



"SIMULACIONES COMPUTACIONALES DE UNA
MEZCLA DE SURFACTANTES (SDS/SPAN80) EN
UN INTERFASE H₂O/CCL₄/H₂O"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

FÍS. DANIEL IGNACIO SALGADO BLANCO

Tutor: Dr. Héctor Domínguez Castro



México, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*Para mis papás Juan y Olga, y claro, para
Silvia*

Agradecimientos

Agradezco a mis padres, hermanos y a Silvia por su paciencia y cariño.

Agradezco a mi asesor, el Dr. Héctor Domínguez por su tiempo y dedicación.

Agradezco DGAPA por el apoyo económico brindado a través del proyecto IN102207.

Agradezco a CONACYT por la beca brindada en el transcurso de la maestría.

Agradezco a la maestra Silvia Lizárraga por sus sugerencias para la redacción final de este trabajo.

Finalmente le agradezco a mis *coatls* por seguir haciéndome la vida más alegre.

Daniel Salgado

Resumen

Experimentalmente se ha mostrado que una emulsión doble del tipo agua-en-aceite-en-agua, lo que consiste en un sistema de gotas de agua dispersas en gotas de aceite, contenidas a su vez en agua: es metaestable. Esto ocasiona que el agua de las gotas internas eventualmente “escape” hacia la fase continua (externa) de agua, transformando la emulsión doble en una emulsión más estable del tipo aceite en agua. Uno de los mecanismos responsables de la liberación del agua es la coalescencia sobre la delgada capa que separa las gotas internas, para después integrarse con la fase continua externa.

Este tipo de sistemas de emulsión doble tienen gran aplicación, sobre todo en la industria farmacéutica, en donde se les utiliza para el “encapsulado” y depósito de fármacos en regiones específicas del cuerpo, teniendo también la ventaja de la dosificación del fármaco particular.

El presente trabajo busca, por un lado, preparar un modelo que funcione de manera correcta, esto es, queremos comprobar que cada uno de los componentes del modelo (las moléculas, las interacciones entre ellas, las interacciones dentro de ellas) funcione correctamente. Por otro lado intentamos estudiar, desde un punto de vista microscópico, el fenómeno de coalescencia en el modelo creado. Para esto realizamos simulaciones de dinámica molecular sobre nuestro modelo, utilizando a los surfactantes sodio duodecil sulfato (SDS) y monooleato de sorbitan (SPAN80) en monocapas colocadas en las interfaces agua/aceite y aceite/agua, respectivamente. Lo anterior debido a que en la preparación del sistema experimental están involucrados ambos surfactantes, los cuales se utilizan para estabilizar primero la emulsión de agua en aceite (SPAN80), y después la emulsión (ya la emulsión doble) aceite en agua (SDS).

Con estas simulaciones mostramos que el comportamiento de las interfaces del sistema son extremadamente dependientes del SDS, ya que para una concentración dada de este surfactante la interfase de agua/aceite sobre la que se encuentra se “dobla” aproximando su distancia a la interfase opuesta.

La tesis está dividida en seis capítulos. El primero se utiliza para dar una visión general del problema que estudiamos. En el segundo, se hace una revisión general de conceptos básicos que se utilizan a lo largo de la tesis y que son necesarios para la resolución del sistema planteado. En el tercero se da un panorama general de la simulación computacional, para después analizar, en el cuarto capítulo, los aspectos a considerar para elaborar nuestro modelo en particular. Y en el quinto se dan los resultados obtenidos de las simulaciones realizadas.

Finalmente, se plantean las conclusiones del trabajo en un último capítulo y se anexa un apéndice en el cual se detallan los parámetros utilizados para el modelo.

Índice general

1. Introducción	3
2. Elementos del modelo	7
2.1. Moléculas anfifílicas	7
2.2. Surfactantes o Tensoactivos	8
2.2.1. Adsorción	8
2.2.2. Empleo de surfactantes	10
2.2.3. Clasificación de surfactantes	11
2.3. Monocapas	15
2.4. Simulación Computacional	16
3. Trabajo de Simulación	19
3.1. Consideraciones del modelo computacional	19
3.2. Dinámica Molecular	21
3.3. Algoritmo de Integración	21
3.3.1. Algoritmo de Verlet	22
3.3.2. Algoritmo de salto de rana	23
3.4. Condiciones de Frontera	24
3.5. Alcance del potencial	25
3.5.1. Método de mínima imagen	26
3.5.2. Sumas de Ewald	26
3.6. Potenciales	28
3.6.1. Potenciales Intramoleculares	29
3.6.2. Potenciales Intermoleculares	31

3.7. Software DLPOLY	33
4. Preparación del sistema	35
4.1. Elección de un modelo a simular	35
4.2. Particularidades del modelo	35
4.2.1. Sodio Dodecil Sulfato	36
4.2.2. Monooleato de Sorbitan	37
4.2.3. Agua	37
4.2.4. Tetracloruro de Carbono	38
4.3. Arreglo Inicial	39
5. Resultados	47
5.1. Datos obtenidos de la simulación	47
5.1.1. Longitud de las Colas Hidrocarbonadas	47
5.1.2. Conformación Trans-Gauche	48
5.1.3. Distancia entre fases de agua	49
5.1.4. Grosor de la deformación en fase acuosa	49
5.1.5. Tensión superficial	50
5.1.6. Distancia entre moléculas de SPAN80 y agua/aceite	51
5.1.7. Cantidad de moléculas de SDS en interfase agua/aceite	52
5.1.8. Coeficientes de Difusión	53
5.2. Sistema con 50 moléculas de SDS	54
5.3. Sistema con 84 moléculas de SDS	58
5.4. Sistema con 99 moléculas de SDS	63
5.5. Sistema con 115 moléculas de SDS	65
5.6. Resumen	69
A. Parámetros de Interacción en el Modelo	75
A.1. Parámetros de las moléculas de SDS	76
A.1.1. Potencial de enlace	76
A.1.2. Potencial de Ángulo de Valencia	76
A.1.3. Potencial de Ángulo de Torsión	77

A.1.4. Cargas atómicas	78
A.2. Parámetros de las moléculas de SPAN80	79
A.2.1. Potencial de enlace	79
A.2.2. Potencial de Ángulo de Valencia	79
A.2.3. Potencial de Ángulo de Torsión	79
A.2.4. Cargas atómicas	81
A.3. Parámetros para las moléculas de H_2O y CCl_4	82
A.4. Parámetros para potencial de Lennard-Jones	83

Capítulo 1

Introducción

Llamamos emulsión a la mezcla homogénea de dos líquidos inmiscibles, como lo pueden ser el agua y el aceite, y utilizamos el término emulsión doble para referirnos a un sistema coloidal de una emulsión en un tercer líquido, o dentro de una segunda fase del líquido interno, por ejemplo, agua en aceite en agua.

Este sistema en particular, de agua en aceite en agua, el cual consiste en gotas de aceite dispersas (en agua) que contienen a su vez gotas de agua más pequeñas, es metaestable y el agua de las gotas internas eventualmente “escapa” hacia la fase continua del agua, transformando la emulsión doble en la emulsión más estable de tipo aceite en agua [1].

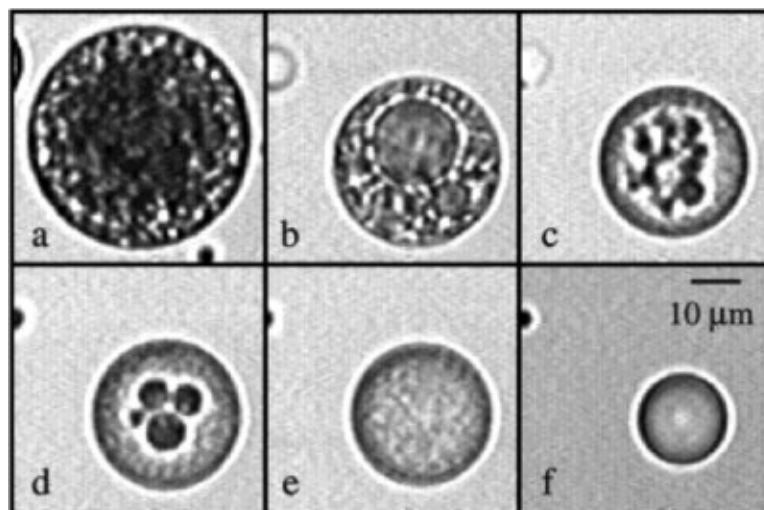


Figura 1.1: Imágenes

Esta emulsión doble del tipo agua en aceite en agua resulta de gran interés debido a sus posibles usos, particularmente en medicina, como sistema de transporte de un fármaco con el fin de favorecer la penetración del último en zonas corporales de difícil acceso. Es por esto que es importante entender el mecanismo mediante el cual ocurre la coalescencia en dicho

sistema.

Un aspecto en particular que se desconoce sobre este fenómeno, es el que viene del punto de vista molecular del sistema: ¿qué sucede con las moléculas que componen el sistema cuando ocurre la coalescencia?

En el presente trabajo intentamos aclarar esta pregunta, centrándonos en el estudio de la formación de interfases en un sistema agua-aceite-agua. Dicho sistema se escogió como una aproximación al de la emulsión doble del tipo agua en aceite en agua, y esencialmente está basado en la idea que se expone a continuación.

Podemos hacer una primera simplificación de la emulsión doble, al tomar un sistema que contenga únicamente una gota de agua dentro de una gota de aceite, dentro de una gota de agua. Los surfactantes estarían posicionados en las interfases generadas por las tres fases, el sodio duodecil sulfato (SDS) en la interfase exterior (figura 1.2) y el monooleato de sorbitan (SPAN80) en la interfase interior.

Este arreglo se debe a que experimentalmente la forma de preparar al sistema está dividida en 2 pasos, en donde el primero consiste en preparar una emulsión del tipo agua en aceite y estabilizarla utilizando el surfactante SPAN80. Después se introduce éste sistema dentro de agua para obtener finalmente la emulsión doble, utilizando ahora el surfactante SDS para estabilizar.

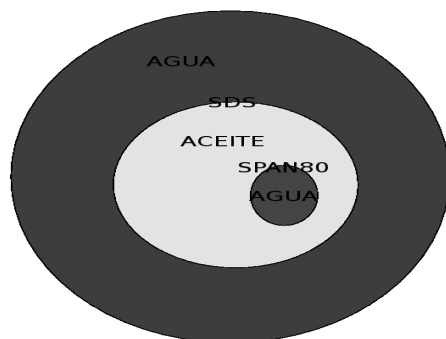


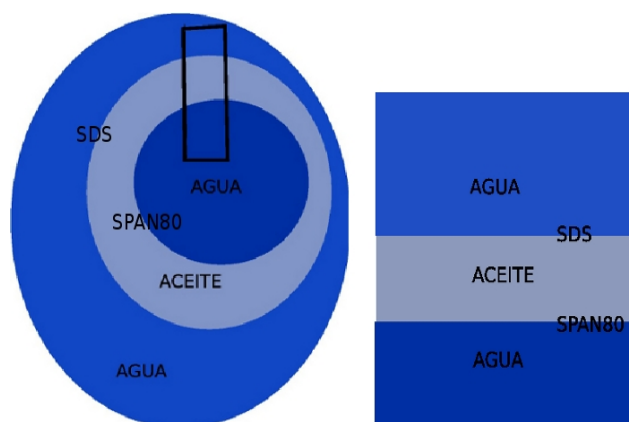
Figura 1.2: Esquema de la primera aproximación

Así, suponemos que en el caso de tener una gota de agua, dentro de una gota de aceite, dentro de una gota de agua, los surfactantes estarían distribuidos de la forma mencionada y plasmada en la figura 1.2.

Si tomamos en cuenta que para representar un sistema de tamaño macroscópico, necesitamos un cantidad de partículas del orden del número de Avogadro, es decir 10^{23} , y que nuestro modelo será manejado mediante simulaciones computacionales, parece razonable hacer una aproximación más para reducir el tamaño del sistema.

Es por eso que ahora consideramos un zoom a una región específica de las gotas, un zoom que abarca las 2 interfases y que tiene un acercamiento tal, que las interfases ahora se pueden apreciar de forma plana. Ahora, consideramos que esta aproximación está justificada debido a

que los surfactantes son del orden de \AA y que las interfases que se observan experimentalmente son del orden de micras, es decir, los surfactantes localmente “observan” una superficie plana.



Este último sistema fue el que se modeló en el presente trabajo.

Como surfactante no iónico se utilizó al monooleato de sorbitan (SPAN80), y como surfactante aniónico se utilizó al sodio duodecil sulfato (SDS). Se realizaron simulaciones moleculares con la ayuda del programa DLPOLY y el sistema fue simulado utilizando dinámica molecular.

En el siguiente capítulo, estudiaremos los conceptos generales que nos permitan abordar el estudio del sistema que hemos planteado.

Capítulo 2

Elementos del modelo

2.1. Moléculas anfifílicas

La palabra anfífilo viene de las raíces griegas, *amphi* que significa de ambos lados y *philos* que significa amigo de; el término fue acuñado por Paul Winsor [2]. De ahí que se denomine a una sustancia anfífila cuando tiene una doble afinidad, la cual se define desde el punto de vista físico-químico como una doble característica, a la vez polar y apolar.

Típicamente una molécula anfifílica se puede “dividir” en dos partes, una parte polar compuesta en grupos funcionales como alcohol, tiol, éter, éster, ácido, etc., y de un grupo apolar compuesto en general por un hidrocarburo parafínico, cicloparafónico o aromático [2].

En particular se utiliza el término moléculas anfifílicas para aquellas moléculas que poseen un extremo hidrofílico o “cabeza” polar, y otro hidrofóbico o “cola”, es decir, un extremo al que le agrada el agua y es soluble en ella (el hidrofílico), y otro que la rechaza (el hidrofóbico) como se ilustra en la figura 2.1.

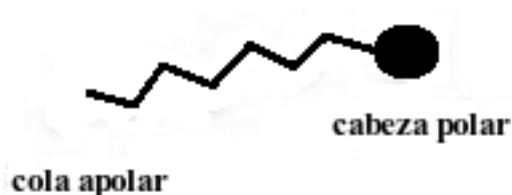


Figura 2.1: Representación de una molécula anfifílica.

Algunos autores piensan [2] que en realidad la sección hidrofóbica o “cola”, la cual puede ser una cadena de hidrocarburos lineal o ramificada, no manifiesta una repulsión o rechazo hacia el agua. Lo que sucede es que al introducir una molécula anfifílica dentro del agua, la interacción que tienen las moléculas de agua con los hidrocarburos es muy débil, mientras que las interacciones entre las propias moléculas de agua originadas fuerzas de dispersión

y puentes de hidrógeno son muy fuertes, esto ocasiona que las “colas” terminen por ser presionadas hacia fuera del agua. En el caso de la “cabeza” polar sí existe una afinidad por las moléculas de agua debida a las interacciones via dipolo-dipolo o ión-dipolo, lo cual termina por solvatarlo.

Debido a su doble afinidad, una molécula anfifílica no se encuentra cómoda ni en solvente polar, ni en solvente orgánico. Para satisfacer ambos tipos de afinidades el grupo polar debe estar solvatado por un solvente polar, mientras que el grupo apolar debe encontrarse en un solvente orgánico, o por lo menos fuera del solvente polar. Tales condiciones ocurren solamente en la frontera entre dos fases.

A partir de ahora llamaremos superficie a la frontera entre una fase condensada y una fase gaseosa, e interfase a la frontera entre dos fases condensadas, es decir, dos líquidos o un líquido y un sólido.

2.2. Surfactantes o Tensoactivos

El término surfactante se utiliza para designar una sustancia que exhibe alguna actividad interfacial o superficial. Es importante enfatizar que no todas las sustancias anfifílicas tienen dicha actividad.

Usualmente las moléculas surfactantes son compuestos orgánicos anfifílicos, por lo que en vista de su dualidad polar-apolar tienen una fuerte tendencia a migrar hacia una superficie o una interfase, orientándose de manera que el grupo polar esté en el agua, mientras que el grupo apolar se encuentre “fuera” del agua, es decir, se adsorben. De ahí su nombre que es un acrónimo de las palabras “surface active agents”.

Otra tendencia que se ha registrado en estas moléculas debido a dicha dualidad, es la de auto organizarse en estructuras que protegen la sección liofóbica (hidrofóbica en caso de estar dentro de agua) y exponen a la sección liofílica hacia el medio, tal como se muestra en la figura 2.2. A dichas estructuras se les denomina micelas, y podría decirse que junto con la adsorción es el otro recurso que tienen las moléculas anfifílicas para sentirse cómodas dentro del medio en el que se encuentren, al minimizar la energía del sistema.

2.2.1. Adsorción

En general, nos referimos por adsorción al fenómeno mediante el cual partículas quedan atrapadas o son retenidos en la superficie de un material, dicho fenómeno es un proceso espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en la interfaz y satisfacer parcial o totalmente su doble afinidad.

Como ya se mencionó, cuando una molécula de surfactante se coloca en una superficie agua-aire ó en una interfaz agua-aceite, ella puede orientarse de manera que el grupo polar esté en el agua, mientras que el grupo apolar se ubica fuera del agua, ya sea en el aire o

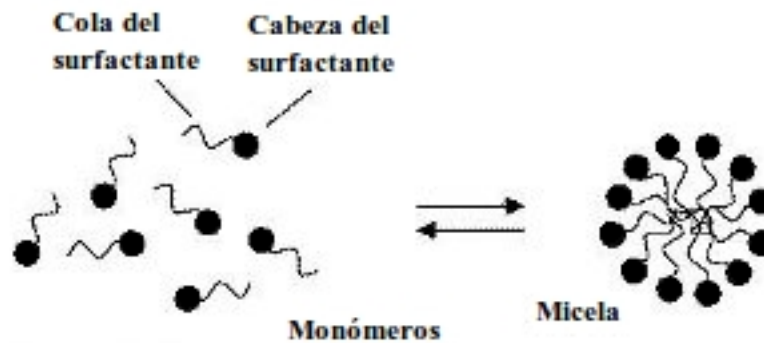


Figura 2.2: Representación de surfactantes como micela y monómeros.

en el aceite según sea el caso. La adsorción en una interfase resulta entonces en una forma de evitar el desfavorable (energéticamente) contacto del agua con la parte hidrofóbica de la molécula mientras mantiene ese contacto para la parte hidrofílica, produciendo en general una reducción de la tensión superficial o interfacial.

Llamamos energía libre interfacial a la mínima cantidad de trabajo requerido para crear una interfase. La energía interfacial por unidad de área es lo que medimos cuando se determina la tensión interfacial entre dos fases, y es la mínima cantidad de trabajo que se requiere para crear una unidad de área de la interfase o expandirla por una unidad de área. De manera análoga al medir la tensión superficial de un líquido, lo que estamos midiendo es la energía libre por unidad de área de la superficie generada por el líquido y el aire.

Un surfactante es entonces una sustancia que al adsorberse en algunas o todas las interfaces de un sistema, cambia de forma significativa la cantidad de trabajo necesaria para expandir dichas interfaces.

La tensión superficial es responsable de la curvatura de las interfaces, de la formación de gotas, de un gran número de inestabilidades capilares y de numerosos fenómenos de estabilización de interfaces.

Las fuerzas capilares involucradas pueden ser considerables y se pueden encontrar aplicaciones en la fabricación de adhesivos, la recuperación mejorada de petróleo, la colocación de una monocapa protectora, la contracción de capas de petróleo flotando, entre otras. Por otro lado, el descenso de la tensión favorece la deformación y la ruptura de una interfase, la formación de sistemas dispersos como pueden ser las emulsiones o las espumas y la limpieza industrial.

Ahora, en presencia de un sólido la adsorción no es exclusiva de las sustancias surfactantes ya que las atracciones también pueden ser del tipo electrostático, tal como se muestra en la figura 2.3.

De esta fuerte afinidad para las superficies o interfaces dependen muchas propiedades de los surfactantes, de hecho es debido a su considerable habilidad de influenciar las propiedades de superficies e interfaces que los surfactantes son usados ampliamente y encuentran un gran

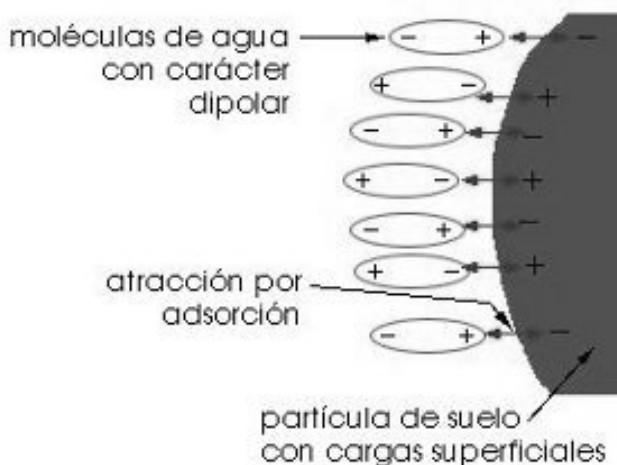


Figura 2.3: Representación de la adsorción en un sólido.

número de aplicaciones.

2.2.2. Empleo de surfactantes

Es debido a su doble afinidad y las implicaciones que tiene en su comportamiento que los surfactantes son de gran importancia en la industria de los detergentes, metalúrgica, petrolera, agro-alimenticia, en emulsificación, lubricación, catálisis y en la industria de la medicina entre otras.

Por ejemplo, en bioquímica se pueden citar los siguientes ejemplos para ilustrar tanto la importancia práctica como la teórica.

- Los surfactantes han permitido la investigación de propiedades moleculares de las membranas, proteínas y lipoproteínas, actuando como agentes solubilizantes y como pruebas para sitios de amarre hidrofóbico [3, 5].
- Los métodos para la solubilización de lipoproteínas de baja densidad han avanzado en la comprensión de la interconversión y procesos de intercambio molecular con lipoproteínas plasmáticas [6].
- En electroforesis, varias técnicas requieren el uso de surfactantes. Las técnicas populares de SDS-PAGE¹ para la identificación y estimación del peso molecular de proteínas, está basado en un tipo específico de interacción proteína-surfactante [7]. 2D-PAGE² usa SDS en una dirección y TritonX-100 en la otra. Esta técnica ha sido usada para

¹Acrónimo de electroforesis en gel de poliacrilamida con dodecilsulfato sódico, por sus siglas en inglés. Técnica utilizada para separar las proteínas de acuerdo a su movilidad electroforética.

²Electroforesis de poliacrilamida en dos dimensiones.

identificar proteínas que contienen grandes regiones hidrofóbicas [8] y depende de las distintas formas de enlace de los surfactantes no iónicos con las proteínas solubles en agua.

- En el área de medicina, también tenemos algunos ejemplos de aplicaciones de surfactantes como en:
 - Tratamiento profiláctico y curativo del síndrome de distress respiratorio (SDR) del neonato con surfactante exógeno. El surfactante es una sustancia que previene el colapso de los sacos aéreos de los pulmones por disminución de la tensión superficial. El SDR del recién nacido se presenta en niños con pulmones inmaduros por lo que a menudo se observa un déficit de esta sustancia [9].
 - El surfactante exógeno puede obtenerse del líquido amniótico humano, extractos lipídicos de pulmones bovinos o de cerdos (a veces con adición de lípidos) o ser enteramente sintético.
- En el área textil se utilizan en el proceso de suavizado, pues en estos agentes predomina el carácter hidrófobo. La mayoría de los textiles son aniónicos, por lo que repelen aniones y atraen cationes en solución acuosa, ocasionando que la porción hidrófila del ablandador se combine con los radicales que poseen carga negativa en la estructura intramicelar de los filamentos y se adhieran a la película hidrófoba que envuelve la fibra. De este modo, la parte hidrófoba queda como la fase externa dando una superficie blanda, flexible y bien lubricada. Debido a su naturaleza hidrofóbica, las fibras sintéticas tienen tendencia a cargarse de “estática” y para disipar las cargas se pone un agente antiestático, agentes tensoactivos ionizables que aumentan la conductividad de la tela, disipando así la “estática”.
- También tienen un amplio uso en los detergentes utilizando básicamente 3 mecanismos de acción, a saber: -La solubilización, donde el aceite se disuelve en el interior de las micelas (de las cuales se hablará más adelante) del detergente formadas en solución acuosa, con lo cual se reduce la adhesión de la suciedad y se puede desalojar por acción mecánica. Enrollamiento de la suciedad sobre una superficie y su consecuente emulsificación.

2.2.3. Clasificación de surfactantes

Las moléculas anfífilas exhiben más propiedades que la disminución de tensión superficial, y es por esto que se suelen clasificar por su principal uso, como lo pueden ser: jabones, detergentes, emulsificadores, bactericidas, etc. Aunque en el ámbito comercial se suele utilizar la clasificación anterior (por su uso) para los surfactantes, no es esta la forma más práctica de hacerlo, pues varios surfactantes tienen distintos usos y se puede generar confusión.

