



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**ESTRUCTURA Y DIAGRAMAS DE FASE DE MOLÉCULAS ANFIFILICAS
CON CABEZAS IÓNICAS O POLARES DEPOSITADAS SOBRE UNA
MONOCAPA**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

CARLOS ALBERTO GONZÁLEZ CASTRO

TUTOR PRINCIPAL:

DR. GUILLERMO RAMÍREZ SANTIAGO
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. CARLOS IGNACIO MENDOZA RUIZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. DAVID PHILIP SANDERS
Facultad de Ciencias, UNAM

MÉXICO, D.F. ABRIL 2013



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.



ÍNDICE GENERAL

1. Introducción	11
1.1. Una perspectiva histórica breve	11
1.2. Monocapas de Langmuir	12
1.3. Descripción de las Isotermas y Transiciones de Fase.	14
1.4. Dependencia de la longitud de la cadena alifática o hidrocarbonada.	16
1.5. Dependencia del grupo polar	18
1.6. Aplicaciones de las monocapas.	18
2. Simulaciones Moleculares.	21
2.1. Introducción	21
2.2. Algoritmos de simulación molecular	22
2.2.1. Algoritmo de Monte Carlo	23
2.2.2. Cadena de Markov.	25
2.2.3. Generador de Números Aleatorios.	27
2.2.4. Condiciones de Frontera.	27
2.3. Unidades Reducidas	29
2.4. Parámetros de la Simulación	30
2.5. Cantidades termodinámicas	31
2.6. Parámetros de Orden.	32
2.6.1. Parámetro de Orden Hexagonal ψ_6	32
2.6.2. Correlación de las inclinaciones moleculares.	34
2.6.3. Parámetro de la Inclinación Promedio de las Moléculas	34
3. Potenciales Intermoleculares	37
3.1. Introducción	37
3.2. Modelo de Coraza Granulada	39
3.3. Potenciales	40
3.3.1. Potencial entre monómeros	40
3.3.2. Potencial de flexión de los enlaces	42
3.3.3. Potencial de Lennard–Jones	43
3.3.4. Potenciales Hidrofóbico e Hidrofílico	46
3.3.5. Potencial Electrostático	49

3.4.	Criterio de convergencia de las Sumas de Ewald	52
3.4.1.	Estimación de los Parámetros de Convergencia	53
4.	Pruebas de consistencia y análisis de tamaño finito	57
4.1.	Comportamiento de la entalpía en el límite en que las cargas o dipolos eléctricos de las cabezas moleculares es pequeño	57
4.2.	Comportamiento de los resultados de las simulaciones como función el número de moléculas anfífilicas en el sistema	60
4.3.	Detalles de las simulaciones	62
5.	Resultados obtenidos para la monocapa formada por moléculas con cabezas iónicas	67
5.1.	Comportamiento de Fases	67
5.1.1.	Fase de Coexistencia Líquido Expandido-Gas	67
5.1.2.	Fase de Líquido Expandido	68
5.1.3.	Fase de Líquido Condensado	69
5.1.4.	Fase de Líquido Condensado no-inclinado	71
5.2.	Parámetros de orden y transiciones de fase	71
5.3.	Diagramas de Fase	78
6.	Resultados obtenidos para la monocapa formada por moléculas con cabezas polares	83
6.1.	Comportamiento de Fases	83
6.2.	Parámetros de orden y transiciones de fase	85
6.3.	Diagramas de Fase	90
7.	Conclusiones	99
A.	Método de Ewald para interacciones Coulombianas y dipolares	101
A.1.	Planteamiento del Problema	101
A.2.	Función de Distribución de Carga	103
A.2.1.	Reformulando la Distribución de Carga	104
A.3.	Potencial de una Distribución de Carga Gaussiana	106
A.4.	Representación del Potencial de Largo Alcance en el Espacio de Fourier.	107
A.5.	Partículas Dipolares	110

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Esquema representativo de las principales características de una molécula con carácter anfifílico.	13
1.2. Isoterma $\Pi \sim A$	14
1.3. Diagrama de Grados de Libertad.	16
1.4. Esquema de las fases Presión Superficial–Temperatura de una monocapa de ácido heneicosanoico ($CH_3(CH_2)_{19} \cdot COOH$) [1].	17
2.1. Relación esquemática entre teoría, experimento y simulación computacional.	22
2.2. Celda computacional o unitaria y sus imágenes adyacentes.	29
2.3. La figura muestra el arreglo hexagonal de las cabezas moleculares en la fase hexática.	33
2.4. Vectores directores del parámetro de orden de inclinación colectiva	35
3.1. Diagrama esquemático del modelo de CG de una molécula de ácido graso en la interfase aire–agua [2], donde se representan $n \approx 3$ grupos de CH_2 como un monómero efectivo.	39
3.2. Gráfica del Potencial FENE (elástico no lineal de extensión finita)	41
3.3. Diagrama esquemático de la cola de una molécula anfifílica que muestra las características del potencial de enlace	41
3.4. Gráfica del potencial angular correspondiente a los ángulos de valencia	42
3.5. Diagrama esquemático que muestra el doblamiento de los enlaces contiguos alrededor de un monómero en una molécula anfifílica.	43
3.6. Diagrama que muestra el comportamiento del potencial LJ como función de la distancia intermolecular. Los triángulos rojos corresponden a la interacción entre monómeros del grupo de la cola, los círculos verdes corresponden al potencial de esfera suave entre las cabezas de las moléculas y la interacción entre las cabezas y los monómeros de las colas, los cuadros amarillos.	44
3.7. Diagrama que muestra el arreglo molecular de las moléculas anfifílicas depositadas sobre la monocapa.	45
3.8. Potencial hidrofóbico e hidrofílico de tipo FENE.	47

