



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE FISICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

**EFECTO DEL SOLVENTE EN LAS PROPIEDADES
CONFORMACIONALES DE MACROMOLÉCULAS**

Tesista:

Roig, Alejandro R.

Director:

Alessandrini, José Luis

Año: 2017

Índice

Capítulo 1 POLIELECTROLITOS	1
Capítulo 2 ENERGÍA DE SOLVATACIÓN ELECTROSTÁTICA	
1. Introducción. Energía de solvatación	4
2. Electrostática: ecuación de Poisson	6
3. Electrostática: Modelo de Born Generalizado (BG)	8
a. Componente de autoenergía de la energía de solvatación ΔG_{ii}^{el}	9
b. Componente de interacción de la energía de solvatación ΔG_{ij}^{el}	10
4. Calculo del radio efectivo a partir de la densidad de energía	13
5. Integrales del tipo $\int \frac{dr^3}{r^M}$ para el cálculo del radio efectivo R	15
6. Modelo BG-Z	18
Calculo de la Integral Q_{ji}	19
7. Modelo BG-Z6	20
Calculo de la Integral Z_{ji}	21
Capítulo 3 MODELO DE POLIELECTROLITO MÍNIMO (MPM)	
1. MPM. Electrostática: ecuación de Poisson	22
2. MPM. Electrostática: modelo de BG	27
3. Energía de solvatación electrostática del MPM con interacciones no-polares: solución exacta	32

4. Conclusiones	40
-----------------	----

Capítulo 4 SOLVATACION ELECTROSTÁTICA EN POLIELECTROLITOS LINEALES

1. Modelos espaciales de polímeros y polielectrolitos flexibles	43
2. Modelo de collar elástico dieléctrico con N monómeros	45
3. Conformaciones de equilibrio	46
<i>Generación de conformaciones de cadenas según MC</i>	47
4. Solapamiento de monómeros: Radios de Born	50
5. Cálculo de los volúmenes de intersección y factores de escala	56
6. Propiedades conformacionales del conjunto estadístico	65
7. Factor de estructura $P(q)$	70

Capítulo 5 SOLVATACIÓN ELECTROSTÁTICA: CONCLUSIONES

<i>Anexo I: Cálculo de la función $F(r_i, r_j)$</i>	80
<i>Anexo II Modelo Lennard-Jones Implícito (ILJ), Modelo SASA</i>	84
<i>Anexo III: Esquema de flujo de datos en el cálculo de las conformaciones y propiedades del polímero</i>	89
<i>Anexo IV: Cómputo de los volúmenes de intersección de orden dos y tres para cadenas con $N=8$</i>	95
<i>Anexo V: Tensor de Inercia de caminos aleatorios</i>	103
<i>Bibliografía</i>	106

CAPÍTULO 1

Polielectrolitos

La comprensión del comportamiento de macromoléculas cargadas en solución es todavía un tema de renovado interés debido al carácter de largo alcance de la interacción electrostática, que altera la estructura espacial respecto de los polímeros neutros. Las cargas eléctricas introducen una mayor complejidad en el estudio de las conformaciones de polímeros individuales porque el sistema total es eléctricamente neutro y los polielectrolitos débiles en solución son descritos entonces como un sistema ternario compuesto del polímero cargado, el solvente y los contraiones. Una cuarta componente adicional, los coiones, se incorporan en soluciones con sal agregada [1,2].

Las teorías analíticas de las propiedades conformacionales de polímeros cargados tratan al solvente como un medio continuo con constante dieléctrica uniforme ϵ .

Los polímeros cargados se clasifican como polielectrolitos débiles y fuertes de acuerdo a la intensidad de la interacción de Coulomb, medida por el cociente λ entre la longitud de Bjerrum l_B ($l_B = e^2 / \epsilon k_B T$, con e la carga eléctrica elemental y $k_B T$ la energía térmica) y la distancia, a , entre cargas sobre el esqueleto del polímero ($\lambda = l_B/a$). Un polielectrolito fuerte (débil) se define por $\lambda > 1$ ($\lambda \ll 1$), respectivamente. En ambos casos, la interacción de Coulomb tiende a dominar la estructura del polímero cargado. Por ejemplo, en polielectrolitos fuertes la distancia extremo a extremo R sigue una ley de potencias propia del límite de estructuras tipo barra, $R \approx N$ [1] en el caso de una cadena cargada aislada con N monómeros (esto es, en el límite de dilución infinita). Los polielectrolitos débiles exhiben un comportamiento similar, pero preservando la flexibilidad intrínseca de la cadena neutra. Los contraiones fueron introducidos usando argumentos de campo promedio a través de la teoría de Debye-Huckel y su efecto es apantallar el potencial de Coulomb, reduciendo el rango de las interacciones [3]

Tanto la teoría como las simulaciones numéricas de moléculas tipo cadena asumen un modelo de polímero consistente en esferas cargadas, puntuales, rodeadas por un dieléctrico continuo e ignora la baja constante dieléctrica de la misma cadena real [4]. La discontinuidad en la constante dieléctrica entre el polímero cargado y el solvente introduce una contribución electrostática adicional a la energía libre del sistema, la energía de solvatación electrostática (SE).

Las conformaciones de polielectrolitos flexibles con contribuciones de SE no han sido analizados hasta ahora con los métodos de la electrostática lineal [5], aun cuando esta energía ha sido incorporada hace ya varios años en cálculos de modelado molecular [6].

En las aplicaciones a modelado molecular se requiere conocer la energía libre total de la molécula en el solvente. Los efectos de solvatación están descritos por ΔG_{solv} , la energía libre de transferencia de una dada configuración de una molécula desde el vacío al solvente. ΔG_{solv} está normalmente descompuesta en las componentes polar y no-polar, $\Delta G_{\text{solv}} = \Delta G_{\text{pol}} + \Delta G_{\text{nopol}}$, donde ΔG_{nopol} incluye términos de interacción soluto-solvente de van der Waals y de creación de la cavidad, y ΔG_{pol} es el cambio de energía libre en el sistema resultante de “encender” las interacciones electrostáticas soluto-solvente. [7]

Los métodos basados en la solución numérica de la ecuación de Poisson (EP) [5,8-9] proveen una representación virtualmente exacta de la respuesta electrostática lineal del soluto en el marco de la aproximación del solvente como un dieléctrico continuo. Avances recientes tratando de extender este marco se han enfocado en modelos generalizados de Born [11-18]. Estos modelos se han usado en numerosas aplicaciones, incluyendo la descripción atomística de plegamiento de proteínas, ácidos nucleicos y modelado de péptidos, entre otros.

El objetivo de esta Tesis es introducir un modelo de dos dieléctricos para describir la contribución de la energía de solvatación electrostática en soluciones diluídas de polielectrolitos flexibles bajo diferentes solventes acuosos: solventes “buenos” o “pobres” según que las moléculas estén

expandidas o contraídas respecto al solvente ideal (segundo coeficiente del virial nulo).

La discontinuidad del medio dieléctrico ha sido estudiada recientemente por Nakamura y Wang [19] con un modelo de red sobre cadenas aleatorias autoexcluyentes parcialmente cargadas, asociando diferentes constantes dieléctricas a los enlaces que conectan dos sitios vecinos tipo solvente o dos sitios vecinos tipo polímero. Si bien se trata de un modelo totalmente diverso al desarrollado aquí, se hará referencia a sus resultados en la discusión final y las conclusiones.

CAPÍTULO 2

ENERGÍA DE SOLVATACIÓN ELECTROSTÁTICA

1. Introducción. Energía de solvatación

Las macromoléculas en solución acuosa han sido tratadas en la literatura mediante modelos de electrostática continua [10]. Estos modelos subdividen el espacio total en dos regiones separadas por un contorno dieléctrico: el soluto, caracterizado por un valor bajo de constante dieléctrica, y el solvente, que tiene un valor alto de constante dieléctrica. El potencial electrostático puede calcularse directamente resolviendo numéricamente la ecuación de Poisson (EP) (o Poisson-Boltzmann cuando hay iones presentes en el solvente). Métodos alternativos, tales como los modelos generalizados de Born (BG), están basados en aproximaciones que permiten obtener formas analíticas para el potencial o la componente electrostática de la energía libre de solvatación para una molécula compleja. La bondad de la aproximación BG puede estimarse comparando sus predicciones con los correspondientes resultados de EP.

Cada átomo en la molécula es representado por una esfera de radio b_i , con una carga puntual q_i en su centro; el interior del átomo se supone lleno de un material dieléctrico con constante dieléctrica baja ϵ_{in} . La molécula está rodeada por un solvente de alta constante dieléctrica ϵ_w . Esta descripción del solvente se conoce como “solvente implícito”, y no hace referencia a la descripción molecular del agua (modelos de solvente explícito).

La componente electrostática de la energía libre es el trabajo para crear una dada distribución de carga en la molécula. Su cálculo se hace no trivial por la presencia de las cargas de polarización superficial que se desarrollan en el contorno dieléctrico entre el soluto y el solvente si $\epsilon_{in} \neq \epsilon_w$.

Es posible aislar la parte del trabajo que se debe a las cargas de polarización considerando un proceso en el que la molécula es transferida de un medio uniforme de constante dieléctrica ϵ_{in} al solvente con constante dieléctrica ϵ_w (Figura 2.1)

En el modelado molecular se necesita calcular la energía total de las moléculas en presencia de solvente, el agua. Esta energía es función de la configuración molecular. La energía total

de la molécula solvatada puede ser convenientemente escrita como : $\Delta G_{total} = \Delta G_{vac} + \Delta G_{Solv}$, donde ΔG_{vac} representa la energía potencial en el solvente y ΔG_{Solv} es definida como la energía libre de transferir la molécula desde el vacío al interior del solvente; esta es la llamada energía de solvatación.

En la práctica una vez elegida la función potencial, el cálculo de ΔG_{vac} es relativamente sencillo.

La dificultad comienza por la necesidad de tener en cuenta los efectos del solvente, contenidos en el término ΔG_{solv} .

$$\Delta G_{Solv} = \Delta G_{el} + \Delta G_{nopolar} ; \quad \Delta G_{el} = \Delta G_{el,vacio} (q \rightarrow 0) + \Delta G_{el,Solv} (0 \rightarrow q) \quad (2.1)$$

Aquí $\Delta G_{nopolar}$ es la energía libre de solvatación de la molécula de la cual ha sido removidas todas las cargas, y ΔG_{el} es la energía libre, primero removiendo todas las cargas en el vacío y luego adicionándoselas en presencia del solvente. La aproximación de ΔG_{el} es de suma importancia, ya que las interacciones subyacentes son de largo alcance, fundamental para la función y la estabilidad de muchas clases de estructuras biológica y químicas. La aproximación de ΔG_{el} se puede obtener a partir de la solución de la ecuación de Poisson (EP) (o Poisson-Boltzmann si los iones móviles son también considerados)

El modelo de Born generalizado (BG) [11] es una aproximación en relación con el tratamiento de la EP, que ofrece un buen equilibrio entre la precisión y la velocidad de calculo

En este capítulo se describirán maneras eficientes de calcular ΔG_{Solv} , mediante la resolución de la ecuación de Poisson y modelos BG, en particular, los modelos BG-Z4 (aproximación de campo coulombiano) [13,14] y BG-Z6, basado en la electrostática de Kirkwood [20].

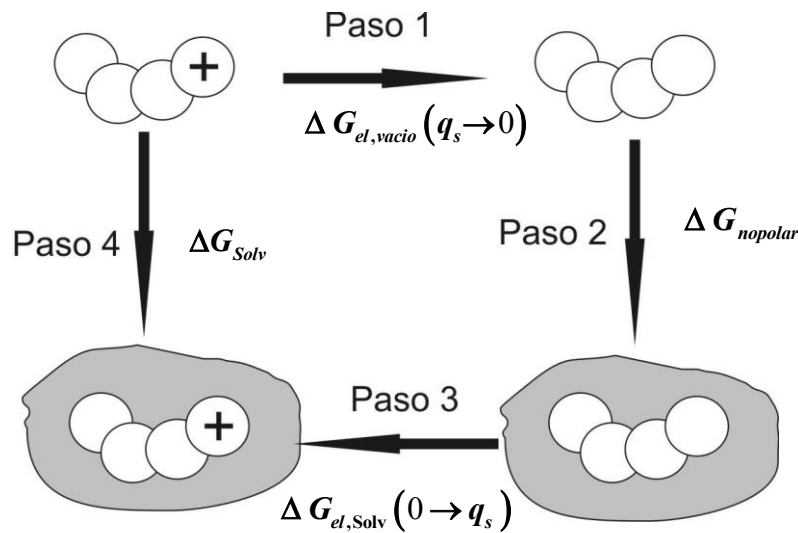


Fig.2.1 Esquema del cálculo para la energía de Solvatación Electroestática

Paso 1. Las cargas del soluto son apagadas $q_s \rightarrow 0$

Paso 2. El soluto descargado es transferido del vacío al solvente

Paso 3. Se encienden las cargas $0 \rightarrow q_s$

2. Electroestática: ecuación de Poisson

Bajo la hipótesis de que el medio dieléctrico continuo representa el solvente, entonces en ausencia de iones móviles la EP de la electrostática clásica provee un formalismo exacto para calcular el potencial $\phi(\mathbf{r})$ producido por una distribución arbitraria de cargas $\rho(\mathbf{r})$.

$$\nabla [\varepsilon(\mathbf{r}) \nabla \phi(\mathbf{r})] = -4 \pi \rho(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

Aquí $\varepsilon(\mathbf{r})$ representa la dependencia de la constante dieléctrica con la posición la cual es igual en todo el volumen del solvente más allá de las moléculas y cae rápidamente de un lado a otro de la interface soluto solvente.

Consideremos a $\rho(\mathbf{r})$ como un conjunto de cargas puntuales q_i en la posición \mathbf{r}_i en el interior de un soluto, $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$.

Haremos la siguiente hipótesis, $\varepsilon(\mathbf{r})$ tiene un cambio abrupto en el contorno dieléctrico, tomando valores ε_{in} dentro del contorno y ε_w fuera.

Este es el llamado modelo de dos dieléctricos, sin embargo aún para esta hipótesis solo unos pocos casos tales como las esferas la EP tienen solución analítica.

Hay una variedad de algoritmos numéricos para resolver la EP, muchos de ellos implementados en paquetes de software como Delphi [9,21-22].

El procedimiento de cálculo para evaluar la componente electrostática de la energía libre de solvatación ΔG_{el} mediante la ecuación de Poisson involucra procesos de carga en el soluto versus solvente. Una vez que el potencial $\phi(\mathbf{r})$ se calcula, la parte electrostática de la energía libre de solvatación está dada por la siguiente expresión

$$\Delta G_{el} = \frac{1}{2} \sum_i q_i [\phi_{sol}(\mathbf{r}_i) - \phi_{vac}(\mathbf{r}_i)] \quad (2.3)$$

$$\Delta G_{el} = \frac{1}{2} \sum_{ij} q_i q_j [\Phi_{sol}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) - \Phi_{vac}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)] \quad (2.4)$$

ϕ_{sol} es el potencial del soluto con carga q_i , en un ambiente donde la región dentro de la superficie molecular (determinada por las coordenadas y radios atómicos) tiene una constante dieléctrica ϵ_{in} y en la región exterior tiene una constante dieléctrica ϵ_w

$\phi_{vac}(\mathbf{r}_i)$ es el potencial electrostático del mismo soluto cargado en una región de constante dieléctrica ϵ_{in} computado para la misma distribución de carga en ausencia de contorno dieléctrico. El segundo término de la Ec.(2.4) muestra la completa dependencia de ΔG_{el} con las cargas del soluto, hace uso de la función de Green del problema de Poisson $\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$.

La función de Green del problema Poisson es definida como la solución de la EP para el potencial en \mathbf{r}_i , con la distribución de carga del problema original de Poisson remplazada por una sola carga en \mathbf{r}_j .

La función de Green está relacionada con el potencial de una distribución de carga particular dada por $\phi(\mathbf{r}) = \sum_j q_j \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j)$.

La función de Green en el vacío Φ_{vac} es simplemente la función $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1}$, mientras que Φ_{sol} es mucho más compleja debido a la presencia de contornos dieléctricos, lo que incluye el término coulombiano pero también el término del campo de reacción.

El modelo de Born generalizado (BG) ofrece una aproximación a la teoría de EP que es computacionalmente más conveniente, especialmente en su aproximación analítica de interacción de pares.

La teoría de EP provee una natural referencia para analizar la exactitud de BG.

3. Electrostática: Modelo de Born Generalizado

La función de Green [23] del problema electrostático satisface

$$\nabla \left[\varepsilon(\mathbf{r}) \nabla \Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] = -4\pi \delta(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (2.5)$$

En acuerdo con el modelo de los dos dieléctricos la solución dentro del contorno dieléctrico es

$$\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{\varepsilon_{in} \left| (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right|} + F(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (2.6)$$

El primer término de la función de Green corresponde al potencial coulombiano debido a una sola carga dentro de un dieléctrico ε_{in} , mientras que el segundo término satisface la ecuación de Laplace $\nabla^2 F(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = 0$.

La función $F(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ corresponde al potencial debido a la densidad de carga de polarización en la interface soluto solvente (campo de reacción). $F(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \neq 0$ solamente en la presencia del contorno.

Sustituyendo $\phi(\mathbf{r}_i) = \sum_j q_j \Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ en la Ec. (2.3) obtenemos

$$\Delta G_{el} = \frac{1}{2} \sum_{j=i} q_i q_j F(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{2} \sum_i q_i^2 F(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} q_i q_j F(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \Delta G_{ii}^{el} + \Delta G_{ij}^{el} \quad (2.7)$$

donde el primer término de la expresión anterior corresponde a la autoenergía del sistema y el segundo término corresponde a la interacción de pares de cargas, llamado también término cruzado

El cálculo de una función $F(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ para una distribución arbitraria de carga dentro de un contorno molecular arbitrario es tan complejo como resolver la EP, la cual requiere en general tratamiento numérico. Existe solución exacta para un sistema de cargas puntuales en el interior de una esfera [20,24].

En el Anexo I, se reproduce el cálculo de $F(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ para este sistema.

$$F(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1) (\varepsilon_{in} - \varepsilon_w) r_i^n r_j^n P_n(\cos \vartheta_{ij})}{\varepsilon_i b^{2n+1} [(n+1) \varepsilon_w + n \varepsilon_{in}]} \quad (2.8)$$

que se puede escribir

$$F(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = -\frac{(1-\delta)}{\varepsilon_i} \frac{1}{b} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t_{ij}^n P_n(\cos \vartheta_{ij})}{\left[1 + \frac{n}{n+1} \delta\right]} \quad (2.9)$$

donde $t_{ij} = \frac{r_i r_j}{b^2}$, $\delta = \frac{\varepsilon_{in}}{\varepsilon_w}$, y (r_i, r_j) son las posiciones relativas de las cargas q_i y q_j

referidas al centro de la esfera y ϑ_{ij} es el ángulo entre r_i y r_j

Esta expresión de $F(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ es exacta.

Interesa analizar el caso donde $\delta \rightarrow 0$ que corresponde a la situación donde $\varepsilon_w \gg \varepsilon_{in}$, la constante dieléctrica del solvente es mucho mayor que la constante dieléctrica del soluto

a. *Componente de autoenergía de la energía de solvatación* ΔG_{ii}^{el}

Se analiza primero la contribución de autoenergía $\Delta G_{ii}^{el}(\delta \rightarrow 0)$ a la energía de solvatación, esto es, una carga situada en la posición r_i respecto al centro de la esfera.

La expresión para $F(r_i, r_i)$ cuando $i=j$ adquiere la siguiente forma

$$F(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i) = -\left(\frac{1}{\varepsilon_i} - \frac{1}{\varepsilon_w}\right) \frac{1}{b} \sum_{n=0}^{\infty} t_{ii}^n \quad (2.10)$$

Esta serie infinita que converge si $|t_{ii}| < 1$, es independiente de n y su suma da

$$F(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i) = -\left(\frac{1}{\varepsilon_i} - \frac{1}{\varepsilon_w}\right) \frac{1}{b - \frac{r_i^2}{b}} \quad (2.11)$$

Y la autoenergía resulta:

$$\Delta G_{ii}^{el}(\delta \rightarrow 0) = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon_i} - \frac{1}{\varepsilon_w}\right) \frac{q_i^2}{b - \frac{r_i^2}{b}} \quad (2.12)$$

La cantidad $R_i = b - \frac{r_i^2}{b}$ es un radio efectivo, llamado radio de Born del problema de la esfera. Invertiendo la Ec.2.12 el radio de Born queda definido a partir de la auto energía:

$$R_i = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon_i} - \frac{1}{\varepsilon_w}\right) \frac{q_i^2}{\Delta G_{ii}^{el}(\delta \rightarrow 0)} \quad (2.13)$$

b. Componente de interacción de la energía de solvatación o término cruzado ΔG_{ij}^{el}

Se analiza ahora el término de interacción o cruzado cuando $\delta \rightarrow 0$.

$$F(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = -\left(\frac{1}{\varepsilon_i} - \frac{1}{\varepsilon_w}\right) \frac{1}{b} \sum_{n=0}^{\infty} t_{ij}^n P_n(\cos \vartheta_{ij}) \quad (2.14)$$

Haciendo uso de la relación de los polinomios de Legendre y de la identidad:

$$\sum_{n=0}^{\infty} t_{ij}^n P_n(\cos \vartheta_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{1 - 2 t_{ij} \cos \vartheta_{ij} + t_{ij}^2}}$$

$$2 r_i r_j \cos \vartheta_{ij} = r_i^2 + r_j^2 - r_{ij}^2,$$

Donde r_{ij} es la distancia entre cargas,

$$F(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = -\left(\frac{1}{\varepsilon_i} - \frac{1}{\varepsilon_w}\right) \frac{1}{\sqrt{r_{ij}^2 + \left(b - \frac{r_i^2}{b}\right) \left(b - \frac{r_j^2}{b}\right)}} \quad (2.15)$$

Resulta

$$\Delta G_{ij}^{el}(\delta \rightarrow 0) = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon_i} - \frac{1}{\varepsilon_w}\right) \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{\sqrt{r_{ij}^2 + \left(b - \frac{r_i^2}{b}\right) \left(b - \frac{r_j^2}{b}\right)}} \quad (2.16)$$

Notar que el término cruzado de la energía de solvatación depende de los radios de Born R_i y R_j de las cargas q_i y q_j

$$\Delta G_{ij}^{el}(\delta \rightarrow 0) = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon_i} - \frac{1}{\varepsilon_w}\right) \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{\sqrt{r_{ij}^2 + R_i R_j}} \quad (2.17)$$

Para formas de moléculas más realistas, la expresión de la energía de solvatación es ligeramente más complicada que el obtenido anteriormente para la esfera [20]. La expresión usada corrientemente para el modelo de Born generalizado (BG) es

$$\Delta G_{ij}^{el}(\delta \rightarrow 0) = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon_i} - \frac{1}{\varepsilon_w}\right) \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{f_{ij}} \quad (2.18)$$

donde

$$f_{ij} = \sqrt{r_{ij}^2 + R_i R_j \exp\left(-\gamma \frac{r_{ij}^2}{R_i R_j}\right)} \quad (2.19)$$

La Ec.(2.19) con $\gamma = 1/4$ es debida a Still *et al* [11]. La función $f_{ij} = f_{ij}(R_i, R_j)$ que depende de dos parámetros, los radios de Born, y es la forma más frecuentemente usada en la literatura:

$$f_{ij} = \sqrt{r_{ij}^2 + R_i R_j \exp\left(\frac{-r_{ij}^2}{4 R_i R_j}\right)} \quad (2.20)$$

La expresión (2.19) difiere de la de la esfera en el término exponencial.

Si la distancia $r_{ij} \rightarrow 0$ entonces $f_{ij} = R_i$ para iones del mismo tamaño y la energía de solvatación es

$$\Delta G^{el} = - \left(\frac{1}{\epsilon_i} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \frac{q_i^2}{R_i} \quad (2.21)$$

y se reduce al modelo de Born original [25] correspondiente a dos iones idénticos, superpuestos. A distancias interatómicas grandes, $r_{ij} \rightarrow \infty$, $f_{ij} \rightarrow r_{ij}$ y la contribución del término cruzado a la energía de solvatación de los iones i y j es

$$\Delta G_{ij}^{el} = - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_i} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.22)$$

La función $1/f_{ij}$ es básicamente una función de interpolación entre el modelo de Born y el límite coulombiano como muestra la Figura 2.2

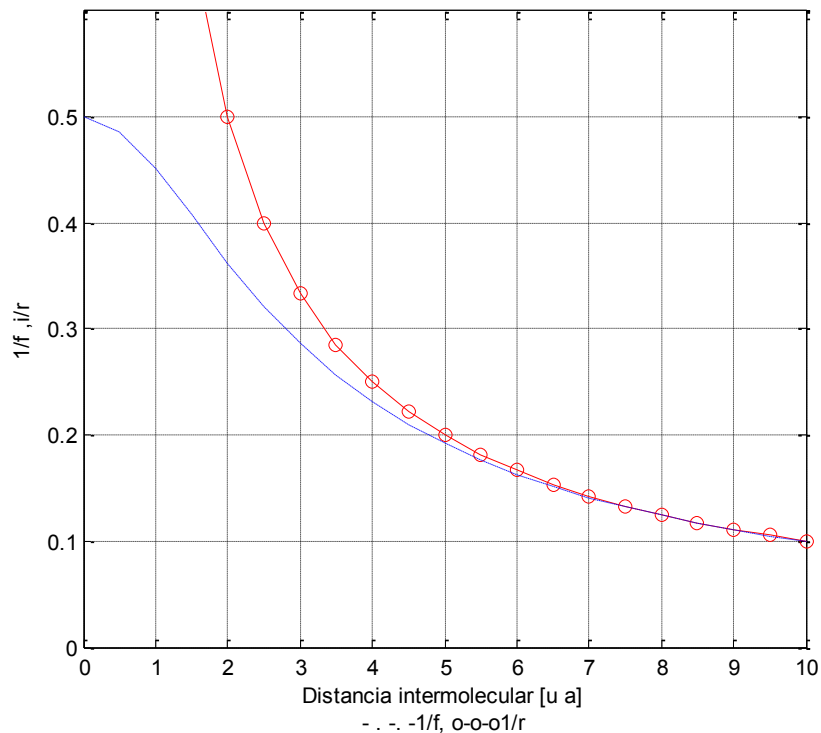


Fig. 2.2 función Still ($1/f_{ij}$) y función coulombiana $1/r$

4. *Calculo del radio efectivo a partir de la densidad de energía*

El radio de Born de una carga en un medio dieléctrico aparece como el parámetro fundamental para determinar la energía de solvatación electrostática. Este parámetro queda determinado por el cálculo de la auto energía de la carga, como se muestra en la sección precedente (Ec. 2.13). En esta sección se muestra que la auto energía de una carga en el interior de una esfera dieléctrica puede calcularse a partir de primeros principios de manera aproximada (mediante la llamada Aproximación de Campo Coulombiano (ACC)). La solución exacta Ec.2.2 permite valorar la calidad del método aproximado, usado frecuentemente en la literatura.

La energía electrostática total en un medio dieléctrico en la electrodinámica clásica [23] está dada por

$$G = \frac{1}{8\pi} \int \mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.23)$$

Aquí $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})$ es el vector desplazamiento dieléctrico y $\varepsilon(\mathbf{r})$ es la constante dieléctrica dependiente de la posición

Ahora calcularemos el radio efectivo (Radio de Born) asumiendo que el vector desplazamiento, \mathbf{D} , debido a la carga q_i ubicada en la posición r_i en el interior de la esfera de radio b es de la forma Coulombiana, (ACC) ,[17]

$$D(\mathbf{r}) \approx D(\mathbf{r})_i^0 \equiv \frac{q_i}{4\pi} \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^3} \quad (2.24)$$

El trabajo W_{ii} para llevar una carga q_i desde el infinito a su posición final r_i dentro de una región de baja constante dieléctrica ε_{in} rodeada por un medio de alta constante dieléctrica ε_w es [18]

$$W_{ii}(\varepsilon_{in}, \varepsilon_w) \approx \frac{q_i^2}{8\pi} \left(\frac{1}{\varepsilon_{in}} \int_{in} \frac{dr^3}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^4} + \frac{1}{\varepsilon_w} \int_w \frac{dr^3}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^4} \right) \quad (2.25)$$

Donde las integrales se extienden en regiones de constantes dieléctricas ε_{in} y ε_w

La contribución electrostática a la energía libre de solvatación se encuentra tomando la diferencia

$$\Delta G_{ii}^{el} = W_{ii}(\varepsilon_{in}, \varepsilon_w) - W_{ii}(\varepsilon_{in}, \varepsilon_{in}) = \frac{-q_i^2}{8\pi} \left(\frac{1}{\varepsilon_{in}} - \frac{1}{\varepsilon_w} \right) \int_w \frac{dr^3}{|r-r_i|^4} \quad (2.26)$$

Comparando con la expresión de Born (Ec.2.21) vemos que el radio efectivo o radio de Born está dado por la siguiente integral

$$\frac{1}{R_i} = \frac{1}{4\pi} \int_w \frac{dr^3}{|r-r_i|^4} \quad (2.27)$$

Resolviendo la integral y reemplazando su resultado en la (Ec.2.26) la contribución electrostática a la energía libre de solvatación de una carga q_i en la posición r_i respecto del centro de la esfera dieléctrica de radio b es

$$\Delta G_{ii}^{el} = -\frac{q_i^2}{4} \left(\frac{1}{\varepsilon_i} - \frac{1}{\varepsilon_w} \right) \frac{1}{b} \left(\frac{1}{1 - \frac{r_i^2}{b^2}} + \frac{1}{2 \frac{r_i^2}{b^2}} \ln \frac{1 + \frac{r_i^2}{b^2}}{1 - \frac{r_i^2}{b^2}} \right) \quad (2.28)$$

y la cantidad $R_i = \left(\frac{1}{b} \left(\frac{1}{1 - \frac{r_i^2}{b^2}} + \frac{1}{2 \frac{r_i^2}{b^2}} \ln \frac{1 + \frac{r_i^2}{b^2}}{1 - \frac{r_i^2}{b^2}} \right) \right)^{-1}$ es el radio efectivo o radio de Born en la ACC.