Otra forma usual de clasificación, es en función de las propiedades particulares o de los fenómenos involucrados. Se hablaría entonces de tensoactivos (disminuyen la tensión super-

ficial), de jabones y detergentes (para lavar), de humectantes (para cambiar la mojabilidad o el ángulo de contacto), de dispersantes, de agentes espumantes o antiespumantes, de emulsionantes o de desemulsionantes, inhibidores de corrosión, de agentes antiestáticos, de suavizantes, etc. Esta clasificación tampoco es satisfactoria porque las propiedades no dependen exclusivamente del surfactante, también depende del ambiente fisicoquímico en el que se encuentra.

En esta tesis utilizaremos una clasificación que consideramos más satisfactoria, y que es muy recurrida para clasificar a los surfactantes en el ámbito científico. Esta clasificación está basada en el poder de disociación del tensoactivo en presencia de un electrolito y de sus propiedades fisicoquímicas, es decir, por la carga iónica de la parte superficialmente activa de la molécula.

Así, tenemos surfactantes iónicos y surfactantes no-iónicos. Los primeros a su vez se dividen en aniónicos, en donde la carga de la molécula es negativa, y catiónicos donde la carga es positiva, en los no-iónicos no hay carga.

Agentes aniónicos

Los surfactantes aniónicos son disociados en el agua en un anión y catión anfifílico, el cual es en general un metal alcalino (Na^+ , K^+). Están constituidos por una cadena alquílica lineal o ramificada que va de 10 a 14 átomos de carbono [10] y en el extremo polar de la molécula se encuentra un anión. Si esa cadena es corta, entonces son muy hidrosolubles, en el caso contrario tenemos surfactantes con baja hidrosolubilidad que actuarán en sistemas no acuosos como aceites lubricantes [11]. Algunos representantes de este grupo son derivados del ión sulfato o de sulfonatos [12], como lo puede ser el Sodio Duodecil Sulfato (SDS) que se muestra en la figura 2.4.

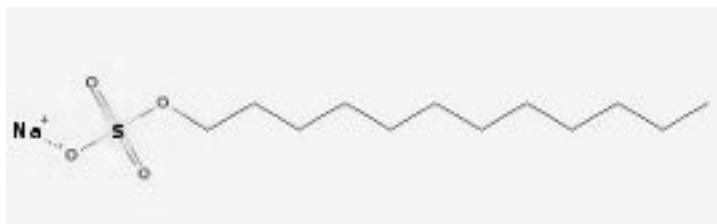


Figura 2.4: Imagen del surfactante aniónico sodio duodecil sulfato (SDS).

Agentes catiónicos

Los surfactantes catiónicos comúnmente utilizados en detergentes, agentes limpiadores, líquidos lavaplatos y cosméticos, están compuestos por una molécula lipofílica y otra hidrofílica. Su principal aplicación está en el tratamiento de textiles y ocasionalmente como suavizantes.

En aplicaciones cosméticas, su aplicación está restringida a casos especiales donde la aplicación en alguna parte del cuerpo es de tratamiento delicado. Debido a su capacidad para adsorber sobre fibras o cabello, también sirven como acondicionadores para el cabello.

Cuando son disociados en agua, se obtiene un catión anfifílico y un anión que es usualmente un halógeno. Estos surfactantes se usan solamente en aplicaciones especiales donde la carga positiva del anfífilo produce ventajas como enjuagues o emulsiones asfálticas. En la mayoría de los casos corresponden a un grupo amonio cuaternario.

Los surfactantes catiónicos del tipo amonio cuaternario, especialmente los benzalconios, son agentes antisépticos y bactericidas que tienen la ventaja de no contener fenol, ni cloro activo, ni mercurio u otros metales pesados. En las concentraciones utilizadas no son tóxicos, y han sido utilizados extensivamente en los últimos años como desinfectantes, antisépticos y bactericidas.

El modo de acción bactericida es todavía un tema de controversia. Algunos pueden afectar el metabolismo de las células y en particular descomponen el mecanismo de transporte activo de nitrógeno y de fósforo a través de las membranas. Los virus son en general más resistentes a los surfactantes catiónicos que las bacterias o los hongos. Los surfactantes catiónicos representan la tercera categoría en cuanto al consumo, con el aproximado de 5% del total.

En la figura 2.5 se muestra a la estructura del cloruro de benzalconio, un ejemplo de una molécula que pertenece a la categoría de surfactantes catiónicos.

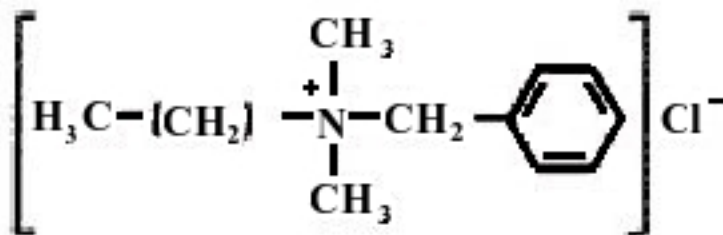


Figura 2.5: Cloruro de Benzalconio, un surfactante catiónico.

Agentes no iónicos

Por orden de importancia industrial, vienen justo después de los aniónicos. En solución acuosa no forman iones ni forman sales con los iones metálicos, ya que su parte hidrofílica está formada por grupos polares no ionizados como lo son el alcohol, tiol, éter o éster.

En los agentes no iónicos el grupo hidrofóbico está formado por una cadena larga que contienen una serie de grupos débilmente solubilizantes (hidrofílicos) tales como enlaces etéreos o grupos hidroxilos en sus moléculas. En contraste a sus contrapartes iónicas, los surfactantes no iónicos no se disocian en iones hidratados en medios acuosos. Las propiedades hidrofílicas

son provistas por hidratación de grupos amido, amino, éter o hidróxilo y uno de los representantes derivados de estos grupos es el Sorbitan Monooleate (SPAN 80), que se muestra en la figura 2.6

Una gran parte de estos surfactantes son alcoholes o fenoles etoxilados (lavaplatos, shampoos), los cuales debido a su naturaleza química resultan compatibles con otros tensoactivos aniónicos, catiónicos y coloides que están cargados positiva y negativamente. Estas características los hace valiosos como materia prima para la formulación de diversos productos industriales como en emulsionantes para agricultura, en limpiadores alcalinos para procesos de metales, o aditivos para lodos de perforación para la extracción de petróleo. Ciertos derivados del sorbitol producen surfactantes no tóxicos para uso farmacéutico o alimenticio. Los surfactantes no-iónicos tienen la ventaja de que son estables con la mayoría de los productos químicos en las concentraciones usuales de empleo.

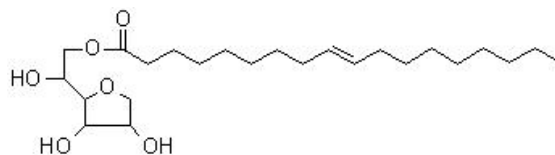


Figura 2.6: Representación de una molécula de SPAN80, un surfactante no iónico.

Otros tipos de surfactantes

La combinación en la misma molécula de un grupo con tendencia aniónica y de un grupo con tendencia catiónica produce un surfactante anfotérico, como por ejemplo los aminoácidos o los fosfolípidos. Según el pH del medio una de las dos disociaciones prevalece.

Se trata de productos estables en sistemas ácidos y alcalinos, básicos en el área cosmética por su buena tolerancia cutánea y en la formulación de limpiadores alcalinos e inhibidores de corrosión. Debido a su alto costo este tipo de surfactante se usa sólo en casos particulares.

Recientemente se han producido surfactantes poliméricos al injertar sobre una macromolécula un cierto número de grupos hidrofílicos, o al producir la policondensación de grupos con ciertas características polares y apolares (óxido de etileno, óxido de propileno).

Un ejemplo de este tipo de surfactantes es el Coco amido propil betaina, que se ilustra en la figura 2.7

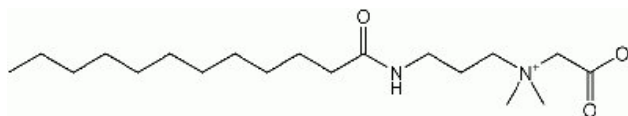


Figura 2.7: Surfactante anfotérico o anfótero, Coco amido propil betaina

2.3. Monocapas

Se ha observado en experimentos que dentro de un sistema agua/aceite [11], después de formar micelas dentro de la emulsión los surfactantes se inclinan a acomodarse en un estado que resulta energéticamente estable y después de un tiempo tienden a formar una monocapa que se acomoda sobre la interfaz, separando al agua del aceite (ver figura 2.8).

Las posiciones que toman los surfactantes dentro de una interfaz dependen de la interacción entre la cabeza polar y la cola hidrogenada del surfactante con las moléculas del medio. Así, los tensoactivos pueden tener una orientación particular dentro de una interfaz dependiendo de las interacciones que se produzcan entre ellos y las moléculas que componen el medio.

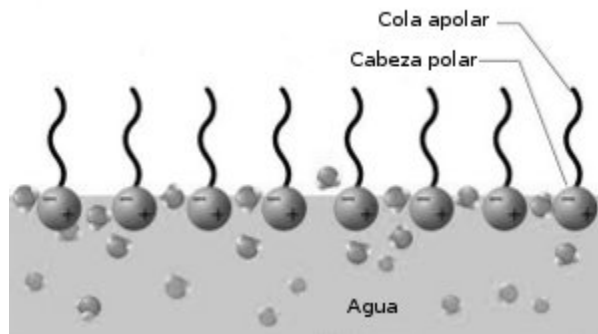


Figura 2.8: Monocapa de surfactante en una interfase.

Esta característica particular de los surfactantes de tender a adsorberse en las interfases en una forma orientada, ha sido estudiada para poder determinar:

- La concentración del surfactante en la interfase, ya que es una medida de cuantificar la superficie que ha sido cubierta (y por tanto cambiada) por el surfactante, además de que en muchos fenómenos interfaciales (emulsificantes, detergentes, espumas, etc.) el desempeño del surfactante depende de su concentración en la interfase.
- La orientación del surfactante en la interfase, pues esto determina cómo se verá afectada la interfase por la adsorción, esto es, si será más hidrofílica o más hidrofóbica.
- Los cambios de energía en el sistema como resultado de la adsorción, ya que estos aportan una cuantificación del mecanismo y tipo de interacciones que involucran al surfactante en la interfase.

Usualmente es necesario distinguir entre la cantidad de surfactante requerido para producir un cambio determinado en el fenómeno que se investiga, y el cambio máximo que el surfactante puede producir.

2.4. Simulación Computacional

Desde la aparición de los primeros ordenadores electrónicos programables, el Z3 en 1941 y el ENIAC (Electronic Numerical Integrator And Computer) en 1943, la humanidad ha experimentado un gran desarrollo tecnológico que ha permitido un importante incremento en el poder de cómputo que se aplica a la resolución de problemas. Así, tenemos que el ENIAC era capaz de producir 500 operaciones de punto flotante por segundo [13] o flops por sus siglas en inglés, mientras que la ROADRUNNER (ver figura 2.9) que al día de hoy [14] es considerada como la supercomputadora más rápida del mundo tiene un pico máximo de 1105 teraflops.



Figura 2.9: Supercomputadora Roadrunner

Se ha vuelto tan importante esta herramienta en la solución de problemas para la ciencia, que se ha abierto lo que algunos llaman una tercera metodología de la investigación científica, la simulación computacional. Este método, de carácter complementario y muchas veces alternativo a los métodos convencionales de hacer ciencia, el experimental y el teórico, ha ejercido un fuerte impacto prácticamente en todos los campos de las ciencias.

Es así que hoy por hoy las computadoras resultan indispensables para el análisis de esas series interminables de datos que generan las grandes instalaciones de aceleradores de partículas y observatorios astronómicos, o las redes de estaciones para medidas atmosféricas. Aquí tenemos ejemplos de cómo la computación complementa la física experimental (altas energías, astrofísica, meteorología, etc.). Pero la computación también llega a ser crucial para la física teórica donde al estudiar modelos algorítmicos de fenómenos físicos, permite resolver problemas que no son tratables analíticamente.

Una simulación por computadora es un programa de computadora que pretende simular un modelo abstracto de un sistema particular. Como se ha mencionado, las simulaciones se han convertido en una parte importante de modelado matemático para muchos sistemas de distintas áreas de la ciencia. En particular en la física la simulación computacional tiene un

papel protagónico.

Podríamos remontar los inicios de esta relación al Proyecto Manhattan, en donde se diseñó una simulación para modelar el proceso de detonación de una bomba nuclear [15]. Resultados iniciales obtenidos en mecánica estadística clásica y particularmente en el estudio de líquidos, dieron credibilidad a la simulación computacional, extendiéndose rápidamente su uso a temas tan diversos como la cromodinámica cuántica, la física nuclear y la ciencia de materiales.

Así pues, la simulación computacional se ha constituido como una herramienta de cálculo esencial, tanto para teóricos como para experimentales.

Mediante un buen modelo computacional no sólo se pueden reproducir experimentos de laboratorio, también es posible (gracias a la libertad para variar los parámetros utilizados) probar modelos teóricos existentes en rangos de parámetros que debido a las limitantes tecnológicas del momento pueden ser literalmente imposibles de alcanzar experimentalmente. Otra parte fundamental de la simulación computacional es la visualización de los resultados obtenidos, así no sólo se obtiene datos numéricos para ser contrastados con los experimentos, también se obtienen imágenes del proceso en cuestión [16] y así la posibilidad de descubrir aspectos más detallados del mismo.

Dos de los métodos de simulación molecular clásica utilizados en forma recurrente dentro de la física, son el de dinámica molecular (DM) y el de Montecarlo (MC). El método de Montecarlo es un método de carácter probabilístico (de ahí su nombre) en el cual se emplean números aleatorios y se utiliza para resolver problemas, ya sean deterministas o estocásticos, en donde el paso del tiempo no tiene ningún papel [17]. El método de dinámica molecular es un método determinista en el cual se permite que interaccionen átomos y/o moléculas en un periodo de tiempo, y básicamente se resuelven las ecuaciones de movimiento de Newton para encontrar el nuevo estado en el que se encuentran las partículas. Este último método fue el utilizado para la simulación de nuestro sistema, y en el siguiente capítulo hablaremos sobre él y del porqué lo escogimos para nuestra simulación.

También hay otro tipo de simulaciones que se basan en que la evolución de una partícula depende únicamente del estado de las partículas vecinas, y se rige mediante reglas muy simples y en principio determinadas, a este tipo de simulaciones se le llama simulaciones con autómatas celulares. Un ejemplo clásico es el famoso "juego de la vida" ideado por J. H. Conway [18].

En el siguiente capítulo se hablará un poco más sobre métodos de simulación

Capítulo 3

Trabajo de Simulación

La labor de la ciencia, y de la física en particular, es comprender las reglas con las cuales funciona la naturaleza para eventualmente poder utilizar ese conocimiento a nuestro favor. En un “contexto computacional”, la comprensión se logra únicamente después de que obtenemos un modelo que es capaz de reproducir y predecir resultados experimentales, en ese sentido nos encontramos desarrollando un laboratorio virtual y depende del modelo la fidelidad de los resultados que se obtengan en dicho laboratorio.

Un modelo de un sistema real consiste tanto de una representación del sistema como de un conjunto de reglas mediante las cuales se pueda describir su comportamiento. La eficiencia y precisión del modelo dependen de la acertividad con que se escojan las dos características mencionadas. Es por eso que conforme han pasado los años se han desarrollado una gran variedad de técnicas de modelado.

En el caso particular de sistemas a nivel molecular tenemos por ejemplo a la dinámica molecular, al método de monte carlo, a la teoría de funcional de la densidad [19], o aproximaciones discretas como en el caso de autómatas celulares [20] entre otros. Así, escoger dentro del abanico de posibilidades la técnica con la que se va a modelar un sistema requiere de una reflexión sobre las características que se pretenden reflejar con dicho modelo.

En el presente capítulo se especifican las características del modelo con el que se llevaron a cabo las simulaciones y se da una breve discusión de porqué se escogieron de esa forma.

3.1. Consideraciones del modelo computacional

Podemos clasificar mediante dos grandes grupos a los métodos de simulación molecular que permiten obtener información microscópica del sistema que se estudia, a saber, los métodos cuánticos y los métodos clásicos.

Como su nombre lo indica, en el primero se utiliza a la mecánica cuántica y consiste en describir a las moléculas mediante un conjunto de núcleos y nubes electrónicas. En el

segundo caso tenemos una descripción del sistema mediante un conjunto de partículas, cuyas interacciones se aproximan a una suma de términos energéticos representados por expresiones basadas en la Mecánica Clásica; esencialmente tenemos un sistema regido por las leyes de Newton.

Aunque es cierto que la descripción del sistema mediante la mecánica cuántica es una descripción más rigurosa, también lo es que computacionalmente es mucho más costosa en el sentido de que incrementa en gran medida el tiempo de simulación computacional, lo que generalmente obliga a tomar sistemas mucho más pequeños que los que se pueden lograr con una simulación clásica.

Otro factor a tomar en cuenta al escoger una descripción puramente cuántica, es el hecho de que por el principio de incertidumbre de Heisenberg, nunca podemos saber exactamente la posición y el momento de una partícula en un momento dado, por lo que no es posible obtener una descripción detallada (en el sentido clásico) del movimiento de las partículas a través del tiempo.

En nuestro caso nos decidimos a utilizar un modelo clásico para la descripción del sistema, sumando a las razones antes mencionadas el hecho de que las propiedades que más nos interesan son clásicas y no cuánticas.

Como ya se mencionó anteriormente dos de los tipos de simulación por computadora que son más utilizados, son el de Monte Carlo (MC) y el de dinámica molecular (DM).

En el primer método, un número de partículas son confinadas dentro de una “caja de simulación” y una de las partículas que se escoge aleatoriamente se mueve a una nueva posición, esto utilizando el azar de forma “inteligente”, ya que si bien la nueva posición se determina de forma aleatoria, es la mecánica estadística la que se encarga de determinar si el movimiento es aceptado o no, tomando en cuenta la energía del sistema. Específicamente se busca la condición de equilibrio termodinámico, esto es, que la energía del sistema sea mínima, o de forma equivalente, que su entropía se máxima.

Por otro lado en la DM primero se calcula la fuerza en cada molécula que surge de la interacción con las demás moléculas y después, resolviendo las ecuaciones de movimiento de Newton, se determina la forma en la que la molécula se mueve en respuesta a esta fuerza. Este cálculo es hecho tanto de forma continua como simultánea para todas las partículas dentro de la “caja de simulación”, por lo cual sus trayectorias pueden ser rastreadas en espacio y tiempo.

Una simulación mediante DM siempre da el mismo resultado final que una con MC cuando el sistema se encuentra en estado de equilibrio (ergodicidad). Por otro lado, también hay que considerar que con DM se obtiene información sobre la dinámica del sistema, es decir, la DM nos sirve para estudiar fenómenos que dependen del tiempo, lo que con MC no es posible.

En el presente trabajo nos inclinamos hacia el método de dinámica molecular, principalmente porque el plantear posiciones “aleatorias” tras cada paso de simulación para un número tan grande de moléculas nos parecía francamente complicado. Esto tomando en cuenta que

para nuestros sistemas se utilizaron alrededor de 13,000 partículas, y considerando que muchas de ellas se encuentran unidas en moléculas largas como es el caso de los surfactantes SPAN80 y SDS, lo que implica una dependencia entre las posiciones de estas partículas que componen dichas moléculas. Aunado a estas razones, no vemos ningún beneficio extra en utilizar el método de Monte Carlo para nuestro caso en particular.

3.2. Dinámica Molecular

La metodología aportada por las simulaciones de dinámica molecular nos permite modelar microscópicamente la escala molecular en forma detallada, lo cual resalta su valor, pues finalmente la naturaleza de la materia es un reflejo de la estructura e interacción de sus átomos constituyentes.

Las primeras simulaciones de dinámica molecular fueron llevadas a cabo por Alder y Wainwright en 1957 al modelar un fluido mediante esferas duras [4]; el primer fluido con interacciones débiles fue simulado por Rahman en 1964 [5], y el primer fluido complejo (agua) fue simulado por Rahman y Stillinger en 1971 [21].

La primera simulación de dinámica molecular de una proteína fue realizada por Andrew McCammon durante una reunión en el CECAM (Centre Européen de Calcul Atomique et Moléculaire) en Orsay, France. De acuerdo con la referencia [22] se sabe que dicha reunión, en la que se reunieron cerca de 20 físicos y especialistas en proteínas durante 2 meses, fue un evento fundamental para el desarrollo de la simulación de macromoléculas biológicas.

Desde entonces (1976), no solo las computadoras se han vuelto mucho más rápidas como ya se ha mencionado, también se han mejorado los métodos y los campos de fuerza. Ahora las simulaciones comprenden sistemas de decenas de miles de átomos que se extienden en el tiempo hasta nanosegundos.

Así pues, los experimentos computacionales con dinámica molecular nos ayudan en la comprensión de las propiedades de diferentes sistemas a nivel molecular.

3.3. Algoritmo de Integración

Una parte central de todo programa de DM lo constituye el algoritmo de integración, que consiste en tomar las ecuaciones de movimiento de Newton, que son ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas no-lineales de segundo orden, y resolverlas de forma numérica.

Esto implica discretizar el problema, y así una vez que se tienen las condiciones iniciales de las partículas (posiciones y velocidades) para un tiempo inicial t_0 , después de un intervalo de tiempo dt , y mediante dicho algoritmo se pueden calcular las nuevas posiciones y velocidades de las partículas del sistema. Por lo que después de cada paso simulacional de DM, lo que se obtiene es la posición y la velocidad de cada partícula del sistema para un tiempo $t + dt$.

Entonces lo que necesitamos encontrar es una forma de resolver las ecuaciones de movimiento de Newton para las partículas que forman nuestro sistema.

Para un sistema compuesto por N partículas con coordenadas cartesianas \vec{r}_i que interactúan mediante un potencial $U_{\vec{r}_i}$, tenemos que

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = \vec{F}_i(r) \quad (3.1)$$

donde m_i es la masa de la partícula i , y $\vec{F}_i(r) = -\nabla U_{\vec{r}_i}$, es decir, la fuerza total sobre la partícula.

Un método estándar para la solución de ecuaciones diferenciales ordinarias como la ecuación anterior es el método de diferencias finitas [23], y se basa en la premisa de que dadas las posiciones, velocidades y demás información dinámica de las moléculas para un tiempo t , podemos obtener las posiciones, velocidades, etc. para un tiempo después $t + \delta t$ con un cierto grado de precisión.

La elección de δt dependería de cierta forma en el método utilizado para la solución pero siempre manteniendo la característica de ser significativamente menor que el tiempo promedio que le toma a una molécula el desplazarse su propia longitud.

3.3.1. Algoritmo de Verlet

Uno de los algoritmos más utilizados para resolver las ecuaciones de movimiento es el algoritmo de Verlet (presentado por Verlet en 1967 [24]).

Este método es una solución directa de las $3N$ ecuaciones de segundo orden (3.1) para las N partículas, y está basado en las posiciones $\vec{r}_i(t)$, aceleraciones $\vec{a}_i(t)$ y las posiciones del paso anterior $\vec{r}_i(t - \delta t)$.

A continuación se muestra una deducción del algoritmo de Verlet.

Empezamos haciendo un desarrollo en Taylor para la posición \vec{r}_i , alrededor de t de la i -ésima partícula

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \dot{\vec{r}}_i(t)\delta t + \frac{\ddot{\vec{r}}_i(t)(\delta t)^2}{2} + \dots \quad (3.2)$$

que podemos reescribir como

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\delta t + \frac{\vec{a}_i(t)(\delta t)^2}{2} + \dots \quad (3.3)$$

con $\vec{v}_i(t) = \dot{\vec{r}}_i(t)$ la velocidad de la partícula i al tiempo t . De manera análoga se encuentra que

$$\vec{r}_i(t - \delta t) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)\delta t + \frac{\vec{a}_i(t)(\delta t)^2}{2} - \dots \quad (3.4)$$

Sumando 3.3 y 3.4, y despreciando términos de orden cuadrático para δt se obtiene

$$\vec{r}_i(t + \delta t) + \vec{r}_i(t - \delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{r}_i(t) + \frac{\vec{a}_i(t)(\delta t)^2}{2} + \frac{\vec{a}_i(t)(\delta t)^2}{2} \quad (3.5)$$

y reacomodando términos se obtiene la forma básica del algoritmo de Verlet

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \delta t) + \vec{a}_i(t)(\delta t)^2 \quad (3.6)$$

Como se puede ver de la ecuación anterior, la velocidad no se necesita para el cálculo de las posiciones, sin embargo, poder calcular las velocidades de las partículas es muy útil para el cálculo de la energía cinética y por tanto de la energía total del sistema.

Esto lo podemos obtener si restamos las ecuaciones 3.4 y 3.3 en vez de sumarlas.