3.9.	La figura muestra la red periódica que se debe considerar al aplicar el método de imágenes a un sistema de partículas que interactúan a través de un potencial electrostático.	50
3.10.	Comportamiento de la entalpía (cuadrados) y de la densidad superficial (círculos) como función del número de ciclos de Monte Carlo para diferentes valores del parámetro de convergencia α^E	55
4.1.	Comportamiento de la Entalpía como función de la temperatura para sistemas en los que las cabezas moleculares no tienen carga o dipolo eléctrico, (triángulos amarillos), cuando tienen una carga, $q = 0.001$, (círculos rojos), y cuando tienen un dipolo eléctrico, $\mu = 0.001$ (cuadros azules). En los tres casos sistema está a la presión superficial, $\Pi = 0.1$, en unidades reducidas.	58
4.2.	Lo mismo que en la figura 4.1 excepto que la presión superficial del sistema es $\Pi = 3.0$	59
4.3.	Lo mismo que en la figura 4.1 excepto que la presión superficial del sistema es $\Pi = 10.0$	59
4.4.	Lo mismo que en la figura 4.1 excepto que la presión superficial del sistema es $\Pi = 25.0$	60
4.5.	Entalpía del sistema para una monocapa formada por 12×12 (círculos), 16×16 (cuadrados), y 20×20 (triángulos), moléculas anfifílicas con cabezas iónicas a la temperatura $T = 0.40$ para tres presiones diferentes: (a) $\Pi = 1.0$, (b) $\Pi = 5.0$, y (c) $\Pi = 10.0$	61
4.6.	Entalpía del sistema para una monocapa formada por 12×12 (círculos), 16×16 (cuadrados), y 20×20 (triángulos), moléculas anfifílicas con cabezas iónicas a la temperatura $T = 1.60$ para tres presiones diferentes: (a) $\Pi = 1.0$, (b) $\Pi = 5.0$, y (c) $\Pi = 10.0$	62
4.7.	Entalpía del sistema para una monocapa formada por 12×12 (círculos), 16×16 (cuadrados), y 20×20 (triángulos), moléculas anfifílicas con cabezas iónicas a la temperatura $T = 3.0$ para tres presiones diferentes: (a) $\Pi = 1.0$, (b) $\Pi = 5.0$, y (c) $\Pi = 10.0$	63
4.8.	Entalpía del sistema para una monocapa formada por 12×12 (círculos), 16×16 (cuadrados), y 20×20 (triángulos), moléculas anfifílicas con cabezas polares a la temperatura $T = 0.40$ para tres presiones diferentes: (a) $\Pi = 1.0$, (b) $\Pi = 5.0$, y (c) $\Pi = 10.0$	64
4.9.	Entalpía del sistema para una monocapa formada por 12×12 (círculos), 16×16 (cuadrados), y 20×20 (triángulos), moléculas anfifílicas con cabezas polares a la temperatura $T = 1.6$ para tres presiones diferentes: (a) $\Pi = 1.0$, (b) $\Pi = 5.0$, y (c) $\Pi = 10.0$	64

ÍNDICE DE FIGURAS

4.10. Entalpía del sistema para una monocapa formada por 12×12 (círculos), 16×16 (cuadrados), y 20×20 (triángulos), moléculas anfifílicas con cabezas polares a la temperatura $T = 3.0$ para tres presiones diferentes: (a) $\Pi = 1.0$, (b) $\Pi = 5.0$, y (c) $\Pi = 10.0$	65
5.1. Proyección en el plano X–Y de una configuración molecular de la fase LE-Gas. La temperatura y la presión son: $T^* = 3.85$ y a la presión, $\Pi^*=1$	68
5.2. Proyección en el plano x – y de una configuración molecular típica de la fase de líquido expandido. La temperatura y la presión son: $T^* = 2.65$ y a la presión, $\Pi^*=1$	69
5.3. Proyección en el plano X–Y de una configuración molecular típica de las fases (a) LC–NN y (b) LC–NNN.	70
5.4. Proyección en el plano x – y de una configuración molecular típica de las fases (a) Patrón de ordenamiento molecular y (b) LC-U. . .	71
5.5. Parámetros de orden como función del la temperatura a la presión $\Pi=1$	72
5.6. Parámetros de orden como función del la temperatura a la presión $\Pi=10$	75
5.7. Parámetros de orden como función del la temperatura a la presión $\Pi^*=20$	76
5.8. Parámetros de orden como función del la temperatura a la presión $\Pi=30$	78
5.9. Diagrama de fases Π^* versus T^* , de una monocapa de Langmuir con interacción iónica en el grupo hidrofílico.	79
5.10. Diagramas de fases T versus \mathcal{A} , de una monocapa de Langmuir con interacción iónica en el grupo hidrofílico.	80
5.11. Diagramas de fases para una monocapa sin interacciones de largo alcance [3].	81
6.1. Proyección en el plano $X - Y$ de configuraciones moleculares típicas en la fase LE-LC en la que las cabezas moleculares están ordenadas mientras que las colas moleculares se orientan isotrópicamente 6.1(a). En el cuadro 6.1(b) se muestra una configuración molecular de LC en la que las cabezas moleculares están ordenadas hexáticamente mientras que las colas moleculares se orientan hacia sus segundos vecinos más cercanos.	84

