, 3, 0, 0, 0)	13
2.17	(0, 2, 8, 2, 0, 0, 0)	12

Taula 7.11: Percentatge de poliedres predominants per a metoxi a 123 K, n_i és el nombre de cares amb i vèrtex.

%	$(n_3, n_4, n_5, n_6, n_7, n_8, n_9)$	$\sum n_i$
7.45	(0, 2, 8, 4, 0, 0, 0)	14
6.85	(0, 1, 10, 2, 0, 0, 0)	13
5.43	(0, 3, 6, 4, 0, 0, 0)	13
4.50	(0, 3, 6, 5, 0, 0, 0)	14
3.61	(0, 1, 10, 3, 0, 0, 0)	14
3.15	(0, 2, 8, 5, 0, 0, 0)	15
2.82	(0, 2, 8, 3, 0, 0, 0)	13
2.60	(0, 0, 12, 0, 0, 0, 0)	12
2.59	(0, 3, 6, 6, 0, 0, 0)	15
2.46	(0, 2, 8, 2, 0, 0, 0)	12

Taula 7.12: Percentatge de poliedres predominants per a metoxi a 103 K, n_i és el nombre de cares amb i vèrtex.

T [K]	# VP analitzats	# classes de VP
298	2980977	7965
238	2989305	6580
198	2993875	5482
158	2996710	4326
123	2998410	3298
103	2998975	2755

Taula 7.13: Nombre de poliedres analitzats i les diferents classes trobades per a metoxi i per a les set temperatures indicades.

Per acabar l'anàlisi de les estructures en metoxi mostrem a la taula 7.13 el nombre de poliedres analitzats, així com el nombre de tipus de poliedres (classes) trobats, a cada temperatura seleccionada. S'observa que amb el refredament augmenta el nombre de poliedres construïts. Donades les regles de l'algorisme, presentades a la introducció, el nombre de situacions on l'algorisme no pot construir el poliedre, disminueix a mesura que baixem la temperatura. Aquest comportament es pot deure a la disminució de les fluctuacions tèrmiques i a l'aparició d'un cert ordre local. Efectivament, la gran disminució del nombre de classes de VP diferents mostra de forma clara l'aparició de cert ordre local. Amb el refredament, el nombre de possibles estructures que es poden donar disminueix, i com que el nombre total de poliedres no disminueix, només determinades distribucions moleculars locals són possibles.

Pel que fa a metanol, a les taules 7.14 a 7.17, podem observar el percentatge de cada estructura obtinguda així com el corresponent nombre total de cares, per les diferents temperatures analitzades. La primera característica a comentar són les diferents contribucions segons el nombre de cares. Podem veure com $n_8 = n_9 = 0$ per a totes les temperatures, i n_3 només val 1 o 0. Això implica que les cares de tres costats són molt infreqüents. En aquest sentit, és altament probable que aquest tipus de cares siguin molt petites, i que per tant es corresponguin amb veïns llunyans, i

%	$(n_3, n_4, n_5, n_6, n_7, n_8, n_9)$	$\sum n_i$
1.34	(0, 3, 6, 4, 0, 0, 0)	13
1.21	(1, 3, 4, 5, 1, 0, 0)	14
1.09	(1, 3, 5, 3, 2, 0, 0)	14
1.06	(0, 4, 5, 4, 1, 0, 0)	14
0.96	(1, 3, 5, 4, 2, 0, 0)	15
0.96	(1, 3, 4, 4, 1, 0, 0)	13
0.89	(1, 2, 6, 3, 1, 0, 0)	13
0.83	(1, 4, 3, 4, 2, 0, 0)	14
0.78	(0, 3, 6, 5, 0, 0, 0)	14
0.73	(1, 2, 6, 4, 1, 0, 0)	14

Taula 7.14: Percentatge de poliedres predominants per a metanol a 298 K, n_i és el nombre de cares amb i vèrtex.

%	estructura	$\sum n_i$
%	$(n_3, n_4, n_5, n_6, n_7, n_8, n_9)$	$\sum n_i$
1.68	(0, 3, 6, 4, 0, 0, 0)	13
1.44	(1, 3, 4, 5, 1, 0, 0)	14
1.25	(1, 3, 5, 3, 2, 0, 0)	14
1.23	(0, 4, 5, 4, 1, 0, 0)	14
1.11	(1, 3, 5, 4, 2, 0, 0)	15
1.03	(0, 3, 6, 5, 0, 0, 0)	14
1.00	(1, 3, 4, 4, 1, 0, 0)	13
0.99	(1, 2, 6, 3, 1, 0, 0)	13
0.91	(1, 4, 3, 4, 2, 0, 0)	14
0.89	(0, 2, 8, 4, 0, 0, 0)	14

Taula 7.15: Percentatge de poliedres predominants per a metanol a 238 K, n_i és el nombre de cares amb i vèrtex.

que probablement no haurien de ser comptats com a veïns reals. Poden formar part del pic inicial fictici de la figura 7.17, on es representa la densitat de probabilitat de l'àrea per cara, tot i que no són suficients per donar lloc a aquests pics.

Per MeOH també cal destacar que per totes les temperatures no hi ha cares amb més de deu arestes ($i \geq 10 \rightarrow n_i = 0$). Com en MeO, l'estructura més usual es correspon amb (0, 3, 6, 4, 0, 0, 0), i es manté amb el refredament, tot i que amb percentatges considerablement més petits. També cal destacar que les següents estructures més freqüents, es poden considerar la mateixa estructura, modificada per les fluctuacions tèrmiques presents en el sistema. Si sumem totes les contribucions amb estructura semblant, les tres primeres configuracions de les taules, podem arribar a obtenir percentatges semblants als que presenta aquesta estructura en MeO.

A [115] i [139], Coslovich et al, estudien l'ordre local mitjançant simulacions DM, utilitzant diferents models de barreges binàries sobrefredades que interactuen a

%	estructura	$\sum n_i$
%	$(n_3, n_4, n_5, n_6, n_7, n_8, n_9)$	$\sum n_i$
2.00	(0, 3, 6, 4, 0, 0, 0)	13
1.68	(1, 3, 4, 5, 1, 0, 0)	14
1.39	(1, 3, 5, 3, 2, 0, 0)	14
1.36	(0, 4, 5, 4, 1, 0, 0)	14
1.26	(0, 3, 6, 5, 0, 0, 0)	14
1.25	(1, 3, 5, 4, 2, 0, 0)	15
1.12	(0, 2, 8, 4, 0, 0, 0)	14
1.08	(0, 4, 4, 6, 0, 0, 0)	14
1.07	(1, 2, 6, 3, 1, 0, 0)	13
1.06	(1, 3, 4, 4, 1, 0, 0)	13

Taula 7.16: Percentatge de poliedres predominants per a metanol a 198 K, n_i és el nombre de cares amb i vèrtex.