Si hacemos el cociente de la energía de solvatación electrostática obtenida a partir de la ACC (Ec.2.28) respecto de la obtenida resolviendo la EP (Ec.2.12) podemos definir una función

$$h\left(\frac{r_i}{b}\right) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1 - \frac{r_i^2}{b^2}}{2 \frac{r_i^2}{b^2}} \ln \frac{1 + \frac{r_i^2}{b^2}}{1 - \frac{r_i^2}{b^2}} \right) \text{ que cuando } r_i \rightarrow 0, h\left(\frac{r_i}{b}\right) \rightarrow 1 \text{ y cuando } r_i \rightarrow b, h\left(\frac{r_i}{b}\right) \rightarrow 1/2$$

Este último límite muestra que para átomos con simetría esférica el cálculo realizado utilizando la ACC subestima la energía libre de solvatación cuando nos aproximamos a la superficie de la esfera dieléctrica

5. Integrales del tipo $\int \frac{dr^3}{r^M}$ para el cálculo del radio efectivo $\frac{1}{R_i}$

Es posible generalizar el cálculo del radio de Born usando integrales de las funciones radialmente simétricas $\frac{1}{r^M}$ para $M > 3$ [17] y expresar ΔG_{ii}^{el} en términos de estas.

$$\frac{1}{R_i} = \left(\frac{1}{4\pi} (M-3) \int_w \frac{dr^3}{r^M} \right)^{\frac{1}{M-3}} \quad (2.29)$$

$$\Delta G_{ii}^{el} = -\frac{1}{2} q_i \left(\frac{1}{\epsilon_{in}} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \frac{1}{R_i} \quad (2.30)$$

El caso $M = 4$ se reduce a la ACC, mientras que en el caso $M=6$:

$$\frac{1}{R_i} = \left(\frac{3}{4\pi} \int_w \frac{dr^3}{|r-r_i|^6} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad \int_w \frac{dr^3}{|r-r_i|^6} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{1}{b - \frac{r_i^2}{b}} \right)^3 \quad (2.31)$$

Y el radio de Born resulta

$$\frac{1}{R_i} = \frac{1}{b - \frac{r_i^2}{b}} \quad (2.32)$$

Que coincide con la solución de la ecuación de Poisson Ec.2.12

El caso con $M = 8$, para el mismo problema, da como resultado

$$\frac{1}{R_i} = \frac{\left(1 + \frac{5 r_i^2}{3 b^2}\right)^{\frac{1}{5}}}{\left(b - \frac{r_i^2}{b}\right)} \quad \text{entonces} \quad (2.33)$$

$$\Delta G_{ii}^{el} = -\frac{1}{2} q_i \left(\frac{1}{\epsilon_{in}} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \frac{\left(1 + \frac{5 r_i^2}{3 b^2}\right)^{\frac{1}{5}}}{\left(b - \frac{r_i^2}{b}\right)} \quad (2.34)$$

Graficando los cocientes de los radios de Born obtenidos para los casos presentados respecto del resultado obtenido a partir de la EP.

Llamamos r_{Mi} con $i=4,6$ y 8 los radios de Born obtenidos con $M=4,6$ y 8 y r_{EP} el radio de Born obtenido a partir de la EP.

Analizamos gráficamente los resultados, r_{M4}/r_{EP} , r_{M6}/r_{EP} , r_{M8}/r_{EP} , versus r_i/b , donde r_i es la distancia de la carga al centro de la esfera y b el radio de la misma

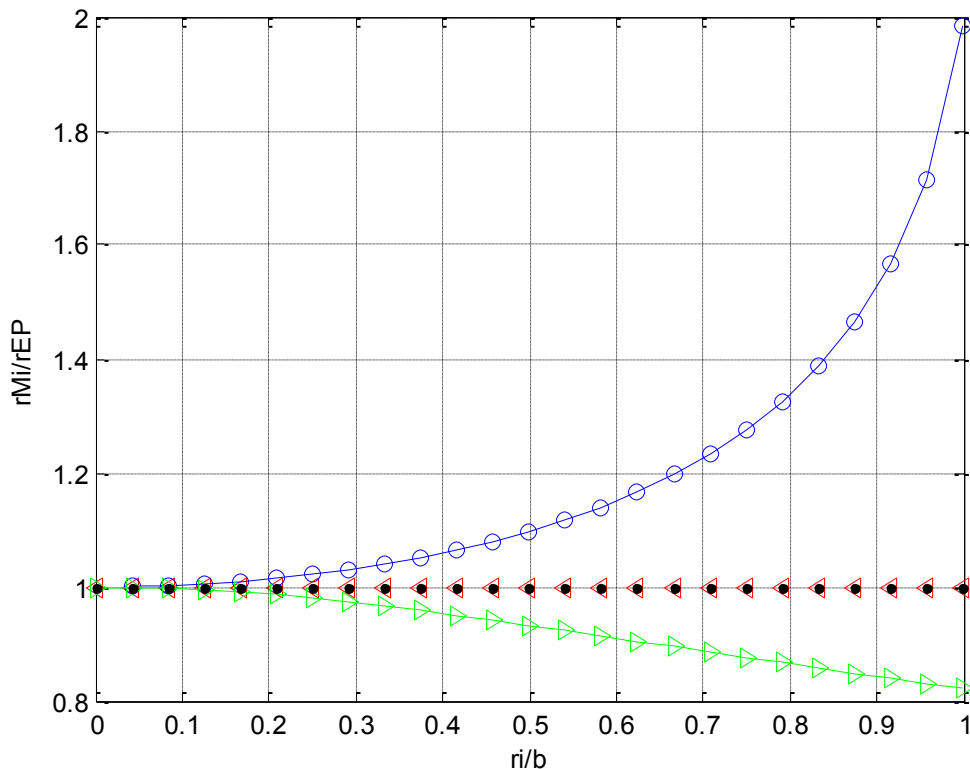


Figura 2.3 Puntos negros r_{EP}/r_{EP} , Círculos azules r_{M4}/r_{EP} ,

Triángulos rojos r_{M6}/r_{EP} , Triángulos verdes r_{M8}/r_{EP}

Figura 2.3 la parametrización M=4 (círculos azules) que corresponde a la ACC sobrestima los valores de los radios efectivos a medida que la carga se aleja del centro de la esfera respecto de los valores obtenidos calculados con la EP. Por el contrario, la parametrización M=8 (triángulos verdes), subestima los radios efectivos, mientras que la parametrización M=6 (triángulos rojos) coincide, como se expresó antes, con la solución de la ecuación de Poisson(puntos negros). Las parametrizaciones M=4, 6 incorporadas al modelo generalizado de Born serán referidas en adelante como BG-Z4 y BG-Z6, respectivamente.

6. Modelo BG-Z4

El modelo de Born generalizado [12-13] aproxima el trabajo electrostático total por $\Delta G_{el} = G^0 + \Delta G_{GB}$, donde G^0 es el costo energético para crear la distribución de carga en dieléctrico uniforme ϵ_{in} y ΔG_{BG} es la energía relacionada a la transferencia, esto es, la energía de solvatación:

$$G^0 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j}{\epsilon_{in} r_{ij}} \quad (2.35)$$

y

$$\Delta G_{GB} = - \left(\frac{1}{\epsilon_{in}} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \sum_{i=1}^N \frac{q_i^2}{2R_i} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_{in}} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j}{f_{ij}^{BG}(r_{ij}, R_i, R_j)} \quad (2.36)$$

Donde R_i y R_j son el radio efectivos o radios de Born de los átomos i y j , respectivamente.

Una estimación aproximada de BG fue hecha por Onufriev et al [12]

Fueron explorados caminos alternativos para obtener los radios de Born desde los primeros principios. En la "Aproximación de Campo colombiano" [18] la expresión del radio de Born de átomo i está dado por la integral de $1/r^4$ centrado en el átomo i sobre la región del solvente:

$$\frac{1}{R_i} = \frac{1}{4\pi} \int_w \frac{d^3 \vec{r}}{(\vec{r} - \vec{r}_i)^4} \quad (2.37)$$

Vale recordar que esta fórmula está basada en suponer que el vector desplazamiento, debido a una carga q_i en la posición \vec{r}_i , mantiene la forma coulombiana aun cuando el dieléctrico este presente.

Teniendo en cuenta una molécula representada por un conjunto de N átomos o esferas dieléctricas de constante ϵ_{in} cargadas, rodeada por un solvente de constante dieléctrica ϵ_w , la integral de volumen (Ec.2.37), puede expresarse en forma más conveniente como la diferencia entre la integral de volumen en la región $r > b_i$ (b_i radio del átomo i) menos la integral en el interior de la molécula excluyendo el átomo i y se obtiene:

$$\frac{1}{R_i} = \frac{1}{4\pi} \int_w \frac{d^3\vec{r}}{(\vec{r} - \vec{r}_i)^4} = \frac{1}{4\pi} \int_{r > b_i} \frac{d^3\vec{r}}{(\vec{r} - \vec{r}_i)^4} - \frac{1}{4\pi} \int_{in, r > b_i} \frac{d^3\vec{r}}{(\vec{r} - \vec{r}_i)^4} \quad (2.38)$$

Notar que la integral sobre W indica, integración sobre la región ocupada por el solvente excluyendo la molécula, la integración sobre la región $r > b_i$ indica integración sobre soluto y solvente excluyendo el átomo i y la integral sobre la región " $in, r > b_i$ " indica integración sobre el interior de la molécula excluyendo el átomo i

$$\frac{1}{R_i} = \frac{1}{4\pi} \int_w \frac{d^3\vec{r}}{(\vec{r} - \vec{r}_i)^4} = \frac{1}{b_i} - \frac{1}{4\pi} \int_{in, r > b_i} \frac{d^3\vec{r}}{(\vec{r} - \vec{r}_i)^4} \quad (2.39)$$

En el caso que las N esferas estén o no solapadas, el radio de Born de la i -ésima carga puede ser estimado como

$$\frac{1}{R_i} = \frac{1}{b_i} - \frac{1}{4\pi} \sum_{j \neq i}^N Q_{ji} \quad (2.40)$$

siendo

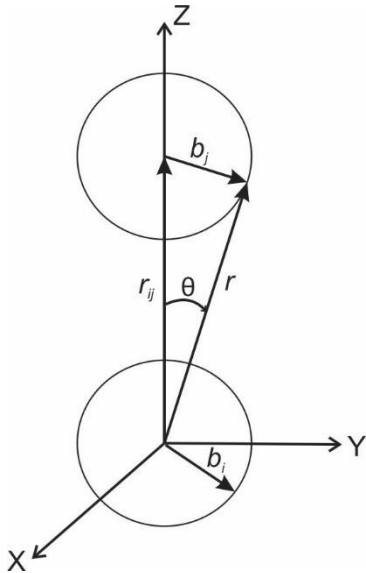
$$Q_{ji} = \int_{in, r > b_i} \frac{d^3\vec{r}}{(\vec{r} - \vec{r}_i)^4} \quad (2.41)$$

Este modelo será llamado en lo que sigue BG-Z⁴ o simplemente, Z⁴.

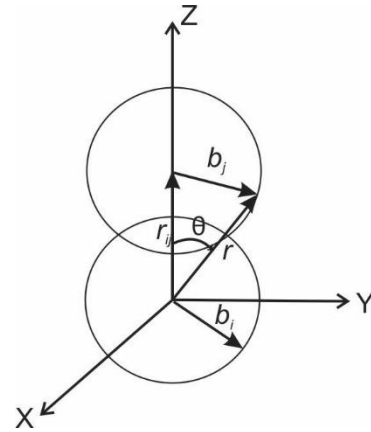
Calculo de la Integral Q_{ji}

Esquema de la posición relativa de dos esferas dieléctricas de radios $b_i = b_j = R^0$ y distancia entre centros r_{ij}

Esferas dieléctricas no solapadas



Esferas dieléctricas solapadas



$$0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

$$\frac{r^2 + r_{ij}^2 - b_j^2}{2r r_{ij}} \leq \cos \theta(r) \leq 1$$

i. Esferas dieléctricas no solapadas

$$r_{ij} - b_j \leq r \leq r_{ij} + b_j$$

$$Q_{ij} = 2\pi \left[\frac{b_j}{r_{ij}^2 - b_j^2} - \frac{1}{2r_{ij}} \ln \left(\frac{r_{ij} + b_j}{r_{ij} - b_j} \right) \right] \quad (2.42)$$

ii. Esferas dieléctricas solapadas

$$b_j \leq r \leq r_{ij} + b_j$$

$$Q_{ij} = 2\pi \left[\frac{1}{b_j} - \frac{1}{r_{ij} + b_j} - \frac{1}{2r_{ij}} \ln \left(\frac{r_{ij} + b_j}{b_j} \right) + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{(r_{ij} + b_j)^2} - \frac{1}{b_j^2} \right) \left(\frac{r_{ij}^2 - b_j^2}{r_{ij}} \right) \right] \quad (2.43)$$

iii. Esfera de radio b_j enteramente dentro de esfera b_i

$$Q_{ij} = 0 \quad (2.44)$$

7. Modelo BG-Z6

Un tratamiento alternativo al problema del cálculo de los radios efectivos, radios de Born, fue desarrollado por Grycuk T. [26] siguiendo el tratamiento de Kirkwood [20] para electrostática de biopolímeros. Su fórmula para el radio de Born:

$$\frac{1}{R_i^3} = \frac{3}{4\pi} \int_w \frac{d^3\vec{r}}{(\vec{r} - \vec{r}_i)^6} \quad (2.45)$$

La cual puede ser evaluada bajo las mismas consideraciones que la integral (Ec.2.39), obteniendo

$$\frac{1}{R_i^3} = \frac{1}{(b_i)^3} - \frac{3}{4\pi} \int_{\text{in}, r > b_i} \frac{d^3\vec{r}}{(\vec{r} - \vec{r}_i)^6} \quad (2.46)$$

La Ec.2.46 es expresada en una forma similar a la Ec.2.39

$$\frac{1}{R_i} = \left(\frac{1}{(b_i)^3} - \sum_{j \neq i}^N Z_{ji} \right)^{1/3} \quad (2.47)$$

Donde

$$Z_{ji} = \frac{3}{4\pi} \int_{in, r > b_i} \frac{d^3\vec{r}}{(\vec{r} - \vec{r}_i)^6} \quad (2.48)$$

Este modelo será referido en lo que sigue como BG-Z⁶, o simplemente, Z⁶.

Calculo de la Integral Z_{ji}

i. Esferas dielectricas no solapadas

$$r_{ij} - b_j \leq r \leq r_{ij} + b_j$$

$$Z_{ij} = \left[\frac{b_j^3}{(r_{ij}^2 - b_j^2)^3} \right] \quad (2.49)$$

ii. Esferas dielectricas solapadas

$$b_j \leq r \leq r_{ij} + b_j$$

$$Z_{ij} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{b_j^3} - \frac{1}{(r_{ij} + b_j)^3} \right] - \frac{3}{8r_{ij}} \left[\frac{1}{b_j^2} - \frac{1}{(r_{ij} + b_j)^2} \right] - \frac{3}{16} \left[\frac{1}{b_j^4} - \frac{1}{(r_{ij} + b_j)^4} \right] \frac{r_{ij}^2 - b_j^2}{r_{ij}} \quad (2.50)$$

iii. Esfera de radio b_j enteramente dentro de esfera b_i

$$Z_{ij} = 0 \quad (2.51)$$

CAPÍTULO 3

MODELO DE POLIELECTROLITO MÍNIMO (MPM)

3.1. MPM. *Electrostática: ecuación de Poisson.*

El número de grados de libertad de un polímero aumenta con el número de monómeros N . El valor más pequeño de N que retiene las características de un polímero cargado flexible es $N=3$, ie. un modelo molecular denominado “trímero”. Tres esferas idénticas conectadas como las perlas de un collar que contiene una carga eléctrica en sus centros, asumimos que todas las conformaciones esta definidas por el ángulo de enlace, el único grado de libertad relevante [Fig. 3.1a]. Las esferas tienen una constante dieléctrica ϵ_{in} rodeada por un solvente de constante dieléctrica alta ϵ_w . Además las cuentas del collar son esferas fantasmas y el solapamiento entre cuentas no ligadas no está prohibido [27]

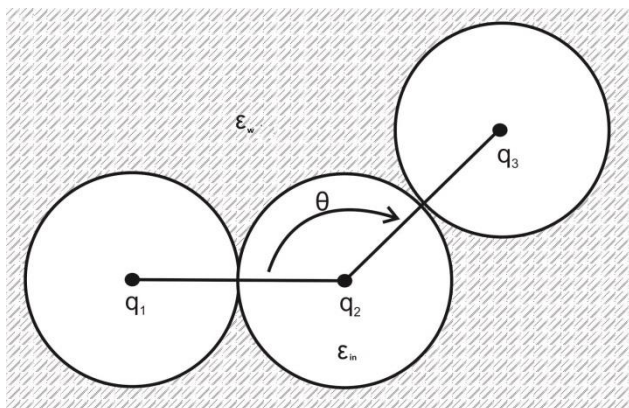


Figura 3.1a. modelo MPM. Las perlas esféricas son de diámetro unidad.

La EP en diferencias finitas da la energía electrostática total de la molécula (Figura 3.1b) en una dada configuración angular. La contribución de la energía electrostática de solvatación es obtenida substrayendo a este valor la solución de la EP de la misma configuración pero con la constante dieléctrica del solvente ϵ_w reemplazada por ϵ_{in} .

La correspondiente componente de auto energía es obtenida de la función de Green de la EP bajo idéntica condiciones de contorno (pero solo una esfera cargada a la vez). La contribución del término “cruzado” (Ec.3b) es obtenida por diferencia entre la solución EP y la suma de auto energías.

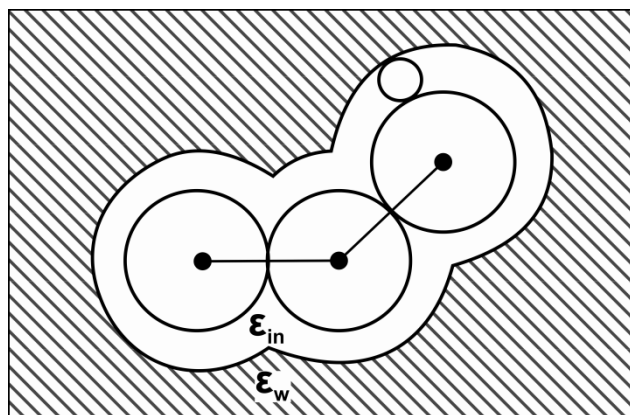


Figura 3.1b. Modelo molecular de diferencias finitas EP. La esfera de prueba define la superficie de la cavidad con constante dieléctrica ϵ_{in} . Las perlas esféricas son de diámetro unidad. El radio de prueba R_p se varió entre 0,05 y 0,5.

Aquí la EP por diferencias finitas es resuelta usando el paquete DelPhi [9]:

La molécula es uniformemente cargada ($q_i = Q$, $i = 1-3$), ocupa 50% de este volumen de la caja, grilla 65, radio de la perla 0.5, $\epsilon_w = 80$, $Q=1$, el radio de la esfera de prueba R_p fue variado de 0.05 y 0.50.

La Figura 3.2 muestra el radio perfecto de Born de la esfera 1, R_1 (o esfera 3, R_3 , por simetría), y el de la esfera 2, R_2 , para configuraciones obtenidas cada 5 grados para el ángulo de enlace.

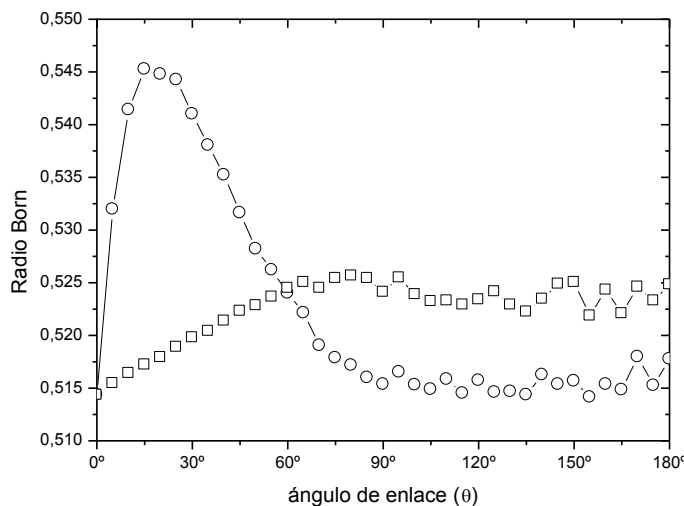


Figura 3.2. Radios perfectos de Born R_1 (círculos) y R_2 (cuadrados) obtenidos como solución de la función de Green de la EP, con radio de prueba $R_P=0.3$.

Para configuraciones extendidas, por arriba de 90° , los radios de Born son aproximadamente constantes pero hay configuraciones que dependen de la configuración para estructuras más compactas. De hecho $R_1 < R_2$ por arriba de 60° porque la esfera 1 está más apartada de la esfera 3 y solamente la esfera 2 restringe su contacto con el solvente (máxima auto energía). La esfera 2 está siempre en contacto con sus dos vecinos y tiene un contacto reducido con el solvente. Por debajo de 60° , R_2 decrece porque la esfera 2 está más expuesta al solvente mientras R_1 alcanza su valor más alto de alrededor de 20° .

A partir de los radios de Born ($i=1,2$), la correspondiente contribuciones de la auto energía electrostática son obtenidas de la ec.(3b) como $E_{i,self} = -K / R_i$, con $K = Q^2/2 (\epsilon_{in}^{-1} - \epsilon_w^{-1}) > 0$. Pareciera que $E_{i,self}$ ($i=1,2$) no es sensible al ángulo de enlace.

La Figura 3.3 muestra la componente de la energía electrostática *total* obtenida de la EP con las tres esferas cargadas y las obtenidas con el método de la función de Green (una esfera cargada a la vez). El incremento en los radios de Born R_1 (y R_3) para configuraciones compactas es reflejado en el pronunciado decremento de la contribución del termino cruzado a la energía de solvatación por debajo de 60° . De hecho, tomando como referencia

la conformación simétrica ($\theta = 60^\circ$), se observan cambios en ambos signos en la componente del termino cruzado de ES por arriba de 30% ($\theta \approx 20^\circ$) y 15% ($\theta \leq 180^\circ$).

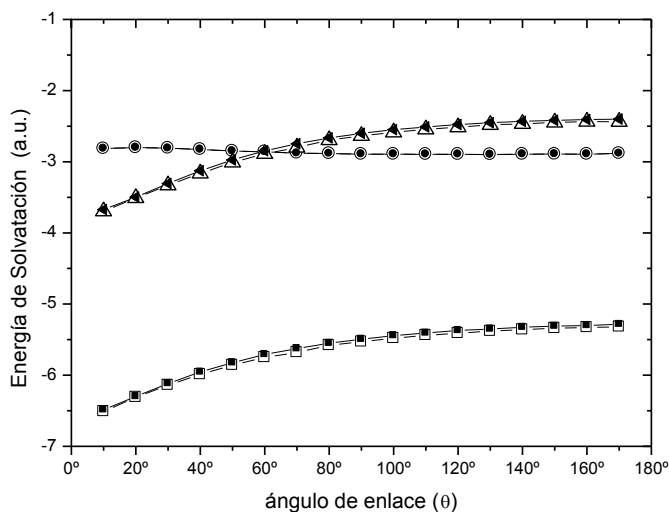


Figura 3.3 Contribución de la auto energía (círculos) y termino cruzado (triángulos), energía total de solvatación electrostática (cuadrados), en unidades arbitrarias (a.u.). Símbolos abiertos, EP, llenos, función de Green. Radio de prueba $R_p=0.3$

La autoenergía a partir del segundo método es exacta y determina el radios perfectos de Born. El correspondiente terminó cruzado es calculado entonces usando la expresión de Still para la energía total de solvatación electrostática (Ec.2.18).

Por otro lado, la contribución del término cruzado calculado por el método de EP es obtenida tomado diferencia entre la energía total de solvatación proveniente de EP y la contribución de la auto energía.

La Figura 3.3 muestra que hay una leve divergencia entre estas dos realizaciones, de la aproximación BG a la solución numérica exacta en todo el conjunto de conformaciones. De hecho, el porcentaje de error en la energía de solvatación está dentro de 1.4 y 2.0, asumiendo un radio de prueba $R_p=0.3$, pero los limites se reducen a 1.2 y 1.8 con un radio de prueba bajo ($R_p=0.1$). Estos (bajo y alto) valores corresponden a ángulos de enlace entre 20° y 60° respectivamente

La Figura 3.4 muestra la correspondencia entre la energía total de solvatación BG calculada con los radios perfectos usando la expresión de Still y la obtenida de la solución exacta EP.

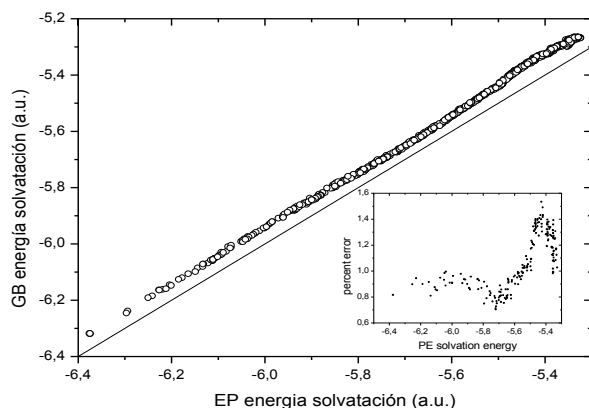


Figura 3.4. Energía total de solvatación de BG con radios perfectos versus los obtenidos de EP. Figura insertada: Porcentaje de error

La diferencia de la función lineal es una medida de la aproximación involucrada en el modelo BG con la expresión de Still para el término cruzado. Modificaciones de la función estándar de Still fueron propuestas por Onufriev *et al.* [28] propusieron varias expresiones alternativas para f_{ij} que fueron aplicadas al MPM, en ningún caso se encontró una diferencia significativa con los resultados obtenidos a partir de la expresión original de Still.

El método de la función de Green es útil porque da una estimación de la diferencia entre la realización de Still de la aproximación de BG con la solución exacta de EP pero esto es impracticable porque la ecuación de Poisson con una sola carga tiene que ser resuelta para cada configuración de la molécula.

Hoy en día es reconocido que BG contiene la física esencial de la ecuación de Poisson y que la diferencia de BG y EP puede ser más pequeña que el error intrínseco el modelado del problema físico para dos regiones de constante dieléctrica uniforme

Los modelos BG-Z4 y BG-Z6 dan los radios de Born para condiciones electrostáticas específicas, como se explicó anteriormente, y aparece como una alternativa atractiva al método de la función de Green.