6.2. Proyección en el plano $X - Y$ de configuraciones moleculares típicas en la fase de LC en la que las cabezas moleculares se ordenan formando una fase hexática mientras que las colas moleculares se orientan hacia sus primeros (NN) 6.2(a) o bien hacia una dirección intermedia entre las fases NN y NNN 6.2(b) más cercanos.	85
6.3. Proyección en el plano $X - Y$ de dos configuraciones moleculares con diferentes patrones de ordenamiento de las colas –distintos de NN y NNN– con orden de corto alcance. En ambos casos las cabezas moleculares están ordenadas.	86
6.4. Proyección de los anfífilos con cabeza dipolar en el plano $x - y$, correspondientes a la transición de orden relacionada con un cambio de orden direccional del grupo de las colas.	92
6.5. Proyección de las colas moleculares con cabeza dipolar en el plano $X - Y$, correspondientes a la transición de orden relacionada con un cambio en la inclinación de las colas moleculares.	93
6.6. Parámetros de orden como función del la temperatura a la presión $\Pi^* = 30$	94
6.7. Proyección de las colas moleculares con cabeza dipolar sobre el plano $X - Y$, que ilustran las transiciones de orden relacionadas con un cambio en la inclinación de las colas moleculares.	95
6.8. Diagrama de fases Π versus T , de una monocapa con interacciones dipolares puntuales en las cabezas hidrofóbicas.	96
6.9. Diagramas de fases Temperatura versus área por molécula, \mathcal{A} , para una monocapa con interacciones dipolares puntuales en las cabezas hidrofóbicas.	97
6.10. Diagramas de fases para una monocapa sin interacciones de largo alcance [3].	98

RESUMEN

Esta tesis tiene como objetivo estudiar algunas de las transiciones de fase y los diagramas de fase, presión-temperatura, y temperatura-densidad molecular superficial, de un conjunto de moléculas anfífilas depositadas sobre una monocapa. El modelo molecular considera interacciones de corto alcance que emulan las fuerzas de van der Waals e interacciones de largo alcance debidas a la existencia de: (i) cabezas moleculares iónicas o (ii) cabezas polares en las moléculas que forman la monocapa. Para ello se realizaron extensas simulaciones de Monte Carlo en el ensamble -NPT- de un modelo molecular de “Coraza Granulada”, (CG) de moléculas anfífilas –depositadas sobre una monocapa–. Las colas hidrofóbicas están formadas por los grupos carbonados, CH_2 , y se representan como cadenas constituidas por, $l = N/n$, monómeros. Aquí, N representa el grado de polimerización de la molécula y n es el “grado de granulación”, que es número de carboxilos, CH_2 , representados por un monómero. Tomando en cuenta que el grado de polimerización de la mayoría de las moléculas anfífilas de interés está entre, $12 \leq N \leq 22$, y que el grado de granulación del modelo esta entre, $2 \leq n \leq 3$, entonces, el MCG a simular tiene un grado de polimerización de aproximadamente, $l = 7$. De estos siete monómeros se elige uno, la cabeza hidrofílica de la molécula, con una carga iónica, o bien un dipolo eléctrico, y con un tamaño que es ligeramente más grande comparado con los demás. Por lo tanto, es necesario incluir en las simulaciones las interacciones de largo alcance usando el método de las sumas de Ewald.

Mediante un análisis exhaustivo del comportamiento de diversos parámetros de orden como función de la temperatura y presión superficial, se obtuvieron diferentes fases. En el caso de moléculas con cabezas iónicas se obtuvieron las fases: Líquido Expandido y Gas (LE-Gas), Líquido Expandido (LE), Líquido condensado (LC) con las moléculas inclinadas hacia los primeros vecinos (NN), LC con las moléculas inclinadas hacia los segundos vecinos (NNN), Convivencia entre primeros y segundos vecinos (NN(N)), LC con las moléculas verticales –no-inclinadas– (U). Cuando las moléculas tienen cabezas polares se obtuvieron las fases: líquido expandido conviviendo con líquido condensado (LE-LC), Líquido condensado (LC) con las moléculas inclinadas hacia los primeros vecinos, LC con las moléculas inclinadas hacia los segundos vecinos, LC con las moléculas ver-

tales –no-inclinadas en convivencia con la fase de líquido condensado con las moléculas inclinadas hacia sus segundos vecinos.