%	estructura	$\sum n_i$
%	$(n_3, n_4, n_5, n_6, n_7, n_8, n_9)$	$\sum n_i$
2.41	(0, 3, 6, 4, 0, 0, 0)	13
1.93	(1, 3, 4, 5, 1, 0, 0)	14
1.60	(0, 3, 6, 5, 0, 0, 0)	14
1.50	(0, 2, 8, 4, 0, 0, 0)	14
1.49	(1, 3, 5, 3, 2, 0, 0)	14
1.43	(0, 4, 5, 4, 1, 0, 0)	14
1.39	(0, 4, 4, 6, 0, 0, 0)	14
1.36	(1, 3, 5, 4, 2, 0, 0)	15
1.13	(1, 2, 6, 3, 1, 0, 0)	13
1.09	(1, 4, 3, 4, 2, 0, 0)	14

Taula 7.17: Percentatge de poliedres predominants per a metanol a 158 K, n_i és el nombre de cares amb i vèrtex.

T [K]	# VP analitzats	# classes de VP
298	2944591	10361
238	2960616	8912
198	2970960	7955
158	2978424	7001

Taula 7.18: Nombre de poliedres analitzats i les diferents classes trobades per a metanol i per les quatre temperatures indicades.

través de potencials LJ, variant-ne la contribució (λ) de cada espècie. Per certs valors de λ es maximitza la fracció d'estructures icosaèdriques (0, 0, 12), i, per a aquests models, es pot observar una alta contribució de poliedres del tipus (0, 3, 6, 4), que són també les estructures més freqüents presentades en les taules anteriors pels dos models simulats. Aquest fet suggereix que la configuració (0, 3, 6, 4) pot ser un rastre de configuracions icosaèdriques afectades per les fluctuacions tèrmiques.

A la taula 7.18 es mostra el nombre concret de poliedres analitzats en metanol, així com el nombre de tipus de poliedres trobats a cada temperatura seleccionada. Dels resultats es desprèn que amb el refredament també augmenta el nombre de poliedres construïts. Com per a MeO, donades les regles de l'algorisme, el nombre de situacions prohibides disminueix amb la temperatura, a causa de la disminució de les fluctuacions tèrmiques i a l'aparició d'un cert ordre local. Els resultats corresponents al nombre de classes ens mostren de forma clara l'aparició de cert ordre local, com en MeO.

A les figures 7.18 a 7.21 mostrem alguns dels VP formats en diverses configuracions a temperatura ambient. En tots els VP la molècula central està en el seu centre.

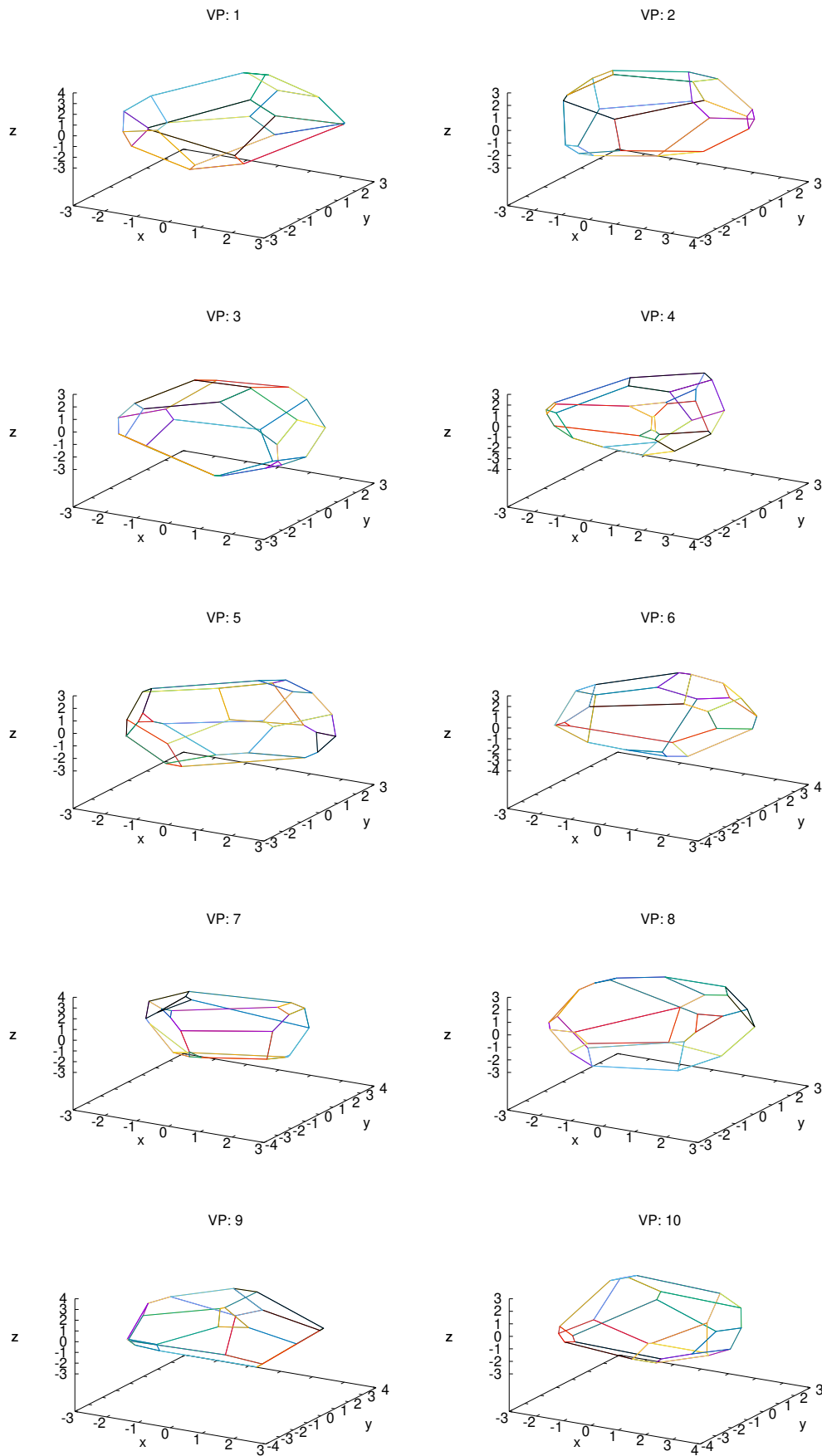
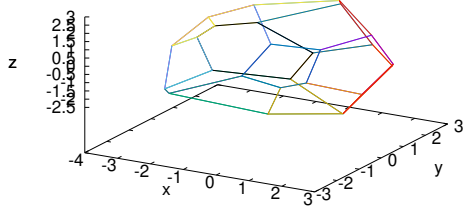
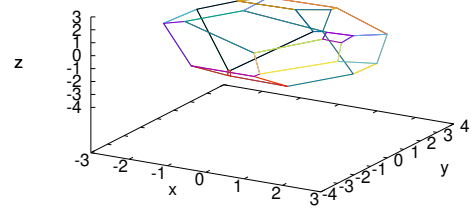


Figura 7.18: Exemples de VP per a metoxi a 298 K.