3.2 MPM. *Electrostática: modelo de BG*

En este modelo solamente dos radios de Born son independientes por simetría

B₁. Modelo Z⁴. Aquí, los radios de Born son obtenidos como

$$\begin{aligned} \frac{1}{R_1} &= \frac{1}{R_1^0} + \frac{1}{2}(Q_{12} + Q_{13}) \\ \frac{1}{R_2} &= \frac{1}{R_2^0} + \frac{1}{2}(Q_{21} + Q_{23}) \end{aligned} \quad (3.1)$$

con $Q_{23} = Q_{12}$, aquí R_i^0 es el radio de Born del átomo i cuando todos los otros átomos están ausentes

Los términos relevantes Q_{12} y Q_{13} esta dados por:

$$Q_{12} = \frac{2\pi}{R^0(1+R^0)} \left\{ 1 - \frac{(1+2R^0)(1-R^0)}{4R^0} \right\} + \pi \ln \left\{ \frac{R^0}{1+R^0} \right\} \quad (3.2)$$

y

$$\begin{aligned} Q_{13} &= \frac{2\pi r_{13}}{R^0(r_{13}+R^0)} \left\{ 1 - \frac{(r_{13}+2R^0)(r_{13}-R^0)}{4R^0 r_{13}} \right\} + \frac{\pi}{r_{13}} \ln \left\{ \frac{R^0}{r_{13}+R^0} \right\}; \quad \theta < 60^\circ \\ Q_{13} &= \frac{2\pi R^0}{(r_{13}+R^0)(r_{13}-R^0)} + \frac{\pi}{r_{13}} \ln \left\{ \frac{r_{13}-R^0}{r_{13}+R^0} \right\}; \quad \theta > 60^\circ \end{aligned} \quad (3.3)$$

B₂. Modelo BG-Z6. En este caso, los radios de Born están dados por:

$$\frac{1}{R_1} = \left(\frac{1}{(R_1^0)^3} - (Z_{12} + Z_{13}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.4)$$

$$\frac{1}{R_2} = \left(\frac{1}{(R_2^0)^3} - (Z_{21} + Z_{23}) \right)^{\frac{1}{3}}$$

Con $Z_{23} = Z_{12}$, y

$$Z_{12} = \frac{(R^0)^3}{[1 - (R^0)^2]^3} \quad (3.5)$$

$$Z_{13} = \frac{1}{16r_{13}} \left[-6 \left\{ \frac{1}{(R^0)^2} - \frac{1}{(r_{13} + R^0)^2} \right\} + 8r_{13} \left\{ \frac{1}{(R^0)^3} - \frac{1}{(r_{13} + R^0)^3} \right\} - 3(r_{13}^2 - (R^0)^2) \left\{ \frac{1}{(R^0)^4} - \frac{1}{(r_{13} + R^0)^4} \right\} \right]; \quad \theta < 60^\circ \quad (3.6)$$

$$Z_{13} = \frac{(R^0)^3}{(r_{13}^2 - (R^0)^2)^3}; \quad \theta > 60^\circ$$

La dependencia del radio de Born predicha por ambos modelos con el ángulo de enlace se muestra en la Figura 3.5

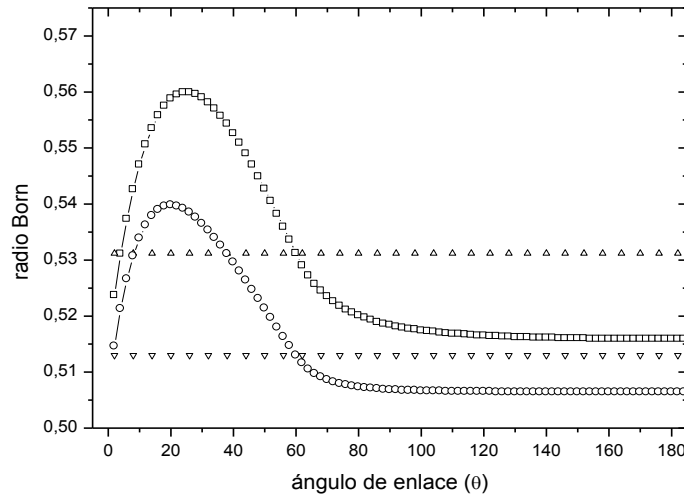


Figura 3.5: Radios de Born de Z^4 (R_1 , cuadrados; R_2 , triángulos up) y Z^6 (R_1 , círculos; R_2 , triángulos down) con el modelo BG

El radio de Born R_2 es independiente de la configuración debido a la hipótesis de la descomposición de a pares en ambos modelos. Las configuraciones solapadas generan una fuerte dependencia de uno de los radios de Born (R_1, R_3) con el ángulo de enlace. La dependencia de los radios de Born con la configuración siguen el mismo patrón en ambos modelos, los de Z^4 toman valores más altos que los del modelo Z^6 . Este comportamiento se explica comparando los radios de Born de un sistema de dos esferas: esferas completamente solapadas reproducen el resultado original de Born $R_{\text{solap}}(Z^4) = R_{\text{solap}}(Z^6) = R^0$, como se esperaba. Esferas tangentes dan, en vez: $R_{\text{tg}}(Z^4) = 1.0302 R^0$ y $R_{\text{tg}}(Z^6) = 1.0127 R^0$. Estos números se traducen en el modelo MPM como sigue: $R_2(Z^4)$ y $R_2(Z^6)$ son independientes de la conformación y ambas cantidades provienen de la contribución de dos esferas tangentes independientes a la segunda esfera y satisface $R_2(Z^4) = 1.0623 R^0$ and $R_2(Z^6) = 1.0260 R^0$. Los radios de Born de la primera esfera tiene contribuciones de solamente una esfera tangente en la configuración compacta $\theta = 0^\circ$ (dando $1.0302 R^0$ y $1.0127 R^0$, respectivamente), de dos esferas en la configuración simétrica ($\theta = 60^\circ$), al igual que los R_2 para cualquier ángulo de enlace, y toma valores más bajos para configuraciones extendidas ($\theta = 180^\circ$): $R_{1,\text{ext}}(Z^4) = 1.0317 R^0$ y $R_{2,\text{ext}}(Z^6) = 1.0128 R^0$.

Al tratar de determinar qué modelo proporciona la mejor representación de la energía de solvatación electrostática exacta dada por el EP con el mismo radio de la esfera, uno se enfrenta a la elección de un criterio para definir el radio de prueba R_p que define la cavidad del soluto modelado por MPM cuando es resuelto por EP. En los sistemas reales, este parámetro está dado por el radio de una molécula de agua [5] y los radios de VdW de los átomos se eligen de la literatura.[11] Aquí, hemos definido el diámetro de las perlas esféricas como la unidad longitud de la escala del modelo y por lo tanto R_p (el tamaño de la molécula "agua" correspondiente) es sólo un parámetro de longitud, sin significado físico. Dado que las energías de solvatación electrostáticas de EP no dependen del radio de prueba, buscamos soluciones con radio variable del radio de prueba para reproducir el radio de Born de los modelos Z^4 y Z^6 en un estado conformacional en particular. Por ejemplo, considerando la conformación simétrica ($\theta=60^\circ$) obtenemos $R_p = 0.5$ y $R_p = 0.08$, respectivamente. Por lo tanto, el radio de prueba de EP aparece en la comparación de modelos, como un parámetro que recoge las diferencias en los supuestos electrostáticos en los dos modelos BG. La Figura 3.6a, b reproduce los radios de Born R_1 versus el ángulo de enlace de los modelos Z^4 y Z^6 , respectivamente, y las correspondientes versiones "exactas" de EP con estas limitaciones.

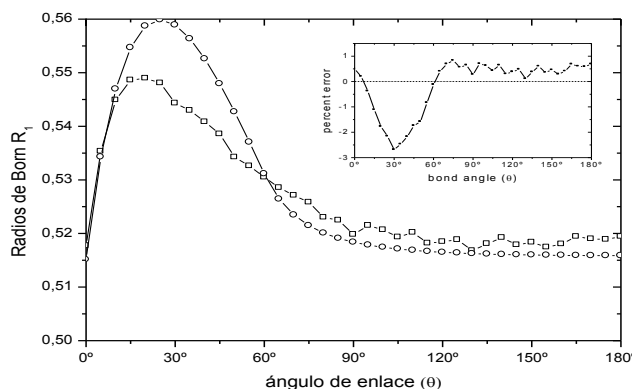


Figura 3.6a. Radios de Born R_1 de EP (cuadrados) con radio de prueba $R_p=0.5$ y Modelo Z^4 (círculos) Figura insertada: porcentaje de error.

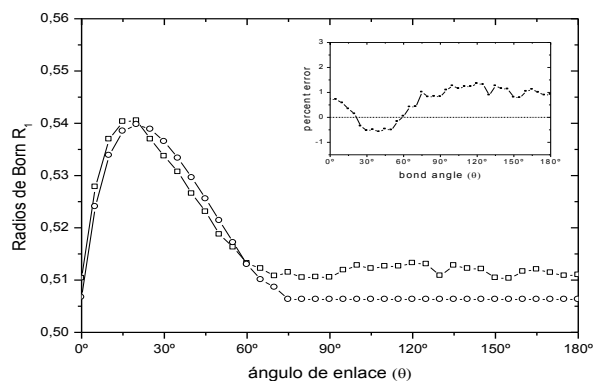


Figura 3.6b. Radios de Born R_1 de EP (cuadrados) con radio de prueba $R_P=0.08$ y Modelo Z6 (círculos) .Figura insertada: porcentaje de error.

En la Figura 7a, b la energía de solvatación de los modelos BG-Z4 (BG-Z6) se reproducen en función de la energía de solvatación correspondiente de la EP obtenido con radios perfectos

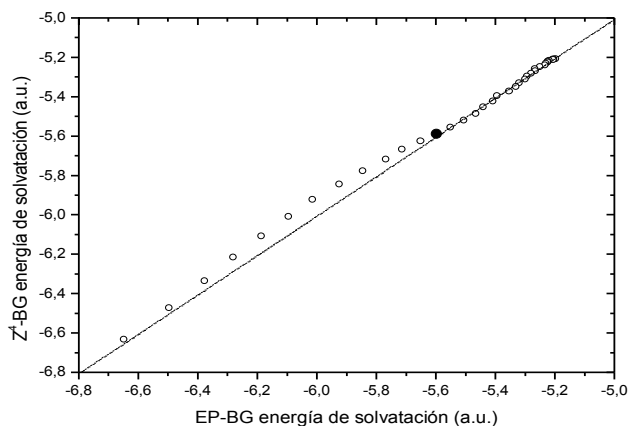


Figura 3.7 a. Energía de solvatación del modelo BG-Z4 versus la energía correspondiente del EP con radios perfectos ($R_p = 0,5$). El círculo relleno indica la condición de coincidencia ($\theta = 60^\circ$).

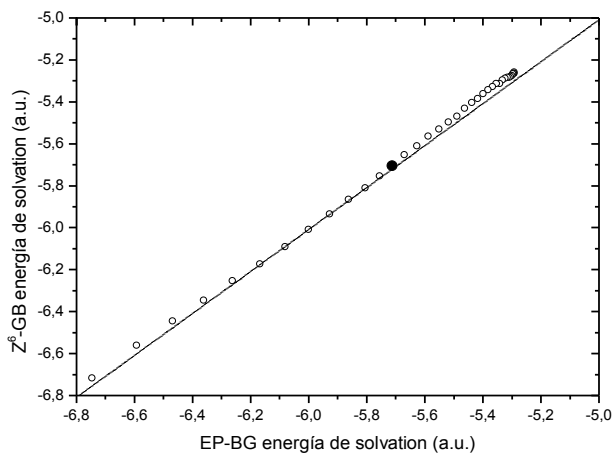


Figura 3.7 b. Energía de solvatación del modelo GB-Z6 versus la energía correspondiente del EP con radios perfectos ($R_p = 0,08$). El círculo relleno indica la condición de coincidencia ($\theta = 60^\circ$).

Como era de esperar de la dependencia de los radios Born de la configuración, la energía del modelo BG-Z6 muestra un acuerdo más cerca con la de EP que la de BG-Z4; el más alto grado de discrepancia de BG-Z4 procede de las configuraciones compactas ($\theta < 60^\circ$). Esta mayor precisión de la realización BG-Z6 encontrada en este modelo MPM es compatible con los resultados encontrados en el modelo molecular de proteínas. [29]

3.3 Energía de solvatación electrostática del Modelo mínimo con interacciones no-polares: solución exacta

La contribución relativa de la energía de solvatación electrostática en solventes buenos y pobres se evalúa en el MPM mediante la incorporación de las interacciones no polares entre las perlas. Estas pueden ser tratadas en el nivel de interacciones de dos cuerpos de tipo Lennard Jones (LJ) o con el modelo SASA de muchos cuerpos Reddy G. [4]. Aquí nos restringimos a la primera opción.

Cadenas de polímeros neutras fuera de la red con potencial intramolecular de Lennard-Jones fueron analizadas cuidadosamente por Baumgartner [30] con el método de Monte Carlo.

Allí, la cadena polimérica libremente articulada se compone de $M+1$ esferas de diámetro infinitesimal las que están conectadas por M enlaces de longitud unidad ($l = 1$). Los ángulos entre los enlaces no fueron restringidos. Las perlas interactúan en pares de acuerdo con un potencial de Lennard-Jones.

La energía potencial de interacción de dos perlas i y j a una distancia r es dada por el potencial de Lennard-Jones (LJ).

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.7)$$

La energía potencial tiene su mínimo $V_{LJ, \min} = -\varepsilon_{LJ}$ en $r_{ij} = 2^{1/6} \sigma$ y se anula en $r_{ij} = \sigma$. El parámetro ε_{LJ} se expresa en unidades de la energía térmica $k_B T$.

La función de partición configuracional del MPM en el conjunto canónico se expresa como

$$Z_{conf} = \sum_{i=1}^{N_\theta} p(\theta_i) \exp(-\Delta G(\theta_i)) \quad (3.8)$$

con

$$\Delta G(C) = V_{LJ}(C) + G_0''(C) + \Delta G_{GB}''(C) \quad (3.9)$$

dónde $G_0'' = G_0 / k_B T$; $\Delta G_{GB}'' = \Delta G_{GB} / k_B T$ y C representa la configuración definida por el ángulo de enlace y θ $p(\theta)$ ($= \sin(\theta)$ para un enlace libre) es la función de distribución angular. La suma corre sobre N_θ estados angulares. El valor medio de la propiedad A (cuadrado de la distancia de extremo a extremo R^2 , radio al cuadrado de giro R_G^2 , eje principal de inercia, etc.) viene dada por

$$\langle A \rangle = Z_{conf}^{-1} \sum_{i=1}^{N_\theta} A(\theta_i) p(\theta_i) \exp(-\Delta G(\theta_i)) \quad (3.10)$$

La Figura 3.8 muestra el comportamiento de $\langle R^2 \rangle$ a medida que aumenta el número de estados N_θ , igualmente espaciados en, $\cos\theta$. Se eligieron los parámetros de acoplamiento: $\epsilon_{LJ} = 4$ (solvente pobre), $k_B T = 1$, $q_i = q_j = Q = 1$, los modelos BG-Z4 y BG-Z6.

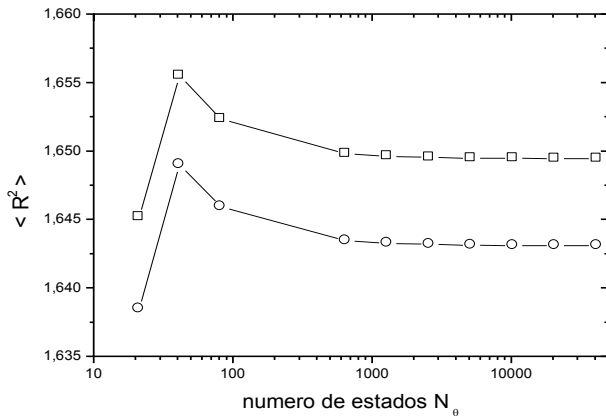


Figura 3.8: La distancia media al cuadrada extremo a extremo frente al número de estados en un solvente pobre ($\epsilon_{LJ} = 4$), carga eléctrica $Q = 1$. Cuadrados: modelo BG-Z4, círculos: modelo BG-Z6.

Se encuentra que se requieren al menos 2000 estados angulares para lograr la convergencia límite de solvente pobre ($\langle R^2 \rangle_{LJ} < \langle R^2 \rangle_0 = 2.0$, $\epsilon_{LJ} \approx 4.0$) Un comportamiento similar se verifica en buenos solventes ($\langle R^2 \rangle_{LJ} > \langle R^2 \rangle_0$, $\epsilon_{LJ} \approx 0.1$). El símbolo $\langle A \rangle_{LJ}$ significa que los promedios se toman sin interacciones electrostáticas. El símbolo $\langle A \rangle_0$ corresponde a un valor medio de una cadena vinculada libremente. El resultado es que el modelo BG-Z4 predice una expansión ligeramente mayor de la molécula que el modelo BG-Z6 en condiciones electrostáticas idénticas. De hecho, los radios de Born del modelo BG-Z4 son sistemáticamente más grande que los de modelo BG-Z6 en cada estado de equilibrio, las correspondientes energías de solvatación electrostáticas (negativas) están inversamente relacionadas y el modelo BG-Z4 desapantalla la energía de Coulomb en una menor medida, lo que resulta en una mayor expansión efectiva.

Hasta ahora, hemos considerado perlas cargadas con carga eléctrica $Q = 1$. Cada esfera dieléctrica del modelo polielectrolito representa un número de unidades repetitivas cargadas

de un polímero flexible. En el marco de esta representación del modelo grano grueso, no hay restricciones en la cantidad de carga que puede soportar cada esfera.

Se ha calculado el comportamiento de valor medio de la distancia cuadrática extremo extremo $\langle R^2 \rangle$ del modelo neutro (LJ), Coulomb (C) y con solvatación electrostática (BG-Z6) del modelo MPM, en un amplio rango de calidad del solvente dado por el acoplamiento ϵ_{LJ} fue calculado.

La Tabla 3.1 recoge algunos resultados representativos obtenidos con $N_\theta = 10000$ estados angulares y cargas eléctricas $Q = 1, 2$ y 10 .

Tabla 3.1 Distancia media cuadrática extremo a extremo en toda la gama de solventes en función de la carga Q de cada esfera dieléctrica.

ϵ_{LJ}	Q = 1			Q = 2		Q = 10	
	LJ ^a	C ^b	Z ^{6c}	C ^b	Z ^{6c}	C ^b	Z ^{6c}
1.E-4	2.16	2.17	2.24	2.18	2.50	2.45	3.31
1.E-3	2.24	2.25	2.29	2.25	2.50	2.48	3.31
1.E-2	2.34	2.34	2.37	2.34	2.53	2.53	3.31
0.1	2.42	2.42	2.44	2.43	2.55	2.57	3.31
1.0	2.27	2.28	2.29	2.28	2.39	2.42	3.27
4.0	1.63	1.64	1.64	1.64	1.71	1.71	3.11
10.	1.33	1.33	1.34	1.33	1.34	1.34	2.27

^a LJ Neutro. ^b Coulomb (C ; $\epsilon_{in} = 80, \epsilon_w = 80$). ^c Solvatacion electrostatica (BG-Z6; $\epsilon_{in} = 1, \epsilon_w = 80$).

La cadena neutra se expande desde los valores bajos de ϵ_{LJ} hasta $\epsilon_{LJ} \approx 0,1$ (buen solvente, máxima expansión), alcanza las dimensiones no perturbadas alrededor de $\epsilon_{LJ} \approx 2$ (solvente theta) y estado globular a altos valores de ϵ_{LJ} (solvente pobre).

La interacción de Coulomb entre las cargas puntuales en un medio de alta constante dieléctrica hincha la cadena neutra. Este efecto apenas se distingue con poca carga Q sobre

las perlas (i.e., $Q = 1, 2$), pero es más notable en general a grandes Q . El aporte de la energía de la solvatación electrostática, evaluada aquí con el modelo BG-Z6 y eligiendo $\epsilon_{in} = 1$, aumenta esta expansión debido al aumento de la repulsión electrostática entre las esferas, el llamado "efecto de des apantallado" característico de los modelos de BG. Este bajo valor ϵ_{in} produce un mayor efecto de polarización y la más alta expansión de la cadena. Estos resultados se muestran en la Figura 3.9a y Figura 3.9b, para $Q = 2$ y $Q = 10$, respectivamente.

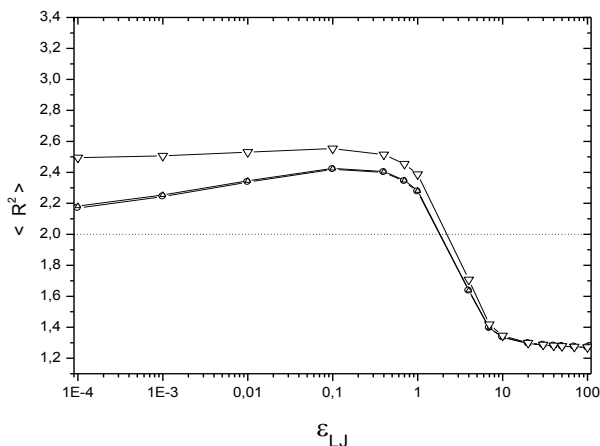


Figura 3.9a: Dependencia de $\langle R^2 \rangle$ con la calidad del solvente. Símbolos: círculos, molécula neutra; triángulos “up”, Coulomb; triángulos “down”, solvatación electrostática modelo BG-Z6 ($Q = 2$, $\epsilon_{in} = 1$, $\epsilon_w = 80$).

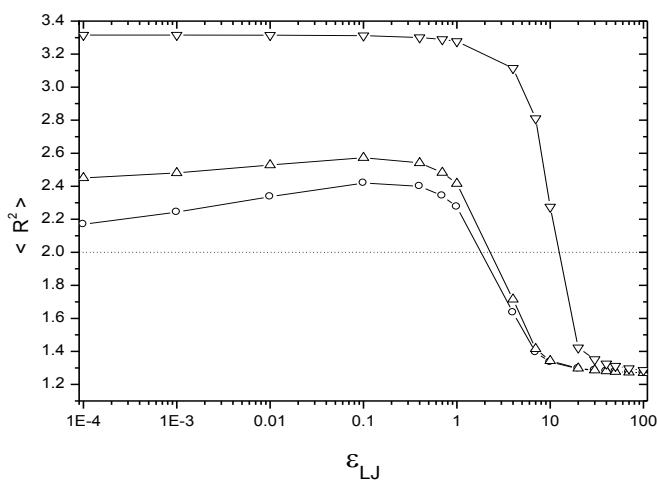


Figura 3.9a: Dependencia de $\langle R^2 \rangle$ con la calidad del solvente. Símbolos: círculos, molécula neutra; triángulos “up”, Coulomb; triángulos “down”, solvatación electrostática modelo Z^6 . ($Q=10$, $\epsilon_{in} = 1$, $\epsilon_w = 80$).

El factor de expansión de solvatación electrostática del cuadrado distancia extremo a extremo α_R^2 , definida como la relación de $\langle R^2 \rangle$ de la molécula con y sin solvatación, depende de ϵ_{in} y de la carga Q . La Figura 3.10 muestra la dependencia de α_R^2 para dos valores del parámetro ϵ_{in} en el límite de buena solvente.

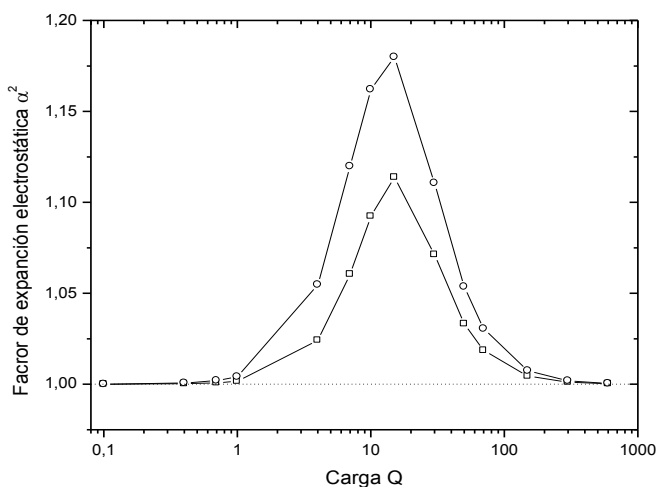


Figura 3.10

Figura 3.10: Dependencia del factor de expansión electrostático α_R^2 con la constante dieléctrica del polímero ($\epsilon_{in} = 3$, círculos, cuadrados $\epsilon_{in} = 7$) como una función de la carga Q en el límite buen solvente ($\epsilon_{LJ} = 0.1$).

La influencia de la discontinuidad dieléctrica se reduce al aumentar la constante dieléctrica del polímero, ϵ_{in} . De hecho, el caso $\epsilon_{in} = 80$ corresponde al caso Coulomb completamente apantallado (tres cargas puntuales en el solvente dieléctrico). La expansión electrostática de la molécula (con el aumento de Q) en el límite de buen solvente se muestra en la Figura 3.11 para $\epsilon_{in} = 3$ y $\epsilon_{in} = 80$.

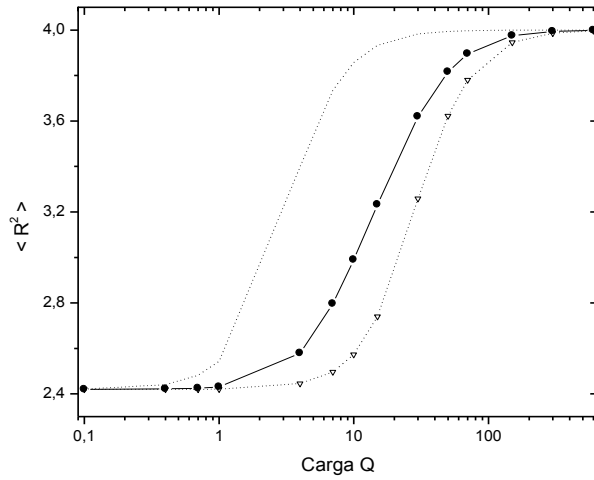


Figura 3.11: La distancia media cuadrática extremo a extremo versus la carga Q en el régimen de buen solvente ($\epsilon_{LJ} = 0.1$). Símbolos: triángulos, Coulomb apantallado ($\epsilon_{in} = 80$); círculos rellenos, BG-Z6 ($\epsilon_{in} = 3$). La línea punteada, Coulomb en vacío.

Las dimensiones medias de la cadena en el régimen de mal solvente sigue un patrón similar a la mostrada en el límite de buen solvente y se representa en la Figura 3.12

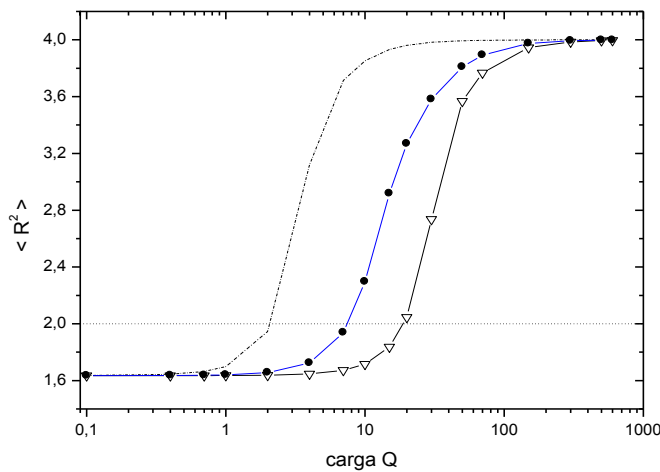


Figura 3.12: La distancia media cuadrática extremo a extremo versus la carga Q en el régimen de solvente pobre ($\epsilon_{LJ} = 4.0$). Símbolos: triángulos, Coulomb apantallado ($\epsilon_{in} = 80$); círculos rellenos, GB-Z6 ($\epsilon_{in} = 3$). La línea punteada, Coulomb en vacío

La transición de pobre a buen solvente inducido por interacciones electrostáticas en cada estado de carga Q está claramente influenciado por el efecto de polarización del solvente descrito por el modelo BG. Una menor cantidad de carga es necesario para alcanzar el estado theta o de buen solvente cuando la energía de solvatación electrostática se incorpora en el modelo de polielectrólito.

La dependencia de las dimensiones de la cadena con la constante dieléctrica del polímero en el régimen de mal solvente ($\epsilon_{LJ} = 4.0$), se muestra en la Figura 3.13 para varios valores de la carga eléctrica Q . Cadenas cargadas débilmente ($Q < 4$) permanecen en el régimen de solvente pobre incluso para baja constante dieléctrica del polímero. Cadenas cargadas fuertemente ($4 < Q < 20$) pueden cruzar sobre el régimen de buen solvente, dependiendo de ϵ_{in}

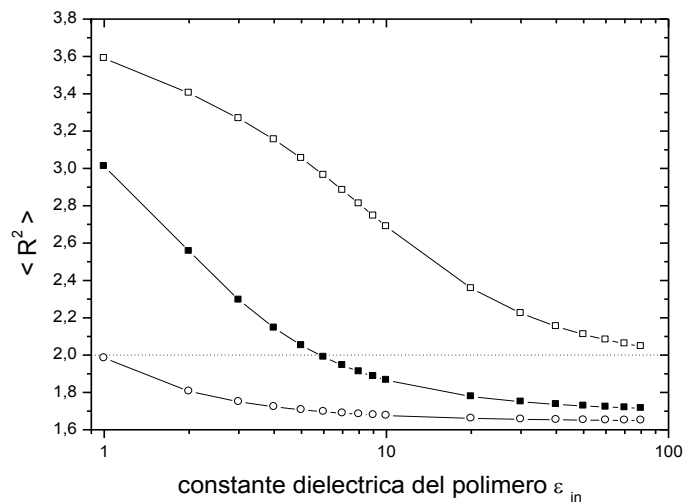


Figura 3.13: Dependencia de la distancia media cuadrática extremo a extremo con la constante dieléctrica del polímero (ϵ_{in}) en el régimen de solvente pobre ($\epsilon_{LJ} = 4.0$) y cargas eléctricas $Q = 4$ (círculos), 10 (cuadrados rellenos) y 20 (cuadrados abiertos).

3.4 CONCLUSIONES

El MPM es el modelo de polielectrolitos flexibles más simple con un solo grado de libertad y las aproximaciones de la energía de solvatación electrostática han podido ser analizado en todo el rango del ángulo de enlace o las posiciones relativas de la tercera esfera en la molécula. El correspondiente radio de Born varía significativamente para las configuraciones solapadas (por debajo de 60°) y se mantiene constante de otra manera. Imposición de condiciones que iguallen la solución entre EP y BG, Z^6 aparece como una mejor representación de la solvatación electrostática que el modelo Z^4 .