Sorprendentemente, en ambos sistemas se encontraron transiciones de fase novedosas en la región de bajas temperaturas al aumentar la presión superficial. Se obtuvieron diferentes patrones de ordenamiento en donde una fracción de las moléculas de la monocapa apuntan hacia sus primeros vecinos más cercanos mientras que la otra fracción apunta hacia sus segundos vecinos más cercanos. También se observaron patrones de ordenamiento local y de corto alcance. Estas transiciones de fase no se observan cuando el modelo molecular considera a las cabezas sin carga iónica o sin dipolo eléctrico por lo que la estructura topológica de sus diagramas de fase es más rica al tener cabezas moleculares iónicas o polares. A pesar de la relativa simplicidad del modelo éste reproduce cualitativamente varias características de los diagramas de fase que se observan en los sistemas experimentales.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Una perspectiva histórica breve

MUCHOS fenómenos naturales han atraído el interés del hombre, uno de tales fenómenos es la presencia de líquidos inmiscibles o aceites sobre una superficie de agua. Una forma de adivinación del que hacían uso los antiguos Babilonios consistía en la difusión de aceite en un tazón con agua. Los antiguos Egipcios eran conocidos por haber observado que el aceite reducía la fricción y sosegaba el movimiento de las olas [4], así también, la técnica de pintura Japonesa que data de hace más de 1000 años llamada *sumi-nagashi* [5].

Benjamin Franklin (1706-1790), fue el primero en observar este fenómeno desde un enfoque científico. Observando, que si una gota de aceite se colocaba sobre un cristal horizontal o una superficie de mármol, esta se mantenía en su lugar. Más aún, cuando la gota era vertida en una superficie de agua se extendía de inmediato en una fina capa invisible. Este efecto fue demostrado en su famoso experimento en el estanque del parque *Clapham Common* en Inglaterra, donde demostró que una cucharadita de aceite se esparcía en más de la mitad de un acre de la laguna, además de atenuar el movimiento superficial del agua [6, 7]. Desde su primera observación de este fenómeno, Franklin comienza a llevar un pequeña cantidad de aceite con sígo a todas partes y sistemáticamente repitiendo este experimento cada vez que podía, observando siempre el mismo resultado [8].

Todos sus experimentos y observaciones fueron documentados en cartas a sus colegas científicos, comunicándoles así, que pueden aplicarse los principios de observación, experimentación y deducción teórica, a una nueva área de la ciencia. [6, 7]

Otras personalidades que aportaron observaciones importantes en este campo,

fueron entre otros, Shields, quien por medio de instrumentos muy rudimentarios, se percató que al derramar un poco de aceite vegetal sobre la superficie de un estanque, aún cuando el viento soplara con vigor, provocaba que el estanque permaneciera en calma. En 1891 Agnes Pockels obtuvo en su cocina la primera isoterma experimental de ácido esteárico (ácido octadecanoico, $C_{17}H_{35}\cdot COOH$) usando un tazón como contenedor de agua y un botón para medir la presión superficial [9]. Inspirado en estos experimentos caseros, Lord Rayleigh realizó sus propios experimentos, de los que concluyó que, el estrato del sedimento tenía un grosor igual a la longitud de una molécula. Así mismo, descubrió que se podían conseguir las isotermas disminuyendo la tensión superficial o bien, modificando el área superficial [10].

No obstante, la aportación más relevante a esta rama de la ciencia fue de Irving Langmuir (1881–1957), quien hizo de destacadas aportaciones a la Química de superficies, valiéndole el premio Nobel de Química en 1932. Fue el primero en proponer una perspectiva molecular, es decir, que las fuerzas que actúan en la monocapa son de corto alcance y que la interacción se produce solo cuando están en contacto entre sí. Así mismo, se apoyó en los resultados de Hardy, para proponer que un grupo funcional polar está relacionado con la orientación preferencial de las moléculas en el sustrato [11]. Langmuir y Harkins observaron que tanto la formación de la monocapa, como su estructura, estaban relacionadas con el carácter anfifílico de las moléculas [12].

Hoy en día se tienen técnicas experimentales sofisticadas que permiten estudiar con detalle la estructura y comportamiento de las monocapas. Entre ellas están la dispersión de rayos-X, la microscopía de fluorescencia, la microscopía de ángulo de Brewster, la dispersión de neutrones. Gracias a esto se han caracterizado un gran número de sustancias, algunas con estructuras análogas, como los ácidos grasos, los ésteres y los alcoholes [13].

1.2. Monocapas de Langmuir

Una monocapa de Langmuir es un recubrimiento monomolecular que está formado por un grupo de moléculas anfifílicas o surfactantes que se extiende sobre una interfase aire-agua y se caracteriza por tener una estructura asimétrica (Figura 1.1). Las moléculas tienen un extremo hidrofílico –compatible al agua–, comúnmente algún grupo funcional –neutro, anión, catión o dipolo–, que frecuentemente se le denomina “cabeza”, por ejemplo, grupos funcionales de tipo

1.2. MONOCAPAS DE LANGMUIR

ácido, alcohol o amina [14, 15]. Por otra parte, el extremo opuesto consiste de un –complejo lineal carbonado–hidrofóbico, –incompatible al agua–, comúnmente denominado “cola”. Este antagonismo entre la solubilidad de la “cabeza” y la insolubilidad de la “cola”, hacen que en una monocapa la parte hidrofílica se encuentre sumergida en el agua mientras que las cadenas anfílicas o alifáticas, se mantengan en el aire formando un sistema cuasi–bidimensional [16]. Es decir, una monocapa de Langmuir se forma en el balance apropiado entre la solubilidad del grupo hidrofílico (cabezas) y la cadena hidrofóbica (cola) de las moléculas anfílicas. Por ejemplo, para sustancias como los ácidos grasos, este balance se obtiene con moléculas cuya longitud se encuentra entre los 12 y 30 carbonos.