Así, obtenemos que

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

donde se han despreciado términos a partir del orden cúbico para δt , pues si bien se obtiene una mejor estimación de la velocidad al considerar mayor número de términos del desarrollo de Taylor, también se complica el cálculo de la velocidad por la dependencia de un mayor número de variables.

3.3.2. Algoritmo de salto de rana

El algoritmo de salto de rana (leapfrog), es otro método que se utiliza ampliamente. Ambos algoritmos, Verlet y salto de rana, son idénticos algebraicamente, de hecho basta con reescribir 3.3 de la siguiente forma

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \delta t(\vec{v}_i(t) + \frac{\vec{a}_i(t)\delta t}{2}) + \dots \quad (3.8)$$

de donde podemos ver que el término que multiplica a δt es $\dot{\vec{r}}_i(t + \frac{\delta t}{2})$, despreciando términos de orden cuadrático.

Así llegamos a que

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \dot{\vec{r}}_i(t + \frac{\delta t}{2})\delta t \quad (3.9)$$

Ahora, desarrollando en serie de Taylor para $\dot{\vec{r}}_i(t - \frac{\delta t}{2})$ y restándolo a $\dot{\vec{r}}_i(t + \frac{\delta t}{2})$, se encuentra que (también se desprecian términos de orden mayor a 3)

$$\dot{\vec{r}}_i(t + \frac{\delta t}{2}) = \dot{\vec{r}}_i(t - \frac{\delta t}{2}) + \ddot{\vec{r}}_i(t)\delta t \quad (3.10)$$

Vemos entonces que efectivamente, al conocer las condiciones iniciales del sistema, podemos llevar registro de su evolución en el tiempo mediante un algoritmo de integración y así conocer las propiedades de cierto fluido.

3.4. Condiciones de Frontera

Dado que nuestro sistema se encuentra confinado en una caja de simulación, debemos empezar a considerar el comportamiento que deberían presentar las paredes de dicha caja. Una opción es considerarlas como rígidas, produciendo así colisiones con las partículas que “tratan de escapar” de la región de simulación. Esta opción es una buena elección si nuestra intención es justo estudiar el comportamiento cercano a paredes reales.

Consideremos además que al hacer simulaciones por computadora el tiempo de cómputo se ve afectado tanto por software como por hardware, por lo que usualmente nos vemos obligados a considerar sistemas del orden de miles de átomos, aún cuando sabemos que un sistema real contiene un número de partículas del orden del número de Avogadro (10^{23}).

Sistemas con dimensiones tan distintas pueden presentar comportamientos muy distintos y no necesariamente terminaríamos representando el comportamiento que deseamos, por lo que nos vemos obligados a considerar la pregunta de qué tan grande debe ser un sistema pequeño para representar de manera correcta el comportamiento de un sistema macroscópico. Por otro lado tenemos que en los sistemas macroscópicos, sólo una pequeña fracción de las partículas del sistema se encuentra cerca de una frontera que restrinja su movimiento de la misma forma que una pared.

Recordando que el número de partículas de nuestro sistema es relativamente pequeño, lo más probable es que tengamos una fracción considerable de las mismas interactuando con las paredes, y si nuestra intención es estudiar fenómenos que representen la dinámica del “bulto”, lo mejor es olvidarnos de la paredes.

Una forma de obtener un sistema que se encuentre libre de paredes físicas, es utilizar condiciones de frontera periódicas (figura 3.1). Tomar condiciones a la frontera periódicas es equivalente a tomar un sistema infinito compuesto por copias idénticas de la región de simulación colocadas de forma adyacente en cada una de las direcciones.

Así, si una partícula de la región original se mueve, también lo harán las imágenes de ella que se encuentran en las “cajas copia”. Esto provoca que al salir una molécula o átomo de la región de simulación por una cara de la de caja inmediatamente se reincorpore por la cara opuesta, lo cual soluciona en parte el problema de las dimensiones del sistema simulado.

Otro aspecto en el que repercute el tomar condiciones periódicas de frontera, es en el número de interacciones entre partículas. Por ejemplo, si tomamos dos partículas que interactúan por pares mediante un potencial, ya no basta con tomar la interacción con la otra partícula dentro de la caja, ahora también tendremos que considerar la interacción con las imágenes.

Ahora tenemos un problema extra, pues si hay una repetición infinita de la caja original también hay un número infinito de partículas a las que considerar para las interacciones, lo que sobra decir, lleva mucho tiempo de cómputo.

Para el caso en que el potencial es de corto alcance podemos hacer una aproximación que

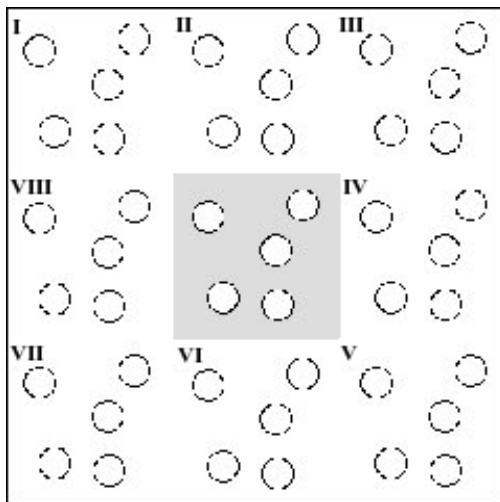


Figura 3.1: Condiciones a la frontera periódicas para un caso bidimensional

se llama de “mínima imagen”, y consiste en restringir la suma de términos en el potencial mediante un radio de interacción. Dicho radio de interacción se plantea imaginando a la partícula i en el centro de una caja que tiene el mismo tamaño y forma que la caja de simulación original, entonces serán consideradas únicamente las partículas cuyos centros se encuentren dentro de dicha región.

Cuando utilizamos potenciales de largo alcance, podemos hacer una aproximación llamada sumas de Ewald, pero de estas hablaremos más adelante.

3.5. Alcance del potencial

Esencialmente, como ya se ha mencionado, una simulación de DM determina las fuerzas individuales experimentadas por cada molécula para después obtener las nuevas coordenadas de cada partícula basadas en las ecuaciones de movimiento. Este proceso de evaluar los efectos de las interacciones moleculares es el más costoso en cuanto tiempo computacional, de todo el procedimiento y determina el orden de todo el algoritmo.

En principio, si tenemos un sistema de N partículas y consideramos m interacciones, el orden del algoritmo será de N^m . Ahora, usualmente el número de interacciones que se incluyen son 2, es decir que tomamos interacciones entre pares de partículas por lo que tendríamos un algoritmo de orden N^2 . Si además distinguimos las interacciones, es decir, la interacción de la partícula i con la partícula j es esencialmente la misma que la de j con i , entonces reducimos a $N(N - 1)/2$ el número de cálculos que se requieren para cada paso de simulación. Aún así el costo computacional sigue siendo alto si consideramos que únicamente el número de moléculas involucrado puede ser de varios cientos o incluso miles. Así, tener métodos para ahorrar tiempo computacional en la práctica resulta muy importante, sobre

todo cuando utilizamos condiciones a la frontera periódicas y en principio tratamos con un sistema infinito.

Una posible clasificación para los potenciales intermoleculares, es distinguir entre los que son de largo alcance y los que son de corto alcance, y para simular ambos tipos se requieren de distintas técnicas de aproximación dadas las condiciones a la frontera periódicas (CFP) del sistema.

A continuación mencionamos las dos que utilizamos en nuestro caso.

3.5.1. Método de mínima imagen

Dado el problema de incluir las interacciones entre moléculas para un arreglo infinito de imágenes periódicas en un sistema con CFP, podemos hacer una aproximación para los potenciales intermoleculares de corto alcance que se llama el método de mínima imagen. La aproximación consiste en que al momento de calcular las interacciones intermoleculares para cualquier molécula, se le considere como posicionada en el centro de una caja con dimensiones idénticas a las de la caja de simulación. Consideramos ahora únicamente a las interacciones de la molécula en discusión con las moléculas que se encuentren dentro de dicha caja imaginaria, es decir, con las imágenes periódicas más cercanas de las otras $N - 1$ moléculas.

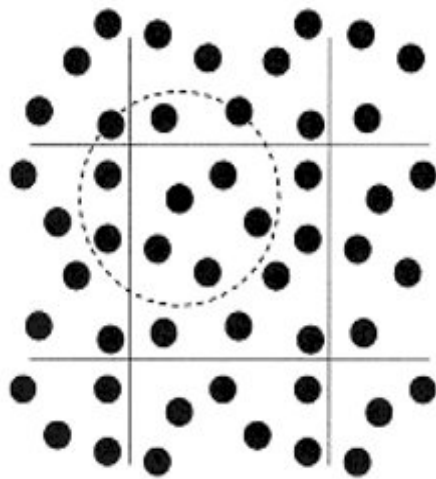


Figura 3.2: Aproximación de mínima imagen para un caso bidimensional.

3.5.2. Sumas de Ewald

Una aproximación para poder manejar condiciones periódicas de frontera al utilizar potenciales de largo alcance es la de las sumas de Ewald, que fue originalmente desarrollada para el estudio de cristales iónicos [30].

Se trata de una técnica para sumar de forma eficiente las interacciones entre una partícula y sus imágenes, sacando ventaja de las estructuras de red periódicas para reorganizar la expresión de la energía total en una forma en que pueda ser calculada [31]. En este trabajo, debido a fines prácticos y cuestiones de espacio, nos limitamos a mencionar dos pasos claves para el desarrollo de dicha expresión. El primero, como ya se mencionó, consiste en hacer un rearrreglo de términos en la suma de la energía de interacción de las celdas (la original y sus imágenes) de simulación para poder asumir un efecto de apantallamiento, lo cual lleva al caso conocido de potenciales de corto alcance. El otro paso clave consiste en tomar en cuenta una aportación desarrollada en serie de Taylor dentro del espacio recíproco (que después se retoma en espacio real) para una superposición de distribuciones gaussianas de carga. Un desarrollo algebraico completo se puede encontrar en [32] y una discusión sobre los argumentos físicos se puede encontrar en [30].

Tenemos entonces que el potencial electrostático podemos expresarlo en la forma

$$\begin{aligned}
U_{qq} = & \frac{1}{2V_0\epsilon_0} \sum_{\vec{k} \neq 0}^{\infty} \frac{q_j \exp(-k^2/\alpha^2)}{k^2} \left| \sum_j^N q_j \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j) \right|^2 + \\
& + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n < j}^{N^*} \frac{q_j q_n}{r_{nj}} \operatorname{erfc}(\alpha r_{nj}) - \\
& - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{mol} \sum_{l \leq m}^{M^*} q_l q_m \left\{ \delta_{lm} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} + \frac{\operatorname{erf}(\alpha r_{lm})}{r_{lm}^{1-\delta_{lm}}} \right\}
\end{aligned} \tag{3.11}$$

donde N es el número de iones del sistema y N^* es igual a N menos las interacciones intramoleculares. M^* representa el número de átomos excluidos en una molécula dada, V_0 es el volumen de la celda simulada y \vec{k} es el vector de la red recíproca, definido como

$$\vec{k} = l\vec{u} + m\vec{v} + n\vec{w} \tag{3.12}$$

donde l, m y n son enteros y \vec{u}, \vec{v} y \vec{w} son vectores base de la red recíproca, definidos por [33]

$$\begin{aligned}
\vec{u} &= 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \\
\vec{v} &= 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \\
\vec{w} &= 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}
\end{aligned} \tag{3.13}$$

El último término de la ecuación 3.11 (*erf*) se refiere a la corrección de eliminar términos correspondientes a la energía potencial de un ión l debido a la distribución de carga en una carga vecina m (o viceversa), y está ocasionado por considerar a las partículas como

moléculas y ya no como cargas puntuales [34]. Por otro lado, *erfc* se refiere a una función de error complementaria y está dada por

$$erfc(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt \quad (3.14)$$

3.6. Potenciales

Recordamos que lo que estamos tratando de hacer en general, es definir a los potenciales de interacción moleculares, es decir, un conjunto de ecuaciones que determine el comportamiento del sistema a modelar, específicamente que determine la forma en que varía la energía de la molécula conforme las posiciones de los átomos que la componen.

La solución más común y simple es tratar a la molécula como un cuerpo rígido o semi rígido con longitudes y/o ángulos de enlace fijos, pero esta descripción es poco precisa y está limitada en su aplicación para moléculas pequeñas y compactas. En nuestro caso tenemos como ejemplo a la molécula de agua, la cual como se explica más adelante se modela como un cuerpo semi rígido.

Para poder emular de forma más realista a una molécula más grande y no compacta, como lo puede ser la molécula de SPAN80 con sus 33 átomos constituyentes, tenemos que considerar a una molécula "flexible".

Para nuestro caso en particular, caracterizamos la energía del sistema mediante una serie de potenciales intramoleculares e intermoleculares. Los potenciales intramoleculares permiten justo que la molécula sea "flexible", en el sentido de que ahora nuestras moléculas (los surfactantes específicamente) tienen ahora una cola con átomos que se pueden mover de distintas formas, como rotar o doblarse por ejemplo.

Con los potenciales intermoleculares se definen la forma en que interaccionan las moléculas entre sí. Ambos potenciales se especifican adelante. Si tomamos a r como la posición, θ como el ángulo entre átomos (valencia) y a ϕ como el ángulo de torsión (diedro), entonces podemos escribir a la energía de la siguiente forma

$$E_{total} = \sum_{enlace} \frac{k_r}{2} (r - r_{eq})^2 + \sum_{a.valencia} \frac{k_\theta}{2} (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{a.diedro} \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\phi - \phi_{eq})) + \sum_{i < j} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} + \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} \right] \quad (3.15)$$

donde r_{eq} , θ_{eq} y ϕ_{eq} son la distancia, el ángulo y el ángulo de torsión de equilibrio respectivamente, k_r , k_θ y V_n son las constantes de fuerza características de un sistema constituido por dos átomos, A_{ij} y B_{ij} son parámetros de Van der Waals para el sistema, y finalmente ϵ es la permitividad del medio.

El primer y segundo término que aparecen en la ecuación 3.15 describen las energías asociadas a la unión (tomando en cuenta una vibración o variación en la longitud de dicha unión) y al doblamiento de enlaces covalentes respectivamente. El tercer término está relacionado con movimientos torsionales, mientras que el cuarto término está asociado con las interacciones intermoleculares, conjuntando potenciales tipo Lennard-Jones y Coulombianos.

A continuación discutimos con un poco más de detalle a los potenciales utilizado en la expresión 3.15

3.6.1. Potenciales Intramoleculares

El modelo de molécula rígida es una aproximación que está limitada en su aplicabilidad, pues generalmente resulta apropiada solo en los casos de tener moléculas pequeñas y compactas. Un modelo más adecuado a la realidad cuando no estamos tratando con una molécula compacta o pequeña es el de una molécula flexible, y lo que necesitamos hacer para darle esta flexibilidad es definir las interacciones que gobiernan a sus átomos internos y se responsabilizan por la estabilidad de la misma, esto es, necesitamos definir sus potenciales intramoleculares.

Potencial de enlace

Linus Pauling definió el enlace químico entre dos átomos como las fuerzas de enlace entre ellos, de una magnitud tal que conduzcan a la formación de un agregado de estabilidad suficiente que garantice su consideración como una especie molecular independiente. De esa forma tendríamos 5 tipos de enlace, el tipo iónico, metálico, de hidrógeno, covalente y por fuerzas de Wan der Waals.

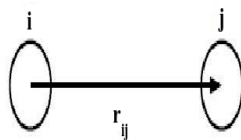


Figura 3.3: Vector de enlace interatómico para dos átomos.

En este trabajo utilizamos un modelo de tipo armónico para simular los enlaces,

$$U(\vec{r}_{ij}) = \frac{k_r}{2} (\vec{r}_{ij} - \vec{r}_{eq})^2 \quad (3.16)$$

donde \vec{r}_{ij} (tomando como referencia la figura 3.3) es la distancia desplazada de la posición de equilibrio \vec{r}_{eq} , y k_r es una constante en la que se refleja el tipo de enlace, así si se trata de un enlace fuerte entre dos átomos, la constante k entre ellos dos deberá ser grande.

Potencial de Ángulos de Valencia

Tomando como referencia la figura 3.4, un cambio en el ángulo θ origina una fuerza en los tres átomos contiguos i , j y k , la cual está dada por [25]

$$\nabla_{\vec{r}}U(\theta) = \frac{dU(\theta)}{d(\cos(\theta))}f \quad (3.17)$$

donde $U(\theta)$ es el potencial y $f = \nabla_{\vec{r}}\cos(\theta)$.

Así, el potencial asociado con los cambios del ángulo de enlace es [25]

$$U(\theta) = \frac{k_\theta}{2}(\theta - \theta_{eq})^2 \quad (3.18)$$

donde θ es el ángulo desplazado a partir de la posición de equilibrio θ_{eq} , y k_θ es una constante de fuerza característica del sistema para los átomos i , j y k . La ecuación 3.18 es justo el potencial que utilizamos en nuestro caso.

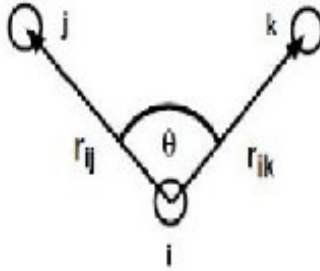


Figura 3.4: Ángulo de valencia

Potenciales de Ángulos de Torsión

Este potencial representa a la fuerza de torsión asociada al enrollar la partícula con respecto a un enlace. Dicha fuerza se define en términos de las coordenadas relativas de cuatro átomos consecutivos. Tomando como referencia a la figura 3.5, si las longitudes y ángulos de enlace son fijos esta fuerza depende únicamente del ángulo de rotación entre los átomos 2 y 3 (este último es el llamado ángulo diedro). Definimos el ángulo diedro como el ángulo entre los planos que pasan por los átomos 1,2 y 3, y 2,3 y 4, medido en el plano normal a el enlace entre los átomos 2 y 3. De la figura podemos ver que

$$\cos(\phi) = \frac{(\vec{r}_{12} \times \vec{r}_{23}) \cdot (\vec{r}_{23} \times \vec{r}_{34})}{|\vec{r}_{12} \times \vec{r}_{23}| |\vec{r}_{23} \times \vec{r}_{34}|} \quad (3.19)$$

Hay dos factores que influyen en el cálculo de la fuerza de torsión, o para este caso específicamente, del potencial de torsión: la dependencia funcional del ángulo diedro y el álgebra

utilizada para derivar dichas expresiones. En este trabajo, se utilizan dos expresiones para el potencial de torsión

$$U(\phi_{ijkn}) = A[1 + \cos(n\phi - \phi_{eq})] \quad (3.20)$$

$$U(\phi_{ijkn}) = A(a_0 + \sum_{i=1}^5 a_i \cos^i(\phi)) \quad (3.21)$$

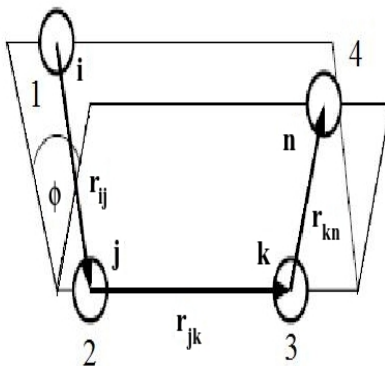


Figura 3.5: Ángulo dihedro asociado a 4 átomos adyacentes

Una vez que definimos los potenciales que regirán el comportamiento, digamos propio de la molécula, ahora tenemos que definir las reglas mediante las cuales se define cómo se pueden comportar al estar junto con otras moléculas.

3.6.2. Potenciales Intermoleculares

Los potenciales intermoleculares son los encargados de definir las interacciones que hay entre moléculas, aunque de hecho, tanto el potencial de Lennard-Jones como el de Coulomb son al mismo tiempo intra e intermoleculares. Es decir, el tipo de interacción debido a ambos potenciales tienen efecto entre un par de átomos, independientemente de que estos se encuentren dentro de una misma molécula o cada uno en una distinta.

Establecer este tipo de interacciones es equivalente a definir las reglas del juego para cada molécula dentro del sistema, lo que nos permitirá (o evitará) observar en un momento dado el comportamiento microscópico que buscamos en un modelo.

Es importante aclarar que al igual que en la mayoría del software utilizado para simulaciones de dinámica molecular, el paquete de dinámica molecular DLPOLY considera estas interacciones (LJ y Coulómbicas) no entre parejas de átomos adyacentes dentro la molécula, sino que toma parejas separadas por dos sitios. Así, tomando como referencia a la figura 3.6, las interacciones intermoleculares del SDS las consideramos para las parejas de átomos 1-4, 2-5, 3-6, etc. Esta estrategia se tomó debido a que si consideráramos interacciones entre

sitios adyacentes de la molécula se podía alterar la longitud del enlace, y si consideráramos las interacciones dentro de una molécula para partículas que se encuentran separadas por un sitio intermedio (como los pares 1-3, 2-4, etc) podíamos modificar el ángulo de valencia creado por estas tres moléculas.

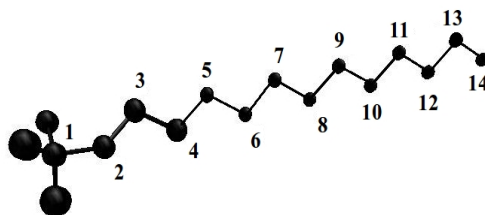


Figura 3.6: Las interacciones dentro de una molécula no se toman para átomos adyacentes sino entre átomos separados por 2 lugares.

Potencial de Lennard-Jones

El potencial de Lennard Jones (LJ), propuesto al principio en 1906 por Gustav Mie y adaptado por Lennard-Jones en 1924, es un potencial que describe la interacción entre dos partículas sin carga. Consta de un término repulsivo $(\frac{A}{R})^n$ y un término atractivo $-(\frac{B}{R})^m$, para $m < n$. Siguiendo el trabajo de Fritz London en fuerzas de dispersión, se volvió habitual fijar las variables con $m = 6$, y aunque se han utilizado una gran cantidad de valores para n , la elección más común es tomar $n = 12$ [26]. Entonces el potencial de LJ toma la forma

$$U_{LJ} = 4\epsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{R^{12}} - \frac{\sigma^6}{R^6} \right) \quad (3.22)$$

donde ϵ es una escala de energías, o gráficamente, el mínimo del potencial, y σ es una escala de distancias. Tanto σ como ϵ son parámetros que dependen del par de átomos (partículas) en cuestión. Una forma de obtener estos dos parámetros para un par de átomos distintos, digamos el átomo a y el átomo b , es utilizando las reglas de mezclado de Lorentz (obtenida de forma aritmética) y de Berthelot (obtenida de forma geométrica) respectivamente:

$$\epsilon_{ab} \approx (\epsilon_{aa}\epsilon_{bb})^{\frac{1}{2}} \quad (3.23)$$

$$\sigma_{ab} \approx \frac{1}{2}(\sigma_{aa}\sigma_{bb}) \quad (3.24)$$

en donde se asume que los parámetros son conocidos para los dos componentes por separado, es decir, ϵ y σ son conocidos tanto para el componente a (ϵ_{aa} y σ_{aa}) como para el componente b (ϵ_{bb} y σ_{bb}).

Este potencial ha tenido un éxito considerable y lo podemos ver en el hecho de que siga siendo ampliamente utilizado 80 años después de haber sido presentado por Lennard-Jones. Una justificación física para el término repulsivo de corto alcance la encontramos

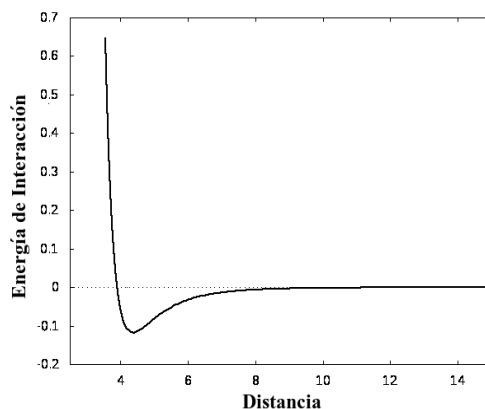


Figura 3.7: Potencial de Lennard-Jones

en el principio de exclusión de Pauli, ya que cuando la distancia entre los átomos es lo suficientemente pequeña, sus nubes electrónicas se traslapan y la energía del sistema aumenta de forma abrupta [27]. En el caso del término atractivo que es el dominante a distancias grandes, podemos argumentar que proviene de la fuerza de dispersión, la cual se origina a partir de las interacciones dipolo-dipolo entre los dipolos generados por deformación de nubes electrónicas y los dipolos inducidos (provocados por los primeros) [28].

Potencial de Coulomb

La energía de interacción entre dos iones es similar a la energía de interacción entre dos cargas en el vacío, y está dado por la siguiente expresión [29]

$$U(\vec{r}_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} \quad (3.25)$$

donde ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío, $q_{i(j)}$ es la carga de la partícula $i(j)$ y R_{ij} es la distancia entre ellas.