La influencia de la solvatación electrostática sobre la expansión de la molécula en solventes buenos y pobres se demuestra claramente aquí. De hecho, el modelo Z^6 mejora la expansión electrostática en ambos casos a través de la incorporación del efecto electrostático de la discontinuidad de la constante dieléctrica entre el solvente y el polímero. Se ha encontrado que el factor de expansión electrostática de la distancia media cuadrática extremo a extremo depende tanto, de la carga eléctrica Q de las perlas y la constante dieléctrica de la molécula. Esta Función muestra, en solventes buenos y malos, un máximo a grandes valores de Q (~ 10) y la altura se incrementa con menor ϵ_{in} . Por ejemplo, en el régimen de buen solvente, la hinchazón electrostática de la molécula es de alrededor de 6% en un modelo de un dieléctrico, sino que equivale a 12% en el modelo de dos dieléctrico con BG- Z^6 solvatación electrostática cuando $\epsilon_{in}=7$ (o aumenta hasta 26% para $\epsilon_{in}=1$), para $Q = 10$. La hinchazón electrostática es menos relevante para los valores más bajos de la carga eléctrica ($Q \sim 1$).

La transición entre estados colapsado y expandido se analizó mediante la variación de los dos parámetros (Q, ϵ_{in}) del modelo. Moléculas débilmente cargadas ($Q < 4$) se mantienen en un estado colapsado incluso a bajos valores de la constante dieléctrica del polímero. Interacciones electrostáticas pueden inducir transiciones a estados expandidos a grandes valores del parámetro de carga ($4 < Q < 20$). Se requieren mayores valores de Q para

alcanzar estados expandidos en ausencia del componente de energía de solvatación electrostática.

CAPÍTULO 4

SOLVATACION ELECTROSTÁTICA EN POLIELECTROLITOS LINEALES

Introducción

El modelo de polielectrolito mínimo analizado detalladamente en el capítulo precedente pone de manifiesto que la energía de solvatación electrostática es una contribución relevante para determinar las propiedades conformacionales del modelo, sintetizadas en este caso en la distancia cuadrática extremo-extremo.

Se plantea entonces la pregunta sobre la influencia de esta energía en sistemas modelo de polielectrolitos con más grados de libertad. El intento de extender el método analítico a una cadena formada por $N = 4$ esferas enfrenta el problema de seleccionar un número muy grande de conformaciones. En efecto, si para un solo grado de libertad son necesarias al menos 2000 conformaciones para obtener la convergencia de valores medios, se requieren como mínimo 4×10^6 conformaciones para el análisis de una molécula flexible con $N=4$ esferas sobre un plano, y en general, para un modelo con N esferas, $(2 \times 10^3)^{(N-2)}$ conformaciones. En tres dimensiones, el número de conformaciones es aún mayor.

Ante esta realidad, la energía electrostática de solvatación será investigada mediante técnicas de simulación numérica, de Monte Carlo, para polielectrolitos descritos por cadenas con $N = 4, 8, 16$ y 32 esferas o monómeros efectivos.

En este capítulo se introduce en primer lugar el modelo de polímero flexible como una cadena aleatoria en el espacio tridimensional ampliamente usada en la literatura para la descripción de macromoléculas neutras con interacciones no-polares [30]. La inclusión de cargas eléctricas puntuales a lo largo del esqueleto de la cadena ha permitido desarrollar el estudio de polielectrolitos flexibles en solventes acuosos descritos por su alta constante dieléctrica (sección 4.1).

En segundo lugar (sección 4.2), se define el modelo de collar elástico dieléctrico – como generalización del modelo mínimo-, donde cada carga puntual está ubicada en el centro de una esfera de baja constante dieléctrica. La discontinuidad dieléctrica introduce una nueva contribución electrostática, la energía de solvatación electrostática ya discutida en

el Cap.2, cuyo efecto sobre las conformaciones espaciales del polímero será demostrado al final del capítulo.

A continuación, se describirá en la sección 4.3 el método usado para la generación de conformaciones de equilibrio con la técnica de Monte Carlo para cadenas neutras y/o cargadas cuyos monómeros interactúan con potenciales de a pares. La incorporación de la energía electrostática de solvatación en el Hamiltoniano requiere conocer – para cada conformación espacial- los radios de Born de cada monómero y exige un estudio simultáneo del solapamiento de tres o más monómero de la cadena (sección 4.4). Esta nueva contribución electrostática transforma el problema de monómeros interactuantes de a pares en **un problema de muchos cuerpos**, donde los parámetros de la interacción dependen de la conformación espacial.

Finalmente, la sección 4.5 recopila los cálculos conformacionales de cadenas con interacciones no polares via potenciales de Lennard-Jones e interacciones polares con la incorporación explícita de la solvatación electrostática.

4.1 Modelos espaciales de polímeros y polielectrolitos flexibles.

Las propiedades conformacionales y termodinámicas se han analizado tradicionalmente con modelos de cadenas sobre redes (on-lattice) o fuera de ellas (off-lattice). [31] Los primeros han sido fundamentales para el estudio del volumen excluido en buenos solventes y han aportado datos rigurosos para el descubrimiento de leyes de escala, explicadas luego con teorías de renormalización [32]. Los modelos fuera de la red tienen la ventaja de incorporar fuerzas de van der Waals, con repulsiones de corto alcance y atracciones de largo alcance, y analizar transiciones conformacionales bajo cambio de la calidad del solvente [30].

El modelo de polímero neutro como cadena de uniones libres consiste en N perlas de radio infinitesimal, numeradas de 1 a N , que están conectadas por $N-1$ enlaces de longitud $l=1$. Los enlaces representan una secuencia de unidades repetitivas a lo largo del

esqueleto del polímero y los ángulos entre enlaces consecutivos no están restringidos. Las perlas interactúan de a pares mediante el potencial de Lennard-Jones (Ec. 3.7 Cap.3), potencial efectivo entre perlas en un medio continuo. A altas temperaturas dominan las fuerzas repulsivas, la cadena neutra está expandida y describe el estado de polímeros en buen solvente; a la temperatura Theta se compensan las fuerzas repulsivas y atractivas, los polímeros adoptan la configuración “ideal” y a temperaturas más bajas, el polímero colapsa y expulsa el solvente de su interior. Un análisis exhaustivo de este modelo se debe a Baumgartner [30]

El cálculo del segundo coeficiente del virial A_2 con este modelo conduce circunscribir los valores posibles de la constante de acoplamiento ε_{LJ} .

En efecto, el estado Theta está definido como aquel sistema polímero-solvente en que $A_2 = 0$, en el límite de masa molar infinita. Técnicamente, se busca la anulación de A_2 variando ε_{LJ} para un conjunto estadístico de cadenas ideales con $N=4, 8, 16, 32$ y 64 unidades y por extrapolación se obtiene el valor: $\varepsilon_{LJ} = 0.27$ cuando $1/N$ tiende a cero. El régimen de solvente bueno (pobre) corresponde a $\varepsilon_{LJ} \ll 0.27$ ($\varepsilon_{LJ} \gg 0.27$). [30]

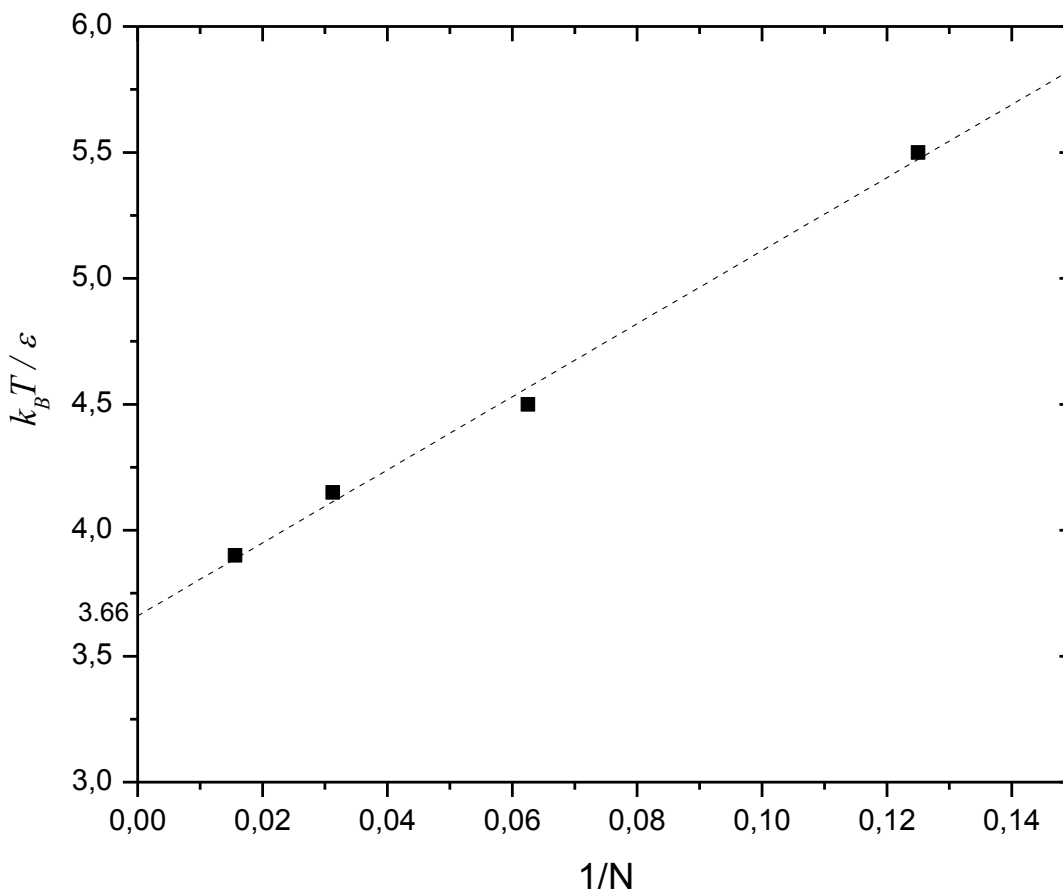


Fig.4.1 Valores que anulan el A_2 , extrapolación para $N \rightarrow \infty$

La Fig.4.1 muestra los valores que anulan el segundo coeficiente del virial A_2 para varias longitudes de cadena, $N=8, 16, 32, 64$.

La temperatura θ es extrapolada para $N \rightarrow \infty$ al valor $\frac{k_B T}{\varepsilon} \simeq 3.66 \pm 0.05$

Otros modelos equivalentes reemplazan los enlaces rígidos por potenciales armónicos con extensibilidad limitada (modelos “FENE”, finite extensibility nonlinear elastic).[4], el cual no analizaremos

La introducción de la energía electrostática entre cargas puntuales en este modelo es inmediata y permite describir las conformaciones de polielectrolitos flexibles en solución [23]. Las perlas están ahora cargadas (en múltiplos de la carga eléctrica elemental), el medio continuo es un dieléctrico de constante dieléctrica uniforme de alto valor (correspondiente al agua) y la intensidad del potencial coulombiano entre cargas está reducido respecto al vacío por el factor ε_w (potencial coulombiano apantallado). A bajas temperaturas (o alto valor de la carga) las cadenas adoptan conformaciones estiradas, tipo barra, debido al largo alcance de la interacción, mientras que cadenas débilmente cargadas adoptan conformaciones más expandidas que las correspondientes cadenas neutras.[33]

4.2 Modelo de collar elástico dieléctrico

La descripción de un polielectrolito real en solución como un sistema formado por dos dieléctricos introduce una contribución adicional a la energía electrostática proveniente de las cargas de polarización en la interfase entre ellos. Esta energía ha sido discutida en el Capítulo 2, aplicada al modelo de polielectrolito mínimo en el Capítulo 3 y será incorporada al modelo de collar elástico dieléctrico.

Este queda definido como un modelo de collar elástico donde cada perla cargada está ubicada en el centro de una esfera dieléctrica de radio igual a $l/2$, esto es, una secuencia de esferas dieléctricas tangentes, cuyos centros son los extremos de los enlaces,

orientados de manera aleatoria en el espacio. Estas esferas, de constante dieléctrica ϵ_{in} están embebidas en el solvente, medio continuo de constante dieléctrica ϵ_w

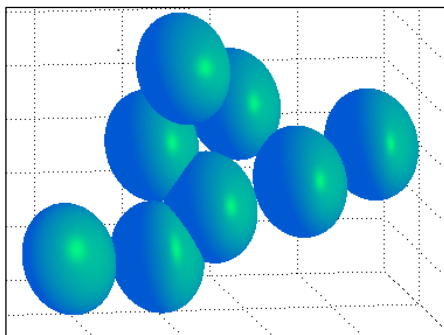


Fig. 4.2 Cadena $N = 8$ $\epsilon_{LJ} = 0.1; \epsilon_m = 1; \epsilon_w = 80$

La Figura 4.2 muestra una conformación de una cadena con $N = 8$ esferas. En la discontinuidad dieléctrica se forman cargas de polarización (no mostradas), origen de la energía de solvatación electrostática.

4.3 Conformaciones de equilibrio

El efecto de la solvatación electrostática sobre las conformaciones de equilibrio de polielectrolitos modelo será analizado sobre muestras de equilibrio generadas mediante el método de Monte Carlo [31] ampliamente desarrollado en la literatura, a la que nos referimos por sus fundamentos. En esta sección se describirá el procedimiento para generar tales conformaciones.

Se define un sistema de coordenadas cartesiano (x,y,z) en el espacio. Las coordenadas de la i -ésima perla (o sitio) está descrita por el vector $r_i = (x_i, y_i, z_i)$. Una conformación de una cadena de N perlas queda determinada por una secuencia de N vectores, donde la distancia entre perlas sucesivas es fija e igual a la unidad de escala.

Generación de conformaciones de cadenas según MC

Se describe a continuación el procedimiento para generar cadenas: I) Con interacción intramolecular y II) Ideales, sin interacción intramolecular

I) “Cadenas con interacciones intramoleculares”

Etapas de termalización.

a. Primera cadena.

Se genera una cadena aleatoria (**secuencia de N sitios conectados mediante N-1 enlaces de longitud uno**) colocando el primer sitio en el origen de coordenadas (0,0,0), el segundo sitio sobre el eje x (en 1,0,0), determinando así el primer enlace de la cadena. Los **N-2 enlaces** sucesivos se obtienen generando al azar un vector con su extremo sobre una esfera de radio unidad centrada en un origen y trasladando el origen del vector hasta el último sitio de la cadena.

Se calcula la energía total y se la define como la energía de referencia, inicialmente de valor elevado (10^{10} , por ejemplo).

b. Segunda cadena.

Se guarda una copia de la conformación precedente y se inicia un proceso de cambio conformacional de la cadena original. Se eligen al azar un sitio j ($2 < j < N-1$) y tres ángulos de Euler. La subcadena con sitios (j, \dots, N) se traslada al origen, se rota como un cuerpo rígido según esos ángulos y se traslada nuevamente a su posición original. Este proceso se repite $N-2$ veces. Queda así generada la segunda cadena.

Se compara la energía de esta cadena con la precedente: si es menor, se selecciona como cadena de menor energía; si es mayor, también se acepta como cadena de menor energía solo si satisface el criterio de Metrópolis, caso contrario se descarta y se mantiene la cadena precedente.

c. Cadenas sucesivas

Esta secuencia se identifica como “un paso de MC”. Se repite este procedimiento muchas (KWCUT) veces, completando la etapa de **termalización**. La configuración final corresponde a un estado de mínima energía, independiente de la configuración aleatoria inicial.

Selección de configuraciones de equilibrio

A partir de esta configuración “inicial” se repite NWALK veces el proceso de búsqueda de estados de equilibrio aplicando el mismo procedimiento. Cada KWSTEP pasos de Monte Carlo se almacena la última conformación, y se acumula un total de NCONF cadenas, que quedan almacenadas para su análisis.

(Es inmediato verificar la relación entre estas variables: $NCONF = (NWALK - KWCUT)/KWSTEP$).

A continuación, se reportan – para cada longitud N de cadena – el límite de termalización (TERMAL), el número de pasos de MC (NWALK), la distancia entre configuraciones (KWSTEP), el número de configuraciones (CONFIG) y los nombres de identificación de archivos según los modelos ILJ y SASA. (Aquí “xxx” simbolizan los rótulos para cada conjunto de parámetros del respectivo modelo. Por ejemplo: xxx = LJ027 significa parámetro de Lennard-Jones 0.27; xxx = LJ050C1 significa parámetro de Lennard-Jones 0.50 con interacción electrostática coulombiana “C” y carga Q=1; xxx=LJ100CS4 significa parámetro de Lennard-Jones 1.00 con interacción coulombiana “C” y solvatación electrostática “S”, con carga Q=4. En el modelo SASA, queda implícita la relación funcional $G = G(\epsilon)$ discutida en el Apéndice III.

N =	TERMAL	NWALK	KWSTEP	CONFIG	ILJ	SASA
3	10K	510K	50	10K	N3-ILJ-xxx	N3-SASA-xxx
4	10K	510K	50	10K	N4-ILJ-xxx	N4-SASA-xxx
8	10K	3010K	300	10K	N8-ILJ-xxx	N8-SASA-xxx
16	50K	5050K	500	10K	N16-ILJ-xxx	N16-SASA-xxx
32	100K	5100K	5000	10K	N32-ILJ-xxx	

II) “Cadenas ideales, sin interacciones intramoleculares”.

Las cadenas ideales corresponden a aquellas en que la energía total es nula. Un conjunto estadístico de cadenas ideales se obtiene generando configuraciones mediante MonteCarlo. Se omite la comparación de energías y se repite el proceso de cambio conformacional mediante rotaciones alrededor de enlaces al azar para independizar la conformación final de la inicial, vinculadas por la secuencia de números pseudoaleatorios producida por el generador de números al azar [34]

El criterio para elegir conformaciones independientes es el usual [35] se seleccionan cadenas “separadas” entre sí por un número elevado de pasos de Monte Carlo, típicamente $O(N^2)$ para este algoritmo y $O(N^3)$ para el algoritmo de reptación) y se determina el factor de ineficiencia estadística S para definir el prefactor que acompaña a cada comportamiento potencial

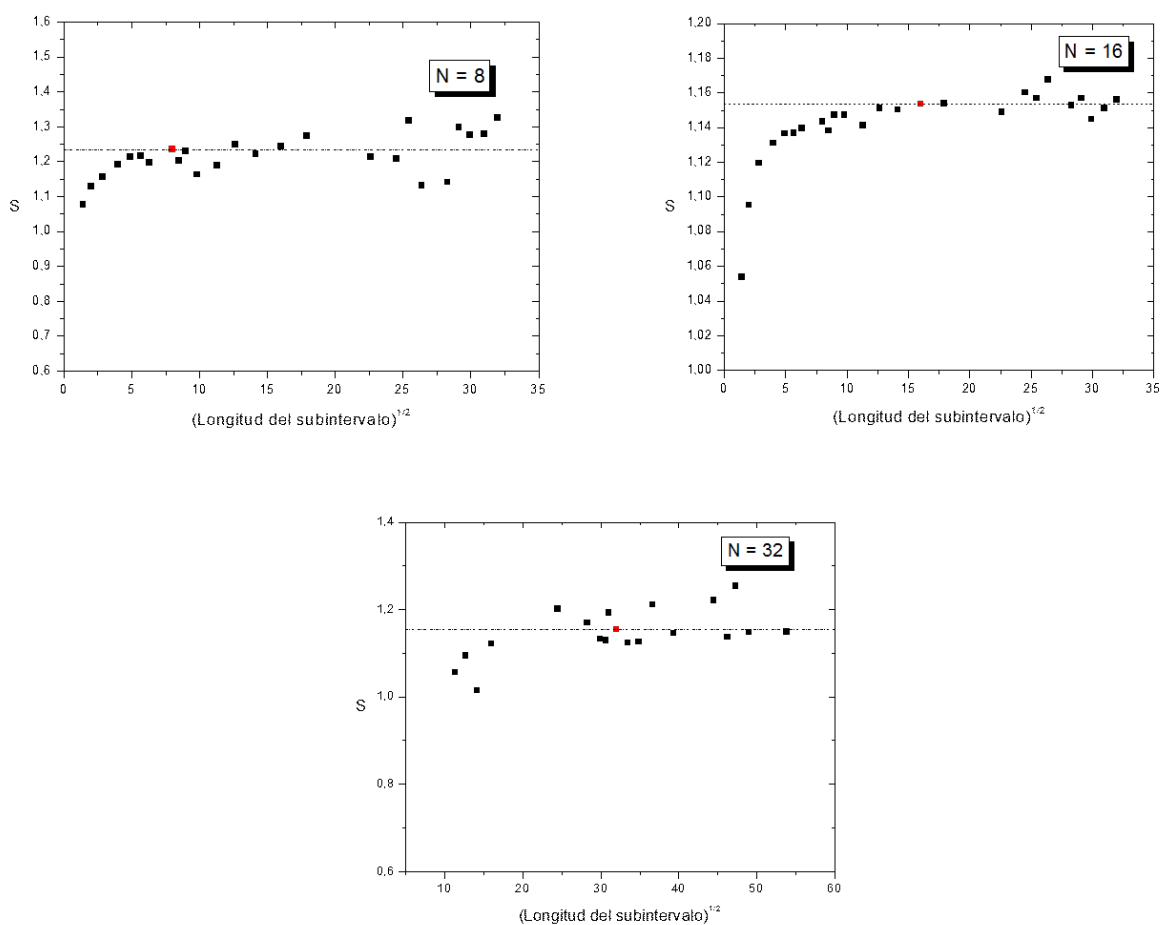


Fig. 4.3 Ineficiencia estadística (S), cadenas $N= 8, 16, 32$

S(N) resulta alrededor de 1.2 en los tres casos, de modo que una configuración de cada 1.2 N² configuraciones almacenadas contribuye con una nueva información (no correlacionada) al promedio

La escala de la longitud de los subintervalos se toma como la raíz cuadrada del mismo solo por conveniencia. El punto de color rojo marca el valor de N en cada caso y se ve el comportamiento típico de una simulación computacional donde las muestras no están correlacionadas, aproximándose a una meseta (plateau).

Se generaron en todos los casos diez mil conformaciones

4.4 Solapamiento de monómeros. (Radios de Born de monómeros con solapamiento)

Como se mencionó en la introducción, en las configuraciones de cadenas con más de tres perlas se impone el análisis del solapamiento entre tres o más esferas dieléctricas para determinar los radios de Born de cada una de ellas.

Factores de Escala

En el Capítulo 2 se introdujo la expresión de la inversa del radio de Born (Modelo BG-Z4):

$$R_i^{-1} = \frac{1}{4\pi} \int_w \frac{d^3\vec{r}}{|r-r_i|^4} = (R_i^0)^{-1} - \frac{1}{4\pi} \int_{in, r > R_i^0} \frac{d^3\vec{r}}{|r-r_i|^4} \quad 4.1$$

Donde $(R_i^0)^{-1}$ es la inversa del radio de Born del monómero i en ausencia de todos los otros monómeros del soluto.

La integral del segundo miembro de la Ec. 4.1 se extiende al volumen de soluto, excluyendo la esfera de referencia (i). En una primera aproximación, la integral se expresa como superposición de integrales definidas que se extienden sobre el volumen de cada una de las restantes esferas.

$$\frac{1}{R_i} = (R_i^0)^{-1} - \frac{1}{4\pi} \sum_{i \neq j} Q_{ji} \quad \text{donde} \quad Q_{ji} = \int_{\Omega_{ji}} \frac{d^3\vec{r}}{(r-r_i)^4} \quad 4.2$$

Esta última integral se extiende sobre esa parte del volumen Ω_{ji} de cada una de las esferas j que excluye el volumen compartido (solapado) con la esfera i (área sombreada de la Figura 4.4). Cuando dos de estas esferas están solapadas entre sí (esferas j y k), esta aproximación sobreestima el segundo miembro de la Ec. 4.2 pues cuenta dos veces

el volumen de la intersección. Para tomar en cuenta este sobre-conteo, se introducen factores de escala $s_{ji} < 1$:

$$\frac{1}{R_i} = \frac{1}{R_i^0} - \frac{1}{4\pi} \sum_{i \neq j} s_{ji} Q_{ji} \quad 4.3$$

Estos factores de escala se deducen a partir del análisis del volumen del soluto. En efecto, este volumen puede descomponerse en la contribución del volumen de la esfera de referencia sumada a la contribución del resto del soluto. Suponiendo que la segunda contribución puede expresarse como superposición de volúmenes correspondientes a cada una de las esferas del resto del soluto, resulta

$$v = \int_{\text{soluto}} d^3\vec{r} = v_i + \int_{r > \sigma_i} d^3\vec{r} = v_i + \frac{1}{4\pi} \sum_{j \neq i} \int_{\Omega_{ij}} dv \quad 4.4$$

Esta aproximación sobreestima el valor de la integral debido a que no tiene en cuenta los volúmenes de intersección entre esferas. Sin embargo, este defecto puede subsanarse introduciendo factores de escala s_{ji} de modo que la suma $\frac{1}{4\pi} \sum_{j \neq i} s_{ji} \Omega_{ji}$ reproduce ahora el volumen del soluto fuera del monómero i . Ω_{ji} es definido en analogía con Q_{ji} por la integral $\Omega_{ji} = \int_{\Omega_{ji}} dv$ sobre la esfera fuera del monómero i . Estos factores de escala son los mismos que se introdujeron más arriba.

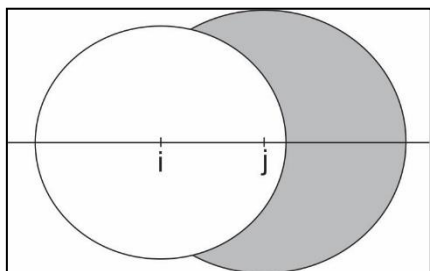


Fig. 4.4

Debido al sobreconteo de regiones que se encuentran en más de una de las esferas que representan al monómero (solapamiento) el valor del radio de Born del monómero i será sobrestimado si es utilizada la integral Q_{ji} .

El volumen del soluto es descrito por un conjunto de N esferas solapadas de radio σ_i centradas en la posición r_i . El problema consiste en determinar el volumen efectivo del soluto, teniendo en cuenta las intersecciones entre esferas.

El volumen del soluto puede calcularse con la fórmula de Poincaré para la unión de N esferas, conocida como principio de inclusión-exclusión:

$$V = \sum_i V_i - \sum_{i < j} V_{ij} + \sum_{i < j < k} V_{ijk} - \dots \quad 4.5$$

donde $V_i = \frac{4}{3} \pi \sigma_i^3$ es el volumen de la esfera i, V_{ij} es el volumen de intersección de la esferas j con la esfera i (segundo orden de intersección), V_{ijk} es el volumen de intersección del monómero k con las esferas j e i (tercer orden de intersección), etc. Se define el auto volumen V'_i de la i-ésima esfera como una medida del volumen de soluto que pertenece exclusivamente a esa esfera, y verifica:

$$V'_i = V_i - \frac{1}{2} \sum_j V_{ij} + \frac{1}{3} \sum_{j < k} V_{ijk} - \dots \quad 4.6$$

La suma de los auto-volumenes de cada uno de las esferas da el volumen total del soluto $V = \sum V'_i$. El auto-volumen V'_i es menor que el volumen real V_i de cada esfera, el factor de escala s_i :

$$s_i = \frac{V'_i}{V_i} \leq 1 \quad 4.7$$

Expresando el volumen de la esfera de referencia i en términos de los factores de escala s_{ij} y del autovolumen, se deduce una relación aproximada entre los factores s_{ij} , s_j y los volúmenes V_{ij} y V_j :

$$s_{ji} \cong s_j - \frac{1}{2} \frac{V_{ij}}{V_j} \quad 4.8$$

que se obtiene despreciando contribuciones de intersecciones de orden tres o superior. El procedimiento para determinar numéricamente los factores de escala s_{ij} es el siguiente: a) dada una configuración de N esferas, se seleccionan una a una y se determinan sus autovolúmenes analizando las intersecciones de segundo y tercer orden, b) se calculan así los correspondientes factores s_j ($j = 1, 2, \dots, N$), y c) se obtienen los $(N-1)^2$ factores de escala aproximados s_{ij} , usando solamente las intersecciones de segundo orden.

Es poco práctico calcular los autovolúmenes mediante la evaluación de los volúmenes de intersección de segundo V_{ij} y tercer orden V_{ijk} de esferas. Para simplificar el cálculo numérico, Grant y Pickup [36] reemplazaron las esferas rígidas por distribuciones gaussianas equivalentes.

De acuerdo a este enfoque, el volumen de N esferas solapadas está dado por la integral del producto de las N funciones de densidad gaussianas

$$V_{1234\dots n}^g = \int dr^3 g_1(r) g_2(r) g_3(r) \dots g_n(r) \quad 4.9$$

Donde

$$g_i = p_i \exp(-\alpha_i r_i^2) \quad 4.10$$

es la función densidad Gaussiana asociada a la esfera i . Aquí r_i es la distancia al centro de la esfera, localizado en la posición R_i de un sistema de coordenadas fijo al espacio:

$$r_i = |r_i| = |r - R_i| \quad 4.11$$

Se introduce la constante adimensional k_i según

$$\alpha_i = \frac{\kappa_i}{\sigma_i^2} \quad 4.12$$

El volumen de la esfera Gaussiana es

$$V_i^g = \int dr_i^3 g_i(r_i) = p_i \left(\frac{\pi}{\kappa_i} \right)^{\frac{3}{2}} \sigma_i^3 \quad 4.13$$

Imponiendo la condición que éste coincida con el volumen de la esfera inicial resulta:

$$p_i = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\kappa_i}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \quad 4.14$$

Valores grandes (pequeños) de k_i o p_i reproducen gaussianas localizadas (difusas). Un valor que reproduce el volumen de pequeñas moléculas y proteínas es $p=2.5$, correspondiente a $k = 2.227$ [37]

Se verifica que el volumen de intersección de n esferas resulta

$$V_{1234\dots n}^g = p_{123\dots n} \exp(-K_{12\dots n}) \left(\frac{\pi}{\Delta_{12\dots n}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad 4.15$$

Donde

$$p_{12\dots n} = \prod_{i=1}^n p_i \quad 4.16$$

$$K_{12\dots n} = \frac{1}{\Delta_{12\dots n}} \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \alpha_i \alpha_j r_{ij}^2 \quad 4.17$$

$$\Delta_{12\dots n} = \sum_{i=1}^n \alpha_i$$

4.18

$r_{ij} = \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$ es la distancia entre puntos pertenecientes al interior de dos esferas gaussianas.