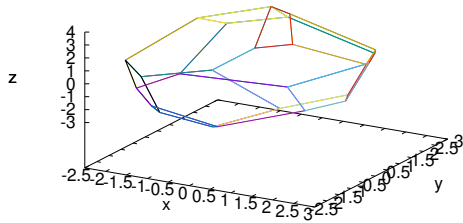
VP: 101



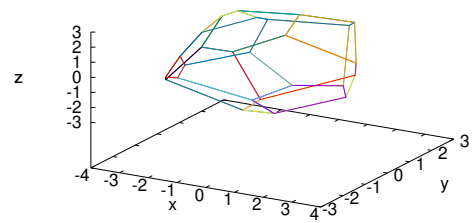
VP: 102



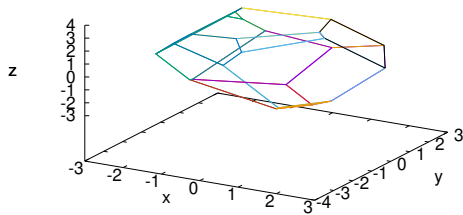
VP: 103



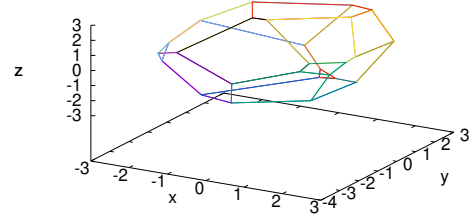
VP: 104



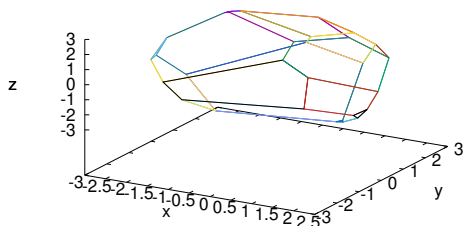
VP: 105



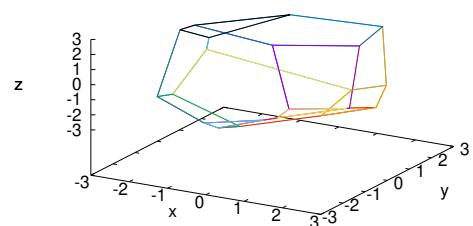
VP: 106



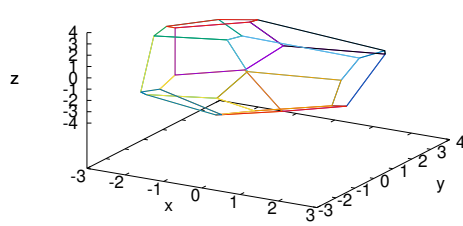
VP: 107



VP: 108



VP: 109



VP: 110

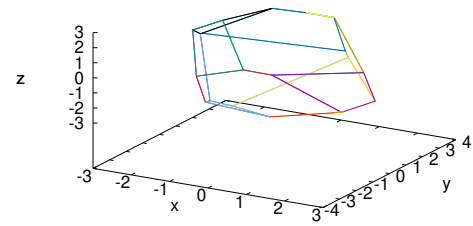


Figura 7.19: Exemples de VP per a metoxi a 298 K.

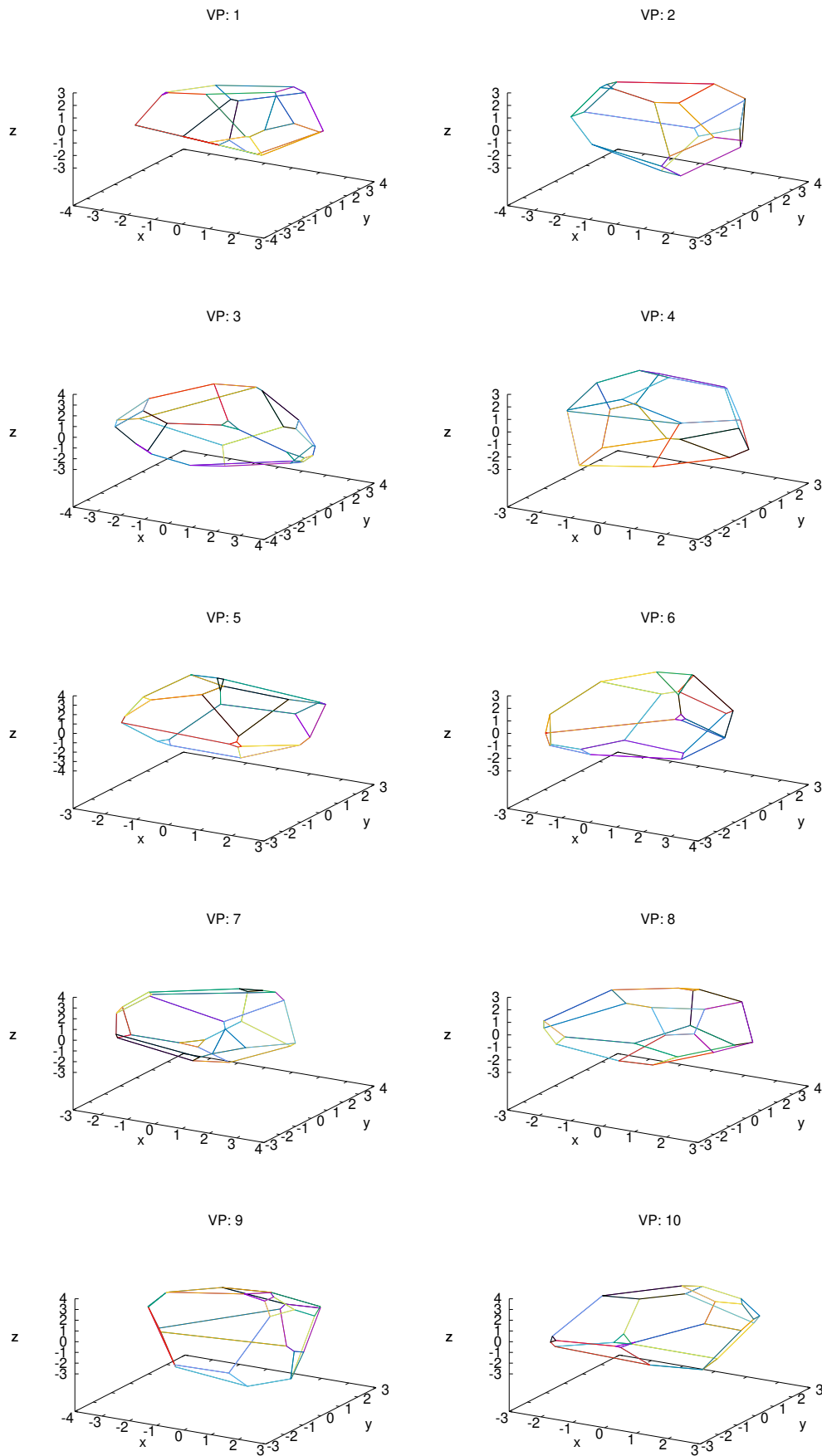
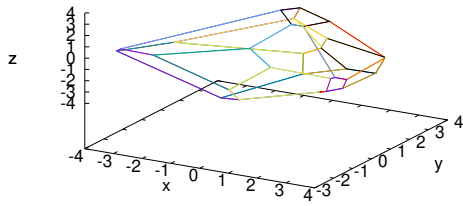
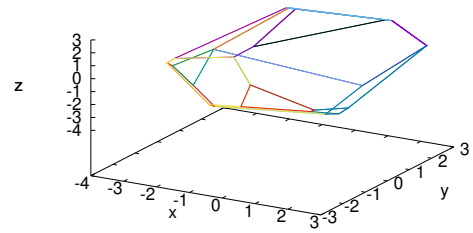


Figura 7.20: Exemples de VP per a metanol a 298 K.