3.7. Software DLPOLY

El programa DLPOLY es un paquete de simulación de dinámica molecular desarrollado por W. Smith, T. Forester e I. Todorov en el laboratorio Daresbury en Inglaterra. Su versión original fue desarrollada por el Grupo de Simulación Molecular (que ahora es parte del Grupo de Química Computacional del mismo Instituto) en el mismo laboratorio, bajo el auspicio del Consejo para la Investigación de Ciencias Físicas e Ingeniería (ESPRC por sus siglas en inglés) y para el Proyecto de Colaboración Computacional para la Simulación Computacional de Fases Condensadas (CCP5).

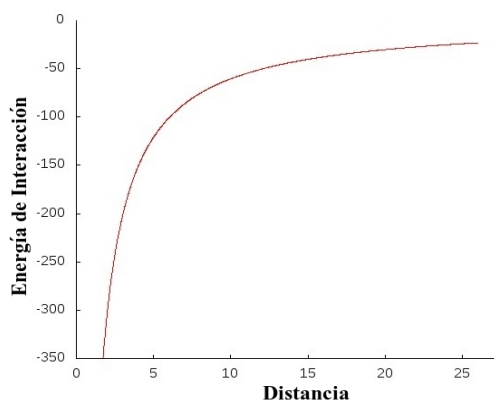


Figura 3.8: Potencial de Coulomb.

DLPOLY es un de código abierto y gratuito para instituciones académicas y con el propósito de (en palabras de los creadores) “proveer software para investigación académica sin costo, accesible y libre de consideraciones comerciales”.

El programa resuelve las ecuaciones de Newton tantas veces como se esté dispuesto a gastar en tiempo de cómputo. Para poder llevar a cabo las corridas efectuadas en este trabajo el programa fue manipulado para que resolviera las ecuaciones de Newton 4,000,000 de veces, es decir, se realizaron 4×10^6 ciclos iterativos para el sistema a partir de unas condiciones iniciales dadas. Cabe aclarar, aunque se mencione en el siguiente capítulo, que para relajar al sistema inicialmente se dejó correr 0.2 ns (100,000 pasos de simulación). El programa se corrió en una computadora con procesador Intel Pentium IV y bajo un sistema operativo Linux (distribución CentOS) que emula 2 procesadores a 3.2 GHz. Cada corrida de 100,000 pasos tardó aproximadamente 1 día en terminar de realizar las iteraciones.

Con el paquete se resuelven las ecuaciones de movimiento utilizando la expresión del potencial que se planteó en la ecuación 3.15 y el algoritmo de Verlet, o de forma más precisa, el algoritmo de salto de rana para obtener la posición y la velocidad con las ecuaciones 3.9 y 3.10 respectivamente. Como ya se mencionó, los potenciales involucrados para describir el movimiento interno de la molécula son el de torsión, el angular y el de enlace, mientras que los involucrados para definir la interacción entre moléculas son el potencial de Lennard-Jones y un potencial eléctrico. Los parámetros que se utilizaron para poder definir los potenciales se especifican en el apéndice. El programa se utilizó con condiciones a la frontera periódicas.

Cada ciclo de simulación que realiza el programa, es decir, cada iteración que realiza para encontrar posiciones y velocidades de cada una de las partículas del sistema equivaldría a 0.002 ps de “tiempo virtual”, o tiempo que habría transcurrido para un observador dentro del sistema virtual. Para designar dichos ciclos utilizamos el término timestep, así decimos que cada timestep equivale a 0.002 ps de tiempo simulado en el sistema.

Capítulo 4

Preparación del sistema

4.1. Elección de un modelo a simular

El objetivo de esta tesis inicialmente era estudiar la formación de interfases entre líquidos y las repercusiones que tiene el incluir surfactantes en dichas interfases, específicamente se escogió el sistema del tipo agua/aceite/agua junto con los surfactantes SDS y SPAN80, cada uno colocado en una de las interfases agua-aceite.

Sin embargo, al realizar una revisión bibliográfica se encontró que este sistema agua/aceite/agua (específicamente en emulsión doble [1]) junto con dichos surfactantes han sido ampliamente tratados en laboratorio, ya que presenta el fenómeno de coalescencia (figura 4.1). Se decidió entonces ampliar los objetivos iniciales y simular dicho sistema mediante el modelo que ya se ha descrito en el primer capítulo.

Debido a que en el experimento antes citado, se observa una relación entre el tiempo que le toma al sistema llegar a una emulsión estable del tipo aceite en agua y la concentración del surfactante SDS en el sistema, nosotros decidimos simular 4 sistemas que contienen distintas cantidades de moléculas de SDS.

4.2. Particularidades del modelo

Dentro de los potenciales que utilizamos para definir las interacciones de nuestro sistema, o campo de fuerzas como comúnmente se conoce en el ámbito de simulaciones de dinámica molecular [35], hay una dependencia de parámetros que definen, por ejemplo, la fuerza con que se encuentran enlazados dos átomos como es el caso del parámetro k_r de 3.16. Dichos parámetros se encuentran detallados mediante tablas en los apéndices de la tesis.

Por otro lado, en las siguientes secciones detallamos algunas particularidades sobre los modelos utilizados para describir cada una de las moléculas.

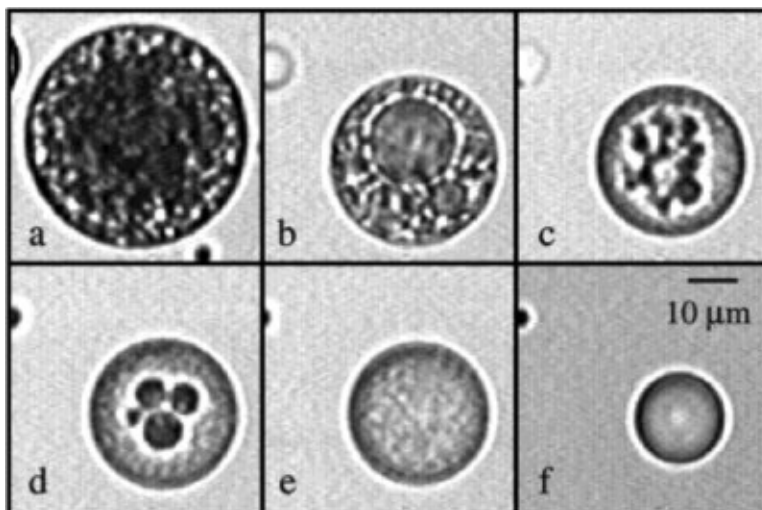


Figura 4.1: Vista superior de la evolución temporal para una sola burbuja de aceite que es parte de una emulsión doble. La imagen fue tomada de [1].

En el caso del SPAN80, básicamente se utilizaron los parámetros publicados por Weiner et al. [36] y se tomaron las cargas utilizadas de [37] que corresponde a un trabajo anterior del grupo para una tesis de licenciatura. Para el modelo del agua también se utilizaron los parámetros de [36], en el caso del SDS se utilizaron los parámetros publicados por K. Schweighofer et al. [38].

4.2.1. Sodio Dodecil Sulfato

El surfactante Sodio Dodecil Sulfato (SDS) fue construido para la simulación considerando dos secciones. La primera sección que corresponde a la parte hidrofóbica de la molécula o cola, en la que se utiliza un modelo de átomo unido [39]. La sección hidrofílica o la cabeza de la molécula (SO_4) se modelaron todos los átomos de forma explícita.

El modelo de átomo unido se refiere a que los átomos de hidrógeno son incorporados dentro de los sitios de átomos de carbono y no son incluidos de forma explícita (un sitio y su carga), así se utiliza una carga efectiva asociada a la posición del átomo de carbono. El utilizar este modelo, nos permite ahorrar tiempo de cómputo al disminuir el número de interacciones entre átomos.

En la figura 4.2a mostramos un modelo del surfactante SDS considerando de forma explícita cada uno de sus átomos constituyentes, en particular notamos los átomos de hidrógeno, los cuales en el modelo de átomo unido (4.2b) son omitidos.

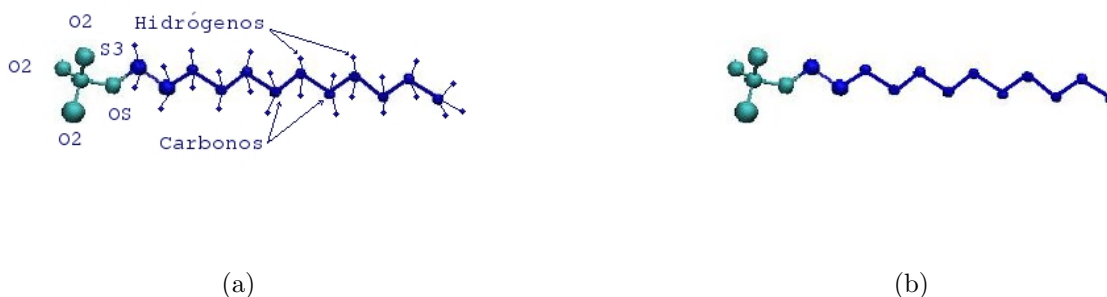


Figura 4.2: Modelos de una molécula de SDS, en donde (a) se han representando explícitamente cada uno de sus átomos incluyendo los hidrógenos, y (b) en donde se omiten estos últimos (modelo de átomo unido).

4.2.2. Monooleato de Sorbitan

El modelo del Monooleato de Sorbitan o SPAN80 se obtuvo de forma análoga al SDS, es decir, se representó a la cola hidrocarbonada (sección hidrofóbica) mediante un modelo de átomo unido, mientras que todos los átomos de la cabeza polar (sección hidrofílica) fueron representados de forma explícita.

Como ya se mencionó, para esta molécula en particular las cargas que se tomaron se obtuvieron de un trabajo anterior del grupo, en donde se utiliza el paquete de química computacional GAUSSIAN [40] para ajustar los valores de las cargas en cada uno de los sitios.

Se omite la figura del modelo del SPAN80 porque más adelante se incluye, tanto en el capítulo 4 (figura 5.2) como en el apéndice (figura A.2). En particular en esta última se especifica el nombre utilizado para cada una de sus posiciones atómicas. En cuanto a la diferencia (visual) que habría entre utilizar este modelo de átomo unido y uno que incluya a las posiciones de los átomos de hidrógeno en la cola, se considera que una ejemplificación ya se ha hecho en la figura 4.2 para el caso del SDS.

4.2.3. Agua

Existen distintos tipos de modelos para la molécula del agua (H_2O) y entre ellos pueden variar el número de sitios para definir a la molécula (con sitios inventados, o “dummy sites”), el que la molécula sea rígida o flexible, etc. En nuestro caso utilizamos un modelo en el que se define a la molécula del agua mediante tres sitios, dos para los hidrógenos y uno más para el oxígeno como se muestra en la figura 4.3. Dicho modelo es conocido como método de carga puntual simple extendido o SPC/E por sus siglas en inglés. En este algoritmo las distancias entre átomos se mantienen utilizando un algoritmo llamado SHAKE que básicamente le pone una restricción al sistema al incluir una fuerza limitante dentro del algoritmo de Verlet [19].

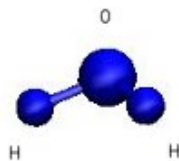


Figura 4.3: Representación del modelo SPC/E para la molécula de agua.

Otro aspecto interesante del método y que vale la pena resaltar es que el valor utilizado para el ángulo que forman las líneas que conectan al átomo de Oxígeno con cada uno de los átomos de Hidrógeno no es el mismo que el valor experimental, el primero es de 109.42 mientras que el segundo es aproximadamente de 104.45. Esto se utiliza como una corrección, debido a que al asumir cargas puntuales fijas (unas con respecto a otras) se obtiene un valor incorrecto del momento dipolar de la molécula [41].

En general podemos decir que consideramos este modelo de molécula debido a que representa bien las propiedades de bulto del agua, aspecto que nos resulta particularmente importante en nuestro modelo.

4.2.4. Tetracloruro de Carbono

Para simular la fase orgánica (el aceite), se utilizó un modelo de molécula rígida (figura 4.4) para representar a la molécula de tetracloruro de carbono, como se mencionó en el capítulo anterior, este modelo equivale a tener un cuerpo rígido en donde no se aplican potenciales intramoleculares ni de enlace ni angulares para su descripción.

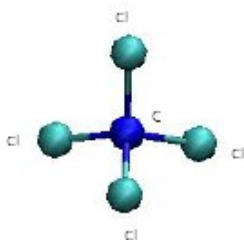


Figura 4.4: Representación del tetracloruro de carbono como molécula rígida.

La elección de este modelo fue debida a su simplicidad, máxime cuando se encontró en la literatura que entre este modelo y su configuración flexible no hay una diferencia significativa en sus propiedades físicas [42].

4.3. Arreglo Inicial

Como ya se mencionó se utilizaron 4 sistemas¹ en la simulación. Todos ellos tienen la característica común de estar conformados por dos fases de agua separadas por una fase de aceite (tetracloruro de carbono). Las dos fases de agua están conformadas por 3332 moléculas de agua (H_2O), en donde 1960 se encuentran en la fase superior (ver figura 4.5) y 1372 en la fase inferior. La fase de aceite se encuentra conformada por 320 moléculas de tetracloruro de carbono (CCl_4). Básicamente la única diferencia que hay entre los 4 sistemas es el número de moléculas del surfactante SDS utilizadas.

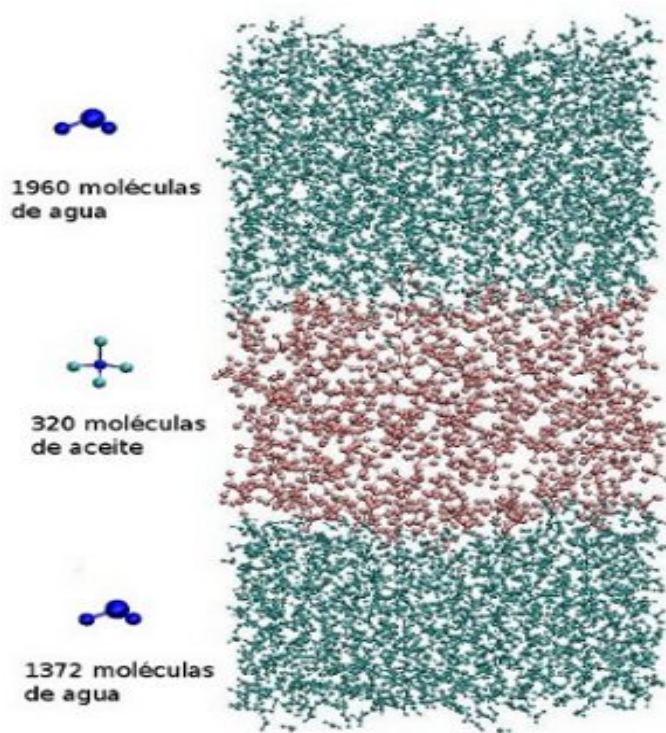


Figura 4.5: Sistema que incluye únicamente a moléculas de agua y aceite.

Para formar las tres capas o fases (agua/aceite/agua), primero se utilizaron traslaciones de copias para una molécula inicial de agua y una de aceite, esto se puede ver en la imagen 4.6 en donde dichas moléculas se pueden apreciar todas con la misma orientación.

Las traslaciones se realizaron considerando que la densidad experimental del agua es de $1g/cm^3$, lo que implica hay una molécula de agua aproximadamente cada 29.911 \AA^3 . En el caso del tetracloruro de carbono tenemos una densidad de $1,5g/cm^3$, lo que implica que hay una molécula de CCl_4 aproximadamente cada 170.236 \AA^3 .

¹En realidad se simulan 5 sistemas, pero uno de ellos sólo se realiza para poder comparar los valores realizados en las mediciones para el caso en que no hubiera ninguna molécula de SDS. Al final del capítulo se menciona porqué.

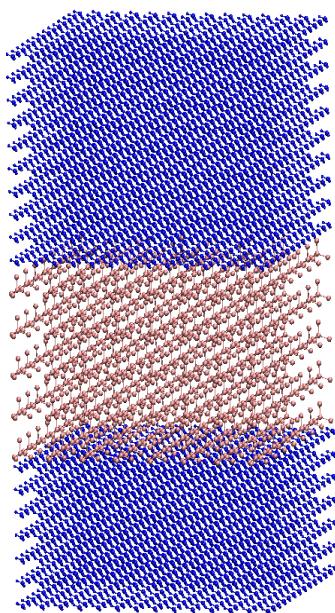


Figura 4.6: Sistema inicial para las 3 fases agua/aceite/agua.

Para asegurarnos de que efectivamente se cumpliera la densidad registrada experimentalmente, el sistema agua/aceite se dejó correr 10^5 pasos de simulación cada uno de 2×10^{-15} s, es decir 0.2 ns de tiempo “real”, esto con el fin de “relajar” al sistema. Después de este paso tomamos esas 3 fases resultantes como la base, o factor común mencionado de todos los sistemas.

Otra característica que compartían todos los sistemas eran las condiciones de frontera periódicas en las direcciones 'X' y 'Y', y el volumen total de la caja de simulación que era de 43.153 Å en el eje 'X', 42.766 Å en el eje 'Y' y 140.000 Å en el eje 'Z', aunque el volumen ocupado por la doble emulsión no abarcaba toda la longitud en 'Z' solo ocupando aproximadamente 93 Å en esa dirección. La longitud en el eje 'Z' obedece al hecho de que se buscaba dejar separadas a las dos fases de agua de las paredes superior e inferior para evitar colisiones. Las longitudes de los otros dos ejes se fijó tomando en cuenta el número de moléculas de agua y aceite para acomodar. Las medidas del área proyectada en el plano 'XY' no tienen justificación formal, más allá de dar cabida a todas las moléculas ocupadas para la simulación y con la consideración de que en esas direcciones el sistema tenía condiciones a la frontera periódicas, es decir, el sistema en esas direcciones es análogo a un sistema de dimensión infinita.

Las posiciones de las moléculas de SDS y SPAN80 se tomaron de forma arbitraria, aunque intentando mantenerlas muy cercanas a su respectiva interfase. Para el caso del SPAN80, cuyo número quedó fijo en seis moléculas para cada uno de los cuatro sistemas, esto resultó sencillo de cumplir (4.7). De forma contraria, el SDS se tuvo que acomodar tanto en la interfase como en la fase superior del agua, esto debido a su gran número en todos los sistemas y la consecuente saturación de la interfase en que se acomodaban.

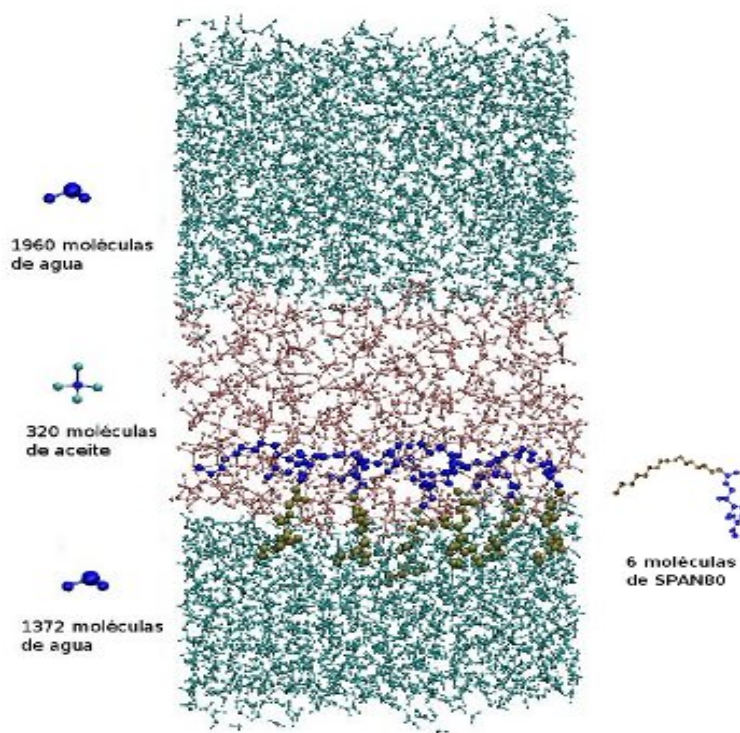


Figura 4.7: Arreglo base con moléculas de SPAN80, agua y aceite.

En la figura 4.7 se puede ver cómo todas las moléculas correspondientes al surfactante SPAN80 tienen la misma orientación, esto al igual que en el caso del agua y el aceite (tetracloruro de carbono) se debe a que son copias trasladadas de una molécula original.

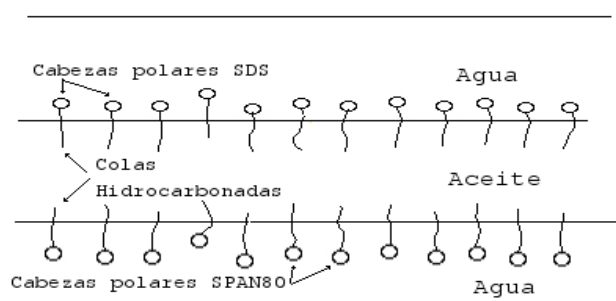


Figura 4.8: Esquema de la configuración final en todos los sistemas

Para resumir en una “caricatura” la configuración final que tienen cada uno de los sistemas, tomando en cuenta todos sus componentes (ambos surfactantes, agua y aceite), mostramos la figura 4.8.

El primer sistema contenía 50 moléculas de SDS colocadas o bien en la interfase superior, o bien muy cercanas a ella. Hacemos énfasis en que la razón por la cual no todas las moléculas de surfactante se encontraban en la interfase fue la saturación de la misma, es decir, espacialmente no fue posible colocar inicialmente a todos los surfactantes dentro de la interfase.

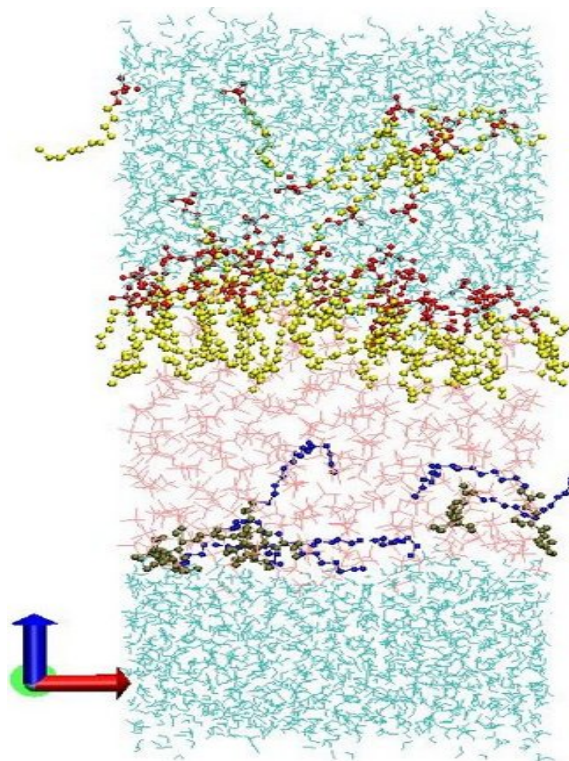


Figura 4.9: Arreglo inicial del sistema con 50 moléculas de SDS.

Podemos ver el retrato de una configuración temprana para este sistema en la figura 4.9. No se trata de la configuración creada inicialmente debido a que se hacen simulaciones “cortas” (un máximo de 1000 iteraciones) para que el sistema se estabilice, y se realizan hasta que el algoritmo de integración soporte iteraciones de 0.002 ps sin que hayan traslapes entre las posiciones de los átomos del sistema.

Como también se muestra en la figura 4.9, las dos fases de agua se encuentran de azul claro y sus moléculas están ilustradas con líneas que unen las posiciones de sus átomos constituyentes (O y H), mientras que la fase de aceite se encuentra de color rosa y sus moléculas también están representadas mediante líneas. Por otro lado, los átomos de las moléculas de SDS y SPAN80 están ilustradas mediante esferas y sus enlaces se encuentran señalados mediante líneas, lo que creemos le da mayor claridad a sus posiciones con respecto a las fases de agua y aceite. También señalamos con dos colores distintos sus cabezas polares y sus colas hidrocarbonadas, en donde las colas de SDS se encuentran de amarillo, sus cabezas de rojo, las colas de SPAN80 de azul rey y sus cabezas de color gris.