El valor del parámetro p puede determinarse considerando el volumen de intersección de 2, 3, ..., n esferas cuando la distancia entre ellas es nula. En esos casos, el respectivo volumen de intersección es igual al volumen de la esfera. Se verifica en general que

$$p^{n-1} = n^{3/2}$$

En particular, $p(n=2) = 2.8284$, $p(n=3) = 2.2798$, $p(n=4) = 2.0$, etc.

La Figura 4.5 a muestra la dependencia del volumen de intersección V_{12} de dos esferas gaussianas ("dímero") con la distancia entre centros ($p=2.8284$) y el mismo volumen para dos esferas interpenetrantes [37-38] Para pequeño solapamiento ($r > 0.3 \sigma$) la aproximación gaussiana subestima el volumen de intersección V_{12} .

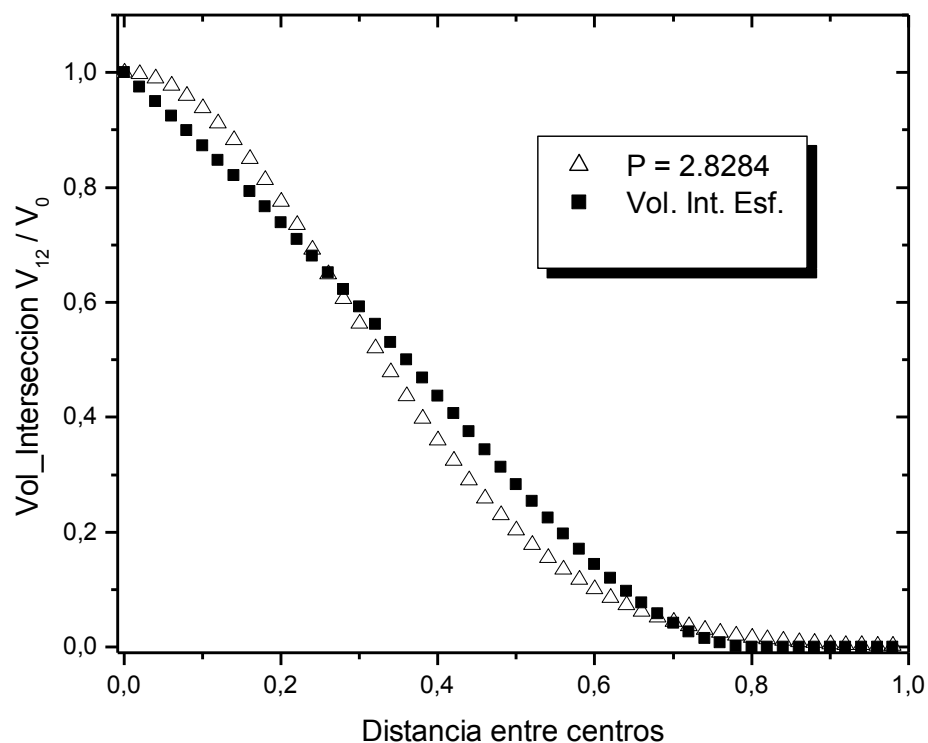


Fig. 4.5 Variación del volumen de intersección de orden dos (triángulos)

de una distribución gaussiana con la distancia entre centros comparado con el volumen de intersección de orden dos esferas interpenetrantes (cuadrados)

El análisis de V_{123} está mostrado en la Figura 4.6 a. Aquí, las tres esferas gaussianas (“trímero”) con $p = 2.2798$ están centradas en los vértices de un triángulo equilátero, de lado r . La dependencia con r se compara con la solución exacta debida a Scheraga y Gibson [38].

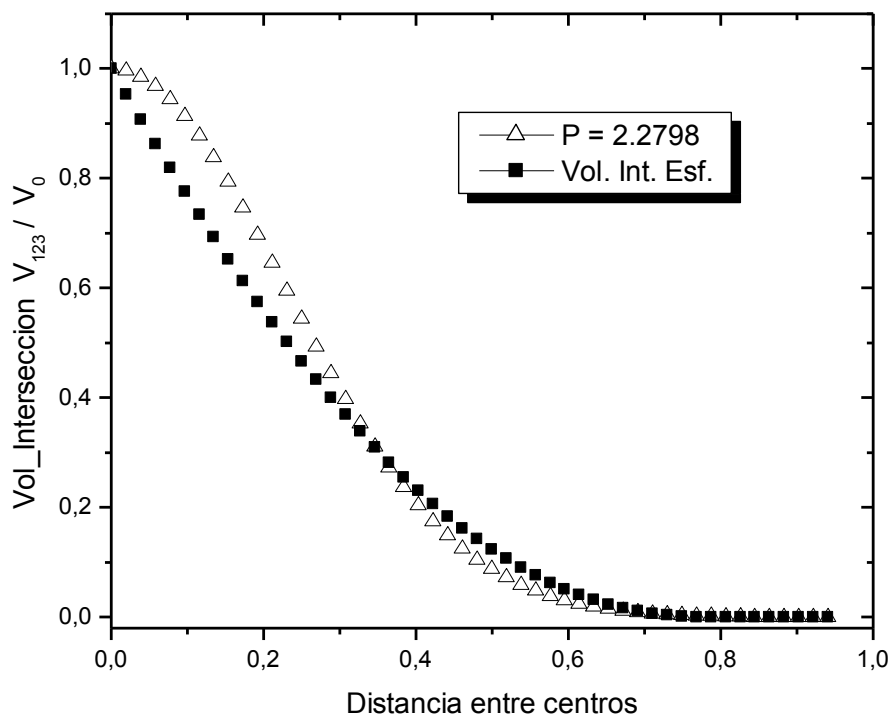


Fig. 4.6 Variación del volumen de intersección de orden tres (triángulos) de una distribución gaussiana con la distancia entre centros comparado con el volumen de intersección de orden tres esferas interpenetrantes (cuadrados)

4.5 Cálculo de los volúmenes de intersección y factores de escala

Para el cálculo de la energía de solvatación electrostática de cadenas con muchos monómeros (o esferas) solo se tendrán en cuenta volúmenes de intersección de orden dos. Para justificar esta aproximación se presenta a continuación el cálculo de factores de

escala con intersecciones de segundo y tercer orden en una serie de conformaciones representativas.

Para el cálculo numérico de los V_{ij} (segundo orden de intersección) y los V_{ijk} (tercer orden de intersección) se genera un algoritmo que toma un monómero de referencia (monómero i) y se identifican sus vecinos próximos (definidos como aquellos que estén a una distancia menor que dos radios (monómeros j, k)). Una vez seleccionado el conjunto, se calculan los volúmenes de intersección.

Cómputo de los volúmenes de intersección de orden dos y tres para cadenas con $N=16$

Se generan mediante MC diez mil conformaciones de cadenas neutras con interacciones de Lennard Jones en los estados de buen solvente $\epsilon = 0.10$, estado Theta $\epsilon = 0.27$ y mal solvente $\epsilon = 1.00$ donde ϵ es el parámetro del potencial.

Podemos observar analizando la distribución acumulativa en la fig. 4.7 que menos del 6% de las muestras están por debajo de $R_g^2 < 0.5 \langle R_g^2 \rangle$

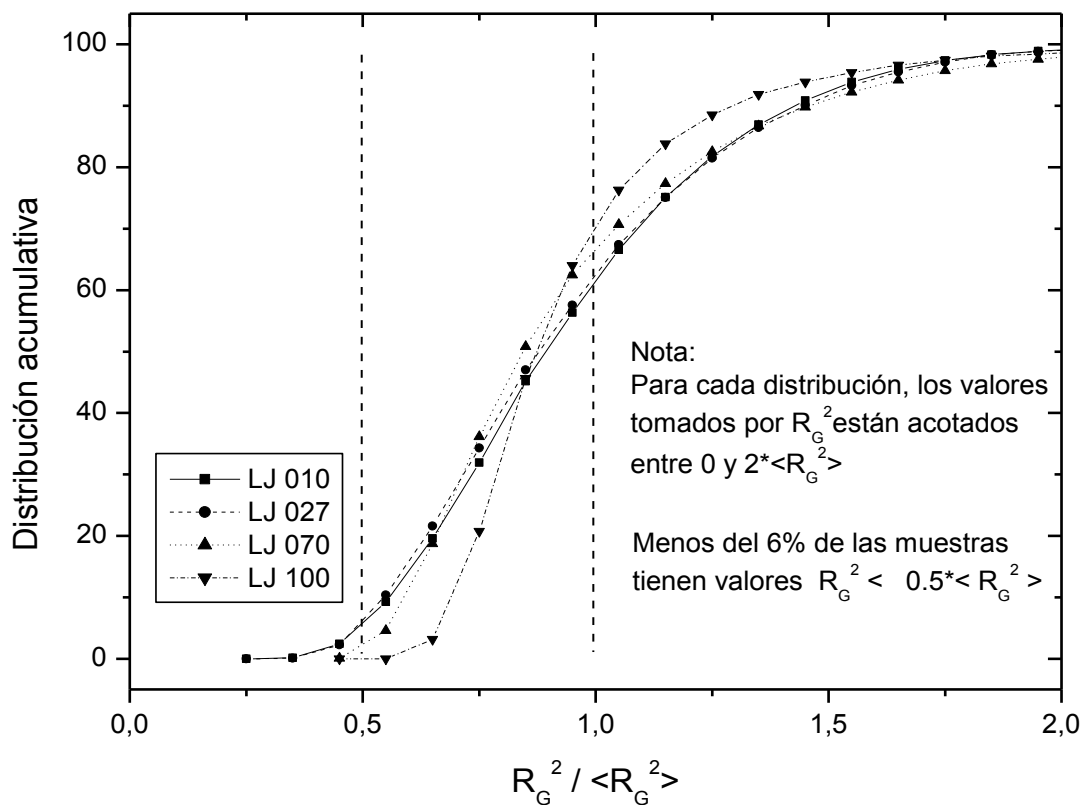


Fig.4.7 Distribución acumulativa N = 16

Para cada conjunto, se analizan algunas configuraciones con valores del radio de giro cercanos al valor medio - dentro de un desvío estándar – y estados más alejados de la distribución, en particular, configuraciones más compactas donde la probabilidad de encuentros triples es mayor.

Se analizan dos muestras con el mismo radio de giro $\langle R_g^2 \rangle$ pero con distancias extremo extremo distintas, una configuración estirada y una más compacta.

Se muestra un estudio detallado de cadenas con $N = 16$ y en Anexo IV ($N = 8$) ambos casos con $\varepsilon = 0.10$

Cadenas con: $N=16$ ($\varepsilon = 0.1$)

Valor medio de la distribución $\langle R_g^2 \rangle = 4.7$ Desviación estándar $\sigma = 1.6$

Aproximadamente el 69.5 % de las distribución de tamaños se encuentra dentro de un desvío estándar.

a) Configuraciones con: $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.9$

Se eligen dos conformaciones próximas al valor medio, denominadas:

(A₁₆) con $R_g^2 = 4.7$ con $R^2 = 42.5$ y (B₁₆) con $R^2 = 10.9$

Son configuraciones extendidas, los volúmenes de intersección de orden dos de la muestra (A₁₆) es menor que el 1.6 % y de la muestra (B₁₆) es menor que el 2.1 %.

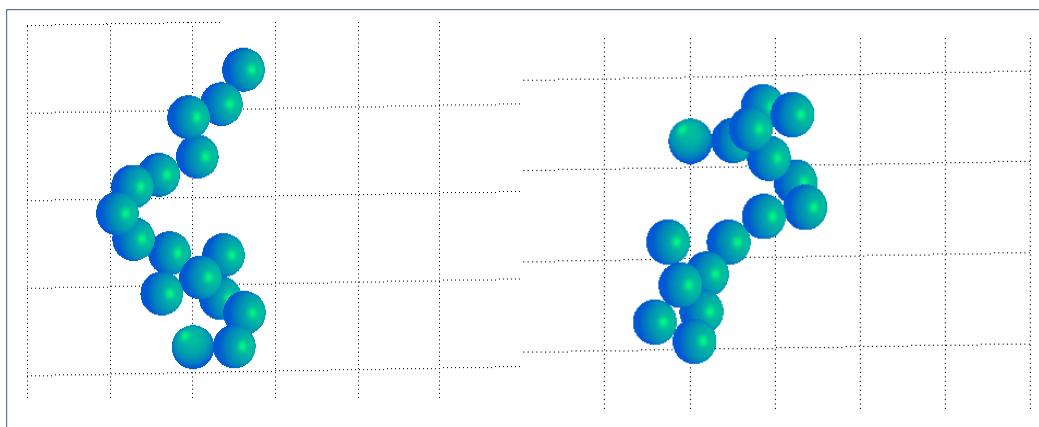


Fig.4.8 Configuraciones con $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.9$

b) Configuraciones con: $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.7$

Muestra (C₁₆):

La muestra (C₁₆) tiene $R_g^2 = 3.3$ con $R^2 = 31.1$, se puede observar en la figura 4.9 que hay solapamiento de monómeros, No todos los monómeros están solapados

Los valores dados en porcentaje de los volúmenes de intersección de orden dos, son significativos para el monómero de referencia cuatro con su primer vecino el porcentaje de intersección relativo al volumen de un monómero es de 63.4 % lo mismo ocurre con el monómero de referencia ocho, los otros volúmenes de intersección son menores que 3.8 %. No hay solapamientos que den como resultados de intersección de volúmenes orden tres.

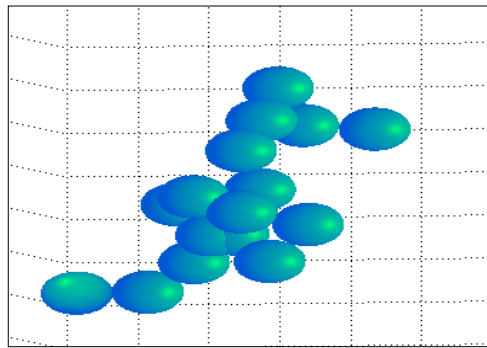


Fig.4.9 Muestra (C₁₆) $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.7$

Muestras (D₁₆):

La muestra (D₁₆) tiene $R_g^2 = 3.3$ con $R^2 = 3.8$ se puede observar en la fig. 4.10 que hay solapamiento de monómeros.

Los valores dados en porcentaje de los volúmenes de intersección de orden dos, son significativos para los monómeros de referencia ocho y diez con su primer vecino el porcentaje de intersección es de 14.3 %, los monómeros de referencia dos y cuatros tienen un volumen de intersección de orden dos de 8.7 %, los otros volúmenes de intersección son menores que el 0.8 %. No hay solapamientos que den como resultados volúmenes de intersección de orden tres.

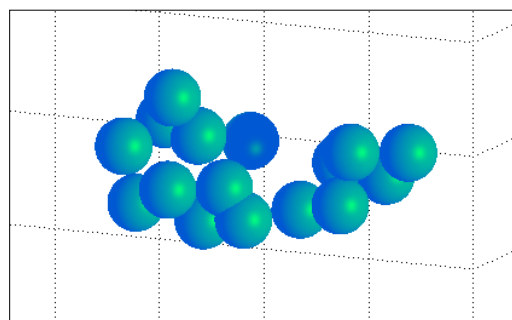
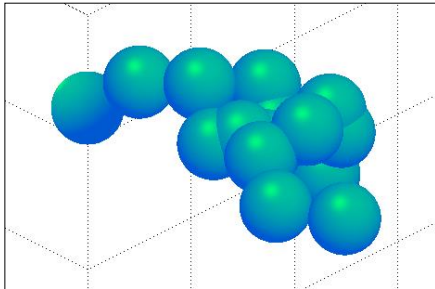


Fig.4.10 Muestra (D₁₆) $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.7$

c) Configuraciones con: $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.4$

Muestras (E₁₆):

La muestra (E₁₆) tiene $R_g^2 = 1.9$ con $\langle R_g^2 \rangle = 25.2$, en la Fig. 4.11 se pueden observar los solapamientos.



La Tabla 4.11 muestra los valores dados en porcentaje de los volúmenes de intersección de orden dos. Monómero de referencia versus sus vecinos próximos. La Tabla 4.11 muestra los volúmenes de intersección de orden 3 relevantes en la muestra (E₁₆)

Fig.4.11 Muestra (E₁₆) $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.4$

Los monómeros (6, 8, 10) se solapan con sus primeros vecinos y segundos vecinos con porcentajes altos Tabla 4.11 y estos monómeros se solapan simultáneamente con sus vecinos primero y segundo (1-2) contribuyendo con intersecciones de orden tres Tabla 4.12.

Mon.Ref. vecinos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	0.8	0.8	2.3	45.6	5.7	70.3	37.8	74.6	24.9	74.6	8.4	32.8	45.6	6.8	0.8	0.8
2	0.	0.8	1.6	37.8	3.0	57.3	32.9	70.3	1.6	57.3	3.7	24.9	5.8	5.7	0.8	0.
3	0.	0.	0.8	6.8	2.1	8.4	5.8	5.4	1.6	4.1	0.8	5.9	2.3	2.5	0.	0.

Tabla 4.11 Muestra (E₁₆) Vol.Int.ord.2

Mon.Ref. vecinos	4	6	7	8	10	11	12	13
1-2	7.0	49.7	5.8	49.8	49.8	3.0	2.1	6.9
1-3	0.8	2.9	7.0	2.4	2.4	0.1	6.0	0.4
1-4	0.8	1.2	1.4	0.8	0.3	1.0	0.6	0.8

Tabla Muestra 4.12 (E₁₆) Vol.Int.Ord. 3

Muestra (F₁₆):

La muestra (F₁₆) tiene $R_g^2 = 1.9$ con $R^2 = 0.3$, en la Fig. 4.12 se pueden observar los solapamientos.

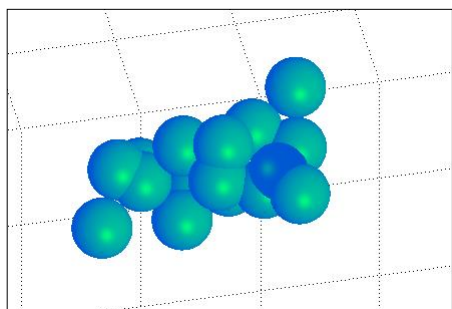


Fig.4.12 Muestra (F₁₆) $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.4$

La Tabla 4.12 muestra los valores dados en porcentaje de los volúmenes de intersección de orden dos. Monómero de referencia versus sus vecinos próximos. Los valores de los volúmenes de orden tres expresados en porcentaje son menores que el 5.2 %

Mon.Ref. vecinos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	38.6	17.9	0.8	1.2	0.8	2.1	40.9	0.8	40.9	0.8	17.9	38.6	10.4	0.8	11.3	25.9
2	25.9	6.0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	2.1	0.8	10.1	6.1	5.3	0.8	5.3	6.1
3	11.3	0.8	0.5	0.8	0.	0.8	0.8	0.8	1.2	0.8	0.8	6.0	1.3	0.8	2.8	0.8

Tabla 4.12 Muestra (F₁₆) Vol.Int.ord.2

Mon.Ref. vecinos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1-2	5.1	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	0.4	0.0	0.5	5.2	0.1	0.1	0.4	5.2
1-3	2.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.4	0.4	0.0	0.0	0.1	0.4	0.7	0.1	0.0	2.0	0.8
1-4	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	2.0	0.0	0.0	0.8	0.2

Tabla 4.13 Muestra (F₁₆) Vol.Int.ord.3

d) Configuraciones con: $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.3$

Muestra (G₁₆):

La muestra (G₁₆) tiene $R_g^2 = 1.4$ con $R^2 = 13.9$, en la Fig. 4.13

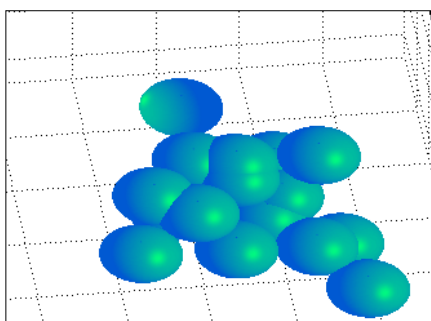


Fig.4.13 Muestra (G₁₆) $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.3$

La Tabla 4.14 muestra los valores dados en porcentaje de los volúmenes de intersección de orden dos. Monómero de referencia versus sus vecinos próximos. La Tabla 4.15 muestra los volúmenes de intersección de orden 3 relevantes en la muestra (G₁₆), el restos de los volúmenes son menores al 2.8 %

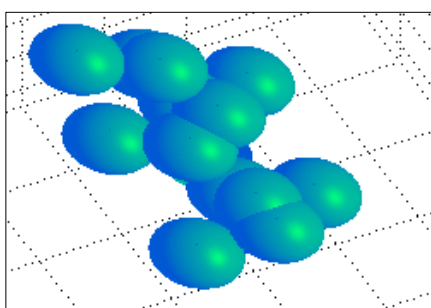
Mon.Ref.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
vecinos																
1	0.8	26.8	19.5	1.3	19.5	73.8	13.5	1.7	15.5	47.9	73.8	0.9	10.9	48.	15.5	1.7
2	0.06	17.9	13.5	0.8	8.3	17.9	8.3	1.0	3.4	11.0	26.8	0.8	0.8	3.4	0.8	0.8
3	0.	1.8	0.8	0.8	1.0	2.9	1.8	0.8	1.7	2.9	0.8	0.8	0.8	1.7	0.8	0.0

Tabla 4.14 Muestra (G₁₆) Vol.Int.ord.2

Mon.Ref.	2	3	5	6	7	11
vecinos						
1-2	14.5	3.0	2.8	14.5	2.8	15.0

Tabla 4.15 Muestra (G₁₆) Vol.Int.ord.3

La muestra (H₁₆) tiene $R_g^2=1.4$ con $R^2=1.7$, en la fig. 4.14 se pueden observar los solapamientos.



La tabla 4.16 muestra los valores dados en porcentaje de los volúmenes de intersección de orden dos. Monómero de referencia versus sus vecinos próximos. Los valores de los volúmenes de orden tres expresados en porcentaje son tiene un comportamiento similar a los de la

Fig.4.14 Muestra (H₁₆) $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.3$

Mon.Ref.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
vecinos																
1	27.2	5.4	46.2	0.8	61.5	5.4	61.1	21.1	27.2	1.6	23.9	74.5	0.8	74.5	24.0	3.4
2	0.8	3.9	11.2	0.8	11.2	0.8	46.2	6.4	9.3	0.8	9.3	0.8	0.8	0.8	21.1	0.8
3	0.4	1.3	0.8	0.5	3.9	0.8	1.3	2.4	0.8	0.8	6.4	0.8	0.0	0.8	0.8	0.5

Tabla 4.16 Muestra (H₁₆) Vol.Int.ord.2

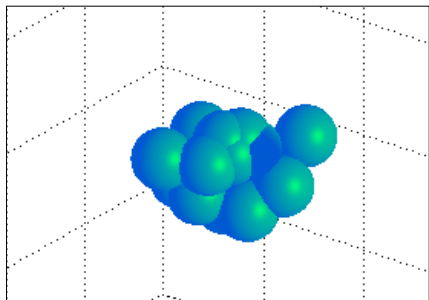
Mon.Ref.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
vecinos																
1-2	0.0	0.2	13.5	0.1	13.5	0.2	13.5	3.6	0.2	0.1	0.5	0.3	0.3	0.3	3.6	0.4
1-3	0.1	0.1	0.2	0.2	0.9	0.1	0.9	0.1	0.0	0.0	3.6	0.2	0.0	0.3	0.1	0.2
1-4	0.2	0.0	0.3	0.0	0.5	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.4	0.3	0.0	0.2	0.4	0.0

Tabla 4.17 Muestra (H₁₆) Vol.Int.ord.3

Análisis de una muestra con $N=16$ colapsada ($\varepsilon = 0.1$)

Configuraciones con $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.1$

La muestra (I_{16}) tiene $R_g^2 = 0.6$ con $R^2 = 0.9$, en la Fig. 4.15 se pueden observar solapamientos



La tabla 4.15 muestra los valores dados en porcentaje de los volúmenes de intersección de orden dos. Monómero de referencia versus sus vecinos próximos.

Fig.4.15 Muestra (I_{16}) $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.1$

Los valores de los volúmenes de orden tres expresados en porcentaje se ven en la tabla 4.16

Mon.Ref. vecinos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	77.1	44.2	7.1	78.8	35.9	13.3	57.8	78.8	11.2	77.1	50.3	53.8	50.3	36.8	33.2	2.2
2	56.2	5.7	5.1	66.9	13.8	0.8	11.2	66.5	5.9	66.9	44.2	13.1	35.9	31.2	22.0	1.2
3	34.5	4.0	2.3	34.5	9.3	0.8	3.8	56.2	5.2	66.5	13.8	9.3	5.7	7.8	14.8	0.8

Tabla 4.15 Muestra (I_{16}) Vol.Int.ord.2

Mon.Ref. vecinos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1-2	48.5	8.0	0.2	54.3	11.8	0.5	2.4	54.3	0.4	36.8	8.0	1.3	11.8	24.8	19.1	0.2
1-3	36.8	1.3	0.4	33.6	0.9	1.3	2.6	33.6	0.7	48.5	11.8	2.6	8.0	10.1	12.6	0.1
1-4	19.1	1.5	0.2	24.8	0.6	0.1	1.8	24.8	2.4	19.1	0.4	1.8	1.3	0.5	6.7	0.0

Tabla 4.16 Muestra (I_{16}) Vol.Int.ord.3

En la Tabla 4.16 solo se han puesto los valores de los primeros vecinos, pero hay otros volúmenes de intersección de orden tres que se han omitido en la tabla, por ejemplo el monómero de referencia ocho y sus vecinos segundo y tercero (8;2-3) su correspondiente

volumen de intersección de orden tres cuyo valor es 48.5 % para el (8;2-4) es de 10.1 %, 8;2-5 es de 10.9 % y para 10;2-3 es de 54.3 %.Se trata de una configuración colapsada.

A partir de los análisis de las configuraciones y de las distribuciones acumulativas Fig.4.7 se concluye que la Ecuación 4.8 es una buena aproximación para los factores de escala, pues los volúmenes de intersección de orden tres son significativos para configuraciones muy compactas, estas son aquella por debajo de $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.5$, cuya población es menor al 6% para N = 16 .

Factores de escala de algunas muestras:

S_{ji} el subíndice j indicara monómero de referencia y el subíndice i vecino próximo.

En las siguientes cuatro tablas se muestran algunos factores de escalas correspondientes a cuatro muestras anteriormente analizadas para N=16 y distintos valores de $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle$.

En dichas tablas la segunda columna solo tiene en cuenta los volúmenes de intersección de orden dos y la tercera columna tiene en cuenta volúmenes de intersección de orden dos y tres

Muestra B₁₆ $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.9$

Factor Escala	Vol.Int.Od.2	Vol.Int.Od.3
S ₁₁	0.98312	0.98306
S ₂₂	0.98292	0.98296
S ₂₃	0.97789	0.97783

Tabla 4.17

Muestra D₁₆ $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.7$

Factor Escala	Vol.Int.Od.2	Vol.Int.Od.3
S _{12 1}	0.99255	0.99244
S _{12 2}	0.99255	0.99248
S _{12 3}	0.99178	0.99171

Tabla 4.18

Muestra E₁₆ $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.4$

Factor Escala	Vol.Int.Od.2	Vol.Int.Od.3
S ₈₁	0.61744	0.59613
S ₈₂	0.59607	0.57477
S ₈₃	0.27340	0.25209

Tabla 4.19

Muestra I₁₆ $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.1$

Factor Escala	Vol.Int.Od.2	Vol.Int.Od.3
S _{4 1}	0.50896	0.34133
S _{4 2}	0.45007	0.28243
S _{4 3}	0.28903	0.12139

Tabla4.20

Los resultados que se muestran en las tablas precedentes confirman la influencia de los volúmenes de orden tres por debajo de $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle < 0.5$ donde la distribución acumulativa para $N=16$ es menor que el 6%, por lo cual es una buena aproximación tener en cuenta solo volúmenes de intersección de orden dos para el cálculo de la energía de solvatación electrostática mediante radios de Born determinados a partir de intersecciones de pares de monómeros o esferas gaussianas.