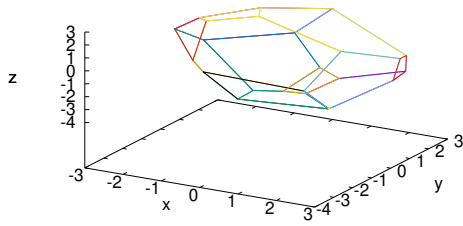
VP: 101



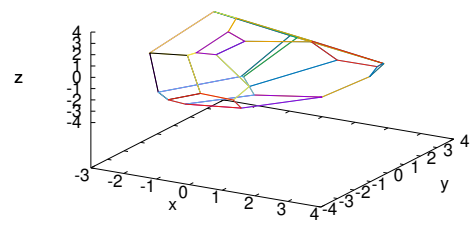
VP: 102



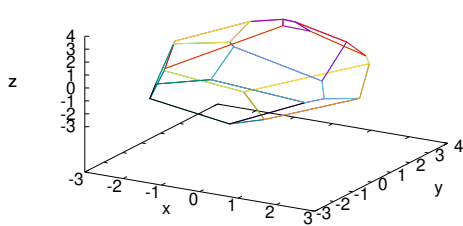
VP: 103



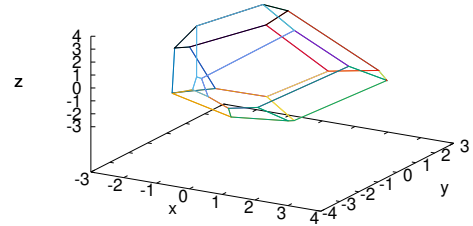
VP: 104



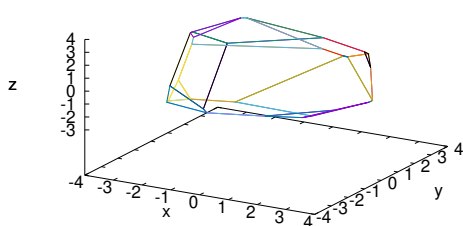
VP: 105



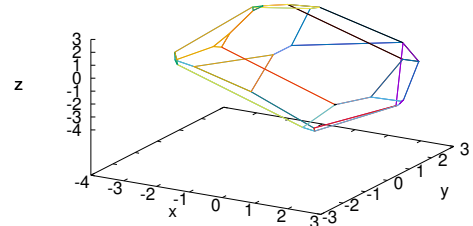
VP: 106



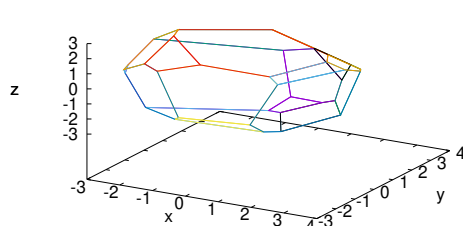
VP: 107



VP: 108



VP: 109



VP: 110

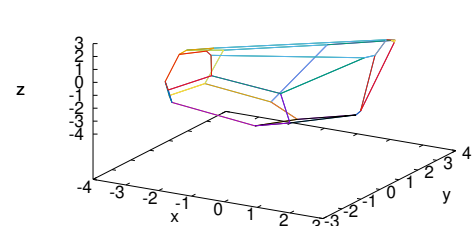


Figura 7.21: Exemples de VP per a metanol a 298 K.

7.5 Conclusions

En aquest capítol s'ha investigat l'estructura local dels dos sistemes estudiats a diferents temperatures. En primer lloc s'ha avaluat l'angle d'enllaç. Per al líquid no associatiu, s'han obtingut resultats molt similars als d'altres líquids amb interacció a parelles Lennard-Jones. Per a la primera capa de coordinació, el pic més important implica una configuració en forma de triangle quasi equilàter entre les tres molècules. En la segona capa, el pic més important es dona quan les dues molècules veïnes estan l'una al costat de l'altra. Els resultats per metanol són bastant diferents. A causa de l'enllaç per pont d'hidrogen, el nombre de primers veïns en MeOH és dos, menor que en MeO, i presenta una alta probabilitat en la regió $\theta \sim 75^\circ - 120^\circ$. Per a la segona capa predomina el pic situat al voltant dels 50° . Per a tots dos models, la dependència amb la temperatura és molt feble, amb màxims i mínims més acusats. En comparar els resultats de la primera capa en MeO amb els de la primera i segona capes en MeOH s'observa una semblança en les posicions dels màxims.

Els invariants rotacionals de segon ordre, Q_6 , han estat calculats per tal d'avaluar el grau de simetria orientacional dins d'un agrupament molecular. En metoxi, l'ordre d'enllaç no s'estén més enllà de la primera capa, i és per tant, de curt abast. En metanol els resultats per la segona capa són molt similars als d'una configuració totalment descorrelacionada. En tots dos casos, l'ordre orientacional augmenta lleugerament amb el refredament, però és menor que el corresponent a estructures cristal·lines.

La definició de veïns com aquelles molècules situades a distàncies inferiors als mínims de $g(r)$ no és adequada a l'hora d'establir quantes molècules participen en l'estructura local, especialment en els sistemes on la simetria esfèrica es veu frustrada per l'existència de ponts d'hidrogen. Per tal d'evitar aquesta longitud de tall en la definició de veïnatge, es pot utilitzar la tessellació del sistema mitjançant els poliedres de Voronoi: dues molècules són veïnes quan els seus respectius poliedres comparteixen una cara. L'anàlisi de les propietats topològiques i mètriques d'aquests poliedres ens ha permès investigar correlacions de la funció densitat de partícules de major ordre.

Els resultats per a les propietats topològiques dels poliedres de Voronoi (nombre de cares, de vèrtex, i d'arestes) són molt semblants en els dos sistemes estudiats, si bé sempre prenen valors lleugerament superiors en metanol. Cal destacar que l'anàlisi de les cares dels poliedres ha permès assignar 14 veïns per cada model, a diferència del valor obtingut a través de la funció $g(r)$, que dona valors bastant diferents pels dos models. Aquests valors disminueixen lleugerament amb el refredament. Les propietats mètriques que han estat avaluades són les àrees individuals de cada cara i

la longitud de les arestes. Els resultats obtinguts són similars pels dos models, tot i que el canvi amb el refredament és més marcat en MeO. D'aquesta manera, les diferències entre els dos models són clares en les propietats mètriques. Per contra, les diferències en les propietats topològiques són més subtils.

L'anàlisi dels poliedres de Voronoi permet quantificar l'augment en l'ordre local en tots dos sistemes. D'una banda augmenta el percentatge d'aparició de les estructures més freqüents, i de l'altre, disminueix el nombre de tipus de poliedres de Voronoi detectats. Aquesta disminució és d'un 65% en metoxi i d'un 33% en metanol.