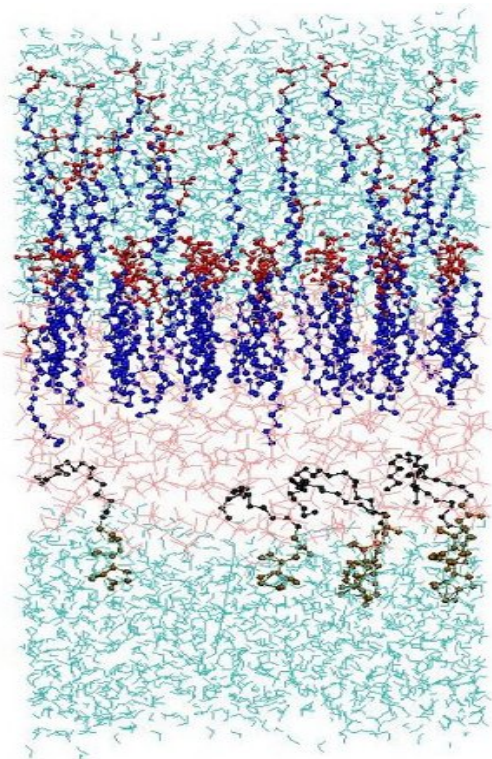


Figura 4.10: Arreglo inicial del sistema con 84 moléculas de SDS.

Para el segundo sistema se colocaron 84 moléculas de SDS, tomando las posiciones iniciales de las 50 del sistema anterior y añadiéndole las 34 moléculas restantes para obtener una configuración inicial. En la figura 4.10 vemos una configuración inicial del sistema.

De nuevo, las colas y cabezas de las moléculas de SPAN80 se encuentran señaladas con distinto color para poder diferenciar las posiciones de cada una con respecto a la interfase, tomando el color gris para sus cabezas y el negro para las colas. En el caso del SDS también se utilizaron distintos colores para diferenciar las cabezas de las colas, correspondiendo el color rojo para las primeras y el azul rey para las últimas.

Aprovechando la figura remarcamos el hecho de que por construcción, al inicio las moléculas de SPAN80 se encuentran ancladas a la interfase con las cabezas polares dentro de la fase de agua y las colas dentro de la fase de aceite, formando una normal con respecto a dicha superficie. Vemos también que por construcción muchas de las moléculas de SDS se encontraban muy cercanas a la interfase de agua/aceite, y cuando esta estuvo saturada, el resto se colocó dentro de la fase de agua pero intentando que permanecieran cercanas a la interfase de aceite.

De forma análoga, para el tercer sistema se aumentaron 15 moléculas de SDS a las iniciales del sistema anterior dando un total de 99 moléculas de SDS y 6 de SPAN80. El sistema inicial correspondiente se ilustra en la figura 4.11. En este caso tenemos de color rojo a las colas

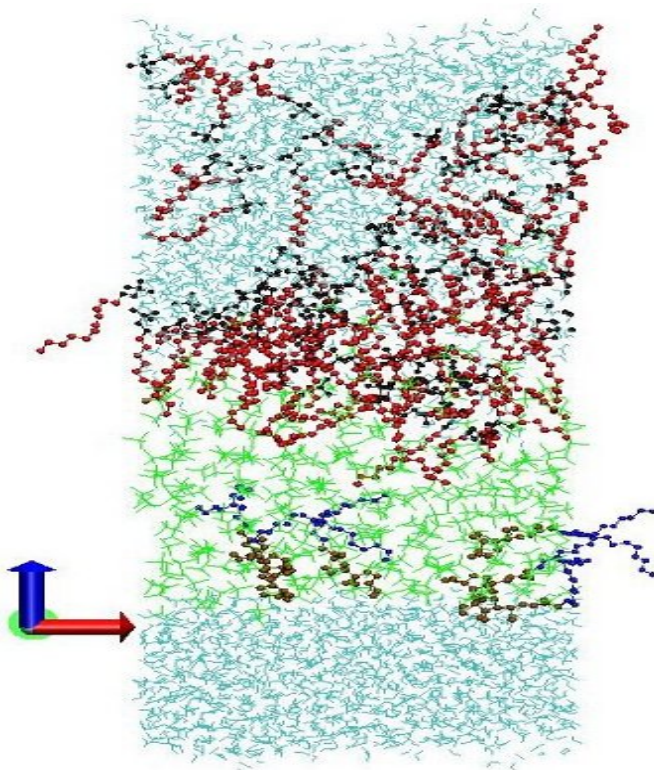


Figura 4.11: Arreglo inicial del sistema con 99 moléculas de SDS

de SDS, de color negro a sus cabezas, mientras que para el SPAN80 se utilizó el color azul rey para sus colas y el gris para sus cabezas. Utilizamos de nuevo el color azul cielo para las moléculas de agua y al color verde para las moléculas de aceite.

Esta figura, a diferencia de las de los sistemas anteriores, se tomó de una configuración no tan cercana a su configuración inicial y por eso el sistema parece estar más “desordenado”.

Finalmente, para el cuarto sistema se agregaron 16 moléculas de SDS tanto en la fase como en la interfase superior del sistema, obteniendo 115 moléculas de SDS y 6 de SPAN80 en la interfase inferior. Este sistema se ilustra en la figura 4.12, en donde podemos ver que se utilizaron los mismos colores que en la figura 4.10, esto es, los colores azul rey y rojo para las colas y cabezas de las moléculas de SDS, y el gris y negro para las cabezas y las colas de las moléculas del surfactante SPAN80. En este sistema tomamos de nuevo a las moléculas de agua en color azul cielo y a las moléculas de aceite en color rosa.

Como se explica en el siguiente capítulo, también se tomó un sistema que no contenía ninguna molécula de SDS (equivalente a la figura 4.7) para poder comparar la tensión superficial entre cada uno de los sistemas y la forma en que se comporta la distribución radial tanto del agua como del aceite, tomando como referencia a las moléculas de SPAN80. Así, lo que queremos es observar de forma directa los efectos del surfactante mencionado sobre el sistema, particularmente en la interfase aceite/agua sobre la que está adsorbido y en la

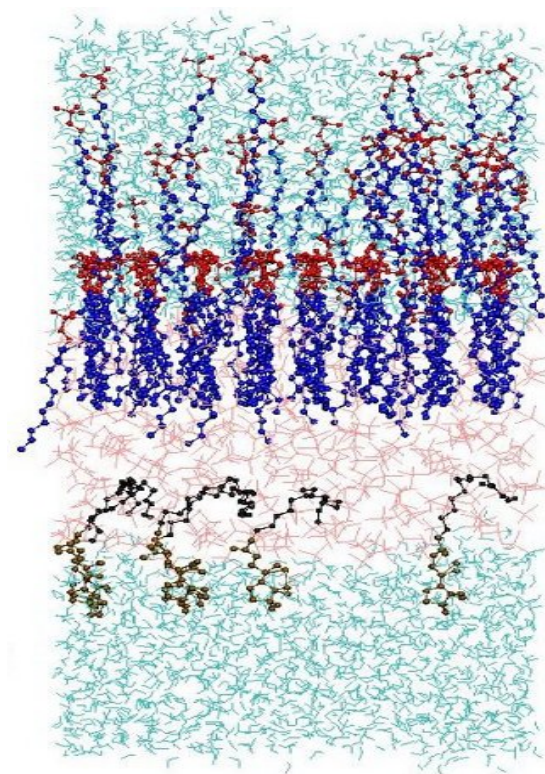


Figura 4.12: Arreglo inicial del sistema con 115 moléculas de SDS.

distribución radial ya mencionada. En el siguiente capítulo discutimos a qué se refiere cada medición y cómo se realizaron las mismas.

Capítulo 5

Resultados

5.1. Datos obtenidos de la simulación

Los resultados que se analizan son los obtenidos después de 4×10^6 pasos de simulación para cada uno de los sistemas, con los arreglos iniciales definidos en las secciones anteriores y para una temperatura de 300 K, recordando que cada paso de simulación equivale a 0.002 picosegundos. Así, entre la configuración inicial y la configuración final de cada sistema han transcurrido 8×10^{-9} segundos, u 8 nanosegundos de tiempo de simulación. La selección del tiempo total obedece al hecho de que para este momento ya no se observaban grandes modificaciones en los parámetros que se midieron para nuestra simulación.

A lo largo de la simulación tomamos lo que creemos son tiempos representativos para definir la evolución del sistema que son al principio, en medio y al final de la simulación. Esto quiere decir que tomamos las primeras 1×10^5 configuraciones (principio), las configuraciones que abarcan de 1.5×10^6 a 2×10^6 (en medio), y las que abarca de la configuración 3.5×10^6 a la 4×10^6 (final), lo que en intervalos de tiempo equivale a [0-0.2] ns, [3-4] ns y [7-8] ns, respectivamente.

Los intervalos de 5×10^5 configuraciones mencionados son debido a que se realizaron promedios para todas las mediciones realizadas. En el primer caso se tomaron únicamente 1×10^5 configuraciones para promediar, ya que en casi todos los sistemas se registró el cambio más significativo para tiempos cercanos al inicial.

5.1.1. Longitud de las Colas Hidrocarbonadas

Una medida que se consideró interesante para comparar entre los dos surfactantes fue la distancia promedio de sus colas, esto es, la distancia promedio que se tiene desde el grupo CH_2 que está pegado a la cabeza polar y el grupo CH_3 que se encuentra en el extremo de la cola hidrocarbonada (figura 5.1). Esta medida, junto con el trans-gauche del cual se hablará a

continuación, pueden reflejar cuán estirada está la cola de la molécula.

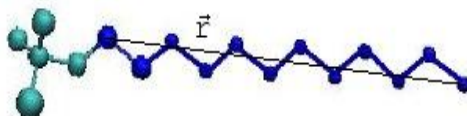


Figura 5.1: Longitud de la cola en el caso del SDS que se obtiene de la norma del vector r mostrado.

Una vez que se tiene esta medida se puede utilizar junto con la longitud total de la cola, o la longitud de la cola totalmente estirada para obtener un porcentaje. La longitud total de la cola se obtuvo utilizando los parámetros para distancia promedio entre dos grupos adyacentes (como entre uno CH_2 y un CH_3 por ejemplo) y los ángulos que se mantienen entre tres de ellos (como el ángulo que se forma entre dos CH_2 y uno CH_3).

En el caso del SDS se manejaron por separado las moléculas que se encontraban en la superficie y las que se encontraban en la interfase, tomando en cuenta que una vez que se encontraban en la interfase permanecían en ella y nunca se llegaron a cambiar a la superficie (y viceversa). Contrariamente, en el caso del SPAN80 no hubo distinción que hacer, pues todas permanecieron dentro de la fase de aceite. Este último hecho se describe más adelante (dentro de este capítulo) mediante la distribución radial tomada.

5.1.2. Conformación Trans-Gauche

Esta medida refleja la forma en que se modifica el ángulo de torsión (diedro) formado por los átomos que componen cola de la molécula, y se consideró para reforzar la tendencia del comportamiento de dicha cola al comparar estos resultados con su longitud promedio. Así mientras más se modifique el ángulo de torsión entre los átomos de la cola, menor debería ser también la longitud de la cola.

En el caso de la molécula de SPAN80 los átomos que consideramos para calcular el ángulo diedro son mostrados en la figura 5.2. Los ángulos que definimos a partir de estos átomos fueron tomados en el mismo orden, esto es, los átomos 1, 2, 3 y 4 se utilizaron para definir el primer ángulo, los 2, 3, 4 y 5 se utilizaron para definir el segundo ángulo, etc.

Para nuestro caso particular utilizamos la probabilidad gauche, la cual nos indicará la

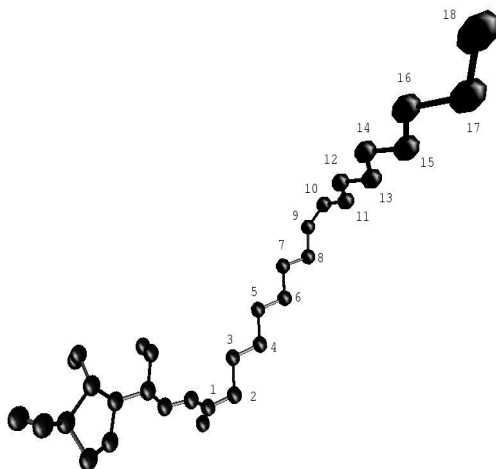


Figura 5.2: Numeración de los átomos utilizados para definir los ángulos diedros.

tendencia de la cola de los surfactantes (puesto que nosotros hemos escogido dichos átomos para definir los átomos diedros) a doblarse.

5.1.3. Distancia entre fases de agua

Para saber si en realidad se están acercando las dos fases acuosas, en cada configuración tomamos la distancia que separa dichas fases y promediamos al final ese valor (ver figura 5.3).

A lo largo de todas las simulaciones de los distintos sistema se realizó esta medición para tiempos determinados, pero para fines prácticos únicamente mostramos los valores obtenidos para las configuraciones iniciales, del medio y finales, lo que corresponde a 0.2 ns, 4.0 ns y 8.0 ns respectivamente. Esto considerando que los valores obtenidos tienen coherencia y no hay grandes variaciones entre la configuración intermedia y la final.

5.1.4. Grosor de la deformación en fase acuosa

Como veremos más adelante, prácticamente en todos los sistemas utilizados la fase superior del agua presentó una deformación en la interfase agua-aceite sobre la que se depositó el SDS (ver figura 5.4), y aparentemente había dependencia de la cantidad de surfactante utilizado. Tomamos entonces un promedio del grosor de dicha deformación para intentar cuantificar la dependencia antes mencionada.

Al igual que con la distancia entre las dos fases de agua, los valores que se muestran son para 0.2, 4.0 y 8.0 ns.

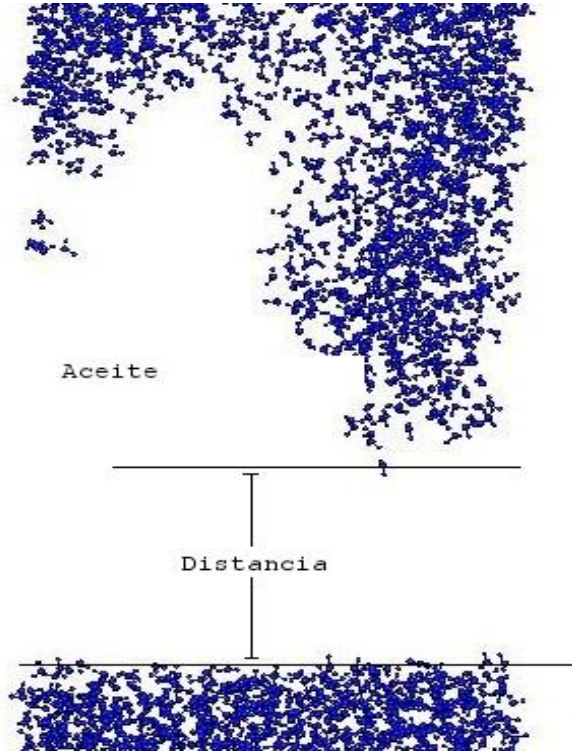


Figura 5.3: Detalle de la distancia que llega a separar a las dos fases de agua.

5.1.5. Tensión superficial

Sabiendo que los tensoactivos repercuten de forma directa en la tensión superficial del sistema, obtuvimos la tensión superficial para cada una de las cajas de simulación con el fin de determinar en qué sentido se veían afectadas.

Para encontrar dicho valor, calculamos la cantidad Γ , la cual está dada por la ecuación

$$\Gamma = L_z(\langle P_n \rangle - \langle P_t \rangle) \quad (5.1)$$

en donde $\langle P_n \rangle$ es la presión normal, $\langle P_t \rangle$ es la presión tangencial promedio y L_z es la longitud de la caja en la dirección z [42].

Para calcular los valores mencionados de presión, se utilizaron las relaciones $P_t = \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy}}{2}$ y $P_n = \sigma_{zz}$, en donde σ_{xx} , σ_{yy} y σ_{zz} son elementos de la matriz promedio del sistema.

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

en donde $\sigma^{\alpha\beta} = r^\alpha f^\beta$, con α y β las componentes x , y y z . La fuerza f es una fuerza entre pares de partículas y r es la distancia entre dichos pares.

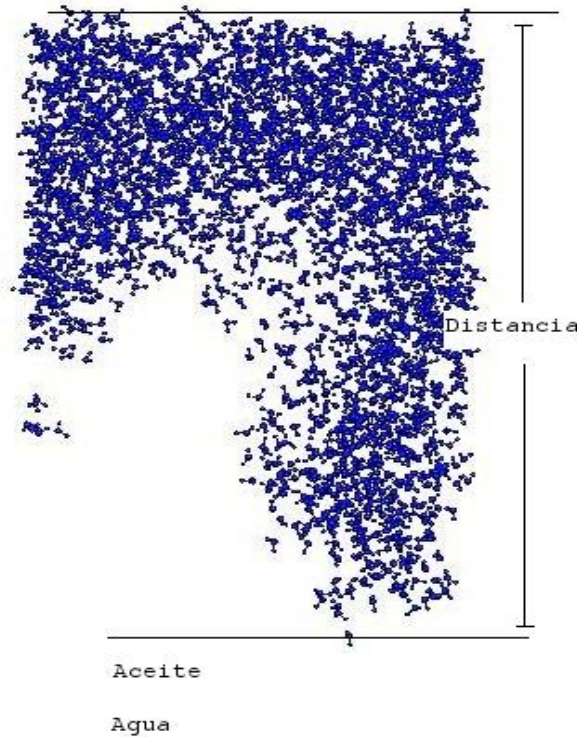


Figura 5.4: Detalle del grosor que llega a tener la fase superior de agua.

Ahora, para el caso en que el sistema tiene únicamente una interfase, entonces Γ es igual a la tensión interfacial γ del sistema. Por otro lado, cuando la caja de simulación contiene n interfases bien definidas, tenemos que

$$\Gamma = \sum_n \gamma_i \quad (5.3)$$

en donde γ_i es la tensión interfacial de la fase i .

Entonces, dado que en nuestro caso la tensión superficial que se obtenía era la correspondiente a todo el sistema (utilizando la ecuación 5.1), se realizaron simulaciones para un sistema extra a los mencionados. Dicho sistema no contenía ninguna molécula de SDS y presentaba las mismas características comunes que el resto de las cajas de simulación. Esto se realizó con el fin de obtener un valor para comparar las variaciones de la tensión superficial en las interfases agua/aceite.

5.1.6. Distancia entre moléculas de SPAN80 y agua/aceite

Con la intención de determinar el papel que puede jugar la molécula tensoactiva SPAN80, llevamos un seguimiento de su posición con respecto a la interfase inicial sobre la que se encuentra. Esto lo hicimos calculando la distribución radial (figura 5.5) con respecto a un

átomo fijo en la cabeza polar del SPAN80, tanto para moléculas de agua como de aceite. La elección de tomar como referencia un átomo en la cabeza se debe a que al estar situado dentro de la parte polar del tensoactivo, esperamos ver reflejadas las interacciones que hay entre esta zona de la molécula y las moléculas de ambos medios (agua y aceite). El átomo se intentó seleccionar lo más cercano a un centro o punto medio de la cabeza. En el caso de la distancia con respecto al aceite, la medición se hizo de forma análoga.

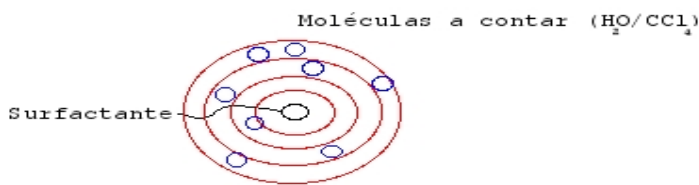


Figura 5.5: Esquema de la forma en que se realizó el conteo de la distribución radial.

Consideramos que el obtener esta distribución era importante porque representa la cercanía que tienen los tensoactivos (SPAN80 en particular) con las dos fases de agua, es decir, nos permite saber si las fases de agua se encuentran equidistantes con respecto al SPAN, o si hay un mayor acercamiento con respecto a una de las fases de agua. La distribución del aceite nos dirá si se mantiene pegado a una de las interfases o se introduce por completo dentro del bulto de la fase del tetracloruro de carbono.

Vale la pena mencionar que en este caso calculamos primero la distribución radial para cada una de las moléculas de SPAN80 y a partir de esos valores calculamos un promedio, obteniendo así un promedio de la distribución radial de las 6 moléculas para cada configuración. Después utilizamos estos valores finales para promediar sobre las (5×10^5) configuraciones correspondientes.

5.1.7. Cantidad de moléculas de SDS en interfase agua/aceite

Debido a que no era posible acomodar a todas las moléculas dentro de la interfase, se colocaron al menos cercanas a ella y a partir de esas posiciones iniciales el sistema se dejó evolucionar. Para algunas de estas moléculas resultó más fácil acomodarse en la superficie y no en la interfase (figura 5.6).

Para determinar los efectos que tiene la cantidad de SDS en la interfase primero debemos determinar la cantidad del número total de moléculas del SDS que se colocan sobre la interfase. Esto se realizó contando simplemente el número de moléculas que cumplieran dicha

condición para cada una de las configuraciones obtenidas. Con esto último encontramos que una vez que las moléculas se posicionaban, ya fuera en interfase o superficie, se mantenían así.

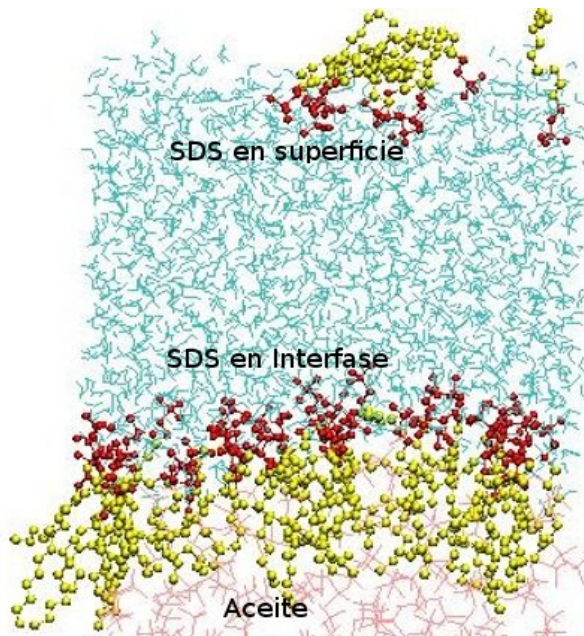


Figura 5.6: Algunas moléculas de SDS se alojan en la superficie y no en la interfase. Las cabezas polares están en rojo y las colas hidrocarbonadas en amarillo.

5.1.8. Coeficientes de Difusión

Para registrar cómo cambiaba la forma con que cada átomo se movía dentro de su solvente particular obtuvimos los coeficientes de difusión correspondientes. Se han incluido únicamente los coeficientes de los átomos o grupos de átomos que son representativos de cada una de las moléculas.

En el caso de la molécula del agua tomamos como átomo de referencia al oxígeno (OH), para la molécula del tetracloruro de carbono tomamos a su átomo de carbono (CT), mientras que para los surfactantes consideramos a las secciones de la cabeza polar y a la cola hidrocarbonada por separado. Así, para el SDS tomamos al átomo de azufre para representar el movimiento de la cabeza polar y a cualquier átomo de carbono de la cola ($T2$) con la única condición de que no sea el último ($T3$). En el caso del SPAN80 tomamos al CH como representante de la cabeza polar y al $E2$ como representante de la cola hidrocarbonada.

Todos los átomos se especifican por su nombre en el apéndice y en el caso de los surfactantes se indica su posición dentro de la molécula. Además, al final del capítulo se muestran en tablas los valores finales para los coeficientes de difusión, la tensión superficial, la distancia

entre fases y la de la fase superior del agua, así como la del porcentaje de las longitudes del SPAN80 y del SDS para cada uno de los cuatro sistemas (de los cinco en algunos casos).

Para obtener el coeficiente de difusión D de estos átomos o grupos se utilizó la relación de Einstein [30]

$$2tD = \frac{1}{3} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (5.4)$$

con r_i la posición de cada átomo.

5.2. Sistema con 50 moléculas de SDS

La configuración final del sistema se muestra la figura 5.7.

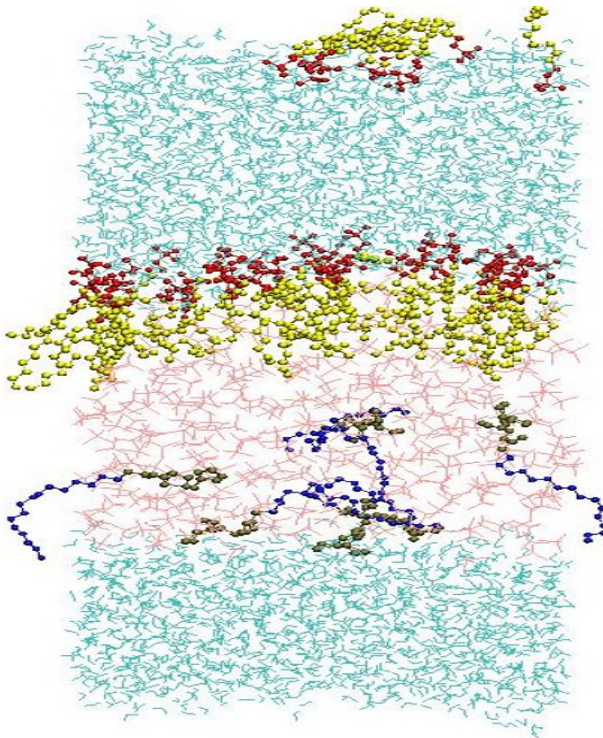


Figura 5.7: Configuración después de 8 ns para el sistema con 50 moléculas de SDS.