4.6 Análisis de las propiedades conformacionales del conjunto estadístico

Para cada configuración de cadena, se calcularon, en primer lugar:

- Distancia cuadrática extremo a extremo R^2 .
- Tensor de Inercia, ejes principales de inercia (I_1, I_2, I_3), radio de giro cuadrático R_g^2 , factor de asfericidad.
- Energías parciales (no polar, electrostática) y total.
- Factor de estructura $P(q)$ (q : momento transferido).

Se reportan valores medios y desvío estándar de cada propiedad, promediada sobre el conjunto estadístico (10000 configuraciones).

El factor de estructura $P(q)$ para cada uno de los sistemas estudiados (cadenas con interacciones de pares-modelo ILJ (Anexo II) - solamente , cadenas con interacciones coulombianas apantalladas y cadenas con solvatación electrostática) se analizó en rangos de momentos k tales que cumplan: $0.01 < q=k \cdot R_g < 100$, donde R_g es el radio de giro promedio de cada sistema analizado, valores éstos compatibles con la dispersión elástica de luz y neutrones. (Aquí, k es el momento transferido por la radiación a la molécula en el proceso de dispersión elástica). Idéntico tratamiento se realizó con cadenas generadas por interacciones no-polares por área expuesta al solvente (modelo SASA) (Anexo II).

Detalles numéricos, resultados

Las Tablas 4.21 y 4.22 muestran los valores medios de la distancia cuadrática extremo extremo y del radio de giro cuadrático, respectivamente. Cada fila reproduce la dependencia del tamaño de la molécula neutra como función de la intensidad de la interacción de Lennard-Jones. Es evidente la transición de cadenas expandidas a cadenas colapsadas al crecer el parámetro.

ϵ_{LJ}	0.1	0.2	0.27	0.4	0.7	1.0	2.0	4.0
$N=3$	2.39	2.39	2.37	2.38	2.32	2.24	2.00	1.61
$N=4$	4.00	4.02	3.97	3.85	3.69	3.44	2.64	
$N=8$	11.8	11.5	11.0	10.4	8.65	6.78	3.63	
$N=16$	27.4	28.3	25.1	22.8	14.5	8.78		
$N=32$	71.5		58.0	43.6	17.3	10.4		

Tabla 421. Distancia cuadrática extremo a extremo. Modelo ILJ

ϵ_{LJ}	0.1	0.2	0.27	0.4	0.7	1.0	2.0	4.0
$N=3$	0.488	0.488	0.485	0.486	0.480	0.471	0.444	0.402
$N=4$	0.741	0.744	0.738	0.727	0.708	0.683	0.596	
$N=8$	1.93	1.89	1.85	1.78	1.59	1.38	0.995	
$N=16$	4.40	4.53	4.09	3.90	2.79	2.06		
$N=32$	11.2		9.53	7.66	4.12	3.12		

Tabla 4.22. Radio de giro cuadrático. Modelo ILJ

La Tabla 4.23 recopila los resultados obtenidos para cadenas con $N=16$ monómeros. Se han seleccionado cuatro valores de Lennard-Jones (0.1, 0.27, 0.7 y 1.0, columna 1) para la cadena neutra. Las columnas 2-4 corresponden a cadenas cargadas eléctricamente con $Q=1, 2$ y 4 , respectivamente. La columna 5 reproduce los valores de R^2 y R_g^2 de las Tablas 4.20 y 4.21, con sus respectivas incertezas. La Tabla 4.23 contiene cuatro tablas, cada una encabezada por un valor diferente de la constante dieléctrica interna, del polímero, $D_{pol} = 80, 8, 4, 1$.

$D_{pol}=80$ corresponde al modelo coulombiano apantallado, sin solvatación electrostática, por tratarse de un único dieléctrico. $D_{pol} = 1$ representa el caso límite (vacío).

La interacción coulombiana apantallada expande la cadena por encima de las dimensiones de la cadena neutra ($D_{pol} = 80$).

La solvatación electrostática aumenta la expansión a medida que disminuye la constante dieléctrica interna. Como ejemplo:

- en el estado de buen solvente con $\epsilon_{LJ} = 0.1$, $R^2 = 28.3, 28.6, 28.8$ y 29.7 cuando $D_{pol} = 80, 8, 4$ y 1 , respectivamente, para carga $Q=1$, frente a $R^2 = 27.4$ de la cadena neutra. El efecto es más pronunciado para mayor carga eléctrica.
- En el estado de solvente pobre, con $\epsilon_{LJ} = 1.0$, $R^2 = 8.90, 9.12, 9.27$ y 10.0 cuando $D_{pol} = 80, 8, 4$ y 1 , respectivamente, para carga $Q=1$, frente a $R^2 = 8.78$ de la cadena neutra. El efecto es también más pronunciado para mayor carga eléctrica.

N=16 ILJ CARGA Q=1 CARGA Q=2 CARGA Q=4

$D_{pol} = 80$

	Q = 1		Q = 2		Q = 4		Lennard-Jones	
	R^2	R_g^2	R^2	R_g^2	R^2	R_g^2	R^2	R_g^2
0.1	28.3 0.2	4.49 0.02	31.1 0.2	4.80 0.02	40.8 0.2	5.87 0.02	27.4 0.2	4.40 0.02
0.27	25.9 0.2	4.18 0.02	28.3 0.2	4.48 0.02	38.2 0.2	5.57 0.02	25.1 0.2	4.09 0.02
0.7	14.9 0.1	2.86 0.01	17.2 0.1	3.12 0.01	27.6 0.2	4.34 0.02	14.5 0.1	2.79 0.01
1.0	8.90 0.07	2.09 0.01	10.1 0.1	2.22 0.01	17.3 0.1	3.11 0.02	8.78 0.1	2.06 0.01

$$D_{pol} = 8$$

	Q = 1		Q = 2		Q = 4		Lennard-Jones	
	R ²	R _g ²	R ²	R _g ²	R ²	R _g ²	R ²	R _g ²
0.1	28.6	4.52	31.1	4.83	43.1	6.11	27.4	4.40
	0.2	0.02	0.2	0.02	0.2	0.02	0.2	0.02
0.27	26.1	4.21	28.7	4.52	40.4	5.82	25.1	4.09
	0.2	0.02	0.2	0.02	0.2	0.02	0.2	0.02
0.7	15.1	2.88	17.8	3.03	31.2	4.74	14.5	2.79
	0.1	0.01	0.1	0.01	0.2	0.02	0.1	0.01
1.0	9.12	2.11	10.7	2.29	20.9	3.53	8.78	2.06
	0.07	0.01	0.1	0.01	0.2	0.02	0.1	0.01

$$D_{pol} = 4$$

	Q = 1		Q = 2		Q = 4		Lennard-Jones	
	R ²	R _g ²	R ²	R _g ²	R ²	R _g ²	R ²	R _g ²
0.1	28.8	4.53	32.2	4.93	44.6	6.30	27.4	4.40
	0.2	0.02	0.2	0.02	0.2	0.02	0.2	0.02
0.27	26.1	4.21	29.5	4.60	42.1	6.02	25.1	4.09
	0.2	0.02	0.2	0.02	0.2	0.02	0.2	0.02
0.7	15.6	2.92	18.9	3.32	33.6	5.04	14.5	2.79
	0.1	0.01	0.2	0.02	0.2	0.02	0.1	0.01
1.0	9.27	2.14	11.1	2.37	24.8	4.00	8.78	2.06
	0.08	0.01	0.1	0.08	0.2	0.02	0.1	0.01

$$D_{pol} = 1$$

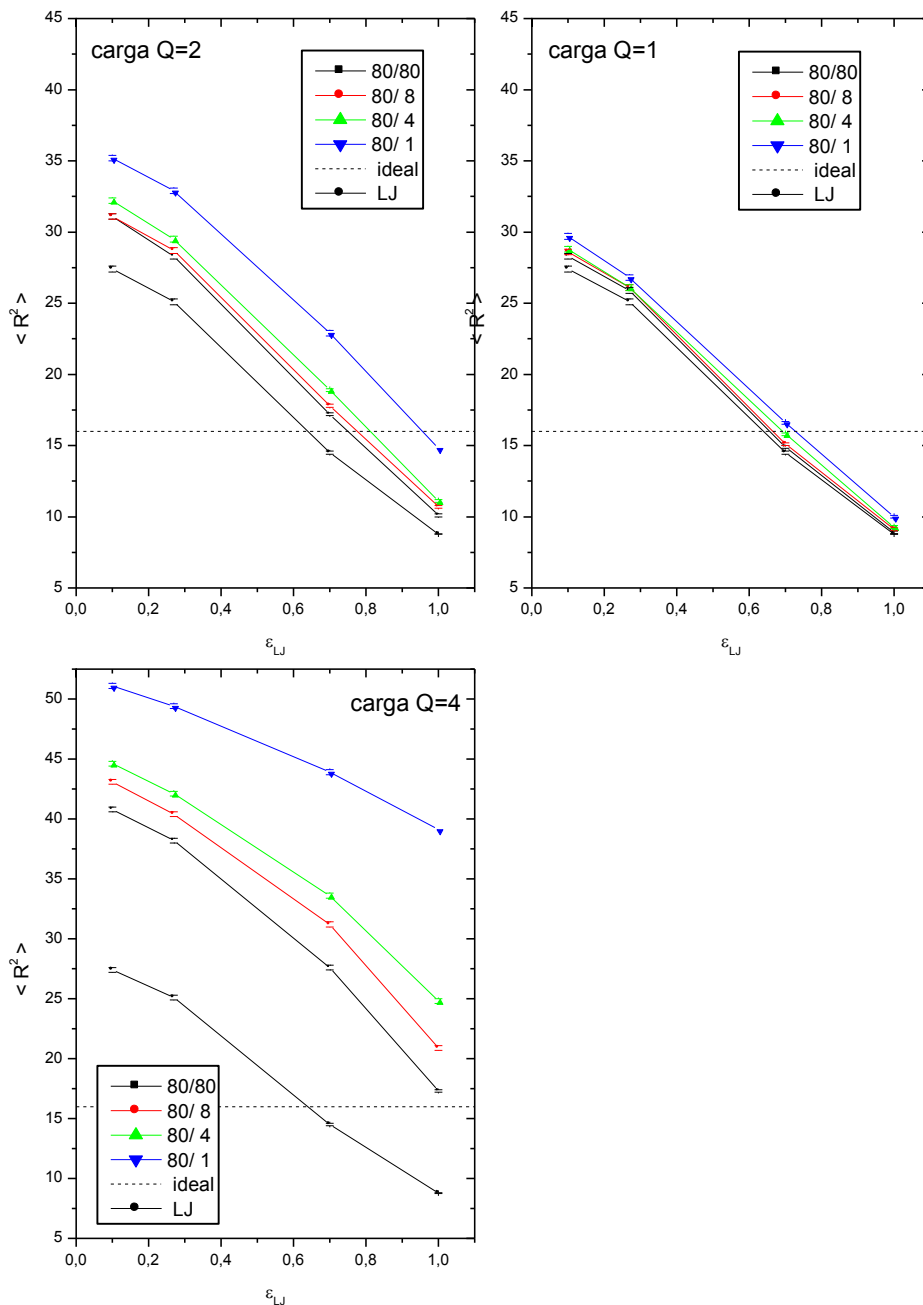
	Q = 1		Q = 2		Q = 4		Lennard-Jones	
	R ²	R _g ²	R ²	R _g ²	R ²	R _g ²	R ²	R _g ²
0.1	29.7	4.66	35.2	5.31	51.1	7.07	27.4	4.40
	0.2	0.02	0.2	0.02	0.2	0.02	0.2	0.02
0.27	26.8	4.32	32.9	5.02	49.4	6.86	25.1	4.09
	0.2	0.02	0.2	0.02	0.2	0.02	0.2	0.02
0.7	16.6	3.05	22.9	3.84	43.9	6.23	14.5	2.79
	0.2	0.01	0.2	0.02	0.2	0.02	0.1	0.01
1.0	10.0	2.23	14.8	2.86	39.1	5.68	8.78	2.06
	0.2	0.01	0.2	0.02	0.2	0.02	0.1	0.01

Tabla 4.23. Distancia cuadrática extremo a extremo y radio de giro cuadrático para cadenas con N=16 monómeros.

En la Fig. 4.16 se reproduce el efecto de la solvatación electrostática sobre la distancia cuadrática extremo-extremo $\langle R^2 \rangle$ en función de la calidad del solvente (ϵ_{LJ}), la carga eléctrica (Q) y la constante dieléctrica del polímero (D_{pol}).

Tendencias similares se encuentran para el radio de giro cuadrático $\langle R_g^2 \rangle$.

Figura 4.16 Distancia media cuadrática extremo a extremo ($N=16$)



En todos los casos, al empeorar la calidad del solvente (aumento de ϵ_{LJ}), el tamaño de la molécula disminuye. Para cada estado de solvente (ϵ_{LJ} fijo), el tamaño de la molécula cargada disminuye al aumentar la constante dieléctrica del polímero, alcanzando el valor correspondiente al modelo coulombiano puro, sin solvatación ($E_{pol}=80$). La discrepancia

entre estados con y sin solvatación electrostática aumenta cuando aumenta la carga sobre cada monómero.

Cuando $Q=1$, cadenas colapsadas por interacciones no-polares ($\epsilon_{LJ}=1$) permanecen como tales cuando las cadenas están cargadas, haya o no solvatación electrostática ($\epsilon_{pol}=1$ o $\epsilon_{pol}=80$, respectivamente).

Esta situación cambia a medida que la carga Q aumenta y la cadena inicialmente colapsada ($\epsilon_{LJ}=1$) experimenta una transición conformacional cuando $Q=4$, ya que el solvente se comporta como solvente theta cuando no hay solvatación electrostática ($\epsilon_{pol}=80$) y como buen solvente al aumentar la constante dieléctrica del polímero ($\epsilon_{pol}=4$ o 1).

Se concluye, entonces, que la existencia de la solvatación electrostática en este modelo de polielectrolito puede cambiar significativamente la calidad del solvente (agua, en este caso) induciendo transiciones conformacionales según el valor de la constante dieléctrica interna del polímero y el estado de carga de la molécula. Este comportamiento ya estaba presente en el modelo de polielectrolito mínimo (MPM, cap 3) y estos resultados confirman el carácter universal del efecto de solvatación electrostática sobre las dimensiones medias del polielectrolito.

4.7 Factor de estructura $P(q)$

El factor de estructura $P(q)$ — se calculó para valores del momento transferido k que incluyen los rangos experimentales de dispersión elástica de luz y neutrones. Para cada

sistema neutro y cargado eléctricamente, con valores determinados del radio de giro R_g , se eligieron valores de k tales que $0.01 < q=k \cdot R_g < 100$ en todos los casos. En términos de la variable adimensional $q=k \cdot R_g$ se verifica el comportamiento universal para $q < 1$ y diferencias notorias para $q > 1$.

En la Figura 4.17 se reproducen los resultados para polímeros en un solvente pobre

($\varepsilon_{LJ} = 1.0$). La cadena cargada con $Q=1$ no difiere de la cadena neutra en todo el rango de q , mientras que $P(q)$ toma valores superiores a los otros para $3-4 < q < 10$. Las diferencias son más notorias para cadenas cargadas con $Q=4$.

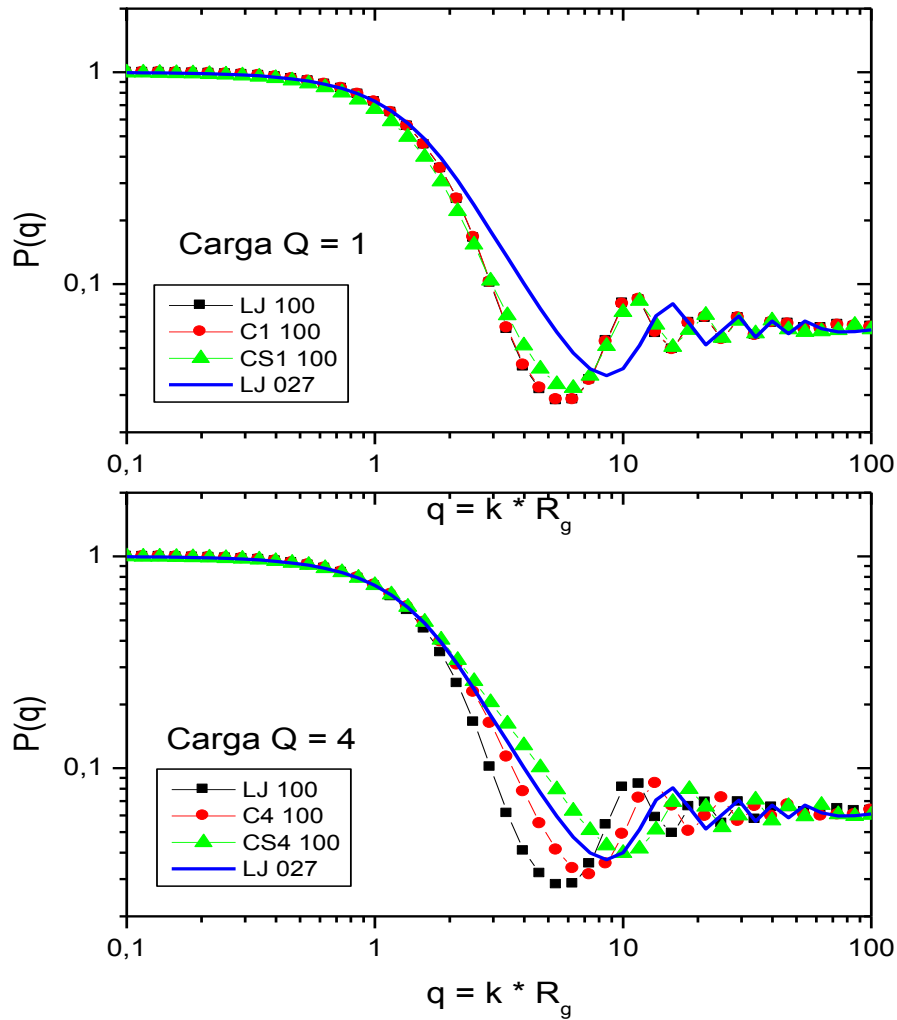


Figura 4.17. Factor de estructura (N=16)

La representación de Kratky – $q^2 * P(q)$ vs q – pone de manifiesto la estructura interna del polímero. En cadenas ideales lineales flexibles, el comportamiento lineal para q pequeño culmina con un plateau, revelando la dependencia $P(q)$ proporcional a q^{-2} (solución de Debye). Cadenas ideales flexibles tipo anillo presentan un máximo luego del comportamiento lineal ($q > 1$) culminando con un plateau (solución de Casassa), y

cadenas ideales tipo estrella muestran máximos similares, que dependen del número de ramas del polímero (solución de Benoit). En las soluciones analíticas exactas (Debye, Casassa, Benoit) las cadenas son ideales, sin interacción, de longitud infinita y en consecuencia el plateau se extiende sin límite.

Por otra parte, cadenas de longitud finita o localmente rígidas muestran un plateau limitado y un crecimiento post-plateau para altos valores de q . [39]

Este comportamiento ideal es cualitativamente compartido por las cadenas neutras en estado Theta (LJ 027), ilustrado en la Figura 4.18: el crecimiento lineal hasta q (del orden de) 1, se continúa con un plateau hasta q (del orden de) 7 y vuelve a crecer para $q > 10$. Esta última región responde a la rigidez intrínseca del modelo, con distancias fijas entre monómeros sucesivos. A estas escalas, las cadenas son localmente rígidas.

Las cadenas neutras en solvente pobre (LJ 100) ponen de manifiesto el cambio de densidad producida por las atracciones efectivas entre monómeros a través del máximo alrededor de $q = 2$, seguido de un plateau casi inexistente – en realidad un mínimo para $q = 4$ – y el crecimiento final para $q \gg 1$.

Este patrón de dispersión es afectado por la interacción coulombiana para altos valores de carga por monómero ($Q=4$). En efecto: la interacción electrostática apantallada (C4 100) suaviza el máximo-mínimo de la cadena neutra y restaura la tendencia al plateau, acercándose al comportamiento ideal y reduciendo la densidad del interior de la cadena. Este efecto de expansión interna es obviamente producido por la interacción coulombiana apantallada, repulsiva.

La solvatación electrostática introduce un parámetro adicional, la constante dieléctrica del polímero. Se reproduce en la misma figura el caso con $D_{pol}=1$, que produce el máximo efecto sobre la estructura interna del polímero.

Aquí, el gráfico muestra un cambio de pendientes – curva CS4 100 - insinuando un plateau, pero sin quedar éste bien definido, por encima de la curva correspondiente al

estado Theta (LJ 027). Este comportamiento corresponde a cadenas expandidas, con interacción efectiva repulsiva entre monómero, compatible con un estado de buen solvente.

La inclusión de la solvatación electrostática produce un efecto de atenuación del apantallamiento producido por el solvente dieléctrico entre cargas eléctricas del interior

del polímero, incrementando la repulsión electrostática mediada por el dieléctrico interno de la cadena.

Este efecto de desapantallamiento dieléctrico se reduce para valores más altos de la constante dieléctrica interna: el caso $D_{pol}=8$ es casi indistinguible del caso $D_{pol}=80$, tanto en el análisis de las dimensiones medias del polímero como en el estudio de su estructura interna mediante dispersión de radiación.

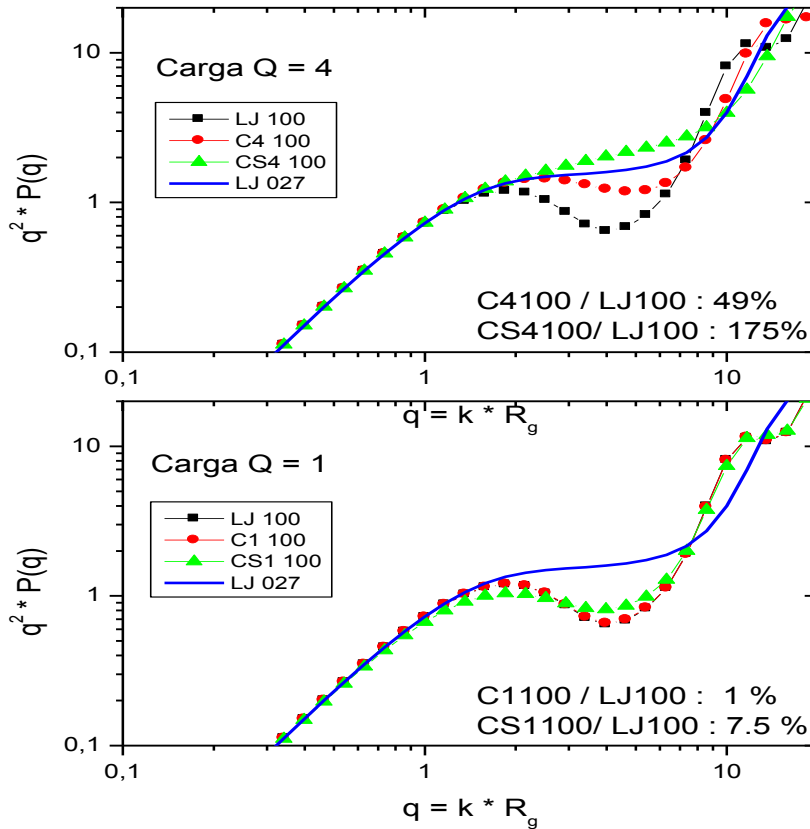


Fig. 4.18. Factor de estructura, representación de Kratky (N=16)

Hay que destacar que el modelo de polielectrolito con N=16 monómeros que se describe aquí en estado colapsado ($\epsilon_{LJ}=1$) reproduce diferentes valores de radio de giro cuadrático según la carga y constante dieléctrica del polímero (cf. Tabla 4.23). En el gráfico de Kratky, al emplear como variable independiente la variable adimensional $q = k \cdot R_g$, los factores de estructura correspondientes a estos estados coinciden en la región $q < 1$. La discrepancia que se encuentra a valores más altos ($1 < q < 10$) muestran que la expansión interna de la cadena (a escalas menores que los correspondientes radios de giro) depende sensiblemente del estado de carga y de la constante dieléctrica del polímero. En otras palabras, la expansión de la cadena cargada no es uniforme a todas

las escalas de longitud y se encuentra que la solvatación electrostática es más relevante cuanto mayor es la discrepancia entre la constante dieléctrica del polímero y la del solvente. Valores de ϵ_{pol} mayores que 8 arrojan resultados similares al modelo de un dieléctrico, sin solvatación electrostática.

CAPÍTULO 5

Solvatación electrostática: conclusiones

En esta Tesis se ha introducido la contribución de la energía de solvatación electrostática en el cálculo de propiedades conformacionales de polielectrolitos flexibles.

En el Capítulo III se analizó el modelo de polielectrolito mínimo (MPM), con $N=3$ esferas cargadas. El problema electrostático fue analizado mediante la solución numérica de la ecuación de Poisson como función del ángulo de enlace. Allí, los radios de Born “perfectos” fueron determinados obteniendo la función de Green (un monómero cargado y los restantes neutros) y la autoenergía. Esta solución exacta fue usada luego para comparar con los radios de Born de dos realizaciones posibles del modelo de Born, llamados Z4 y Z6. Se demostró que Z6 provee una mejor aproximación a la solución numérica.

Estos resultados fueron incorporados a la función de partición del modelo MPM con interacciones de Lennard-Jones, cubriendo las condiciones de buenos solventes y solventes pobres. Se demostró que la energía de solvatación electrostática es una contribución relevante para el análisis de los cambios conformacionales inducidos por la carga eléctrica creciente, según los posibles valores de la constante dieléctrica al interior de la molécula.

En el Capítulo 4 se analizó el modelo de collar dieléctrico, con un número variable de perlas ($N=4, 8, 16$ y 32). El análisis conformacional mediante técnica de Monte Carlo exigió valorar previamente la validez de las aproximaciones adoptadas corrientemente en el cálculo de radios de Born. En efecto, la influencia de solapamientos entre más de dos esferas – ausente en el caso $N=3$ - se trató incorporando factores de escala que se determinaron analizando el volumen del soluto. Se demostró que las intersecciones de tres esferas gaussianas son relevantes en estructuras compactas. Estas aparecen en una cola de la distribución de cadenas neutras, pero la población es escasa y estadísticamente

no contribuyen a la energía de solvatación calculada con radios de Born obtenidos considerando solamente intersecciones de segundo orden. Este control se verificó en cadenas con $N=8$, que se reportan en el Anexo IV y $N=16$ con bastante detalle, incluyendo conformaciones muy improbables del conjunto estadístico

Con esta información, se determinaron las dimensiones espaciales de cadenas en solventes buenos y pobres – vía potenciales de Lennard-Jones – y diferentes valores de carga por monómero y constante dieléctrica interna del polímero. Los resultados para $N=16$ coinciden cualitativamente con los obtenidos ya en el modelo “exacto” ($N=3$).

El análisis del factor de estructura indica que la dispersión de radiación puede ser una técnica experimental posible para detectar el efecto del contraste entre constantes dieléctricas polímero/solvente. En efecto, el gráfico de Kratky muestra cambios significativos a escalas de longitud intermedias entre el tamaño de la cadena y el del monómero, escalas sensibles a la dispersión de neutrones. A estas escalas, la expansión dimensional debido a la solvatación electrostática es mayor que la predicha por la interacción coulombiana pura en cadenas con un alto contenido de carga por monómero. Estas cadenas, que descargadas pueden estar en estado colapsado, no solo se expanden globalmente comportándose como en un buen solvente sino que la expansión local, a escalas intermedias, es mayor a la esperada para cadenas coulombianas..

Las propiedades de cadenas descritas con el modelo de collar elástico e interacciones de Lennard-Jones han sido analizadas por Reddy y Yethiraj [4]. El modelo incluye en el potencial una generalización del oscilador armónico entre perlas vecinas (potencial FENE). Su análisis de las dimensiones de cadenas neutras es compatible con los resultados clásicos, obtenidos tiempo atrás por Baumgartner [30]. Estos autores estudian además la dinámica del colapso de cadenas neutras, con solvente implícito y explícito (mediante dinámica molecular) y encuentran diferencias apreciables entre ambos casos, atribuidas al proceso dinámico en sí (quenching). A los fines de esta Tesis, ellos analizan la forma de equilibrio de cadenas cargadas y la adsorción de cadenas cargadas sobre

superficies. Sin embargo, en ningún caso incorporan la contribución de la energía de solvatación electrostática.

La distancia cuadrática extremo a extremo y el radio de giro cuadrático obtenido en esta Tesis en el caso coulombiano ($D_{pol}=80$) son compatibles con los reportados por estos autores.

Más recientemente, Wang y Nakamura [19] incorporaron la discontinuidad del medio dieléctrico en un modelo de red, cúbica, con cadenas autoexcluyentes (self-avoiding walks) parcialmente cargadas y contraiones. Los restantes sitios de la red corresponden al solvente y contraiones. En este esquema, a los enlaces que conectan sitios vecinos vacíos (solvente-solvente) u ocupados (monómero-monómero), se les asigna diferentes constantes dieléctricas (ϵ_s , ϵ_p , respectivamente). Las conformaciones son generadas mediante una adaptación del modelo de fluctuación de enlaces (“bond fluctuation model”) [40] y un algoritmo local para generar las interacciones electrostáticas [41]. Las interacciones no-polares se incorporan mediante energías de acoplamiento u_{ps} , u_{pp} y u_{ss} (en unidades de $k_B T$) entre sitios vecinos. Debido a las condiciones de contorno periódicas “el sistema corresponde a un modelo de celda de una solución de polielectrolitos a una concentración determinada por el tamaño de la caja de simulación, más que a una cadena aislada de polielectrolito” (sic) [19].