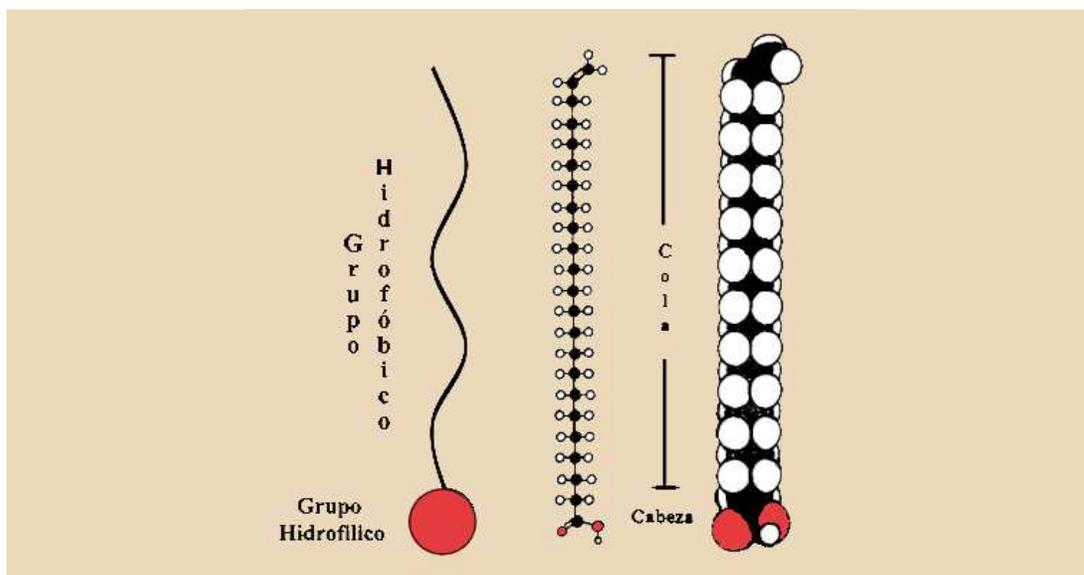


Figura (1.1) Esquema representativo de las principales características de una molécula con carácter anfifílico.

La formación de monocapas de Langmuir en la intercara aire–agua se estudia experimentalmente empleando una palangana de Langmuir. La preparación de una monocapa consiste en que el componente anfifílico se mezcle con un disolvente volátil ¹. Al evaporarse el disolvente las moléculas anfílicas ocupan toda la superficie disponible dando lugar a la formación espontánea de la monocapa. Con la palangana de Langmuir es posible controlar la temperatura de la superficie así como el área superficial [18].

¹En este proceso, la elección del disolvente, o mezcla de disolventes, es fundamental, ya que debe favorecer la dispersión máxima de las moléculas anfílicas en el agua [17]

1.3. Descripción de las Isotermas y Transiciones de Fase.

La fuente principal de datos termodinámicos relacionados con las monocapas es la medición de isotermas presión superficial, Π , Vs. área por molécula, $\tilde{A} = A/N$. El comportamiento termodinámico de una monocapa, está descrito por la ecuación de estado, $\Pi = \Pi(\tilde{A}, T)$, donde T es la temperatura y \tilde{A} es el área por molécula. La presión superficial Π , se define como la diferencia entre la tensión superficial del agua pura y la tensión superficial del agua con la monocapa, es decir, $\Pi = \gamma_o - \gamma$ [19].

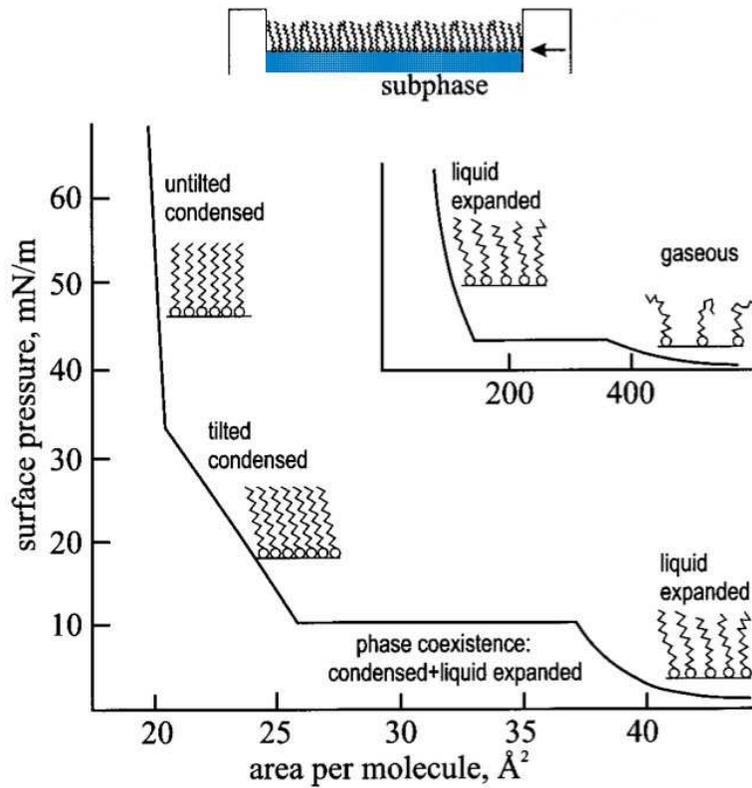


Figura (1.2) Diagrama esquemático de una isoterma $\Pi-\tilde{A}$, donde se muestran las diferentes fases de un tensoactivo. Las secciones horizontales de la isoterma representan la coexistencia de fases con transiciones de primer orden [20].