Conclusions

S'ha investigat la dinàmica de reorientació de dos sistemes moleculars amb el mateix moment dipolar, i que només difereixen en la capacitat de formar ponts d'hidrogen.

En el sistema sense ponts d'hidrogen, els temps de relaxació translacionals són sempre majors que els temps de reorientació. Així i tot, els dos temps es poden ajustar a una llei potencial amb la mateixa temperatura crítica, d'acord amb la teoria de *mode coupling*. L'acoblament entre la reorientació dipolar i la translació, a baixes temperatures, resulta en el fet que les molècules amb major mobilitat translacional, també han sofert les variacions angulars més grans.

S'ha analitzat l'anisotropia de la dinàmica de rotació en metanol a diferents temperatures. S'ha diagonalitzat el tensor d'inèrcia del model molecular, i s'han calculat les velocitats de rotació al voltant dels eixos principals d'inèrcia. S'ha observat que la dinàmica fora del pla molecular té lloc a freqüències menors que la dinàmica en el pla molecular. En refredar el sistema no s'observa un canvi important en les freqüències involucrades, però sí en la importància dels pics.

S'ha constatat que la dinàmica rotacional de les molècules de metanol depèn del nombre de ponts d'hidrogen en què aquestes participen. A mesura que aquest nombre creix, els pics principals de l'espectre es mouen cap a freqüències més grans. Així mateix, els elements diagonals del tensor difusió rotacional disminueixen en tenir en compte estats d'enllaçament més grans. D'altra banda, tots els coeficients de difusió rotacionals disminueixen en refredar el sistema, però els mecanismes microscòpics predominants no són els mateixos a totes les temperatures. Mentre a temperatura ambient les rotacions fora del pla molecular dels grups CH_3 resulten ser el mecanisme principal per a la difusió rotacional, a baixes temperatures, les rotacions al voltant d'un eix perpendicular al pla molecular són les preferents. Però aquest fet no és cert per a molècules que estableixen un únic pont d'hidrogen. Per tant, el ritme de decreixement de la difusió rotacional amb la temperatura depèn fortament del nombre de ponts d'hidrogen que estableixen les molècules.

En el sistema sense ponts d'hidrogen, s'ha estudiat la rotació al voltant d'un eix perpendicular al dipol molecular. S'ha avaluat els coeficients de difusió utilitzant el pendent del desplaçament angular mitjà, a temps llargs. Comparats amb els seus

anàlegs translacionals, s'ha observat que, en disminuir la temperatura, la difusió translacional és més obstaculitzada. A més a més, la temperatura crítica associada a la rotació és considerablement més baixa. Això implica que mentre la rotació encara és activa, la dinàmica translacional es veu fortament obstaculitzada. Pel que fa a la correlació entre els moviments translacionals i rotacionals, els resultats mostren que poden ser considerades independents, en el rang de temperatures estudiat.

S'ha analitzat les relacions Stokes-Einstein (SE) i Stokes-Einstein-Debye (SED). Els resultats mostren un trencament de SE a temperatures més altes que no pas en SED. També s'ha comprovat que la substitució dels coeficients de difusió, pels inversos dels temps reorientacionals, no ha donat bons resultats, com s'ha vist per altres líquids moleculars. Petits moviments deguts a l'arrestament angular, contribueixen a la difusió rotacional, però no són suficients per explicar la relaxació dipolar reorientacional.

Pel que fa a la relaxació rotacional, s'ha testejat diferents models que donen lloc a relacions analítiques entre els temps de relaxació del moment angular, i els de reorientació. El model del Langevin reproduïx satisfactòriament el comportament del líquid no associatiu, fins i tot a l'estat sobrefredat, però no el de metanol. A tal efecte, caldrien models teòrics que incorporessin l'anisotropia molecular, i sobretot, la possibilitat de formar ponts d'hidrogen.

S'ha calculat també propietats dielèctriques en els dos sistemes. S'ha observat que tant el factor de Kirkwood com la permitivitat, disminueixen en suprimir la capacitat d'establir ponts d'hidrogen. Les molècules de metanol situades a la primera capa de coordinació tendeixen a orientar paral·lelament els seus moments dipolars, mentre que en absència de ponts d'hidrogen, tant l'orientació paral·lela com l'antiparal·lela són permeses. En refredar el líquid, el factor de Kirkwood també augmenta, i la contribució dels dipols situats a la segona capa de coordinació experimenta l'augment més gran a temperatures properes a la de la transició vítria.

Analitzant la funció de correlació del moment dipolar total del sistema a temperatura ambient, i per al sistema sense ponts d'hidrogen, s'ha vist que la contribució més gran prové de l'autocorrelació del moment dipolar, enfront de les correlacions entre dipols corresponents a diferents molècules. Per contra, en metanol, les correlacions entre orientacions de diferents molècules són més rellevants. A més a més, els temps de relaxació associats a les dues contribucions resulten prou diferents, mentre que en el sistema sense ponts d'hidrogen, aquestes diferències són menors. En conseqüència, el model de Debye reproduïx millor el model sense ponts d'hidrogen, i, en canvi, el model de Davidson-Cole resulta més adient per al metanol. Per temperatures properes a la transició vítria, en el cas del líquid no associatiu, el model de Debye no s'ajusta a la dinàmica del sistema. Les diferències observades no es deuen només a

l'increment relatiu del pes de la contribució de les correlacions creuades, sinó també a la diferència en els temps d'escala entre aquestes i les d'autocorrelació.

La densitat de moment dipolar en funció del vector d'ona ha estat analitzada en funció de les seves components longitudinal i transversal. El comportament de la component transversal és molt semblant al de la funció de correlació del moment dipolar total. La component longitudinal relaxa més ràpidament que la component transversal en tots dos sistemes. Els moviments libracionals que es detecten per temps curts en metanol desapareixen en suprimir la capacitat de formar ponts d'hidrogen, donant lloc a un comportament oscil·latori sobreemorteït.

Amb l'objectiu d'obtenir informació sobre l'estructura local més enllà de les funcions de distribució a parelles, s'ha realitzat l'anàlisi dels poliedres de Voronoi. Aquesta anàlisi ha permès quantificar l'augment en l'ordre local en tots dos sistemes. D'una banda, s'ha obtingut que augmenta el percentatge d'aparició de les estructures més freqüents, i de l'altre, que disminueix el nombre de tipus de poliedres de Voronoi detectats.