Wang et al analizan dos situaciones: a) un polielectrolito débilmente cargado ($N=100$, 10 cargas elementales igualmente espaciadas) en un solvente pobre y b) un polielectrolito fuertemente cargado ($N=100$, 50 cargas elementales) en buen solvente.

En el solvente pobre, se encuentra que cuando $\epsilon_p = \epsilon_s = 80$, la cadena está en estado globular. Cuando disminuye ϵ_p la cadena se expande de $R^2(80) = 25$ a $R^2(5) = 125$ (en términos del radio de giro: $R_g^2(80) = 3$, $R_g^2(5) = 6$) y al mismo tiempo disminuye la condensación de contraiones. El efecto de la discontinuidad dieléctrica queda ilustrado explícitamente porque las cadenas mantienen su estado de colapso al disminuir la constante dieléctrica con la condición $\epsilon_s = \epsilon_p$.

En el buen solvente, la cadena está (muy) expandida cuando $\epsilon_p=80$, $R^2(80) = 900$ y se contrae al reducir ϵ_p hasta $R^2(5) = 400$, con aumento en la concentración de contraiones.

Los resultados presentados en los Capítulos 3 y 4 son compatibles con los de estos autores. Si bien los modelos son diferentes - continuo vs red, las longitudes de cadena, así como el tratamiento de la electrostática, la inclusión o no de contraiones y la concentración de polímero -, ambos modelos incorporan explícitamente la discontinuidad dieléctrica entre solvente y soluto y demuestran efectos similares en solventes buenos y pobres.

El tratamiento de la energía de solvatación electrostática ha sido desarrollado en esta Tesis en el marco de la teoría electrostática lineal, es decir, mediante la resolución de la ecuación de Poisson de una molécula de soluto dieléctrica embebida en un medio con constante dieléctrica uniforme. La discontinuidad dieléctrica en la superficie de la molécula es la única fuente de polarización dieléctrica.

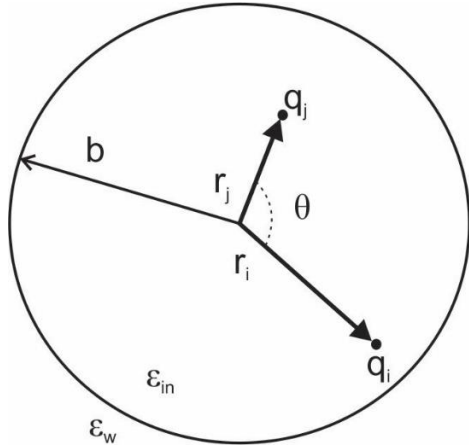
Una teoría más realista debería incluir el llamado efecto de saturación dieléctrica, es decir, la no uniformidad de la constante dieléctrica en la proximidad de un monómero cargado. La Interacción electrostática de dos iones en este caso fue resuelta numéricamente por Gong y Freed [42] siguiendo la teoría electrostática no lineal de Debye-Langevin. Ellos encontraron que la dependencia de la permitividad del medio con la distancia entre las cargas sigue un patrón diferente del de la teoría lineal, con una función diferente para cargas del mismo o diferente signo. La teoría podría aplicarse al modelo de Born Generalizado para sistemas de muchas cargas y podrían llevarse a cabo cálculos de energía de solvatación una vez que pueda evaluarse la magnitud de la no aditividad de las interacciones de pares.

Más recientemente, Duan y Nakamura [43] desarrollaron un modelo de red por el método de Monte Carlo el tomar en cuenta la reorganización de los dipolos del solvente en campos electrostáticos externos. Una vez más, ellos ilustran la disparidad sustancial entre las funciones dieléctricas para las cargas iguales o

distintas. Por lo tanto, nuevos estudios sobre polielectrolitos en solución deberían incluir estos efectos no lineales.

Anexo I

Calculo de la función $F(i,j)$



Para el presente esquema representado por una esfera de radio b , teniendo una constante dieléctrica interior ϵ_{in} , dentro de la que hay situada una distribución de cargas puntuales $q_1 \dots q_M$, un sistema de coordenadas polares con origen en el centro de la esfera b puede ser convenientemente empleado para describir la

Fig.1 Esquema esfera dieléctrica b

Configuración de las cargas. La posición de cada carga q_i esta dada entonces por tres coordenadas $(r_i, \vartheta_i, \varphi_i)$.

El potencial electrostático ϕ_{in} en un punto (r, ϑ, φ) dentro de la esfera b satisface la ecuación de Laplace y está dado por

$$\phi_{in} = \sum_{i=1}^M \frac{q_i}{\epsilon_{in} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} + \psi \quad A_I(1)$$

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} B_{nm} r^n P_n^m(\cos \vartheta) e^{i m \varphi} \quad A_I(2)$$

Donde $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|$ es la distancia de la carga q_i al punto (r, ϑ, φ) y ψ es la contribución del campo de reacción y P_n^m las funciones asociadas de Legendre. La constante B_{nm} se determinara por las condiciones de contorno.

Si ε_{in} y ε_w fueran iguales el campo de reacción ψ desaparece pues no hay discontinuidad dieléctrica, el potencial fuera de la esfera b está dado por

$$\phi_{ext} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \left\{ \frac{C_{nm}}{r^n} + G_{nm} r^n \right\} P_n^m(\cos \vartheta) e^{i m \varphi} \quad A_I(3)$$

El potencial ϕ_{ext} satisface la ecuación de Laplace.

En la superficie de la esfera b, ϕ_{ext} y ϕ_{ext} , las componentes tangenciales de sus gradientes y la componente normal del desplazamiento dieléctrico serán iguales.

Condiciones de contorno.

$$\begin{aligned} \phi_{in} &= \phi_{ext} ; \quad \frac{1}{r} \frac{\partial \phi_{in}}{\partial \vartheta} = \frac{1}{r} \frac{\partial \phi_{ext}}{\partial \vartheta} \\ \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial \phi_{in}}{\partial \varphi} &= \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial \phi_{ext}}{\partial \varphi} \quad r = b \quad A_I(4) \\ \varepsilon_{in} \frac{\partial \phi_{in}}{\partial r} &= \varepsilon_w \frac{\partial \phi_{ext}}{\partial r} \end{aligned}$$

El primer termino de ϕ_{in} puede ser expandido en armónicos esféricos de la siguiente forma en las proximidades de la superficie de la esfera b considerando que las r_i son menores que b.

$$\sum_{i=1}^M \frac{q_i}{\varepsilon_{in} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \frac{E_{nm}}{\varepsilon_{in} r^n} P_n^m(\cos \vartheta) e^{i m \varphi} \quad A_I(5)$$

$$E_{nm} = \left[\frac{(n - |m|)!}{(n + |m|)!} \right] \sum_{i=1}^M q_i r_i P_n^m(\cos \vartheta_i) e^{-i m \varphi_i} \quad A_I(6)$$

De las condiciones de contorno $A_{II}(4)$ obtenemos

$$\frac{E_{nm}}{\varepsilon_{in}} + b^{2n+1} B_{nm} = C_{nm} + b^{2n+1} G_{nm}$$

$$(n + 1) E_{nm} - n \varepsilon_{in} b^{2n+1} B_{nm} = (n + 1) \varepsilon_w - n \varepsilon_w b^{2n+1} G_{nm} \quad A_I(7)$$

$$G_{nm} = 0 ; \text{ obtenemos } B_{nm} = \frac{E_{nm} (n+1) (\varepsilon_{in} - \varepsilon_w)}{\varepsilon_i b^{2n+1} [(n+1) \varepsilon_w + n \varepsilon_{in}]}$$

La parte electrostática de la energía libre de solvatación está dada por

$$\Delta G_{el} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\infty} q_j \psi(r_j, \vartheta_j, \varphi_j) \quad A_I(8)$$

Introduciendo ψ de la Ec. $A_I(2)$ y usando el valor de B_{nm} obtenido en Ec. $A_I(7)$

Obtenemos

$$\Delta G_{el} = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1) Q_n (\varepsilon_{in} - \varepsilon_w)}{\varepsilon_i b^{2n+1} [(n+1) \varepsilon_w + n \varepsilon_{in}]} \quad A_I(9)$$

$$Q_n = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M q_i q_j r_i^n r_j^n \sum_{m=-n}^{+n} \left[\frac{(n - |m|)!}{(n + |m|)!} \right] P_n^m(\cos \vartheta_i) P_n^m(\cos \vartheta_j) \quad A_I(10)$$

Por el teorema de los armónicos esféricos Q_n puede escribirse más simplemente

$$Q_n = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M q_i q_j r_i^n r_j^n P_n(\cos \vartheta_{ij}) \quad A_I(11)$$

Donde los $P_n(\cos \vartheta)$ son las funciones ordinarias de Legendre, ϑ_{ij} es el ángulo entre r_i y r_j y estos últimos son las posiciones relativas del átomo i y j al centro de la esfera

Reescribiendo Ec. $A_{II}(9)$

$$\Delta G_{el} = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M q_i q_j r_i^n r_j^n P_n(\cos \vartheta_{ij}) \right] \frac{(n+1) (\varepsilon_{in} - \varepsilon_w)}{\varepsilon_i b^{2n+1} [(n+1) \varepsilon_w + n \varepsilon_{in}]} A_I(12)$$

$$\Delta G_{el} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^M q_i q_j \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1) (\varepsilon_{in} - \varepsilon_w) r_i^n r_j^n P_n(\cos \vartheta_{ij})}{\varepsilon_i b^{2n+1} [(n+1) \varepsilon_w + n \varepsilon_{in}]} \right] \quad A_I(13)$$

Comparando la Ec. (2.7) del Cap. 2 con la Ec. $A_I(13)$ vemos que

$$F(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1) (\varepsilon_{in} - \varepsilon_w) r_i^n r_j^n P_n(\cos \vartheta_{ij})}{\varepsilon_i b^{2n+1} [(n+1) \varepsilon_w + n \varepsilon_{in}]} \quad A_I(14)$$

$$F(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = -\frac{(1-\delta)}{\varepsilon_i} \frac{1}{b} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t_{ij}^n P_n(\cos \vartheta_{ij})}{\left[1 + \frac{n}{n+1} \delta\right]} \quad A_I(15)$$

Donde $t_{ij} = \frac{r_i r_j}{b}$, $\delta = \frac{\varepsilon_{in}}{\varepsilon_w}$

La expresión de $F(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ en la Ec. $A_I(15)$.

Anexo II

Modelo Lennard-Jones Implícito (ILJ)

En el modelo ILJ [44] la interacción no electrostática entre sitios está dada por

$$V_{LJ}(r) = V_{rep}(r) + V_{atr}(r) \quad A_{II}(1)$$

donde $V_{rep}(r)$ y $V_{atr}(r)$ son la parte repulsiva y atractiva del potencial de Lennard Jones (LJ)

$$V_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad A_{II}(2)$$

descriptas por

Parte atractiva de LJ

Parte repulsiva de LJ

$$\begin{cases} V_{atr} = V_{LJ} & \text{si } r \geq 2^{1/6} \sigma \\ V_{atr} = -\varepsilon & \text{si } r < 2^{1/6} \sigma \end{cases} \quad \begin{cases} V_{rep} = 0 & \text{si } r \geq 2^{1/6} \sigma \\ V_{rep} = \varepsilon + V_{LJ} & \text{si } r < 2^{1/6} \sigma \end{cases} \quad A_{II}(3)$$

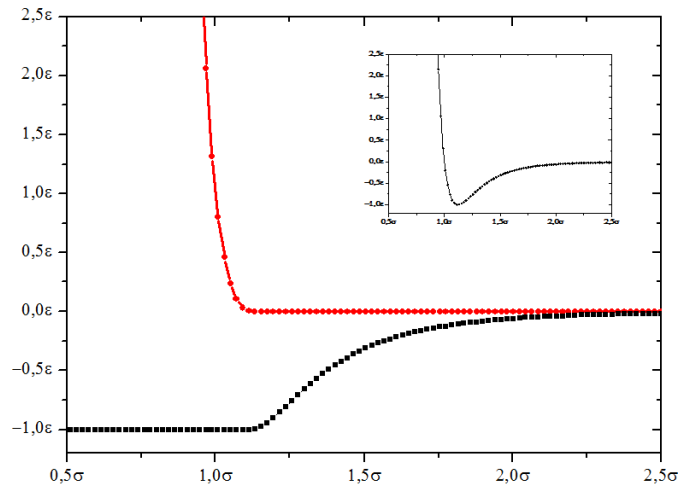


Fig.1 Separación del potencial LJ en su parte repulsiva (círculos rojos) y parte atractiva (cuadrados negros). Inserta: potencial LJ

Con el incremento de ε la fuerza de interacción entre las perlas del polímero se incrementa y por lo tanto la calidad del solvente se reduce

Modelo de Área Superficial Accesible al Solvente (SASA)

En el modelo SASA [4,45] el potencial sobre un monómero debido al solvente se evalúa teniendo en cuenta el área superficial del monómero expuesta. La interacción no electrostática entre las perlas del polímero modelo está dada por

$$V_{SASA}(r) = V_{rep}(r) + V_{sol}(r) \quad \text{AII (4)}$$

donde $V_{rep}(r)$ es la parte repulsiva del potencial de Lennard Jones presente en el modelo ILJ, la energía libre de solvatación $V_{sol}(r)$ es la suma de la contribución de todos los monómeros,

$$V_{sol}(r) = \sum_{i=1}^N g_i \gamma_i \quad \text{AII (5)}$$

donde g_i es la energía de solvatación por unidad de área para el monómero i y γ_i es el área accesible al solvente del monómero.

Como todas las perlas son iguales g_i es el mismo para todas.

Un enfoque estadístico desarrollado por Wodak y Janin [46] conduce a una expresión de las áreas superficiales accesibles en función de las distancias entre pares de monómeros. Para cada conformación de la cadena, este algoritmo permite calcular la componente atractiva del modelo SASA. La constante de acoplamiento g se puede obtener comparando las propiedades estadísticas de este modelo con las del modelo ILJ para un mismo valor del acoplamiento ε . En esta tesis se tomó valor de referencia $\varepsilon=1$. En estas condiciones, ambos modelos coinciden en la parte repulsiva del potencial y establecen la relación $g = g(\varepsilon)$.

Comparación entre modelos ILJ y SASA

Programas en ejecución:

- 1) CONFOR (genera conformaciones de equilibrio mediante Monte Carlo) y
- 2) PROP (calcula propiedades del conjunto de 10000 conformaciones)

PARAMETROS ILJ:

$\varepsilon_{LJ} = 1.0, 0.2, 0.27, 0.4, 0.7, 1.0, 2.0$ (para algunos valores de N)

PARAMETROS SASA:

$R_{wt} = 0.5$; $SOFT = 1.0$

PARAMETROS DE MONTECARLO:

N =	TERMAL	NWALK	KWSTEP	CONFIG	ILJ	SASA
3	10K	510K	50	10K	N3-ILJ-xxx	N3-SASA-Gxxx
4	10K	510K	50	10K	N4-ILJ-xxx	N4-SASA-Gxxx
8	10K	3010K	300	10K	N8-ILJ-xxx	N8-SASA-Gxxx
16	50K	5050K	500	10K	N16-ILJ-xxx	N16-SASA-Gxxx

FACTORES DE ACEPTACION

N=3	0.1	0.2	0.27	0.4	0.7	1.0	2.0	4.0
ILJ	0.79	0.76	0.75	0.73	0.68	0.64	0.49	0.28
SASA	0.71	0.66	0.63	0.57	0.43	0.34	0.18	0.10
N=4	0.1	0.2	0.27	0.4	0.7	1.0	2.0	4.0
ILJ	0.75	0.72	0.70	0.67	0.61	0.55	0.34	
SASA	0.66	0.59	0.54	0.45	0.28	0.19		
N=8	0.1	0.2	0.27	0.4	0.7	1.0	2.0	4.0
ILJ	0.67	0.63	0.60	0.55	0.43	0.31	0.08	
SASA	0.57	0.46	0.38	0.25	0.10			
N=16	0.1	0.2	0.27	0.4	0.7	1.0	2.0	4.0
ILJ	0.60	0.55	0.51	0.43	0.24	0.11		
SASA	0.50	0.37	0.27	0.15	0.05			

DISTANCIA CUADRATICA EXTREMO-EXTREMO

N=3	0.1	0.2	0.27	0.4	0.7	1.0	2.0	4.0
ILJ	2.39	2.39	2.37	2.38	2.32	2.24	2.00	1.61
SASA	2.39	2.30	2.21	2.07	1.79	1.58	1.27	1.09
(R²=2)								
N=4	0.1	0.2	0.27	0.4	0.7	1.0	2.0	4.0
ILJ	4.00	4.02	3.97	3.85	3.69	3.44	2.64	
SASA	3.98	3.65	3.40	2.94	2.19	1.82		
(R²=3)								
N=8	0.1	0.2	0.27	0.4	0.7	1.0	2.0	4.0
ILJ	11.8	11.5	11.0	10.4	8.65	6.78	3.63	
SASA	11.5	9.39	7.77	5.72	3.44			
(R²=7)								
N=16	0.1	0.2	0.27	0.4	0.7	1.0	2.0	4.0
ILJ	30.1	28.3	26.5	22.8	14.6	9.03		
SASA	29.3	21.1	16.7	10.7	6.15			
(R²=15)								

RADIO DE GIRO CUADRATICO

N=3	0.1	0.2	0.27	0.4	0.7	1.0	2.0	4.0
ILJ	0.488	0.488	0.485	0.486	0.480	0.471	0.444	0.402
SASA	0.488	0.478	0.467	0.452	0.421	0.398	0.363	0.344
N=4	0.1	0.2	0.27	0.4	0.7	1.0	2.0	4.0
ILJ	0.741	0.744	0.738	0.727	0.708	0.683	0.596	
SASA	0.741	0.706	0.680	0.632	0.552	0.509		
N=8	0.1	0.2	0.27	0.4	0.7	1.0	2.0	4.0
ILJ	1.93	1.89	1.85	1.78	1.59	1.38	0.995	
SASA	1.91	1.68	1.52	1.45	1.02			
N=16	0.1	0.2	0.27	0.4	0.7	1.0	2.0	4.0
ILJ	4.72	4.53	4.32	3.90	2.89	2.18		
SASA	4.69	3.76	3.27	2.55	1.92			

COMPARACION DE MODELOS: ILJ vs SASA

Se toma como referencia el estado ILJ con $\varepsilon_{LJ} = 1.0$ para la cadena con N=16

$$\langle R^2 \rangle_{ILJ} = 9.03$$

Se calcula $\langle R^2 \rangle$ con el modelo SASA variando G. Cuando $\langle R^2 \rangle_{SASA} = \langle R^2 \rangle_{ILJ}$,
 $G = G^* = 0.5 \varepsilon_{LJ}$.

Usando el mismo criterio ($\varepsilon_{LJ} = 1.0$) para cualquier "longitud de cadena" (N=3, 4, 8,16), se obtiene:

$$G^*(3) = 0.25 \varepsilon_{LJ} ; \langle R^2 \rangle = 2.24$$

$$G^*(4) = 0.25 \varepsilon_{LJ} ; \langle R^2 \rangle = 3.44$$

$$G^*(8) = 0.33 \varepsilon_{LJ} , \langle R^2 \rangle = 6.78$$

$$G^*(16) = 0.50 \varepsilon_{LJ} , \langle R^2 \rangle = 9.03$$

Representacion de Kratky (Modelo SASA)

Se lo cálculo el factor de estructura en la representación de Kratky para valores de momento transferido k con los mismos parámetros utilizados en el Cap.4

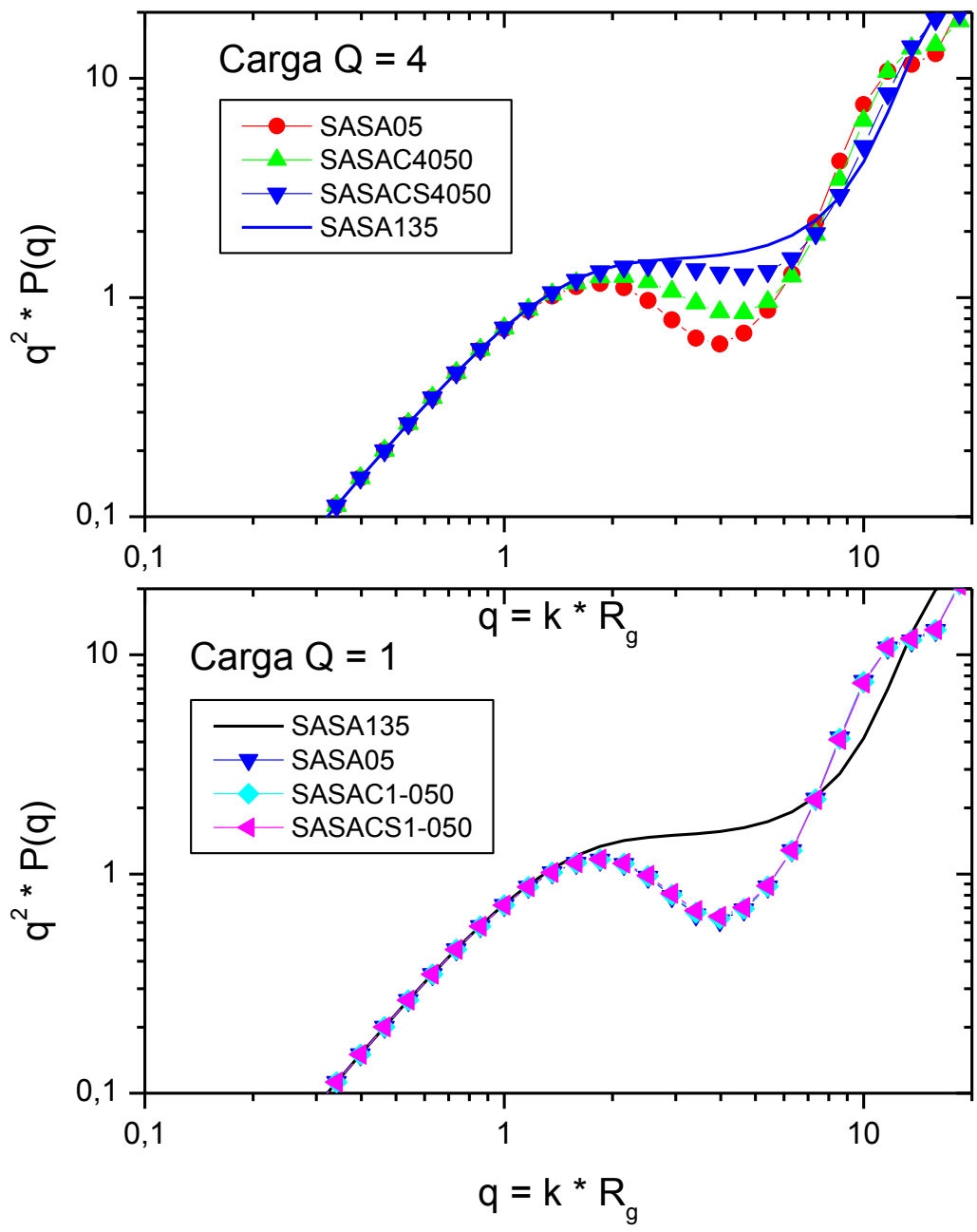
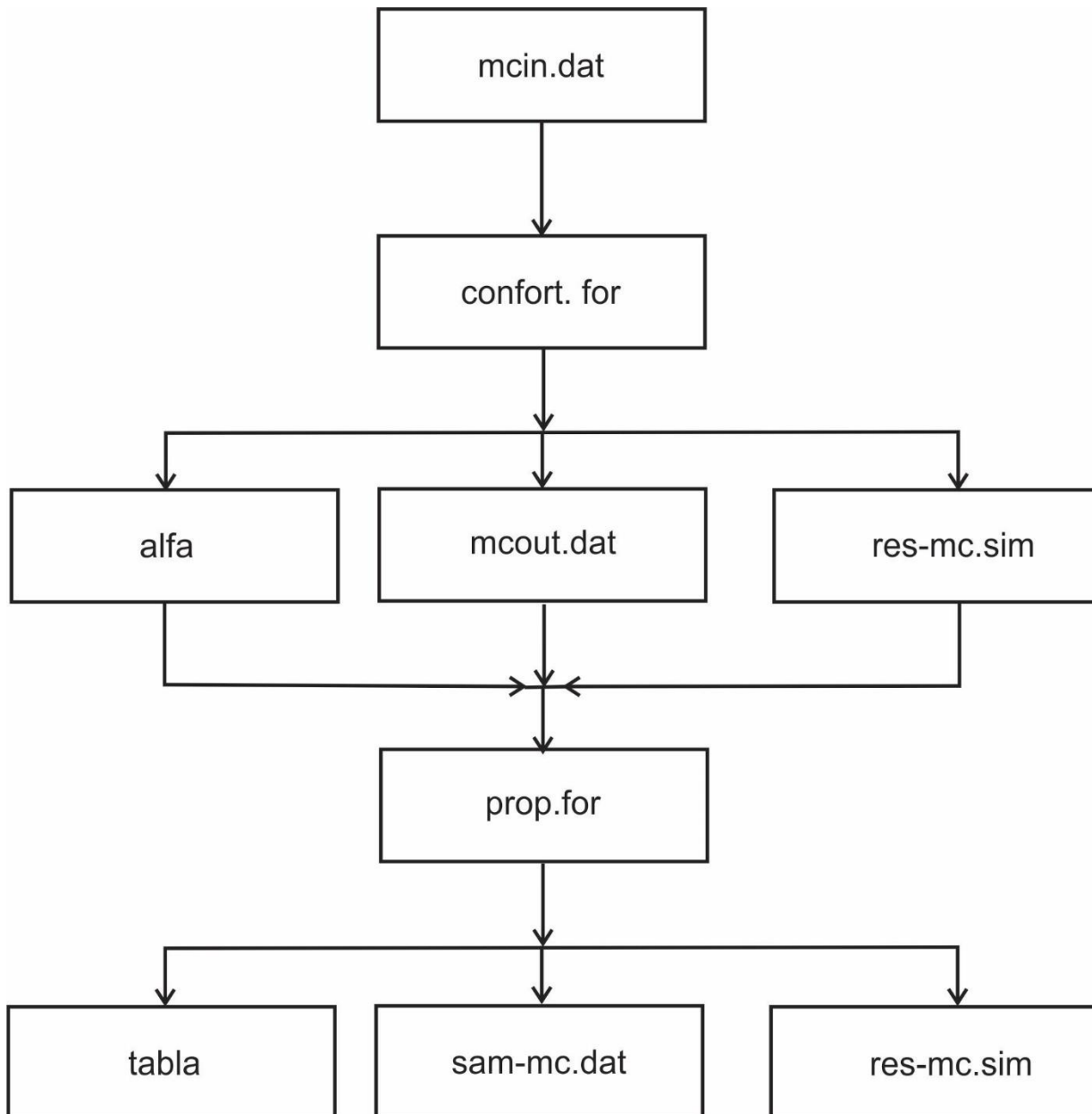


Fig. 1. Factor de estructura, representación de Kratky (N=16), Modelo SASA Figura superior con Q=4 , Figura inferior Q=1, estado de referencia SASA135 (solvente teta)

Anexo III

Esquema de flujo de datos en el cálculo de las conformaciones y propiedades del polímero



Los parámetros de entrada se encuentran en el archivo *mcint.dat*, con estos se inicia la ejecución de programa *confor.for*, el cual calculara las conformaciones. Los archivos de salidas serán utilizados como entradas para el programa *prop.for* que calculara las propiedades conformacionales del polimero, los resultados obtenidos serán guardadas en los archivos *tabla.dat*, *sam-mc.dat* y *res-mc.sim*

mcint.dat {

- semilla del generador de numeros pseudoaleatorios GGL*
- modelo* { Z_4
 Z_6
- carga electrica*
- Constante dielectrica polimero (dielpol)*
- Constante dielectrica del solvente (dielsol)*
- número de perlas*
- número de pasos de Montecarlo (Nwalk)*
- Termalizacion (Kwcut)*
- Número de pasos de MC. para la muestra*
- Opcion coulombiana (1 o 0)*
- Opcion Solvatacion (1 o 0)*
- Parametro de Lennard Jones (ELJ)*
- parametro SASA (G)*
- Nombre de archivo de salida hasta 60 caracteres*

Los archivos de salida del programa *confor.for* son: *alfa*, *mcout.dat* y *res-mc.sim*, cuyos contenidos son los siguientes.

alfa { *solo los valores numericos de los parametros de entrada que se introducen con mcint. dat*

mcout.dat {

<i>num. de config.</i>	<i>Ener. coulombiana</i>	<i>Ener. Solvatacion</i>	<i>Ener. Total</i>
	<i>conformaciones</i>		
<i>Coordenada (x)</i>	<i>Coordenada (y)</i>	<i>Coordenada (z)</i>	

res - mc. sim {

 En esta etapa del calculo solo se imprimira

 en este archivo los siguientes datos:

 Fecha de ejecucion del programa

 Tiempo de ejecucion para generar las N conformaciones

 Parametros de entrada

 Nivel de aceptacion de las muestras

Una vez terminada esta fase del proceso de cálculo los archivos de salida serán la entrada para el programa *prop.for* encargado de calcular las propiedades conformacionales del polímero tales como: radio de giro, radio cuadrático, energías, ejes principales de inercia y longitud de persistencia, obteniendo sus valores medios como así los valores correspondientes a cada conformación.

tabla. dat {

 valores medio en formato de columna

 modelo

 dielpol

 elj (parametro Lennar Jones)

 G (parametro SASA)

 R² (radio cuadratico medio)

 incerteza radio cuadratico medio

 R_G² (radio de giro cuadratico medio)

 incerteza radio de giro cuadratico medio

 Asphericidad

 Incerteza asphericidad

sam – mc.dat {

parametros de entrada
los siguientes valores en formato de columna
por cada configuracion

Numero de configuracion
energia coulombiana
energia de solvatacion
energia total
energia modelo SASA(si cooresponde)
radio cuadratico medio
radio de giro cuadratico medio
ejes principales de inercia

res – mc.sim {

En esta fase se le agrega
resultado del calculo de las propiedades
conformacionales del polimero .
Valores medios de la N conformaciones

Energias promedios con sus incertezas
Radio cuadratico medio con su incerteza
Radio de giro cuadratico medio con su incerteza
Ejes principales de inercia con incerteza
longitud de persistencia con incerteza

relacion $R_w = \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R_G^2 \rangle}$

Listado de subrutinas

- 1. GGL: Generador de números aleatorios*
- 2. DCARGA: Distribuye la carga en la cadena*
- 3. PRIMA: Genera la configuración inicial*
- 4. ENERGIA TOTAL: Calcula las energías Coulombiana, Solvatación, Lennard Jones y SASA*

5. *METROPOLI: Algoritmo de Metropoli*
6. *PIVOTAL: Recibe ángulos en radianes y construye matriz de rotación*
7. *ENDTOEND: Calcula distancia extremo extremo de la cadena $\langle R^2 \rangle$*
8. *NOMBRE: Genera nombres de archivos para las configuraciones de las cadenas*
9. *ESTADI: Hace la estadística sobre las cantidades calculadas*
10. *TIEMPO_DE_EJECUCION : Calcula el tiempo para generar las N configuraciones*
11. *ENLACE: Genera de un nuevo enlace usando vectores al azar sobre la superficie de una esfera*
12. *REFRESH: actualiza los vectores*
13. *POT_ILJ_REDDY: Genera la parte atractiva y repulsiva del potencial de Lennard Jones*
14. *POT_VSASA: Calcula el potencial SASA*
15. *HCT: Llama VECINOS, DIST_VECINPROX_SRT y ORDEN_PROX*
16. *VECINOS: Selecciona los vecinos próximos al átomo de referencia*
17. *DIST_VECINPROX_SRT: Calcula la distancia a los vecinos próximos*
18. *ORDEN_PROX: Ordena los vecinos por distancia al átomo de referencia*
19. *VOLUMEN_INTERSEC: Llama subrutinas VOLUMEN , HAWKINS y TZR6*
20. *VOLUMEN : Algoritmo para calcular el volumen de intersección de átomos solapados*
21. *HAWKINS: Calcula modelo BG-Z4*
22. *TZR6: Calcula modelo BG-Z6*
23. *BURRIED: Calcula la superficie enterrada de cada átomo*
24. *PERSIST: Longitud de persistencia*
25. *INERCIA: Tensor de inercia*
26. *JACOBI: Calculo de autovalores y autovectores de una matriz real simétrica*
27. *ASPHERICITY: Calculo de la asfericidad*

Programas auxiliares

VIRIAL.for: *Cálculo de la anulación del segundo coeficiente del virial.*

CORRELACION.for: *Estudia la independencia de las conformaciones.*

CADENAS.m: *Visualización de las conformaciones (Hecho en Matlab)*

Anexo IV

Cómputo de los volúmenes de intersección de orden dos y tres para cadenas con $N=8$

De la distribución acumulativa en la fig. 4.16 se verifica que menos del 1% de las muestras tienen $R_g^2 < 0.5 < R_g^2 >$

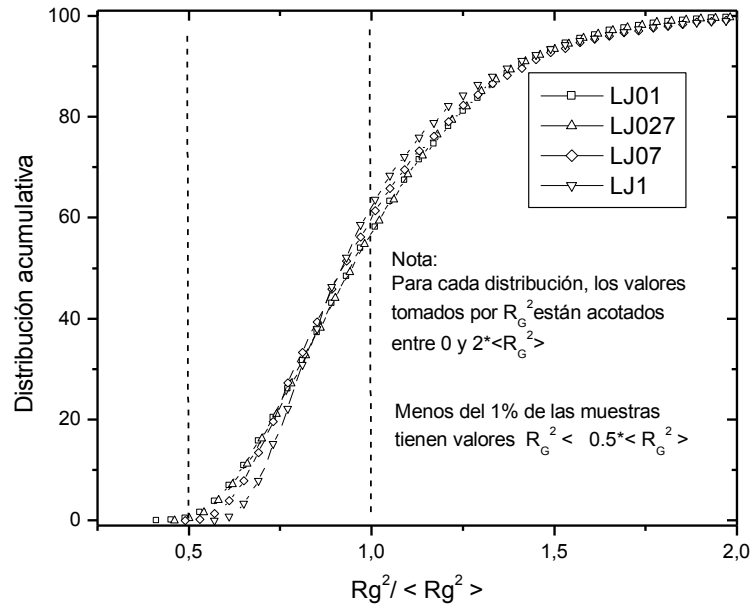


Fig 4.16 distribución acumulativa $N=8$

Se muestra un estudio detallado de cadenas con $N = 8$ $\varepsilon = 0.10$

Se analizan dos muestras con el mismo radio de giro $\langle R_g^2 \rangle$ pero con distancias extremo extremo distintas, una configuración estirada y una más compacta.

Cadenas con: $N=8$ ($\varepsilon = 0.10$)

Valor medio de la distribución $\langle R_g^2 \rangle = 1.9$, desviación estándar $\sigma = 0.6$

Aproximadamente el 67.3 % de las distribución de tamaños se encuentra dentro de un desvío estándar.

Configuraciones con: $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.9$

Muestra (A₈):

La muestra (A₈) tiene $R_g^2=1.8$ con $R^2=4.9$

Muestra (B₈):

La muestra (B₈) tiene $R_g^2=1.8$ con $R^2=16.5$

Los volúmenes de orden 2 que se calculan están en el orden de $6 \cdot 10^{-2}$ y $4 \cdot 10^{-2}$ para ambas muestras y los factores de escala tienen valores igual a 1.

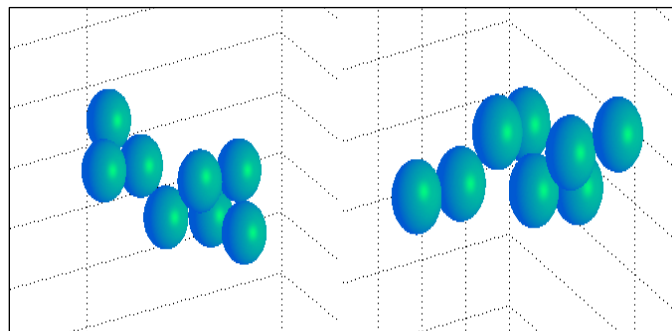


Fig.4.7 Muestras (A₈) y (B₈) $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.9$

Un tratamiento similar se hará con todas las muestras restantes.

Se consideran ahora conformaciones con los siguientes valores de

$$R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.7, 0.4, 0.3, 0.2$$

Configuraciones con: $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.7$

Muestra (C₈):

La muestra (C₈) tiene $R_g^2=1.3$ con $R^2=2.0$, se puede observar en la fig. 4.8 que hay solapamiento de monómeros, lo que se ve con más claridad en la transparencia, el primer monómero de referencia está identificado con un asterisco (*).

La Tabla 4.1 muestra los valores dados en porcentaje de los volúmenes de intersección de orden dos. Monómero de referencia versus sus vecinos próximos

Los porcentajes son relativos al volumen del monómero.

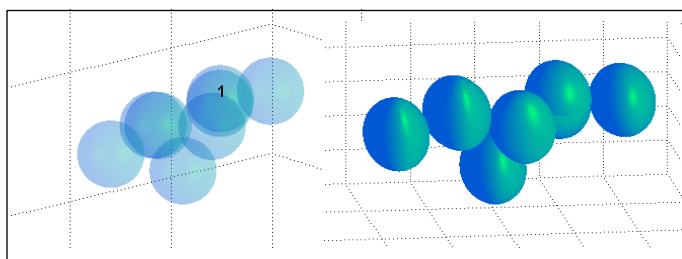


Fig.4.8 Muestra (C8) $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.7$

Mon.Ref.	1	2	3	4	5	6	7	8
vecinos								
1	97.8	0.8	97.3	4.8	95.0	0.8	95.0	4.8
2	0.8	0.8	0.8	1.0	0.8	0.8	1.0	0.8
3	0.8	0.	0.8	0.8	0.8	0.	0.8	0.8

Tabla 4.1 Muestra (C8) Vol. Int.Ord.2

Como la intersección de los monómeros 1, 3, 5 y 7 con el segundo vecino son menores al 1 % se espera que las intersecciones triples sean pequeñas. En efecto, los valores de los volúmenes de orden tres - expresados en porcentaje - son menores que 0.4

Muestra (D8):

La muestra (D8) tiene $R_g^2=1.3$ con $R^2=12.1$, es una muestra extendida

Los porcentajes de volúmenes de intersección de orden dos se muestran en la Tabla 4.2, son menores que el 1.6 % y los porcentajes de intersección de orden tres son menores que $6.9 \cdot 10^{-3}$. Los factores de escala valen 1.

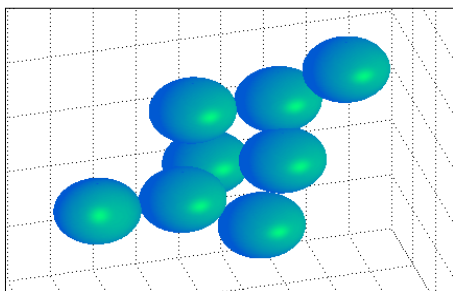


Fig 4.9 Muestra (D8) $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.7$

Mon.Ref.	1	2	3	4	5	6	7	8
vecinos								
1	0.8	1.6	0.8	1.8	1.6	0.8	1.8	0.8
2	0.0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.0
3	0.0	0.8	0.0	0.8	0.8	0.0	0.8	0.0

Tabla 4.2 Muestra (D8) Vol. Int.Ord.2

Configuraciones con : $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.4$

Muestra (E₈):

La muestra (E₈) tiene $R_g^2 = 0.8$ con $R^2 = 6.0$, en la Figura 4.10 se pueden observar los solapamientos.

La Tabla 4.3 muestra los valores dados en porcentaje de los volúmenes de intersección de orden dos. Monómero de referencia versus sus vecinos próximos

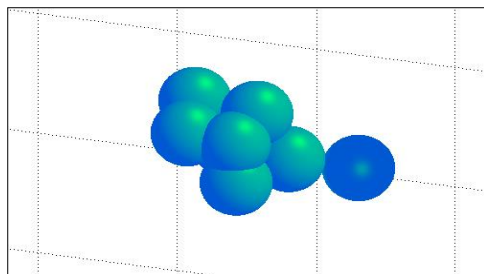


Fig 4.10 Muestra (E₈) $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.4$

Mon.Ref.	1	2	3	4	5	6	7	8
vecinos								
1	0.8	3.8	17.2	4.2	17.3	9.6	13.5	5.4
2	0.0	1.8	13.8	2.1	1.7	5.8	2.9	4.2
3	0.0	1.3	9.5	1.3	0.8	1.2	2.1	0.8

Tabla 4.3 Muestra (E₈) Vol.Int.ord.2

Los valores de los volúmenes de orden tres - expresados en porcentaje - son menores que 0.6.

Muestra (F₈):

La muestra (F₈) tiene $R_g^2 = 0.8$ con $R^2 = 0.3$, en la figura 4.11 se pueden observar los solapamientos.

La tabla 4.4 muestra los valores dados en porcentaje de los volúmenes de intersección de orden dos. Monómero de referencia versus sus vecinos próximos

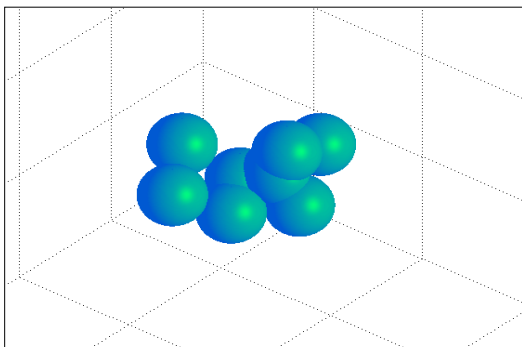


Fig 4.11 Muestra (F_8) $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.4$

Mon.Ref.	1	2	3	4	5	6	7	8
vecinos								
1	38.5	0.8	38.4	11.7	17.3	0.8	0.8	24.1
2	24.2	0.8	1.5	1.5	2.7	0.8	0.8	16.4
3	11.5	0.4	0.8	0.8	0.8	0.0	0.0	1.5

Tabla 4.4 muestra (F_8) Vol.Int.ord.2

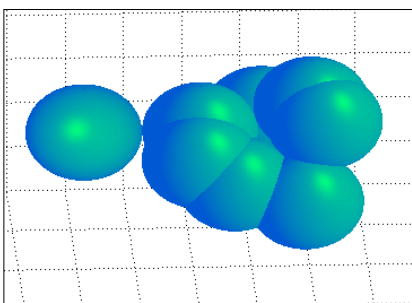
Los valores de los volúmenes de orden tres - expresados en porcentaje - son menores que 2.2

Configuraciones con: $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.3$

Muestra (G_8):

La muestra (G_8) tiene $R_g^2 = 0.6$ con $R^2 = 4.3$, en la fig. 4.12 se pueden observar los solapamientos

La tabla 4.5 muestra los valores dados en porcentaje de los volúmenes de intersección de orden dos. Monómero de referencia versus sus vecinos próximos



Mon.Ref.	1	2	3	4	5	6	7	8
vecinos								
1	0.0	44.2	73.8	14.6	49.4	9.8	49.5	73.8
2	0.0	11.9	7.2	3.1	43.5	7.7	14.6	3.1
3	0.0	9.8	0.8	0.8	0.8	1.7	11.9	1.7

Tabla 4.5 Muestra (G_8) Vol.Int.ord.2

Fig.4.12 Muestra (G_8) $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.3$

El monómero de referencia dos con sus dos vecinos más próximos (1-2) tiene un volumen de intersección de orden tres de 11.5 % relativo al volumen de un monómero, los demás volúmenes de intersección de orden tres son menores que el 1.7 %

Muestra (H₈):

La muestra (H₈) tiene $R_g^2=0.6$ con $R^2=0.7$, en la fig. 4.13 se pueden observar los solapamientos

La tabla 4.6 muestra los valores dados en porcentaje de los volúmenes de intersección de orden dos. Monómero de referencia versus sus vecinos próximos

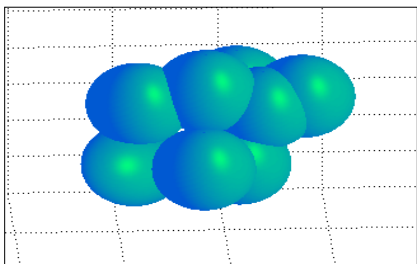


Fig.4.13 Muestra (H₈) $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.3$

Mon.Ref. vecinos	1	2	3	4	5	6	7	8
1	4.2	13.8	15.4	40.9	0.8	40.9	13.8	12.1
2	3.6	7.8	12.1	0.8	0.8	15.4	3.7	4.3
3	0.8	0.8	1.4	0.8	0.1	7.8	1.4	0.8

Tabla 4.6 Muestra (H₈) Vol.Int.ord.2

Los volúmenes de intersección de orden tres son menores que el 0.3 %

Configuraciones con: $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.2$

Muestras (I₈):

La muestra (I₈) tiene $R_g^2=0.4$ con $R^2=1.1$, es una configuración colapsada donde se deberían tener en cuenta como veremos los volúmenes de intersección de orden tres, Tabla 4.8 (los vecinos por ejemplo 1-2 significa intersección del monómero de referencia con sus dos vecinos próximos), a su vez vemos en la fig. 4.16 que estos tamaños de configuraciones se encuentran por debajo del 1% en la distribución acumulativa.

Los monómeros 2 y 8 (Tabla 4.7) tienen los volúmenes de intersección de orden dos más altos con sus tres primeros vecinos (~77, ~38, ~37).

El monómero 2 tiene con sus dos primeros vecinos (1-2) y (1-3) altos volúmenes de orden tres (~ 24 %) mientras que con sus terceros vecinos es casi nulo.

Una conclusión similar se deduce para el monómero 8

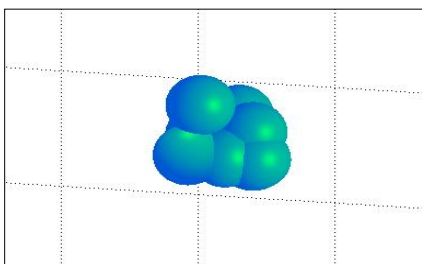


Fig. 4.14 Muestra (I8) $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.2$

Mon.Ref. vecinos	1	2	3	4	5	6	7	8
1	23.1	76.9	12.8	37.8	2.6	36.9	12.7	76.7
2	2.5	38.4	12.1	31.1	0.8	30.1	1.3	31.2
3	0.8	36.5	2.4	22.7	0.8	19.6	0.8	30.8

Tabla 4.7 Muestra (I8) Vol.Int.ord.2

Mon.Ref. vecinos	1	2	3	4	5	6	7	8
1-2	0.3	24.8	0.6	24.8	0.0	23.7	0.2	24.8
1-3	1.5	24.2	0.2	1.5	0.3	12.5	0.2	24.2
1-4	1.5	0.3	0.2	12.5	0.0	1.0	0.5	0.6

Tabla Muestra 4.8 (I8) Vol.Int.Ord. 3

Muestra (J₈):

La muestra (J₈) tiene $R_g^2 = 0.4$ con $R^2 = 0.5$, en la figura 4.15 se pueden observar los solapamientos, es una configuración colapsada donde se deberían tener en cuenta como veremos los volúmenes de intersección de orden tres, Tabla 4.9.A su vez vemos en la fig. 4.16 estos tamaños de configuraciones se encuentran por debajo del 1% en la distribución acumulativa

Los monómeros 3, 5 y 8 tienen los volúmenes de intersección de orden dos más altos con sus dos primeros vecinos como se observa en la Tabla 4.9

El monómero 3 tiene con sus primeros vecinos (1-2) alto volumen de intersección de orden tres (~ 24 %) Tabla 4.10 mientras que con sus terceros vecinos es menor que 3% .

Una conclusión similar se deduce para los monómeros 5 y 8 observando los resultados de dichos volúmenes en las Tablas 4.9 y 4.10

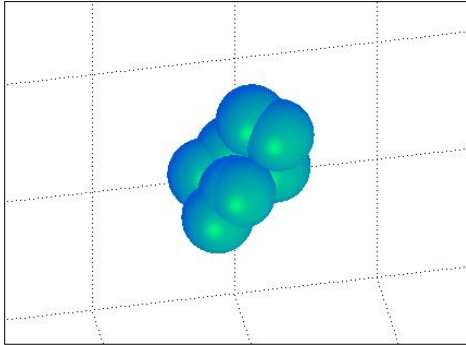


Fig. 4.15 Muestra (J8) $R_g^2 / \langle R_g^2 \rangle = 0.2$

Mon.Ref.	1	2	3	4	5	6	7	8
vecinos								
1	29.6	12.5	94.8	40.1	94.2	35.7	29.6	35.6
2	7.8	0.9	25.8	5.6	35.5	1.2	12.5	25.8
3	6.7	0.8	2.9	0.0	6.7	0.8	5.6	7.6

Tabla 4.9 Muestra (J8) Vol.Int.ord.2

Mon.Ref.	1	2	3	4	5	6	7	8
vecinos								
1-2	0.8	0.4	24.2	0.8	24.2	0.3	0.9	24.2
1-3	1.8	0.2	2.7	0.0	2.7	0.2	0.2	2.7
1-4	0.8	0.4	2.1	0.0	2.2	0.0	1.8	0.6

Tabla Muestra 4.10 (J8) Vol.Int.ord 3

Anexo V

Tensor de Inercia de caminos aleatorios.

Se define y se describe a continuación una cantidad que mide la falta de esfericidad de una marcha aleatoria al azar (random walk). Este parámetro de asfericidad puede aplicarse a modelos de cadenas poliméricas y provee una descripción natural de la desviación de la forma esférica de una variedad de objetos fractales en general. Se reproduce a continuación la presentación de J.Rudnick y G.Gaspari (J.Phys.A:Math.Gen. 19 (1986) L191-L193)

Se define el tensor de inercia T de una configuración de una marcha aleatoria imaginando que una masa unidad se coloca en cada uno de los N sitios del camino. Se construye un tensor T, con componentes:

$$T_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^N (X_{il} - X_i^{av})(X_{jl} - X_j^{av}) = \frac{1}{N^2} \sum_{l>R}^N (X_{il} - X_{ik})(X_{jl} - X_{jk})$$

donde X_{il} es la i-ésima componente cartesiana del vector posición de la l-ésima masa y X_i^{av} es el promedio sobre el camino de esa componente.

Para caminos en tres dimensiones, la matriz T tiene tres autovalores, E_{12} , E_{22} y E_{32} , los tres principales radios de giro cuadrático del camino (o ejes principales de inercia). La matriz tiene también tres invariantes, Tr, M y D, donde Tr y D son la traza y el determinante, respectivamente, y M es la suma de sus tres menores:

$$M = T_{11}T_{22} + T_{11}T_{33} + T_{22}T_{33} - T_{12}T_{21} - T_{13}T_{31} - T_{23}T_{32}$$

De la ecuación característica de T surge que

$$Tr = E_1^2 + E_2^2 + E_3^2$$

$$D = E_1^2 E_2^2 E_3^2$$

$$M = E_1^2 E_2^2 + E_1^2 E_3^2 + E_2^2 E_3^2$$

A partir de las expresiones precedentes se puede definir otra cantidad invariante que mide el apartamiento del camino de la simetría esférica:

$$Tr^2 - 3M = \frac{1}{2} \left[(E_1^2 - E_2^2)^2 + (E_1^2 - E_3^2)^2 + (E_2^2 - E_3^2)^2 \right]$$

Es importante notar que los invariantes del tensor de inercia son independientes de la dirección de un camino en particular y en consecuencia, cualquier anisotropía característica persistirá en el proceso de promediado.

Se define ahora la asfericidad $\langle A \rangle$ promediando esta última expresión sobre todas las marchas aleatorias:

$$\langle A \rangle = \frac{\langle (Tr^2 - 3M) \rangle}{\langle Tr^2 \rangle}$$

La normalización ha sido elegida de manera que $\langle A \rangle$ varía entre cero para objetos esféricamente simétricos y 1 para objetos elongados, tipo cigarro

Ejes principales de inercia y asfericidad $N=16$

ϵ_{LJ}	0.10	0.27	1.00
E_1	3.72	3.38	1.36
E_2	0.75	0.72	0.56
E_3	0.24	0.24	0.27
$\langle A \rangle$	0.88	0.86	0.56

Tabla V (1) Modelo ILJ

$$Q = 1$$

ϵ_{LJ}	0.10	0.27	1.00
E_1	3.55	3.27	1.34
E_2	0.71	0.68	0.51
E_3	0.23	0.23	0.24
$\langle A \rangle$	0.88	0.87	0.60

Tabla V (2) Lennard Jones + Coulomb

ϵ_{LJ}	0.10	0.27	1.00
E_1	3.88	3.53	1.43
E_2	0.77	0.74	0.57
E_3	0.24	0.24	0.27
$\langle A \rangle$	0.88	0.87	0.58

Tabla V (3) Lennard Jones + Coulomb + Solvatación

$$Q = 4$$

ϵ_{LJ}	0.10	0.27	1.00
E_1	5.10	4.80	2.04
E_2	0.78	0.75	0.58
E_3	0.22	0.22	0.25
$\langle A \rangle$	0.93	0.92	0.76

Tabla V (4) Lennard Jones + Coulomb

ϵ_{LJ}	0.10	0.27	1.00
E_1	5.98	5.79	4.78
E_2	0.87	0.85	0.75
E_3	0.23	0.23	0.22
$\langle A \rangle$	0.94	0.93	0.92

Tabla V (5) Lennard Jones + Coulomb + Solvatación

Bibliografia

- [1] B. D€unweg, M. Stevens, K. Kremer, In Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science; K. Binder, Eds.; Oxford University Press: New York, 1995; p. 125
- [2] A. V. Dobrynin, M. Rubinstein, Prog. Polym. Sci., 30, 1049–1118 (2005)
- [3] A. Dobrynin, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 13, 376–388.(2008)
- [4] G. Reddy, A. Yethiraj, Macromolecules, 39, 8536–8542(2006)
- [5] M. Gilson, B. Honig, Proteins 4, 7–18 (1988)
- [6] Onufriev A., Case D. A, Bashford D. J. Comput Chem 23, 1297, (2002)
- [8] M. Gilson, K. Sharp, B. Honig, J. Comput. Chem. 9,327–335 (1998)
- [9] Rocchia W., Alexov E. and Honig B. J. Phys. Chem. B, 105 (28) ,6507 (2001)
- [10] Cramer C. J., Truhlar D. G., Chem. Rev., 99, 2161 (1999)
- [11] Still W. C., Tempczyk A., Hawley R. C., Hendrickson T., J. Am. Chem. Soc., 112, 6127 (1990)
- [12] Onufriev A., Case D. A, Bashford D. J. Comput Chem 23, 1297, (2002)
- [13] Hawkins G. D., Cramer C.J., Truhlar D.G, Chem. Phy. Letters 246, 122, (1995)
- [14] Hawkins G. D., Cramer C.J., Truhlar D.G, J. Phys. Chem.,100,19824, (1996)
- [15] Schaefer M. and Froemmel J. Mol. Biol. 216, 1045, (1990)
- [16] Jean-Charles, A,Sharp N. K., Honig B, Tempczak A., Henderickson T. and Still W.C., J. Am. Chem. Soc. 113, 1454, (1991)

- [17] Cramer C.J. Truhlar and D.G, Reviews in computational chemistry, chapter 1
Vol. 6. Eds. K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd (VCH Publishers, Weinheim), (1995)
- [18] D. Bashford and D. A. Case, Annu. Rev. Phys. Chem. 51, 129 (2000)
- [19] Nakamura, I; Wang, Z-G Soft Matter, 9, 5686-5690 (2013)
- [20] Kirkwood J.G. J. Chem. Phys. 2, (7), 351, (1934)
- [21] Honing B. and Nicholls A. Science, 268, 1444 (1995)
- [22] Nicholls A. and Honing B j. Comput. Chem., 12,435 (1991)
- [23] Jackson J.D. Classical Electrodynamics, John Wiley & Sons, Inc. New York
(1975)jkk
- [24] Grigori Sigalov, Scheffel P., and Onufriev A. The Journal of Chem. Physic.
122, 094511 (2005)
- [25] Born M., Z. Phys., 1, 45 (1920)
- [26] Grycuka T J. Chem. Phys., 119, 9, (2003)
- [27] Roig A. R., Alessandrini J.L. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 54: 1748–
1759 (2016)
- [28] A. Onufriev, D. A. Case, D. Bashford, J. Comput. Chem., 23, 1297(2002)
- [29] Y. N. Vorobjev, J. Comput. Chem. , 33, 832 (2012)
- [30] A. Baumgartner, J. Chem. Phys. , 72, 871–879.(1980)

- [31] K. Binder.(Ed) Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science, Oxford University Press, (1995)
- [32] Des Cloizeaux, J. , Jannink, G. Les Polymeres en Solution: leur Modelisation et leur Structure. Les Editions de Physique (1987)
- [33] Stevens Mark J. and Kremer Kurt J.Chem.Phys. 103, 1669 (1995)
- [34] Generador de números aleatorios GGL
- [35] Allen M.P. Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids Clarendon Press Oxford (1987)
- [36] J. A. Grant, T. Pickup J. Phys. Chem., 99, 3503-3510 (1995)
- [37] Gallicchio E, Levy R. M. J. Comput Chem 25: 479–499, (2004)
- [38] Gibson K. D and Scheraga H. A. Molecular physics, 62, 5, 1247-1265 (1987)
- [39] Burchard, W. Advances en Polymer Science. Vol 48 pag.1 (1983)
- [40] Shaffer J. S. J.Chem. Phys., 101, 4205. (1994)
- [41] Maggs A. C. and Rossetto V., Phys. Rev. Lett., 88, 196402 (2002)
- [42] H. Gong, K. F. Freed, Phys. Rev. Lett. , 102, 057603 (2009)
- [43] X. Duan, I. Nakamura, Soft Matter, 11, 3566–3571. (2015)
- [44] J. D. Weeks and D. Chandler J. of Chem. Phys. 54,12 15, (1971)
- [45] Eisenberg D., McLachlan A.(sasa) Nature Volume. 319 16, (1986)
- [46] Wodak S. J. , Janin J. Proc. Nati. Acad. Sci. 77, 4, 1736-1740 (1980)