Como se puede ver en la figura 5.7, prácticamente no hay cambios en la configuración del sistema. En particular resaltamos el hecho de que la interfase agua/aceite en donde se encuentra el surfactante SDS no presenta diferencias con respecto a la configuración final.

Dentro del comportamiento general observamos que el SDS se aloja sobre la interfase agua/aceite en el caso de 41 moléculas, mientras que 9 más se acomodan sobre la superficie.

Las 41 moléculas que están sobre la interfase acomodan la cabeza polar dentro de la fase de agua y la cola hidrocarbonada sobre la fase de aceite.

Este comportamiento era el que esperábamos ver reflejado debido al carácter anfifílico de la molécula y al balance hidro-lipofílico (HLB por sus siglas en inglés). Este último es un índice de qué tendencia tiene la molécula anfifílica, es decir, qué afinidad es más fuerte entre el agua y el aceite. Así, la molécula de SDS es expulsada del agua debido a su cola hidrocarbonada pero la interacción con la cabeza polar la deja anclada dentro de la interfase/superficie.

En el caso del SPAN80 podemos ver que no se presenta la misma situación, ya que si bien su cola hidrocarbonada sigue promoviendo la salida de la fase de agua, la interacción con su cabeza polar no es lo suficientemente buena como para mantener a los tensoactivos anclados dentro de la superficie.

Con respecto a estos resultados, en la figura 5.8 mostramos la distribución radial de las moléculas de agua con respecto a las de SPAN80.

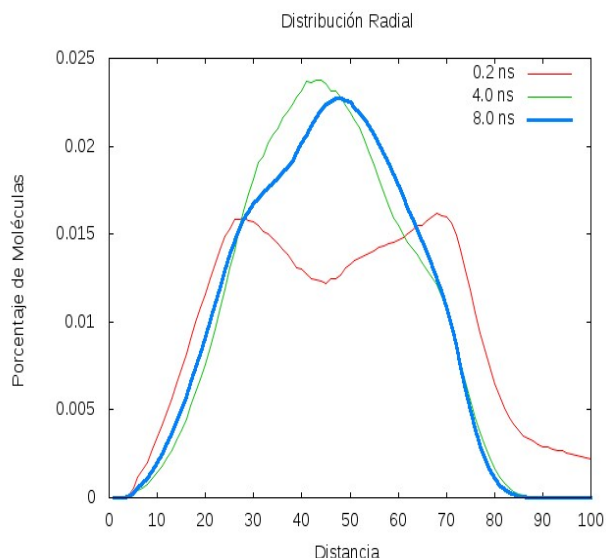


Figura 5.8: Distribución radial del agua alrededor del SPAN80

De dicha figura podemos ver cómo hay un acercamiento de las moléculas del SPAN80 a la fase superior del agua y al mismo tiempo un distanciamiento de la fase inferior del agua, al mostrar en la evolución temporal que la distancia al primer pico se agranda y la distancia hacia el segundo decrece.

En la gráfica 5.9 reafirmamos el comportamiento mostrado con la distribución para el agua alrededor del SPAN80, ya que vemos en la evolución temporal que el pico mostrado se va definiendo de mejor forma en la distribución. Tenemos entonces que más moléculas de tetracloruro de carbono se encuentran distribuidas a una distancia aproximada de 28 Å de las moléculas de SPAN80, rodeándolas de manera más uniforme.

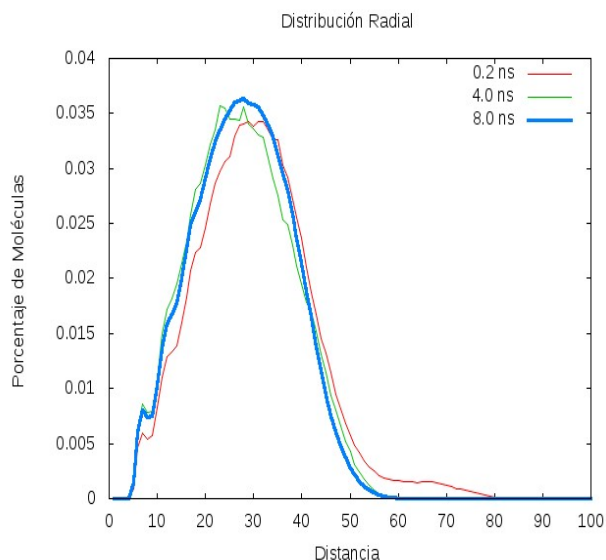


Figura 5.9: Distribución radial del aceite alrededor del SPAN80.

La distancia que separa a las fases de agua prácticamente no cambia en toda la simulación pues tomando un promedio de los primeros 10^5 pasos (0.2 ns), registramos una distancia promedio de $30,66\text{Å}$ mientras que en los últimos 10^5 pasos (de 7.8 a 8.0 ns) registramos una distancia de $32,52\text{Å}$.

Por otro lado tenemos que el grosor de la capa superior de agua para 0.2, 4.0 y 8.0 ns fue de 47.85, 42.46 y 43.38 Å respectivamente.

Con el fin de llevar un mejor registro sobre el comportamiento de ambos surfactantes, estudiamos las probabilidades gauche, las cuales se muestran en la figura 5.10 y que como ya se ha mencionado, nos muestran la forma en que varían los ángulos diedros que forman los átomos de la cola.

Primero notamos que para los promedios obtenidos de los 3 intervalos de tiempo, prácticamente no hay variaciones en las formas de las gráficas (su comportamiento), por lo que sin pérdida de generalidad el siguiente análisis se hace para la gráfica correspondiente al intervalo de 8,0ns.

Tomando como referencia la figura 5.10, vemos que en el primer punto de la gráfica ($x = 1$) la probabilidad gauche es muy baja, lo que quiere decir que el ángulo diedro formado por los átomos 1, 5, 6 y 7 (tomando como referencia la figura) es muy pequeño lo que implica que esa sección está muy cercana a tener una posición normal a la interfase agua/aceite correspondiente. También vemos que el siguiente punto ($x = 2$) en la gráfica aumenta su probabilidad gauche abruptamente, lo que significa que el ángulo diedro formado por los átomos 5, 6, 7 y 8 es grande, es decir, la sección de la molécula definida por estos átomos se encuentra muy doblada. Después, vemos que el ángulo definido por los átomos 6, 7, 8 y 9 (notamos en la figura que ya todos pertenecen a la cola hidrocarbonada) obtiene una

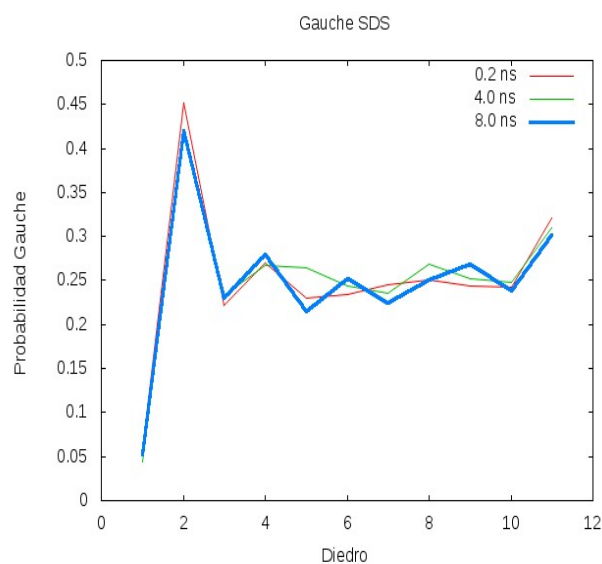


Figura 5.10: Probabilidad Gauche para el SDS en el sistema con 50 moléculas de SDS.

probabilidad gauche intermedia, y a partir de ahí se mantiene relativamente constante. Esto quiere decir que la sección de la cola se encuentra doblada de forma tal que no favorece una dirección en particular.

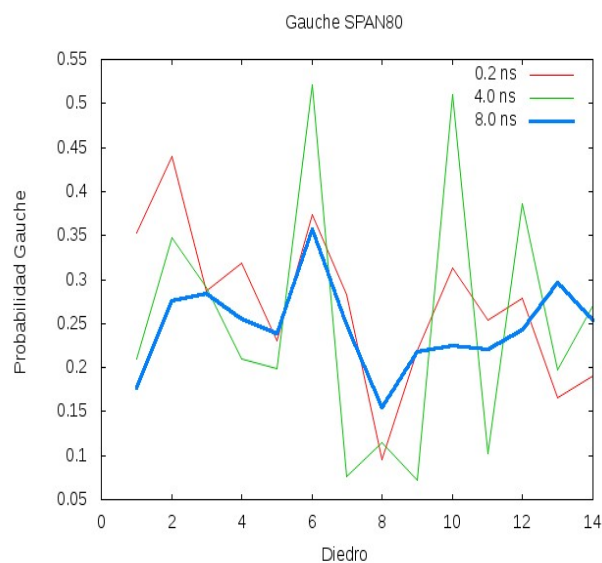


Figura 5.11: Probabilidad Gauche para el SPAN80 en el sistema con 50 moléculas de SDS.

Para el caso del SPAN80 (figura 5.11) vemos que hay un cambio muy marcado entre el

comportamiento de las gráficas correspondientes a cada uno de los intervalos de tiempo (0.2, 4.0 y 8.0 ns), por lo que un análisis general de las tres gráficas no es buena opción.

En el caso del intervalo de 0.2 ns vemos que el primer punto que está relacionado al ángulo formado por los átomos 15, 17, 18 y 19 tiene una probabilidad gauche relativamente alta, lo que indica que esa sección de la molécula se encuentra muy doblada. El siguiente punto de la gráfica ($x = 2$) crece un poco más para luego decrecer abruptamente en el tercer punto de la gráfica. De hecho, en general vemos que el comportamiento es bastante errático, lo que interpretamos como que la molécula se encuentra muy doblada. Concluimos también que la molécula se encuentra lejos de formar una normal con la interfase aceite/agua correspondiente.

Para las siguientes dos gráficas seguimos viendo un comportamiento errático, aunque ahora la posición de las dos primeros ángulos diedros definidos por los átomos (15, 17, 18 y 19) y (17, 18, 19 y 20) respectivamente, muestran un cambio similar. Ahora para la primera sección tenemos una probabilidad gauche más baja y la siguiente sección muestra un aumento en dicha probabilidad, esto lo interpretamos como una completa desviación con respecto a la normal de la interfase, de hecho significa que las moléculas de SPAN80 se encuentran prácticamente recostadas sobre la interfase aceite/agua.

A continuación se muestra el coeficiente de difusión (CD) para cada átomo presente en la simulación.

Átomo	CD a 0.2 ns ($10^{-9} \frac{m^2}{s}$)	CD a 8.0 ns ($10^{-9} \frac{m^2}{s}$)
S3	0.0000E+00	1.3162E+00
T2	0.0000E+00	1.2250E+00
NA	0.0000E+00	1.5261E+00
CH	0.0000E+00	3.1675E-01
E2	6.8354E-02	5.6672E-01
OW	1.7129E+00	3.9207E+00
CT	1.0171E+00	1.8514E+00

5.3. Sistema con 84 moléculas de SDS

Aquí ya podemos empezar a ver los efectos causados por las 84 moléculas de SDS que se encuentran sobre la interfase aceite/agua (cuatro se encuentran sobre la superficie), pues han causado un doblamiento de dicha interfase.

De nuevo observamos que el SDS se aloja sobre la interfase agua/aceite en el caso de 80 moléculas, mientras que las 4 restantes se acomodan sobre la superficie. Las 80 moléculas que están sobre la interfase acomodan la cabeza polar dentro de la fase de agua y la cola hidrocarbonada sobre la fase de aceite.

Vemos también que el SPAN80 continúa sin amarrarse a la interfase inferior (considerando de nuevo la imagen), aunque en algunas de las moléculas se puede evidenciar la interacción

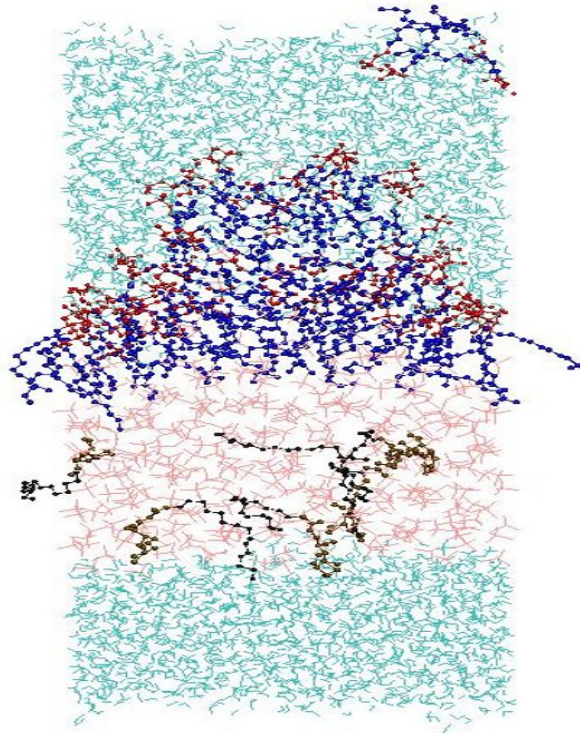


Figura 5.12: Configuración después de 8 ns para el sistema que contiene 84 moléculas de SDS.

de la cabeza polar al permanecer cercanas a las interfases agua/aceite.

Con respecto a estos resultados mostramos la distribución radial de las moléculas de agua con respecto a las de SPAN80

De nuevo notamos un acercamiento de las moléculas del SPAN80 a la fase superior del agua y al mismo tiempo un distanciamiento de la fase inferior del agua, al mostrar en la evolución temporal que la distancia al primer pico se agranda y la distancia hacia el segundo se decrementa. Sin embargo, notamos ahora que aún cuando han transcurrido los 8 ns, la forma de la gráfica no se pierde y se siguen distinguiendo las dos fases de agua. Esto parece confirmar el acercamiento que hay entre las fases de agua.

De hecho, lo podemos confirmar cuantitativamente mediante el cálculo de la distancia promedio que hay entre el punto más bajo de la fase de agua superior, y el punto más alto que alcanza la fase de agua inferior, de donde obtenemos 21.47, 29.08 y 29.85 Å para 0.2, 4.0 y 8.0 ns respectivamente.

Otro dato que tenemos sobre el comportamiento del sistema fue el grosor de la fase superior del agua en su punto más angosto, en donde registramos 54.06, 52.86 y 53.07 Å para 0.2, 4.0 y 8.0 ns respectivamente. Notamos entonces que hay una variación tanto en la distancia que separa a las dos fases de agua, la cual disminuye, así como de el grosor de

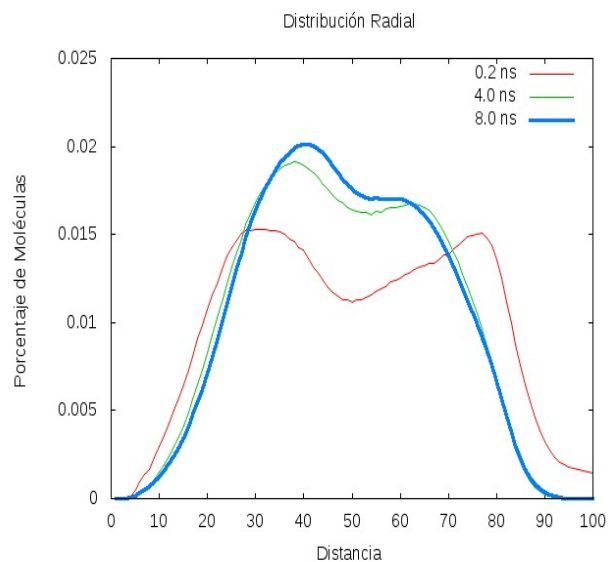


Figura 5.13: Distribución radial del agua alrededor del SPAN80

la capa de agua superior del sistema que aumenta también con respecto a la configuración anterior.

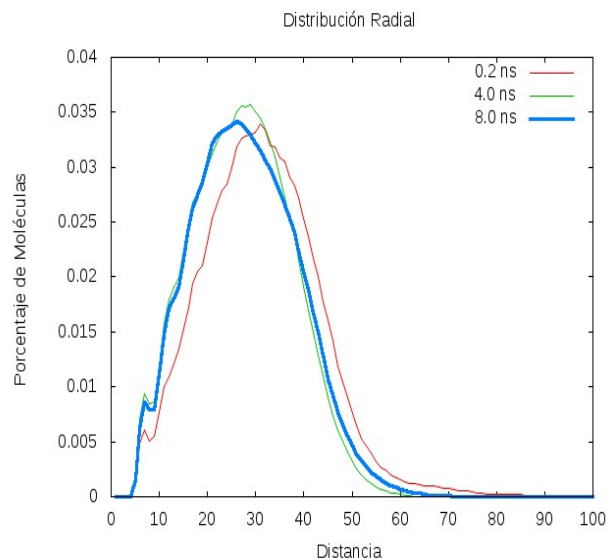


Figura 5.14: Distribución radial del aceite alrededor del SPAN80

En esta gráfica reafirmamos el comportamiento mostrado con la distribución para el agua alrededor del SPAN80, ya que vemos en la evolución temporal que el pico mostrado se va definiendo de mejor forma en la distribución. Esto es, más moléculas de tetracloruro de carbono se encuentran distribuidas a una distancia aproximada de 28 Å alrededor de las

moléculas de SPAN80.

Profundizando en el comportamiento de los surfactantes, mostramos la probabilidad gauche utilizando las colas hidrocarbonadas de cada molécula.

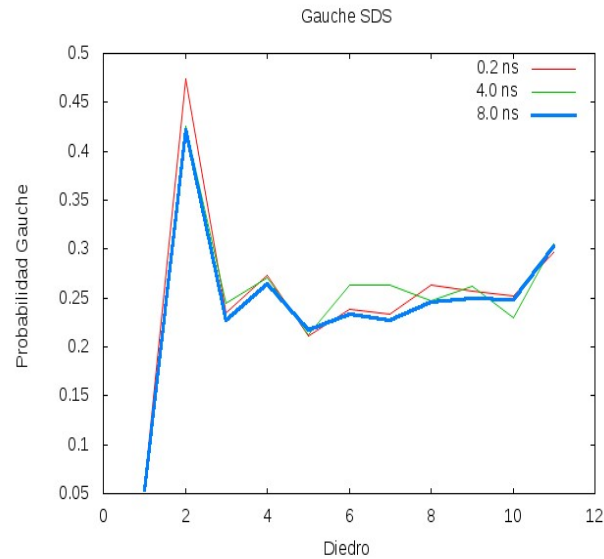


Figura 5.15: Probabilidad Gauche para el SDS en el sistema con 84 moléculas de SDS.

En la figura 5.15 vemos que otra vez el SDS se encuentra pegado a la interfase de agua/aceite correspondiente, formando ángulo recto. Mostrando un comportamiento “estable” después del tercer ángulo diedro, con los ángulos subsecuentes tomando valores similares de la probabilidad gauche.

Ahora, recordamos que por construcción muchas de las moléculas de SDS se encuentran al inicio formando ángulo recto con respecto a la interfase agua/aceite, pero vemos que este comportamiento se mantiene a lo largo de toda la simulación y que el resto de las moléculas que inicialmente se encontraban dentro de la fase de agua, eventualmente adoptan esta posición con respecto a la interfase (superficie).

Los coeficientes de difusión (CD) se muestran a continuación.

Átomo	CD a 0.2 ns ($10^{-9} \frac{m^2}{s}$)	CD a 8.0 ns ($10^{-9} \frac{m^2}{s}$)
S3	1.5600E+00	1.3452E+00
T2	2.5290E+00	1.3485E+00
NA	1.4036E+00	1.6409E+00
CH	1.6689E+00	2.4998E+00
E2	1.8768E-01	3.3551E+00
OW	3.8395E+00	5.0261E+00
CT	1.6639E+00	2.7058E+00

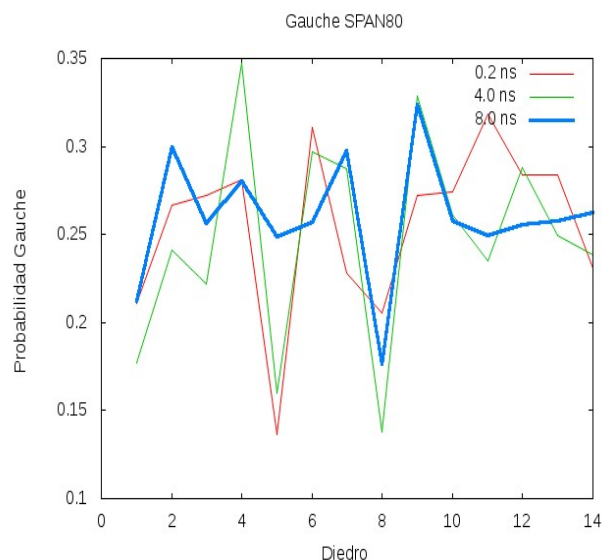


Figura 5.16: Probabilidad Gauche para el SPAN80 en el sistema con 84 moléculas de SDS.

5.4. Sistema con 99 moléculas de SDS

En este caso vemos que 12 de las 99 moléculas se acomodan en la superficie, mientras que el resto (87) se acomoda sobre la interfase del sistema. Ya con este número observamos cambios más drásticos en la configuración final del sistema, obteniendo una deformación de la interfase agua/aceite más marcada. Esto lo comprobamos al obtener tanto el grosor de la capa como la distancia que separa a ambas fases.

Para el grosor tenemos que las distancias son de 67.03, 62.02 y 64.03 Å, mientras que en el caso de la distancia que separa ambas fases de agua tenemos 19.94, 22.80 y 19.41 Å, de nuevo para los 0.2, 4.0 y 8.0 ns respectivamente

Con respecto a estos resultados mostramos la distribución radial de las moléculas de agua con respecto a las de SPAN80

En donde encontramos que de nuevo la forma de la gráfica nos sugiere un alejamiento de la fase inferior y un desplazamiento hacia la fase superior, este último acompañado con un incremento de la cantidad de moléculas que se encuentran en dicho rango.

El comportamiento es básicamente el mismo que el encontrado para los dos sistemas anteriores, esto es, el SPAN80 muestra una tendencia a “rodearse” de moléculas de CCl_4 lo que interpretamos como un desplazamiento hacia el “bulto” del aceite con su consecuente separación de la interfase agua/aceite.

También se obtuvieron las probabilidades gauche que se muestran a continuación.

En la gráfica 5.20 no encontramos ninguna diferencia con respecto al comportamiento del

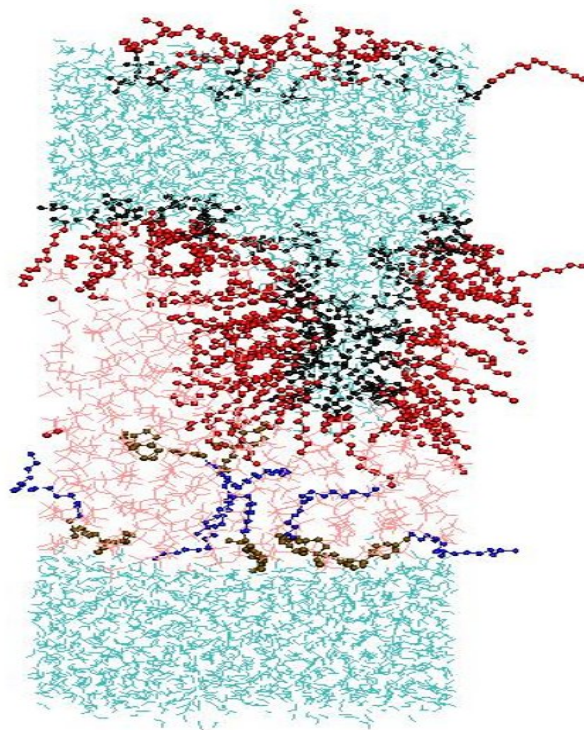


Figura 5.17: Configuración después de 8 ns para el sistema con 99 moléculas de SDS.