La Figura.1.2, muestra una isoterma característica de una monocapa de Langmuir formada por un ácido graso. La monocapa más diluida que se puede obtener tiene un área por molécula del orden de cientos de angstroms cuadrados y puede

1.3. DESCRIPCIÓN DE LAS ISOTERMAS Y TRANSICIONES DE FASE.

ser representada con buena aproximación como un gas bidimensional, es decir, se puede considerar como una fase gaseosa (G), debido a que la interacción entre moléculas es insignificante. Conforme aumenta la presión superficial y en consecuencia disminuye el área por molécula la monocapa cambia a un fase fluida muy comprensible, en la que las moléculas comienzan a experimentar fuerzas de atracción, formándose una estructura más compacta, que da lugar a la fase de líquido expandido (LE). Al comprimir aún más la monocapa se llega a un estado menos comprensible y más ordenado, conocida como, fase de Líquido Condensado (LC), esta transición de fase está representada como una línea horizontal en la isoterma, indicando una transición de fase de primer orden. En la fase LC las colas de las moléculas anfifílicas están más ordenadas, es decir, tienen en promedio el mismo ángulo de inclinación. Al aumentar más la presión –densidades aún mayores–, y antes de llegar al colapso, el grupo de las colas se ordena completamente dando lugar a una configuración molecular análoga a un sólido tridimensional, [1].

Si se continua aumentando la presión, después de haber llegado a la fase sólida, la monocapa se reorganizara en estructuras tridimensionales produciendo el colapso de la monocapa. Este colapso se manifiesta en el diagrama de fases Π versus \tilde{A} en una disminución rápida de la presión lo que da lugar a un cambio abrupto en la pendiente de la isoterma.

Investigaciones experimentales han revelado que las fases condensadas presentan estructuras similares a las de las fases esmécticas de los cristales líquidos [21], las cuales se pueden categorizar con cuatro parámetros de orden:

- ✧ Orden posicional en el grupo de las cabezas.
- ✧ Inclinación azimutal del grupo de las colas.
- ✧ Orden de enlace del grupo de las cabezas.
- ✧ Orden de “espina–pez” (del inglés herringbone).

Muchos sistemas experimentales presentan diagramas de fase presión V s temperatura con una topología genérica semejante a la que se muestra en la Fig. 1.4.

Se observa que en la región de bajas presiones, hay diversas fases en las que las colas muestran inclinación pero con simetrías diferentes. La fase L_2 muestra una inclinación colectiva de las colas hacia el primer vecino (NN). Las fases L'_2 y O_v corresponden a una inclinación colectiva de las colas hacia los segundos vecinos más cercanos (NNN). Así mismo, en la región de altas presiones existen

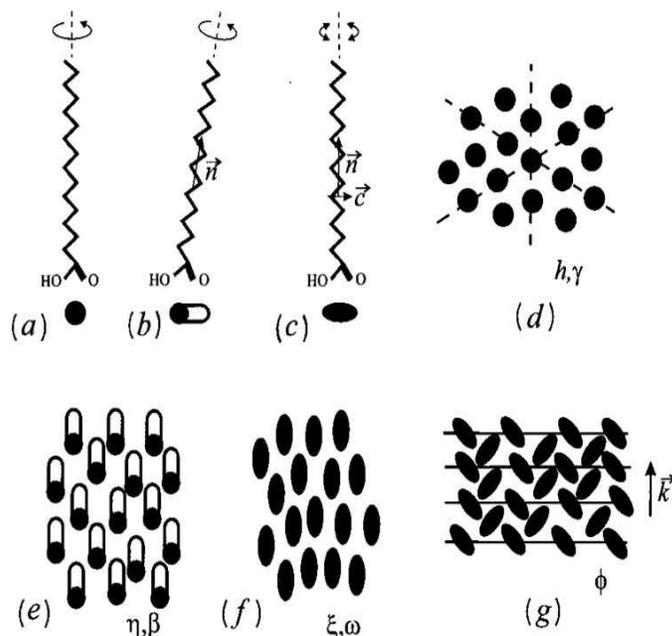


Figura (1.3) Grados de Libertad de las moléculas y ordenamiento, (a)–(c) Grados de libertad de las moléculas individuales, (d) Orden Hexagonal del grupo de las cabezas, (e) Inclinación, (f) Orden paralelo de las colas en conformación trans, (g) Cristalización en una dirección de la estructura “espina-peíz” [20].

dos fases que no muestran inclinación alguna, la fase nombrada super líquida, (SL) y la fase sólida (S). En las fases L_2'' y CS, la conformación es análoga a un cristal bidimensional, no obstante, en la primera las colas se encuentran inclinadas hacia el vecino más cercano (NN), mientras que en la segunda las colas están completamente erguidas (U) [1].