Bibliografia

- [1]R. Zallen. *The Physics of Amorphous Solids*. New York: John Willey i Sons, 1983 (v. la pàg. 1).
- [2]C.A. Angell. A: *Science* 267 (1995), pàg. 1924 (v. la pàg. 1).
- [3]M. Canales i G. Sesé. A: *J. Chem. Phys.* 125.906 (2006), pàg. 054 (v. la pàg. 2).
- [4]R. Richert. A: *Chem. Phys. Lett.* 216.223 (1993) (v. la pàg. 2).
- [5]E.R. Weeks, J.C. Crocker, A.C. Levitt, A. Schofield i D.A. Weitz. A: *Science* 287.627 (2000) (v. la pàg. 2).
- [6]L. Berthier, G. Biroli, J.P. Bouchaud, L. Cipelletti i W. van Saarloos. *Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids, and Granular Media (International Series of Monographs on Physics)*. USA: Oxford University Press, 2011 (v. la pàg. 2).
- [7]C. Donati, S.C. Glotzer, P.H. Poole, W. Kob i S.J. Plimpton. A: *Phys. Rev. E* 60.3107 (1999) (v. la pàg. 2).
- [8]S.A. Kivelson i G. Tarjus. A: *Nature Materials* 7.831 (2008) (v. la pàg. 3).
- [9]G. Sesé i R. Palomar. A: *J. Chem. Phys.* 114.9974 (2001) (v. la pàg. 3).
- [10]J.P. Hansen i I.R. Macdonald. *Theory of Simple Liquids (Fourth Edition)*. Oxford: Academic Press, 2013 (v. les pàg. 3, 9, 12, 17 - 19, 22 - 24, 32, 33, 36, 37, 54, 63, 72, 155, 172).
- [11]W. Gotze. *Liquids, Freezing and the Glass Transition*. Ed. de J. Zinn-Justin J.P. Hansen D. Levesque. North Holland, Amsterdam: Les Houches, 1991 (v. les pàg. 3, 10).
- [12]W. Kob. *Supercooled liquids: Advances and Novel Applications*. Ed. de J. T. Fourkas, D. Kivelson, U. Mohanty i K. A. Nelson. Vol. 676. ACS Symposium Series, 1997, pàg. 28 (v. les pàg. 3, 10).
- [13]R. Palomar i G. Sesé. A: *J. Phys. Chem. B* 109.499 (2005) (v. la pàg. 3).
- [14]W.L. Jorgensen. A: *J. Phys. Chem.* 90.1276 (1986) (v. les pàg. 3, 40, 78).
- [15]R. Palomar i G. Sesé. A: *Phys. Rev. E* 75.011505 (2007) (v. la pàg. 3).
- [16]R. Palomar i G. Sesé. A: *J. Chem. Phys.* 129.064505 (2008) (v. les pàg. 3, 66, 67, 178).
- [17]M.T. Cicerone i M.D. Ediger. A: *J. Chem. Phys.* 104.7210 (1996) (v. la pàg. 5).
- [18]P.G. Debenedetti T.G. Lombardo i F.H. Stillinger. A: *J. Chem. Phys.* 125.174507 (2006) (v. la pàg. 5).

- [19]S.R. Becker, P.H. Poole i F.W. Starr. A: *Phys. Rev. Lett.* 97.055901 (2006) (v. les pàg. 5, 63).
- [20]M.G. Mazza, N. Giobambatista, F.W. Starr i H.E. Stanley. A: *Phys. Rev. Lett.* 96.057803 (2006) (v. les pàg. 5, 37, 104).
- [21]M.G. Mazza, N. Giobambatista, H.E. Stanley i F.W. Starr. A: *Phys. Rev. E* 76.031203 (2007) (v. les pàg. 5, 37, 63, 104).
- [22]S. Kammerer, W. Kob i R. Schilling. A: *Phys. Rev. E* 56.5450 (1997) (v. les pàg. 5, 36, 64).
- [23]C. De Michele i D. Leporini. A: *Phys. Rev. E* 63.036702 (2001) (v. les pàg. 5, 54, 63, 64).
- [24]S.H. Chong i W. Kob. A: *Phys. Rev. Lett.* 102.025702 (2009) (v. la pàg. 5).
- [25]Fujara. A: *Z. Phys. B Condensed Matter* 88.195 (1992) (v. la pàg. 5).
- [26]I. Chang i H. Sillescu. A: *J. Phys. Chem. B* 101.8794 (1997) (v. la pàg. 5).
- [27]F. Wang Z. Zheng i Y. Han. A: *Phys. Rev. Lett.* 107.065702 (2011) (v. la pàg. 5).
- [28]G. Sesé, J. Ortiz de Urbina i R. Palomar. A: *J. Chem. Phys.* 137.11 (2012) (v. les pàg. 5, 68).
- [29]P. Sindzingre i M.L. Klein. A: *J. Chem. Phys.* 92.4681 (1992) (v. la pàg. 5).
- [30]R. Palomar i G. Sesé. A: *J. Phys. Chem. B* 109.490 (2005) (v. les pàg. 5, 107).
- [31]K. Yoshida, T. Yamaguchi, T. Yokoo i S. Itoh. A: *J. Mol. Liq.* 222.395 (2016) (v. la pàg. 5).
- [32]M. Matsumoto i K. E. Gubbins. A: *J. Chem. Phys.* 93.1981 (1990) (v. les pàg. 5, 79, 80, 83 - 85, 96).
- [33]R. Palomar i G. Sesé. A: *J. Chem. Phys.* 133.044501 (2010) (v. la pàg. 5).
- [34]E. Guàrdia, G. Sesé i J.A. Padró. A: *J. Mol. Liq.* 62 62.1 (1994) (v. les pàg. 5, 100).
- [35]E. Guàrdia J. Martí i J.A. Padró. A: *J. Mol. Liq.* 64.1 (1995) (v. les pàg. 5, 104, 110).
- [36]J. Ortiz de Urbina, G. Sesé i R. Palomar. A: *J. mol. liquids* 301 (2020) (v. les pàg. 5, 120).
- [37]Z. Chen, D. Bi, R. Liu et al. A: *Cehm. Phys. Lett.* 551.81 (2012) (v. les pàg. 5, 121).
- [38]Y. Wang, S. Teitel i C. Dellago. A: *J. Chem. Phys.* 122.214722-214738 (2005) (v. les pàg. 5, 165, 167).
- [39]P.G. Hudge B.D. Watode i A.C. Kumbharkhane. A: *J. Mol. Liq.* 198.51 (2014) (v. les pàg. 5, 121).
- [40]V. Conti Nibali i M. Havenith. A: *. Am. Chem. Soc.* 136.12800 (2014) (v. les pàg. 5, 121).
- [41]H.A. Chaube, V.A. Rana, P. Hudge i A.C. Kumbharkhane. A: *J. Mol. Liq.* 211.346 (2015) (v. les pàg. 5, 124, 140, 142).
- [42]G. Sesé, J. Ortiz de Urbina i R. Palomar. A: *Phys Rev E* 94.1 (2016) (v. les pàg. 5, 156).