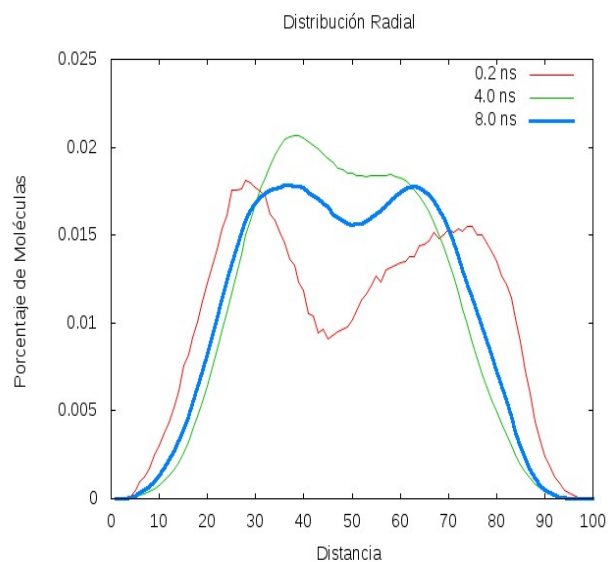


Figura 5.18: Distribución radial del agua alrededor del SPAN80

SDS en los dos sistemas anteriores. Así, vemos de nuevo que las moléculas se acomodan de forma perpendicular a la interfase agua/aceite y las colas se encuentran poco “enroscadas”.

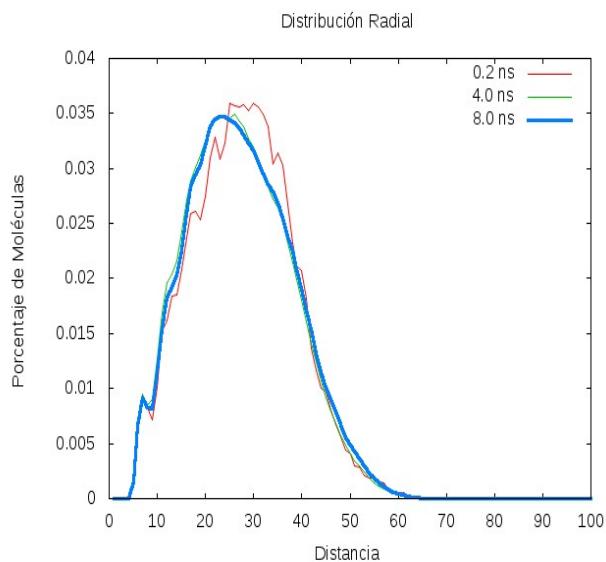


Figura 5.19: Distribución radial del aceite alrededor del SPAN80

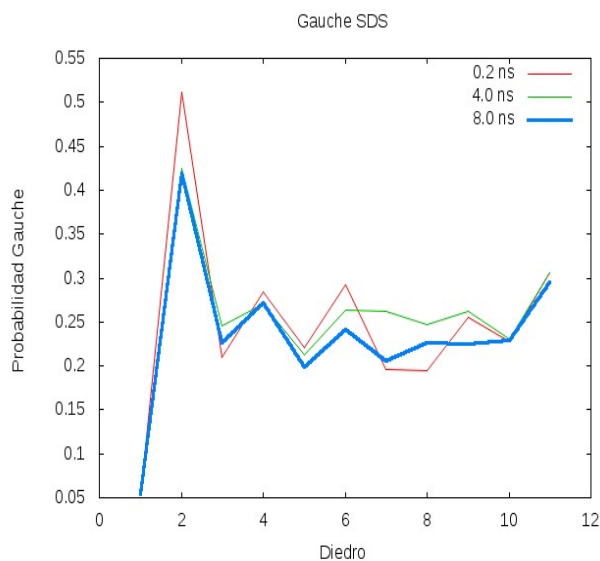


Figura 5.20: Probabilidad Gauche para el SDS en el sistema con 99 moléculas de SDS.

En el caso del SPAN80 tenemos la figura 5.21, en donde observamos un cambio en el comportamiento que tienen estas moléculas para los 0.2 ns, y el que tienen para 4.0 y 8.0 ns. En las configuraciones que abarcan hasta los 0.2 ns vemos que todavía se mantiene la tendencia de estar colocadas de forma perpendicular a la interfase agua/aceite correspondiente, mientras que para las configuraciones que están incluidas dentro de los dos tiempos posteriores,

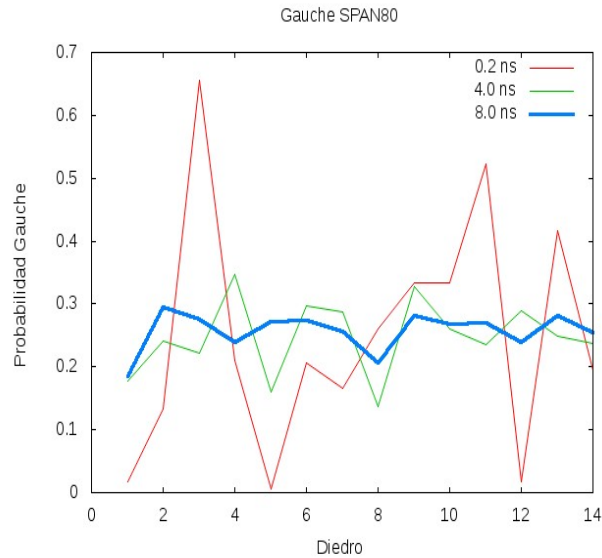


Figura 5.21: Probabilidad Gauche para el SPAN80 en el sistema con 99 moléculas de SDS.

vemos que la probabilidad gauche toma valores entre 0.2 y 0.3, lo que interpretamos como el reflejo de que las moléculas se encuentre ya completamente dentro de la fase de aceite y “flotando” dentro de ella.

A continuación se detallan los coeficientes de difusión para cada átomo dentro del modelo.

Átomo	CD a 0.2 ns ($10^{-9} \frac{m^2}{s}$)	CD a 8.0 ns ($10^{-9} \frac{m^2}{s}$)
S3	7.4672E-01	4.1117E-01
T2	6.8280E-01	4.7977E-01
NA	7.2569E-01	6.0799E-01
CH	1.3603E+00	5.5188E-01
E2	1.1238E+00	3.0467E-01
OW	3.3672E+00	2.5377E+00
CT	1.7896E+00	1.7948E+00

5.5. Sistema con 115 moléculas de SDS

Con 111 moléculas en la interfase y 4 en la superficie, es en este sistema en donde vemos los mayores cambios.

En efecto, al obtener el grosor del punto más ancho en z para la fase superior del agua encontramos que para los intervalos de tiempo de 0 a 0.2 ns y de 3.8 a 4.0 ns se tienen 66.33 y 68.58 Å respectivamente, siendo estas las mayores longitudes registradas para todos los

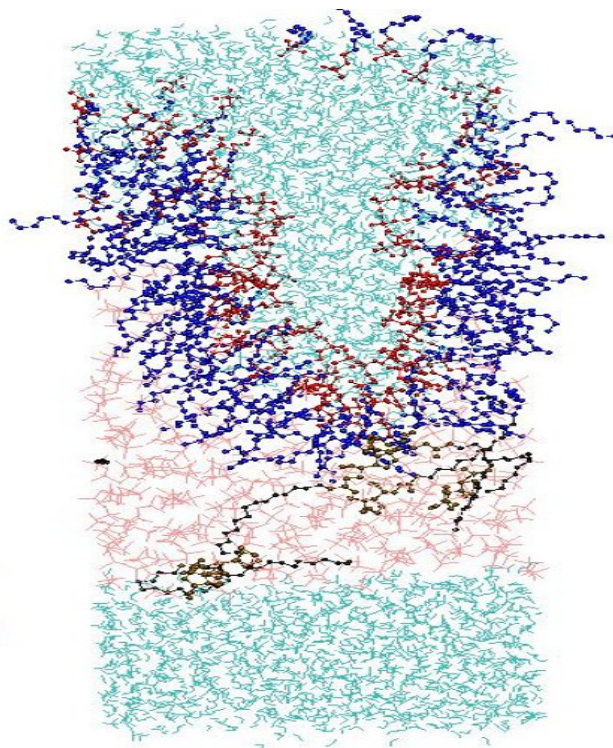


Figura 5.22: Configuración después de 2 ns para el sistema con 115 moléculas de SDS.

sistemas.

En cuanto a la distancia en z que separa al punto más alto de la fase inferior y al punto más bajo de la fase superior, encontramos que para el intervalo de tiempo que abarca hasta los 0.2 ns hay una distancia promedio de 21.88 Å, y para el intervalo que abarca de los 3.8 a 4.0 ns tenemos una distancia de 20.27 Å.

En cuanto a la distribución radial de moléculas de agua alrededor de las de SPAN80, tenemos el comportamiento mostrado en la figura 5.23.

En dicha figura reconocemos un comportamiento similar al de los sistemas anteriores y por tanto la misma conclusión, hay un acercamiento de la fase superior de agua a las moléculas de SPAN80 y un distanciamiento de las últimas con respecto a la capa inferior de agua.

En esta gráfica reafirmamos el comportamiento mostrado con la distribución para el agua alrededor del SPAN80, ya que vemos en la evolución temporal que el pico mostrado se va definiendo de mejor forma en la distribución. Esto es, más moléculas de tetracloruro de carbono se encuentran distribuidas a una distancia aproximada de 28 Å alrededor de las moléculas de SPAN80.

Los valores obtenidos de las probabilidades gauche, tanto para el SDS (figura 5.25) como para el SPAN80 (figura 5.26), son consistentes con los encontrados para los otros 3 sistemas (de 50, 84 y 99 moléculas de SDS).

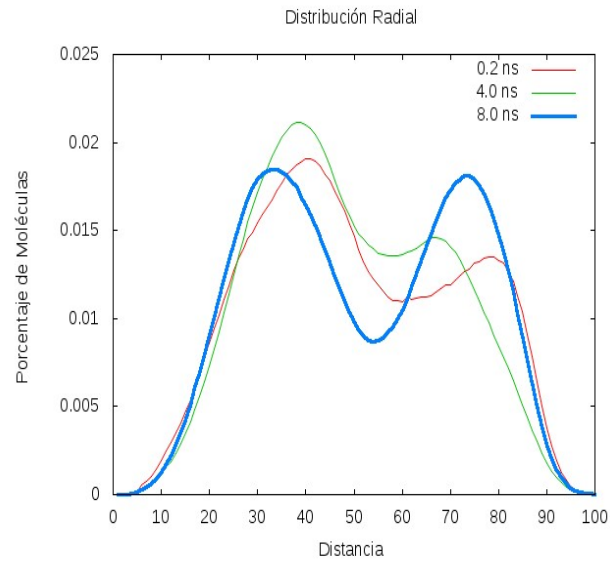


Figura 5.23: Distribución radial del agua alrededor del SPAN80

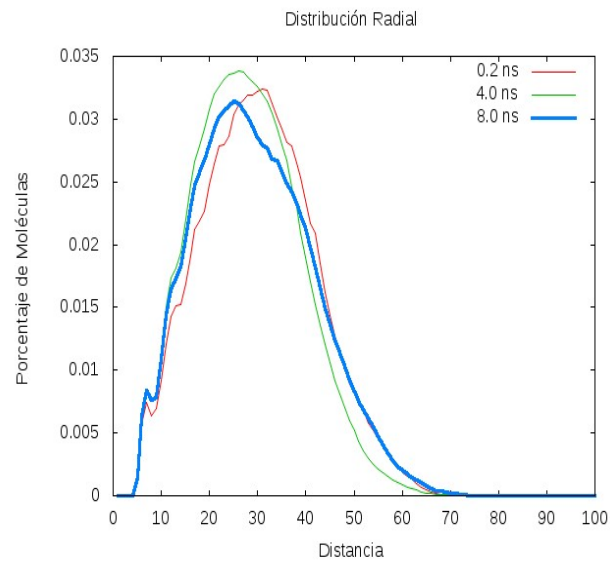


Figura 5.24: Distribución radial del aceite alrededor del SPAN80

Tenemos entonces que en el SDS se mantiene desde su construcción pegado a la interfase y en una posición perpendicular a la misma. Sus colas se encuentran ligeramente dobladas dentro de la fase de aceite.

El SPAN80 muestra de nuevo un cambio en el comportamiento que separa a las primeras 10^5 configuraciones y las tomadas para los 2 tiempos posteriores. En el primer caso vemos que los surfactantes se mantienen formando un ángulo recto con la interfase agua/aceite y

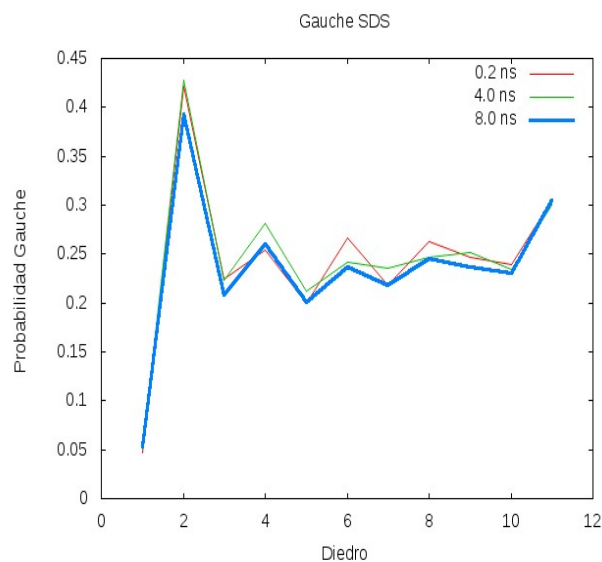


Figura 5.25: Probabilidad Gauche para el SDS en el sistema con 115 moléculas de SDS.

con las colas muy "torcidas", mientras que en los otros dos casos ya no encontramos a las moléculas formando ángulo recto con la interfase sino flotando dentro de la fase de aceite y con pocos dobleces en sus colas hidrocarbonadas.

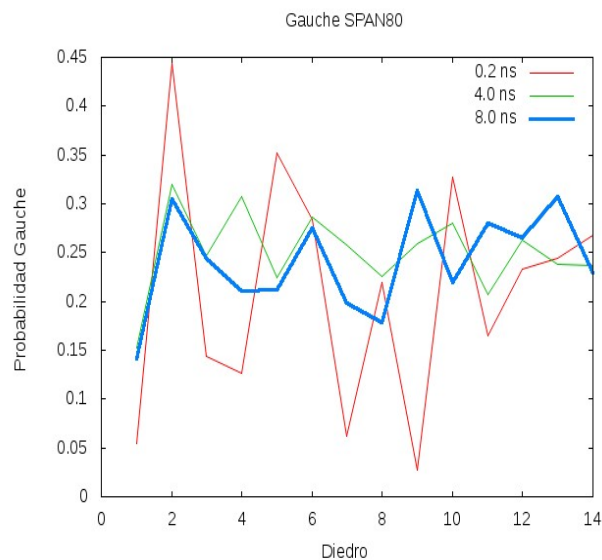


Figura 5.26: Probabilidad Gauche para el SPAN80 en el sistema con 115 moléculas de SDS.

Átomo	CD a 8.0 ns ($10^{-9} \frac{m^2}{s}$)
S3	5.1985E-01
T2	6.2655E-01
NA	6.7623E-01
CH	7.5535E-01
E2	5.3526E-01
OW	3.8843E+00
CT	1.8264E+00

5.6. Resumen

Con el fin de darle mayor claridad a los resultados, en esta sección hemos reunido en tablas a los resultados obtenidos para la tensión superficial, los coeficientes de difusión (5.2), el porcentaje de las colas tanto de SDS como de SPAN80, la distancia entre las 2 fases de agua y el grosor de la fase superior de agua. Todos los resultados son para las últimas 5×10^5 configuraciones de todos los sistemas.

En la tabla 5.1 podemos ver que conforme aumentamos la cantidad de SDS en el sistema tenemos una reducción de la tensión superficial en todo el sistema.

Sistema	Tensión superficial ($\frac{mN}{m}$)
0 SDS	230.57
50 SDS	193.24
84 SDS	186.96
99 SDS	184.36
115 SDS	176.17

Cuadro 5.1: Tensión superficial para los 5 sistemas promediando en las últimas 5×10^5 configuraciones.

De la tabla 5.2, vemos cómo no encontramos ninguna tendencia clara sobre los coeficientes de difusión. Además notamos que entre los promedios para configuraciones sucesivas no tenemos coherencia, esto es, a diferencia de los otros datos mostrados (tensión superficial, grosor de la fase superior de agua, etc) en los coeficientes de difusión hay grandes variaciones entre promedios de configuraciones sucesivas. Este último hecho lo interpretamos como que el sistema no se encuentra completamente en equilibrio, por lo que podemos esperar todavía cambios en el comportamiento del mismo.

A continuación presentamos las tablas 5.3 y 5.4, en donde se representan las longitudes de las colas de SDS y del SPAN80 respectivamente. También incluimos el porcentaje con respecto a la longitud total de las correspondientes colas. Como ya se mencionó, la longitud total de la cola la calculamos utilizando la distancia y los ángulos de equilibrio para los

Átomo	CD a 0 SDS	CD a 50 SDS	CD a 84 SDS	CD a 99 SDS	CD a 115 SDS
S3	-	0.4705	0.3334	0.3656	0.2333
T2	-	0.3649	0.4053	0.3045	0.3207
NA	-	0.8252	0.5959	0.4224	0.2485
CH	0.4734	1.0029	0.1844	0.2799	1.1624
E2	0.8315	1.3054	1.1127	1.4052	1.6064
OW	3.8636	3.5276	3.0115	3.4344	3.0131
CT	1.7537	1.6278	1.3988	1.7165	1.2071

Cuadro 5.2: Coeficientes de difusión para los 5 sistemas promediando en las últimas 5×10^5 configuraciones.

carbonos que hay en las colas.

En el caso del SDS obtuvimos una longitud total de 13.99 Å y en el caso del SPAN80 obtuvimos una de 20.34 Å, es decir, prácticamente el doble de la del primer surfactante mencionado. Como podemos ver en la tabla 5.3, la longitud de la cola del surfactante prácticamente no cambia en ninguno de los sistemas y en casi todos los sistemas está al 84 % de su longitud total calculada.

Sistema	Longitud cola SDS (Å)	Porcentaje longitud total
50 SDS	11.57	82.97
84 SDS	11.67	83.42
99 SDS	11.82	84.49
115 SDS	11.79	84.27

Cuadro 5.3: Longitud de las colas de SDS para los 4 sistemas promediando en las últimas 5×10^5 configuraciones.

Para el caso del SPAN80 (tabla 5.4) tampoco tenemos gran variación de la longitud total, teniendo todas un aproximado del 74 % de la longitud total de la cola.

De la tabla 5.5 vemos que en general, al aumentar la cantidad del surfactante SDS disminuye la distancia entre las 2 fases de agua para cada sistema. Esto no se cumple en el caso en que pasamos del sistema que no contiene ninguna molécula de SDS al que tiene 50 moléculas. Nosotros consideramos que se debe a la longitud de las colas de SDS que ocupan un espacio en el sistema y desplazan a las moléculas de CCl_4 "hacia abajo", separando un poco las dos fases de agua. Sin embargo, la tendencia de disminuir dicha distancia conforme se aumenta la cantidad del surfactante es clara, incluso vemos que en el sistema con 115 moléculas de SDS la distancia es menor que cuando no tenemos ninguna de estas moléculas.

En la tabla 5.6 encontramos el grosor de la fase de agua superior (la fase deformada) promediada para cada uno de los sistemas en las últimas 5×10^5 configuraciones (para completar

Sistema	Longitud cola SPAN80 (\AA)	Porcentaje longitud total
0 SDS	15.54	76.40
50 SDS	14.99	73.70
84 SDS	15.01	73.79
99 SDS	15.09	74.19
115 SDS	15.70	77.19

Cuadro 5.4: Longitud de las colas de SPAN80 para los 5 sistemas promediando en las últimas 5×10^5 configuraciones.

Sistema	Distancia entre 2 fases de agua (\AA)
0 SDS	25.61
50 SDS	30.66
84 SDS	29.08
99 SDS	19.77
115 SDS	19.41

Cuadro 5.5: Distancia entre las 2 fases de agua para los 5 sistemas promediando en las últimas 5×10^5 configuraciones.

los 8 ns de simulación). Enfatizamos la forma en que aumenta dicho grosor al incrementar la cantidad de SDS en la interfase de agua/aceite formada entre la fase superior del agua y la fase del aceite.

Sistema	Grosor de fase superior de agua (\AA)
0 SDS	40.12
50 SDS	43.38
84 SDS	53.08
99 SDS	64.53
115 SDS	69.02

Cuadro 5.6: Grosor de la fase superior de agua para los 5 sistemas promediando en las últimas 5×10^5 configuraciones.

Conclusiones

Recordando que el tiempo máximo de simulación fueron 8 ns (4×10^6 pasos de simulación con $\delta t = 0.02$ ps) para cada uno de los sistemas, y que para resolver 1×10^5 pasos de simulación la computadora se llevaba un día de trabajo, reportamos las conclusiones más relevantes.

- El modelo propuesto refleja bien el comportamiento anfifílico de ambos surfactantes, máxime cuando sabemos que el HLB del SDS es alto y el del SPAN80 es bajo (40 y 4 respectivamente [43]), lo que se refleja en la forma en que interactúan con la interfase. Por un lado tenemos al SDS, que como su HLB refleja tiene una gran afinidad por el agua, lo que ocasiona que su cabeza polar se “amarre” a la interfase agua/aceite correspondiente, mientras que la sección correspondiente a la cadena alifática o su sección hidrofóbica se mantiene dentro del aceite. Por otro lado tenemos al SPAN80, que al tener un HLB de sólo 4, la atracción que “siente” su parte hidrofílica por el agua es insuficiente para mantenerla pegada a la interfase aceite/agua correspondiente.
- Encontramos que al igual que en la experimentación, los cambios drásticos dentro del sistema ocurren cuando aumenta la cantidad de SDS.
- El fenómeno de coalescencia observado experimentalmente en nuestro sistema estaría representado por la unión de ambas fases de agua. Aunque no pudimos reproducir dicho fenómeno con nuestro modelo, creemos que el trabajo va bien encaminado y depende del tiempo de simulación el que no se haya logrado este objetivo.

Apéndice A

Parámetros de Interacción en el Modelo

En el capítulo 2 hemos visto que las ecuaciones que definen a los potenciales, tanto intramoleculares como intermoleculares, dependen de algunos parámetros que cuantifican entre otras cosas, el rango de movimiento del ángulo de valencia, la fuerza con que se atraen 2 átomos, la distancia (o intervalo de distancias) que separa a dos átomos enlazados entre sí.

Esencialmente estamos hablando de definir el tipo y la situación (si está o no enlazado, si tiene un enlace doble o sencillo, etc.) de los átomos que utilizamos dentro de nuestro modelo. Por tanto, el definir estos parámetros es una parte fundamental para el trabajo de simulación y en gran parte, el obtener buenos o malos resultados de la simulación depende de si se han definido adecuadamente.

Como se ha mencionado y referenciado oportunamente en el capítulo 3, los parámetros utilizados para definir los potenciales intra e intermoleculares se obtuvieron de trabajos publicados, con la única excepción para el caso del SPAN80, en donde se recurrió a un trabajo anterior del grupo en el cual se obtuvieron las cargas para cada uno de sus átomos constituyentes.

Debido a fines prácticos se han redefinido los átomos y algunos grupos en la siguiente forma:

- Sodio Duodecil Sulfato (*SDS*) Cuando se tenía un grupo CH_2 se representó como *E2*, en el caso de tener un carbono y tres hidrógenos (CH_3) se tomó como *E3*, el azufre se representó como *S3*, el Oxígeno que está conectado al azufre y a un CH_2 se le denominó *OS*, mientras que a los otros 3 oxígenos conectados al azufre se les puede identificar como *O2*. Para clarificar las posiciones anteriores se puede tomar como referencia la figura A.1
- Monooleato de Sorbitan (*SPAN80*) Para el SPAN80, al igual que para el SDS, definimos como *E2* y *E3* respectivamente al CH_2 y al CH_3 de la cola. Al *CH* en el caso en que

se encuentra en la cabeza polar se le tomó tal cual (CH), lo mismo que al carbono y al oxígeno (C y O respectivamente), al oxígeno que se encuentra entre dos carbonos se le definió como OD , al grupo CH_2 que se encuentra en la cabeza polar se le nombró $D2$ y a la unión de un oxígeno con un carbono se le definió como OC . Cuando tratamos al CH dentro de la cola hidrocarbonada lo nombramos como $F2$. Las posiciones de estos átomos en la molécula las podemos ver en la figura A.2

- Aceite o Tetracloruro de Carbono (CCl_4) y Agua (H_2O) El oxígeno del agua y sus hidrógenos se denotan mediante OW y HW respectivamente, mientras que el carbono y los cloros del aceite se denotan como CT y CL .

A.1. Parámetros de las moléculas de SDS

A continuación se muestra un esquema (figura A.1) sobre los átomos que componen a la molécula de SDS y sus posiciones dentro de la misma.

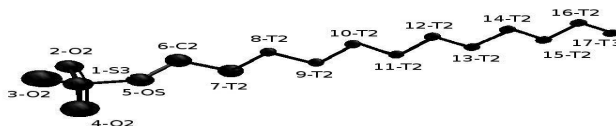


Figura A.1: Representación de los sitios del SDS.