1.4. Dependencia de la longitud de la cadena alifática o hidrocarbonada.

Las temperaturas a las que ocurren las transiciones de las diferentes fases depende en gran medida de la longitud del grupo de cadenas hidrocarbonadas, las colas. Cadenas cortas de moléculas orgánicas con una cabeza polar tienden a ser solubles en solventes polares como el agua. No obstante, cuando aumenta la longitud del hidrocarburo no-polar, la cadena no-polar eventualmente será mayor

1.4. DEPENDENCIA DE LA LONGITUD DE LA CADENA ALIFÁTICA O HIDROCARBONADA.

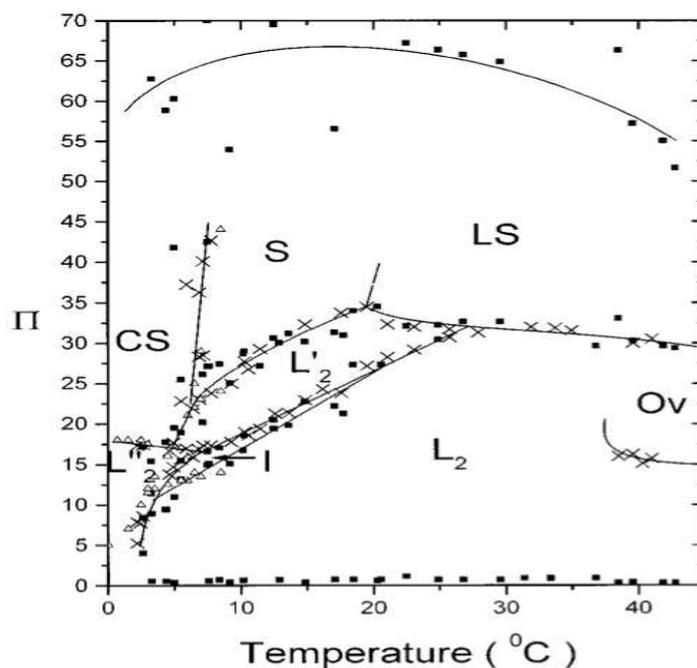


Figura (1.4) Esquema de las fases Presión Superficial–Temperatura de una monocapa de ácido heneicosanoico ($CH_3(CH_2)_{19} \cdot COOH$) [1].

que la “cabeza” polar y la molécula será insoluble en solventes polares, mientras que será soluble en solventes no-polares [22]. Debido a lo anterior se tiene que si las cadenas hidrocarbonadas son de mayor tamaño, las transiciones se observan a temperaturas más altas. En cadenas con longitudes entre C_{16} y C_{22} , se ha observado que al aumentar cada vez en dos grupos de *metilenos* (CH_2), las líneas de coexistencia de las transiciones de fase ($SL - Ov - L_2$), se apartan en aproximadamente $5^\circ C$ [23].

Comparaciones cuantitativas entre diferentes tipos de monocapas con moléculas de diferentes longitudes indican la existencia de “*estados correspondientes*” de las monocapas. En las fases condensadas de cadenas anfífilas largas, las moléculas se agrupan o empaquetan en un arreglo característico, de forma tal que si dos sustancias poseen diferentes grupos de cabezas y sus monocapas están localizadas en ambientes diferentes, sus estructuras son totalmente equivalentes. Es decir, en estos estados moléculas anfífilas con diferentes longitudes presentan la misma orientación del grupo de las colas y el mismo empaquetamiento cuando se encuentran en la misma subfase a la misma temperatura, sin importar si tienen diferentes grupos de cabezas. [24].

Por otra parte, se sabe que un soluto polar o cargado se disolverá en un solvente polar o cargado, mientras que un soluto no polar será insoluble en un solvente polar o cargado. Lo anterior significa que las sustancias iónicas se disolverán generalmente en solventes polares –como agua– y moléculas no-polares son generalmente solubles en solventes no-polares. Debido a lo anterior se tiene que otra característica importante del grupo de cadenas hidrocarbonadas es su capacidad de formar agregados. Ésto se debe a que la energía de transferencia entre una molécula no polar dentro de un ambiente acuoso produce un aumento en la entropía. Para contrarrestar éste incremento entrópico se forman agregados moleculares, es decir, monocapas, micelas, vesículas, etc.

1.5. Dependencia del grupo polar

Muchas otras sustancias que son ligeramente diferentes de los ácidos grasos en la estructura química de las cabezas, tales como los alcoholes, los ésteres, y los acetatos, también forman monocapas de Langmuir estables. Una forma de alterar el comportamiento termodinámico y de fases de las monocapas es modificando la interacción entre las cabezas ésto se logra modificando el PH de la fase líquida. Por ejemplo, en el caso de los ácidos grasos, la disminución del PH, da lugar a que las transiciones de fase en el diagrama Π - T se trasladen hacia la región de bajas presiones.

1.6. Aplicaciones de las monocapas.

El estudio de las monocapas es fundamental en diversas ramas de la Ciencia y la Tecnología. Las monocapas pueden servir como modelo para estudiar diversos sistemas biológicos como proteínas y biomembranas, éstas últimas, se puede considerar como la unión de dos monocapas de fosfolípidos, y su investigación catalítica de enzimas [25, 26]. Igualmente en el estudio y síntesis de tensoactivos pulmonares, películas lagrimales, entre otros [27].