- [43]R. Zwanzig. *Nonequilibrium statistical mechanics*. New York: Oxford university press, 2001 (v. les pàg. 8, 33).
- [44]J.P. Boon i S. Yip. *Molecular hydrodynamics*. New York: McGrawMcGraw-Hill Internati-onall, 1980 (v. la pàg. 9).
- [45]K. Binder et W. Kob. *Glassy materials and disorderes solids*. Singapore: World Scientific Publising Co., 2005 (v. la pàg. 10).
- [46]R. Bohmer, K.L. Ngai, C.A. Angell i D.J. Plazek. A: *J. Chem. Phys* 99.4201 (1993) (v. la pàg. 11).
- [47]Gorur G. Raju. *Dielectrics in electric fields*. Taylor & Francis CRC, 2016 (v. la pàg. 12).
- [48]P. Debye. *Polar Molecules*. New York: chemical catalogue company, 1929 (v. les pàg. 14, 19, 122, 126, 135).
- [49]L. Onsager. A: *J. American Chem. Soc.* 58.8 (1936), pàg. 1486 - 1493 (v. la pàg. 14).
- [50]J.G. Kirkwood. A: *J. Chem. Phys.* 7.911 (1939) (v. les pàg. 14, 122, 129).
- [51]H. Frolich. *Theory of dielectrics: dielectric constant and dielectric loss*. Oxford University Press, 1949 (v. les pàg. 14, 15, 129).
- [52]A. Chelkowski. *Dielectric physics*. Elsevier, 1980 (v. la pàg. 15).
- [53]B. Bagchi A. Chandra. A: *J. Chem. Phys.* 90.1832 (1989) (v. les pàg. 16, 145).
- [54]Graham Williams. A: *Chemical Reviews* 72.1 (1972) (v. la pàg. 16).
- [55]R.H. Cole. A: *Molecular physics* 26.4 (1973), pàg. 969 - 977 (v. les pàg. 16, 129).
- [56]K.S.Cole i R.H.Cole. A: *J. Chem. Phys.* 9.341 (1941) (v. la pàg. 16).
- [57]D.A. Mcquarrie. *Statistical Mechanics*. California: University Science Books, 2000 (v. les pàg. 17, 20, 33, 34, 36, 157).
- [58]G. B. Arfken i H. J. Weber. „Mathematical methods for physicists and engineers“. A: (2005). Ed. d'Elsevier Academic Press (sixth edition) (v. les pàg. 17, 165).
- [59]P.A. Madden i D. Kivelson. A: *Adv. Chem. Phys.* 56.467 (1984) (v. les pàg. 19, 129, 134, 154).
- [60]L. Saiz, E. Guàrdia i J.A. Padró. A: *J. Chem. Phys.* 113.2814 (2000) (v. les pàg. 19, 121, 122, 126, 130, 140, 142, 146, 154).
- [61]D. W. Davidson. A: *Can. J. Chem* 39.3 (1961) (v. les pàg. 21, 137).
- [62]M.P. Allen i D.J. Tildesley. *Computer Simulations of liquids*. Oxford: Claredon Press, 1987 (v. les pàg. 27, 28, 30, 43).
- [63]D. Frenkel i B. Smith. *Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applica-tions*. San Diego: Academic Press, 2002 (v. les pàg. 27, 30, 31, 124).
- [64]Richard J. Sadus. *Molecular simulation of fluids*. Australia: Elsevier Ltd., 2002 (v. les pàg. 27, 31).
- [65]D.C. Rapaport. *The art of molecular dynamics simulation*. New York: Cambridge uni-versity press, 2004 (v. les pàg. 27, 31).

- [66]R. Palomar. „Simulació per Dinàmica Molecular de Líquids Moleculars Sobrerefredats“. Tesi doct. UPC - Technical University of Catalonia, 2007 (v. les pàg. 27, 34, 38, 41, 43, 45, 46, 48, 50, 52-54, 61, 62, 64, 70, 74, 78, 95, 104, 105, 110, 124, 130).
- [67]J.P. Ryckaert, G. Cicotti i H.J.C. Berendsen. A: *J. Comput. Phys.* 23.327 (1977) (v. la pàg. 30).
- [68]S.W. de Leeuw, J.W. Perram i E.H. Smith. A: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 37.245 (1986) (v. la pàg. 31).
- [69]L.M. Svishchev i P.G. Kusalik. A: *J. Chem. Phys.* 98.728 (1994) (v. la pàg. 36).
- [70]D. Rozmanov i P.G. Kusalik. A: *J. Chem. Phys.* 136.044507 (2012) (v. les pàg. 36, 107).
- [71]E. Guàrdia, G. Sesé i J. A. Padró. A: *J. Mol. Liq.* 62.1 (1994) (v. la pàg. 38).
- [72]G. Hummer et N. Gronbench-Jensen et M. Neumann. A: *J. Chem. Phys.* 109.2791 (1998) (v. la pàg. 41).
- [73]H.J.C. Berendsen et J.P.M. Postma et W.F. van Gunsteren et A. Dinola et J.R. Haak. A: *J. Chem. Phys.* 81.3684 (1984) (v. la pàg. 41).
- [74]H.J. Böhm, I.R. McDonald i P.A. Madden. A: *Mol. Phys.* 49.347 (1983) (v. la pàg. 46).
- [75]H. Tanaka. A: *J. Stat. Mech. P12001* (2010) (v. la pàg. 47).
- [76]R. Rey. A: *J. Phys. Chem. B* 112.344 (2008) (v. la pàg. 58).
- [77]P.S. Hubbard. A: *Phys. Rev.* 131.1155 (1963) (v. la pàg. 60).
- [78]R.G. Gordon. A: *J. Chem. Phys.* 1307.1965 (43) (v. la pàg. 60).
- [79]P.E. Egelstaff. *An introduction to the Liquid State*. Oxford: Clarendon Press, 1992 (v. la pàg. 63).
- [80]R. Rey. A: *J. Chem. Phys.* 129.224509 (2008) (v. les pàg. 69, 117, 118).
- [81]R.E.D. McClung. A: *J. Chem. Phys.* 51.3842 (1969) (v. les pàg. 69, 117).
- [82]M. Fixman i K. Rider. A: *J. Chem. Phys.* 51.2425 (1969) (v. les pàg. 69, 117).
- [83]G.C. Pimentel et A.L. McClellan. *The hydrogen bond*. W.H. Freeman i Company, 1960 (v. la pàg. 78).
- [84]S.J. Grabowsky. *Hydrogen bonding*. Springer, 2006 (v. la pàg. 78).
- [85]M. Haughney, M. Ferrario i I.R. McDonald. A: *J. Phys. Chem.* 91.4934 (1987) (v. les pàg. 78, 79, 115).
- [86]M.A. González, E Enciso, F.J. Bermejo i M. Bée. A: *Phys. Rev. B* 61.6654 (2000) (v. la pàg. 78).
- [87]E. Guàrdia L. Saiz J.A. Padró. A: *J. Phys. Chem. B* 101.75 (1997) (v. les pàg. 78, 104, 110).
- [88]A.G. Kalinichev i J.D. Bass. A: *Chem Phys Lett.* 231.301 (1994) (v. la pàg. 78).
- [89]G.E. Walrafen. *Water (a Comprehensive treatise, Vol. 1)*. Boston: Springer, 1972 (v. la pàg. 92).
- [90]B. Guillot, P. Marteau i J. Obriot. A: *J. Chem. Phys.* 93.6148 (1990) (v. les pàg. 98, 99).