A.1.1. Potencial de enlace

De la ecuación 3.16 vemos que existe una dependencia de los parámetros k_r y r_{eq} , a continuación se detallan los mismos para los pares de átomos se encuentran en el modelo de molécula utilizado para el SDS (tabla A.1).

A.1.2. Potencial de Ángulo de Valencia

Como se muestra en la ecuación 3.18, para este potencial se necesitan definir los parámetros k_θ y θ_{eq} . En la tabla A.2 se muestran dichos parámetros para las ternas de átomos que se encuentran en nuestro modelo.

Enlace	$k_r \left(\frac{kcal}{mol(\text{Å})^2} \right)$	$r_{eq} (\text{Å})$
S3 - O2	900	1.46
S3 - OS	600	1.58
OS - T2	600	1.42
T2 - T2	620	1.53
T2 - T3	620	1.53

Cuadro A.1: Parámetros utilizados para la ecuación 3.16 en el caso del SDS.

Enlace	$k_\theta \left(\frac{kcal}{mol(rad)^2} \right)$	$\theta_{eq} (rad)$
O2 - S3 - O2	102	115.4
O2 - S3 - OS	102	102.6
S3 - OS - T2	126	112.4
OS - T2 - T2	126	109.5
T2 - T2 - T2	126	112.4
T2 - T2 - T3	126	112.4

Cuadro A.2: Parámetros utilizados para la ecuación 3.18 en el caso del SDS.

A.1.3. Potencial de Ángulo de Torsión

Aquí en realidad se utilizaron 2 formas de potencial y están dadas mediante 3.20 y 3.21, en donde básicamente se utilizó la segunda (3.21) para manejar la fuerza generada por el cambio del ángulo diedro de los átomos de la cola, y la primera primera para los átomos de la cabeza polar.

Así, mostramos A y ϕ_{eq} para 3.20 en la tabla A.3, mientras que para la tabla A.4 mostramos a'_0, a'_1, a'_2, a'_3 y a'_4 , donde $a'_i = A * a_i$.

Enlace	$2A$	$\phi_{eq} (rad)$
O2 - S3 - OS - T2	0.2500	0.0000
S3 - OS - T2 - T2	0.7250	0.0000
OS - T2 - T2 - T2	1.0000	0.0000

Cuadro A.3: Parámetros utilizados para la ecuación 3.20 en el SDS.

Enlace	a'_0	a'_1	a'_2	a'_3	a'_4
T2 - T2 - T2 - T3	1.9872	0.0000	3.0000	0.5000	0.0000
T2 - T2 - T2 - T2	1.9872	0.0000	3.0000	0.5000	0.0000

Cuadro A.4: Parámetros utilizados para la ecuación 3.21 en el SDS.

A.1.4. Cargas atómicas

También fue necesario asociarle cargas a cada uno de los átomos de la molécula. Estas cargas se referencian con respecto a su posición en la imagen A.1 y se muestran en la tabla A.5.

Posición en la molécula	Carga (e)
1	1.284
2-4	-0.654
5	-0.459
6	0.137
7-17	0.000

Cuadro A.5: Cargas utilizadas para cada uno de los sitios que componen a la molécula del SDS. La numeración se da utilizando como referencia a la figura A.1.

donde e es la carga del electrón y tiene un valor de $1,602176487 \times 10^{-19}$ C.

A.2. Parámetros de las moléculas de SPAN80

A continuación se muestra una figura (A.2) para ilustrar la posición de los átomos que componen a la molécula de SPAN80.

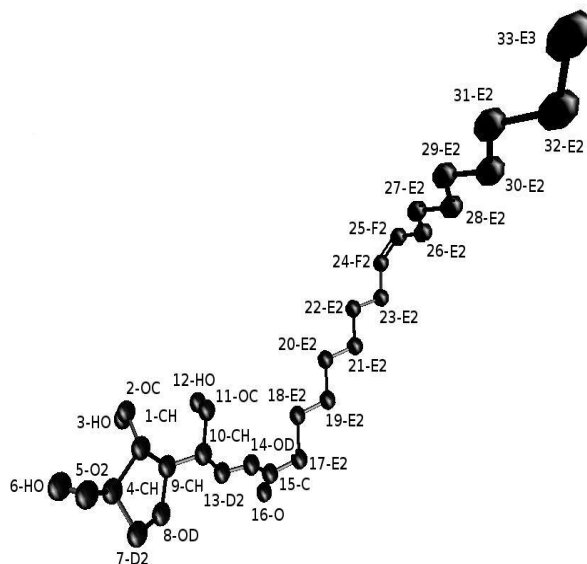


Figura A.2: Representación de los sitios que hay en la molécula del SPAN80.

A.2.1. Potencial de enlace

En la tabla A.6 detallamos ahora los parámetros utilizados para el potencial de enlace k_r y r_{eq} , dentro de la molécula de SPAN80. Recordamos que dentro de la molécula se tienen dos enlaces entre dos grupos CH 's, uno en la cola hidrocarbonada y otro en la cabeza polar, dentro de la tabla hacemos referencia al primero mediante F2 y al segundo simplemente como CH.

A.2.2. Potencial de Ángulo de Valencia

Definimos a continuación los parámetros k_θ y θ_{eq} utilizando la tabla A.7.

A.2.3. Potencial de Ángulo de Torsión

Aquí también mostramos los parámetros utilizados para las 2 formas de potencial utilizadas (3.20 y 3.21), en donde al igual que en la molécula de SDS se utilizó a 3.21 para manejar

Enlace	$k_r \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol}(\text{Å})^2} \right)$	$r_{eq} (\text{Å})$
CH - OC	772	1.43
HO - OC	1106	0.96
CH - CH	520	1.53
F2 - F2	1140	1.31
F2 - E2	520	1.53
CH - D2	520	1.53
D2 - OD	640	1.43
OD - C	980	1.34
O - C	1140	1.23
C - E2	634	1.52
E2 - E2	620	1.53
E2 - E3	620	1.53

Cuadro A.6: Parámetros utilizados para la ecuación 3.16 en el caso del SPAN80.

Enlace	$k_\theta \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol}(\text{rad})^2} \right)$	$\theta_{eq} (\text{rad})$
CH - OC -HO	110	108.5
CH - CH - OC	160	109.5
CH - CH - D2	126	115.5
CH - CH - OD	160	109.5
CH - CH - CH	126	115.5
CH - D2 - OD	160	109.5
D2 - OD - CH	200	109.5
D2 - OD - C	200	109.5
OD - C - O	180	126.0
OD - C - E2	110	109.0
C - E2 - E2	126	112.4
O - C - E2	140	125.4
E2 - F2 - F2	126	115.4
E2 - E2 - E2	126	112.4
E2 - E2 - E3	126	112.4

Cuadro A.7: Parámetros utilizados para la ecuación 3.18 en el caso de la molécula SPAN80.

la fuerza generada por el cambio del ángulo diedro de los átomos de la cola, y la primera primera para los átomos de la cabeza polar del SPAN80.

Así, mostramos A y ϕ_{eq} para 3.20 en la tabla A.8, mientras que para la tabla A.9 mos-

tramos a'_0, a'_1, a'_2, a'_3 y a'_4 , donde $a'_i = A * a_i$.

Enlace	$2A$	ϕ_{eq} (rad)
CH - CH - D2 - OD	14.000	180.00
CH - CH - OC - HO	0.5000	0.0000
CH - CH - OC - OH	14.000	180.00
CH - CH - OD - D2	1.0000	180.00
CH - CH - CH - OC	2.0000	0.0000
CH - CH - CH - D2	2.0000	0.0000
OC - CH - CH - OC	14.000	180.00
OC - CH - CH - D2	14.000	180.00
OC - CH - CH - OD	14.000	180.00
OH - OC - CH - CH	14.000	180.00
CH - D2 - OD - C	1.4500	0.0000
D2 - OD - C - O	5.5600	180.00
D2 - OD - C - E2	1.0000	180.00
OD - C - E2 - E2	0.0000	180.00
O - C - E2 - E2	0.0000	180.00
E2 - E2 - F2 - F2	2.0000	0.0000
E2 - F2 - F2 - E2	2.0000	0.0000
F2 - F2 - E2 - E2	2.0000	0.0000

Cuadro A.8: Parámetros utilizados para la ecuación 3.20 en el caso del SPAN80.

Y los coeficientes para el potencial de Ryckaert-Bellemans se presentan en la tabla A.9. De hecho, se trata de los mismo coeficientes que los utilizados para el caso del SDS, lo que resulta “natural” si tomamos en cuenta que en este caso también se trata de conexiones entre átomos de carbono.

Enlace	a'_0	a'_1	a'_2	a'_3	a'_4
E2 - E2 - E2 - E3	1.9872	0.0000	3.0000	0.5000	0.0000
E2 - E2 - E2 - E2	1.9872	0.0000	3.0000	0.5000	0.0000

Cuadro A.9: Parámetros utilizados para la ecuación 3.21 en el caso del SPAN80.

A.2.4. Cargas atómicas

Las cargas utilizadas para los sitios componentes de la molécula de SPAN80 también se toman referenciados con respecto a la figura A.2, y son las que se muestran en la tabla A.10. En dicha tabla, de nuevo se refiere a la carga del electrón.

Posición en la molécula	Carga (e)
1	0.1286
2	-0.2900
3	0.1856
4	0.1071
5	-0.2811
6	0.1801
7	0.1171
8	-0.2421
9	0.1101
10	0.1501
11	-0.2801
12	0.1776
13	0.1401
14	-0.2511
15	0.3121
16	-0.2641
17 - 33	0.0000

Cuadro A.10: Cargas asignadas a cada uno de los sitios que componen a la molécula del SPAN80. La numeración es la misma que se utiliza en la figura A.2.

A.3. Parámetros para las moléculas de H_2O y CCl_4

Las cargas utilizadas para los átomos de las moléculas de agua, se detallan en la tabla A.11.

Átomo	Carga (e)
OW	-0.8200
HW	0.4100

Cuadro A.11: Cargas utilizadas para cada posición atómica de la molécula del agua.

Las constricciones utilizadas entre pares atómicos para esta molécula de agua, son las que se muestran en la tabla A.3.

Átomo	Constricciones
OW-HW	1.63295
HW-HW	1.00000

En el caso de la molécula de aceite (CCl_4) se utilizaron las siguientes cargas presentadas en la tabla A.12.

Átomo	Carga (e)
CT	-0.1616
CL	0.0404

Cuadro A.12: Cargas asociadas a las posiciones atómicas dentro de la molécula del tetracloruro de carbono.

A.4. Parámetros para potencial de Lennard-Jones

Dado que el potencial de Lennard-Jones (LJ) actúa tanto dentro de las moléculas como entre ellas, encontramos más práctico especificar los valores de sus parámetros (ϵ y σ) entre todos los pares de átomos (o grupos como el CH o E2) que componen a nuestro sistema. Los nombres son los mismos que los especificados anteriormente.

Pareja	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)	Pareja	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)
T3 - T3	0.17500	3.9050	C2 - E2	0.11800	3.9050
T3 - T2	0.14370	3.9050	C2 - F2	0.09715	3.8777
T3 - C2	0.14370	3.9050	C2 - E3	0.14370	3.9050
T3 - OS	0.17248	3.4525	C2 - OW	0.13541	3.5353
T3 - O2	0.18708	3.5275	C2 - HW	0.00000	2.8434
T3 - S3	0.20917	3.7275	C2 - CT	0.10863	3.6575
T3 - NA	0.14205	3.0900	C2 - CL	0.18338	3.6775
T3 - CH	0.11832	3.8777	OS - OS	0.17000	3.0000
T3 - OC	0.16202	3.5025	OS - O2	0.18439	3.0750
T3 - HO	0.00000	0.0000	OS - S3	0.20616	3.2750
T3 - D2	0.14370	3.9053	OS - NA	0.14000	2.6375
T3 - OD	0.17248	3.4492	OS - CH	0.11662	3.4252
T3 - C	0.13555	3.8278	OS - OC	0.15968	3.0500
T3 - O	0.19170	3.4314	OS - HO	0.00000	0.0000
T3 - E2	0.14370	3.9050	OS - D2	0.14163	3.4528
T3 - F2	0.11832	3.8777	OS - OD	0.17000	2.9967
T3 - E3	0.17500	3.9050	OS - C	0.13360	3.3753
T3 - OW	0.16490	3.5353	OS - O	0.18894	2.9789
T3 - HW	0.00000	2.8434	OS - E2	0.14163	3.4525
T3 - CT	0.13228	3.6575	OS - F2	0.11662	3.4252
T3 - CL	0.22337	3.6775	OS - E3	0.17248	3.4525
T2 - T2	0.11800	3.9050	OS - OW	0.16253	3.0828
T2 - C2	0.11800	3.0905	OS - HW	0.00000	0.0000
T2 - OS	0.14163	3.4525	OS - CT	0.30384	3.2050
T2 - O2	0.15362	3.5275	OS - CL	0.22011	3.2250
T2 - S3	0.17176	3.7275	O2 - O2	0.20000	3.1500
T2 - NA	0.11664	3.0900	O2 - S3	0.22361	3.3500
T2 - CH	0.09715	3.8777	O2 - NA	0.15186	2.7125
T2 - OC	0.13304	3.5025	O2 - CH	0.12649	3.5002
T2 - HO	0.00000	0.0000	O2 - OC	0.17320	3.1250
T2 - D2	0.11800	3.9050	O2 - HO	0.00000	0.0000
T2 - OD	0.14163	3.4492	O2 - D2	0.15362	3.5278
T2 - C	0.11131	3.8278	O2 - OD	0.18439	3.071
T2 - O	0.15742	3.4314	O2 - C	0.14491	3.4503
T2 - E2	0.11800	3.9050	O2 - O	0.20494	3.0539
T2 - F2	0.09715	3.8777	O2 - E2	0.15362	3.5275
T2 - E3	0.14370	3.9050	O2 - F2	0.12649	3.5002
T2 - OW	0.13541	3.5353	O2 - E3	0.18708	3.5275
T2 - HW	0.00000	2.8434	O2 - OW	0.17629	3.1578

Cuadro A.13: Parámetros utilizados para definir el potencial de Lennard-Jones entre pares atómicos.

Pareja	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)	Pareja	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)
T2 - CT	0.10862	3.6575	O2 - HW	0.00000	0.0000
T2 - CL	0.18338	3.6775	O2 - CT	0.14142	3.2800
C2 - C2	0.11800	3.9050	O2 - CL	0.23875	3.3000
C2 - OS	0.14163	3.4525	S3 - S3	0.25000	3.5500
C2 - O2	0.15362	3.5275	S3 - NA	0.16978	2.9125
C2 - S3	0.17176	3.7275	S3 - CH	0.14142	3.7002
C2 - NA	0.11664	3.0900	S3 - OC	0.19365	3.3250
C2 - CH	0.09715	3.8777	S3 - HO	0.00000	0.0000
C2 - OC	0.13304	3.5025	S3 - D2	0.17176	3.7278
C2 - HO	0.00000	0.0000	S3 - OD	0.20615	3.2717
C2 - D2	0.11800	3.9053	S3 - C	0.16202	3.6503
C2 - OD	0.14163	3.4492	S3 - O	0.22912	3.2539
C2 - C	0.11131	3.8278	S3 - E2	0.17176	3.7275
C2 - O	0.15742	3.4314	S3 - F2	0.14142	3.7002
S3 - E3	0.20917	3.7275	HO - F2	0.00000	0.0000
S3 - OW	0.19709	3.3578	HO - E3	0.00000	0.0000
S3 - HW	0.00000	2.6659	HO - OW	0.00000	0.0000
S3 - CT	0.15811	3.4800	HO - HW	0.00000	0.0000
S3 - CL	0.26693	3.5000	HO - CT	0.00000	0.0000
NA - NA	0.11530	2.2750	HO - CL	0.00000	0.0000
NA - CH	0.09604	3.0627	D2 - D2	0.11800	3.9057
NA - OC	0.13151	2.6875	D2 - OD	0.14163	3.4495
NA - HO	0.00000	0.0000	D2 - C	0.11131	3.8282
NA - D2	0.11664	3.0903	D2 - O	0.15742	3.4317
NA - OD	0.14000	3.2467	D2 - E2	0.11800	3.9053
NA - C	0.11003	3.0128	D2 - F2	0.09715	3.8781
NA - O	0.15560	2.6164	D2 - E3	0.14370	3.9053
NA - E2	0.11664	3.0900	D2 - OW	0.13541	3.5356
NA - F2	0.09604	3.0627	D2 - HW	0.00000	2.8437
NA - E3	0.14205	3.0900	D2 - CT	0.10862	3.6578
NA - OW	0.13385	2.7203	D2 - CL	0.18338	3.6778
NA - HW	0.00000	2.0284	OD - OD	0.17000	2.9934
NA - CT	0.10737	2.8425	OD - C	0.13360	3.3717
NA - CL	0.18127	2.8625	OD - O	0.18894	2.9756
CH - CH	0.08000	3.8505	OD - E2	0.14163	3.4492
CH - OC	0.10954	3.4752	OD - F2	0.11619	3.4219
CH - HO	0.00000	0.0000	OD - E3	0.17248	3.4492
CH - D2	0.09715	3.8781	OD - OW	0.16253	3.0795
CH - OD	0.11662	3.4219	OD - HW	0.00000	2.3876

Cuadro A.14: Parámetros utilizados para definir el potencial de Lennard-Jones entre pares atómicos.

Pareja	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)	Pareja	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)
CH - C	0.09165	3.8006	OD - CT	0.13004	3.2017
CH - O	0.10954	3.5052	OD - CL	0.22011	3.2217
CH - E2	0.09715	3.8777	C - C	0.10500	3.7507
CH - F2	0.08000	3.8505	C - O	0.14849	3.3542
CH - E3	0.11832	3.8777	C - E2	0.11131	3.8278
CH - OW	0.11149	3.5080	C - F2	0.09165	3.8006
CH - HW	0.00000	2.8161	C - E3	0.13555	3.8278
CH - CT	0.08944	3.6303	C - OW	0.12773	3.4582
CH - CL	0.15099	3.6503	C - HW	0.00000	2.7662
OC - OC	0.15000	3.1000	C - CT	0.10247	3.5803
OC - HO	0.00000	0.0000	C - CL	0.17298	3.6003
OC - D2	0.13304	3.5028	O - O	0.21000	2.9578
OC - OD	0.15968	3.0467	O - E2	0.15741	3.4314
OC - C	0.12549	3.4253	O - F2	0.12961	3.4041
OC - O	0.17748	3.0289	O - E3	0.19170	3.4314
OC - E2	0.13304	3.5025	O - OW	0.18064	3.0617
OC - F2	0.10954	3.4752	O - HW	0.00000	2.3698
OC - E3	0.16202	3.5025	O - CT	0.14491	3.1839
OC - OW	0.15267	3.1328	O - CL	0.24464	3.2039
OC - HW	0.00000	2.4409	E2 - E2	0.11800	3.9050
OC - CT	0.12247	3.2550	E2 - F2	0.09715	3.8777
OC - CL	0.20676	3.2750	E2 - E3	0.14370	3.9050
HO - HO	0.00000	0.0000	E2 - OW	0.13541	3.5353
HO - D2	0.00000	0.0000	E2 - HW	0.00000	2.8434
HO - OD	0.00000	0.0000	E2 - CT	0.10862	3.6575
HO - C	0.00000	0.0000	E2 - CL	0.18338	3.6775
HO - O	0.00000	0.0000	F2 - F2	0.08000	3.8505
HO - E2	0.00000	0.0000	F2 - E3	0.11832	3.8777
F2 - OW	0.11096	3.5080	CL - CL	0.28500	3.4500
F2 - HW	0.00000	2.8161	CT - CL	0.16888	3.4300
F2 - CT	0.08944	3.6303	CT - CT	0.10000	3.4100
F2 - CL	0.15099	3.6503	HW - CL	0.00000	2.6159
E3 - E3	0.17500	3.9050	HW - CT	0.00000	2.5959
E3 - OW	0.31679	3.5353	HW - HW	0.00000	1.7818
E3 - HW	0.00000	2.8434	OW - CL	0.21044	3.3078
E3 - CT	0.13228	3.6575	OW - CT	0.12465	3.2878
E3 - CL	0.22337	3.6775	OW - HW	0.00000	0.0000
OW - OW	0.15539	3.1656	-	-	-

Cuadro A.15: Parámetros utilizados para definir el potencial de Lennard-Jonnes entre pares atómicos.

Bibliografía

- [1] H. González, L. Ibarra, J. L. Arauz, *Langmuir*, 19, 7837 (2003).
- [2] Th. Tadros, *Surfactants*, Academic Press, London (1984).
- [3] A. Helenius et al., *Methods Enzymol.* 56, 734 (1979).
- [4] L. Hjelmeland, A. Chrambach, *Methods Enzymol.* 104, 305 (1984).
- [5] L. Hjelmeland, *Methods Enzymol.* 124, 135 (1986).
- [6] M. Walsh, D. Atkinson, *Methods Enzymol.* 128, 582 (1986).
- [7] T. Nielsen, J. A. Reynolds, *MethoUs Enzymol.* 48, 3 (1978).
- [8] A. Helenius, K. Simons, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 74, 529 (1977).
- [9] D. Manzanares, R. Fernández, O. Moreno, O. Torres, H. Colomé, *Rev. Cubana Ped.* (1997).
- [10] G. Longman. *The analysis of detergent and detergent products.* Wiley-Interscience (1978).
- [11] J. Clint. *Surfactant aggregation.* Blackie Glasgow and London.
- [12] National Library of Medicine . *Sis-specialized information services*, (2007).
- [13] Planetary Rescue Operations. msrb.wordpress.com/2007/12/04/energy-dinosaurs/ (2007).
- [14] TOP500 Supercomputing Sites. top500.org/lists/2008/11/100 (2008).
- [15] Computer Simulation.en.wikipedia.org/wiki/Computer_simulation (2009).
- [16] W. Kaufmann, L. L. Smarr. *Supercomputing the transformation of science*, Scientific American Library. New York (1994).
- [17] Law, M. Averill, W.D. Kelton, *Simulation Modeling and Analysis*, McGraw-Hill, New York (1982).

- [18] Enciclopedia Libre. Juego de la vida. es.wikipedia.org/wiki/Juego_de_la_vida (2008).
- [19] R. Sadus, *Molecular Simulation of Fluids*, Elsevier, Amsterdam (1999).
- [20] Enciclopedia Libre. Autómata celular. es.wikipedia.org/wiki/Autómata_celular (2009).
- [21] *Membranes, Detergents and Receptor Solubilization* (J.C.Venter, L.C. Harrison, ed.), A.R. Liss, New York (1984).
- [22] P. Deuffhard et al, *Computational Molecular Dynamics, Challenges, Methods, Ideas*, Springer, Berlín (1997).
- [23] Y. Skiba, *Introducción a los métodos numéricos*, UNAM, México (2001).
- [24] L. Verlet, *Phys. Rev.* 98, 165 (1967).
- [25] D. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press (1995).
- [26] A. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Oxford University Press, Oxford (1997).
- [27] Enciclopedia Libre. Lennard-Jones. es.wikipedia.org/wiki/Potencial_de_Lennard-Jones (2009).
- [28] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics*. McGraw Hill (1965).
- [29] R. Christy, R. Reitz, F. Milford, *Fundamentos de la teoría electromagnética*, Fondo educativo interamericano (1984).
- [30] M. Allen, D. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*, Oxford Science Publications (1980).
- [31] J. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge (1972).
- [32] D. Heyes, *J. Chem. Phys.*, 74, 1924 (1981).
- [33] N. Ashcroft, N. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt College Publishers (1976).
- [34] W. Smith, T. Forester, I. Todorov, *The DL_poly_2 User Manual*, STFC Daresbury Laboratory, Daresbury (2008).
- [35] Enciclopedia Libre, Force Field. [en.wikipedia.org/wiki/Force_field_\(chemistry\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Force_field_(chemistry)) (2009).
- [36] S. Weiner et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 106, 765 (1984).
- [37] R. Mondragón, *Experimentos computacionales de monocapas con surfactantes aniónicos y no iónicos en una interfase agua/aceite*, tesis, Facultad de Ciencias, UNAM.

-
- [38] K. Schweighofer, U. Essmann, M. Berkowitz, *J. Phys. Chem. B*, 257, 3793 (1997).
- [39] Enciclopedia Libre. United-atom model. sklogwiki.org/SklogWiki/index.php/United-atom_model (2007).
- [40] The official gaussian website. gaussian.com/index.htm (2008).
- [41] H. Berendsen, J. Grigera, T. Straatsma, *J. Phys. Chem.*, 91, 6269 (1987).
- [42] H Domínguez, M. Berkowitz, *J. Phys. Chem. B*, 104, 5302 (2000).
- [43] K. Pays, J. Giermanska-Kahn, B. Pouligny, J. Bibette, F. Leal-Calderon, *J. Control. Release*, 79, 193 (2002).