- [91]R.W. Impey, P.A. Madden i I.R. McDonald. A: *Molecular Physics* 46.3 (1982) (v. les pàg. 99, 102, 103, 113).
- [92]K.N. Woods i H. Wiedermann. A: *J. Chem. Phys.* 123.134506 (2005) (v. la pàg. 99).
- [93]F. Franks. *Water: A comprehensive Treatise (vol I)*. Plenum press, London, 1972 (v. la pàg. 102).
- [94]U. Balucani, J.P. Brodholt i R. Vallauri. A: *J. Phys.: Condens. Matter* 8.6139 (1996) (v. les pàg. 104, 110).
- [95]G. Lévi, J.P. Marsault, F. Marsault-Hérail i R.E.D. Clung. A: *J. Chem. Phys.* 73.2443 (1980) (v. la pàg. 117).
- [96]R.M. Lynden-Bell i I.R. McDonald. A: *Mol. Phys.* 43.1429 (1981) (v. la pàg. 117).
- [97]R. Rey. A: *J. Phys. Chem.* 112.344 (2008) (v. la pàg. 118).
- [98]F. Sciortino, P. Gallo, P. Tartaglia i S.-H. Chen. A: *Phys. Rev. E* 54.6331 (1996) (v. les pàg. 118, 119).
- [99]D. Paschek i A. Geiger. A: *J. Phys. Chem. B* 103.4139 (1999) (v. les pàg. 118, 119).
- [100]L.M. Wang i R. Richert. A: *J. Chem. Phys.* 121.11170 (2004) (v. la pàg. 121).
- [101]H.A. Chaube, P. Hudge V.A. Rana i A.C. Kumbharkhane. A: *J. Mol. Liq.* 193.29 (2014) (v. la pàg. 121).
- [102]T. Fonseca i B.M. Ladanyi. A: *J. Chem. Phys.* 93.8148 (1990) (v. les pàg. 121, 122, 125, 142, 146, 154).
- [103]M.S. Skaf, T. Fonseca i B.M. Ladanyi. A: *J. Chem. Phys.* 98.8929 (1993) (v. les pàg. 121, 122, 124 - 126, 142, 146, 154).
- [104]D. Fragiadakis i C. M. Roland. A: *Phys. Rev. E* 89.052304 (2014) (v. la pàg. 121).
- [105]D. Fragiadakis i C. M. Roland. A: *Phys. Rev. E* 91.022310 (2015) (v. la pàg. 121).
- [106]Chao Zhang, J. Hutter i M. Sprik. A: *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016), pàg. 2696 - 2701 (v. la pàg. 128).
- [107]S.H. Glarum. *Dielectric Properties and Molecular Behavior*. Van Nostrand: N.E. Hill et al eds., 1969 (v. la pàg. 129).
- [108]J.A. Padró, L. Saiz i E. Guàrdia. A: *J. Mol. Struct.* 416.243 (1997) (v. la pàg. 134).
- [109]C. Brot i M. Magat. A: *J. Chem. Phys.* 39.841 (1963) (v. la pàg. 134).
- [110]H. Weingartner, H. Nadolny, A. Oleinikova i R. Ludwig. A: *J. Chem. Phys.* 120.24 (2004) (v. la pàg. 134).
- [111]D.W. Davidson i R.H. Cole. A: *J. Chem. Phys.* 18.1417 (1950) (v. la pàg. 137).
- [112]D.M.F. Edwards, P.A. Madden i I.R. McDonald. A: *Molec. Phys.* 51.1141 (1984) (v. les pàg. 142, 154).
- [113]A.D.J. Haymet. A: *Chem. Phys. Lett.* 107.77 (1984) (v. les pàg. 157, 159).
- [114]U. Balucani i R. Vallauri. A: *Chem. Phys. Lett.* 166.77 (1988) (v. la pàg. 158).
- [115]D. Coslovich i G. Pastore. A: *The Journal of Chemical Physics* 127.12 (2007) (v. les pàg. 159, 187).

- [116]P. Ganesh i M. Widom. A: *Phys. Rev. B* 74.134205 (2006) (v. la pàg. 159).
- [117]M.Canales i J.A.Padró. *Molecular liquids: New perspectives in physics and chemistry*. Netherlands: Springer, 1992 (v. la pàg. 159).
- [118]P. Steinhardt D. Nelson i M. Ronchetti. A: *Physical Review B* 28.784 (1983) (v. les pàg. 163, 165, 166).
- [119]B.I. Halperin i D.R. Nelson. A: *Phys. Rev. Lett.* 41.121 (1978) (v. la pàg. 163).
- [120]B.I. Halperin i D.R. Nelson. A: *Phys. Rev. Lett.* 41.519 (1978) (v. la pàg. 163).
- [121]F. C. Frank. A: *Proc. R. Soc. Lond. A* 215.43 (1952) (v. les pàg. 164, 173).
- [122]D.R. Nelson i Phys J. Toner. A: *Phys. Rev. B* 24.363 (1981) (v. la pàg. 164).
- [123]P. Steinhardt, D. Nelson i M. Ronchetti. A: *Phys. Rev Lett.* 47.1297 (1981) (v. les pàg. 164, 165).
- [124]M.R. Hoare. A: *Ann. N.Y. Acad. sci.* 279.186 (1976) (v. la pàg. 164).
- [125]M.R. Hoare. A: *J. non-Cryst. Solids* 31.157 (1978) (v. la pàg. 164).
- [126]J. Farges, B. Raoult i G. Torchet. A: *J. Chem. Phys.* 59.3454 (1973) (v. la pàg. 164).
- [127]C.S. Cargill. A: *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 279.208 (1976) (v. la pàg. 164).
- [128]S. Nose i F. Yonezawa. A: *Solid state comm.* 56.1005 (1985) (v. la pàg. 165).
- [129]I. Ruff, A. Baranyai, G. Palinkas i K. Heinziger. A: *J. Chem. Phys.* 85.2169 (1986) (v. les pàg. 165, 171, 172).
- [130]A. Baranyai i et al. A. Geiger. A: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 83.8 (1987) (v. la pàg. 166).
- [131]J. Bernal. A: *Nature* 183.141 (1959) (v. les pàg. 171, 183).
- [132]A. Rahman. A: *J. Chem. Phys.* 45.7 (1966), pàg. 2585 (v. les pàg. 171, 183).
- [133]Finney J.L. A: *Proc. Royal Soc. A: Mathematical, physical and engineering sciences* 319.479 (1970), pàg. 1539 (v. les pàg. 171, 183).
- [134]G. Voronoi. A: *Journal für die reine und angewandte Mathematik (Crelles journal)* 1908.198 (1908) (v. la pàg. 171).
- [135]G. Ruocco, M. Sampoli, A. Torcini i R. Vallauri. A: *J. Chem. Phys.* 99.8095 (1993) (v. la pàg. 171).
- [136]G. Ruocco, M. Sampoli i R. Vallauri. A: *J. Chem. Phys.* 96.6167 (1992) (v. la pàg. 177).
- [137]P. Jedlovszky. A: *J. Chem. Phys.* 113.9113 (2000) (v. les pàg. 178, 181, 183).
- [138]M. Tanemura. A: *Prog. Theo. Phys.* 58.4 (1977) (v. la pàg. 183).
- [139]D. Coslovich. A: *Physical Review E* 83.051505 (2011) (v. la pàg. 187).