En sistemas de aplicación tecnológica, sirven como dispositivos electrónicos moleculares, capacitores y sensores, por mencionar algunos [28]. En óptica no lineal, para procesar señales ópticas [29], así mismo, para la detección de gases, especialmente aquellos que tienen un carácter ya sea oxidante, reductor, ácido o

1.6. APLICACIONES DE LAS MONOCAPAS.

básico. Así también, tienen aplicaciones como geles “inteligentes”, explotando las propiedades de estímulo–respuesta que se observan en los geles micelares ante cambios en factores del ambiente [30]. Los campos de aplicación de estos geles comprenden la hidrometalurgia, procesamiento de alimentos [31], transporte y liberación de medicamentos, cosméticos [32], entre otros.

CAPÍTULO 2

SIMULACIONES MOLECULARES.

2.1. Introducción

L DESARROLLO de las computadoras digitales a partir de la década de los 1950's, y su aplicación a la resolución de problemas tecnológicos y científicos, ha introducido una tercera metodología en la investigación científica: la simulación computacional [33]. Este método, de carácter complementario y/o alternativo a los modos convencionales de hacer ciencia, ha tenido un fuerte impacto en prácticamente todos los campos del conocimiento. El objetivo de una simulación computacional es resolver numéricamente las ecuaciones de los modelos teóricos, haciendo uso intensivo y extensivo de las computadoras.

La simulación computacional se introdujo en la física como una herramienta para estudiar sistemas de muchos cuerpos en los años 1950's, con el trabajo de [34]. Posteriormente, resultados relevantes obtenidos en el estudio de propiedades de los líquidos con simulaciones de dinámica molecular dieron más credibilidad al método de simulación computacional. Su uso se extendió rápidamente a temas tan diversos como la física del estado sólido, la física de fluidos, la cromodinámica cuántica, la relatividad general, la física de plasmas, la física de la materia condensada, la física nuclear y la ciencia de materiales, entre muchas otras más.

Actualmente, gracias al desarrollo tecnológico vertiginoso de los procesadores la simulación computacional se ha constituido como una herramienta científica esencial, tanto en el área experimental como en la teórica. Mediante un “*modelo computacional razonable*” no solo se pueden reproducir resultados obtenidos en experimentos de laboratorio, sino que además, permite hacer predicciones en intervalos de parámetros que son muchas veces imposibles de alcanzar experimentalmente. Adicionalmente, la visualización de los resultados obtenidos tiene actualmente un papel fundamental debido a que también se obtienen imágenes

gráficas aún a nivel molecular [35].

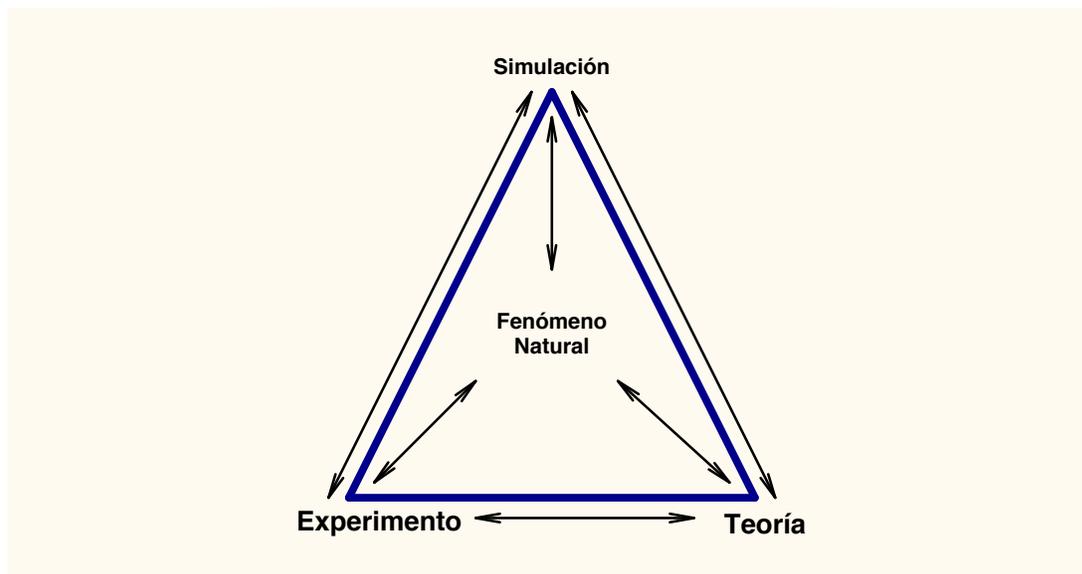


Figura (2.1) Relación esquemática entre teoría, experimento y simulación computacional.

En los últimos años, se han desarrollado algoritmos eficientes, estructuras de datos, herramientas de visualización y comunicación con el objetivo de “modelar computacionalmente” los sistemas biológicos, lo que se ha denominado, “experimentos *in silico*” [36, 37]. La *bioinformática* es una rama de las ciencias biológicas que trata con el estudio de los métodos para categorizar, analizar y almacenar datos biológicos tales como el ADN/ARN, secuenciamiento de proteínas y estructura, interacciones genéticas, etc. [38, 39].

2.2. Algoritmos de simulación molecular

En esta tesis se usa una vertiente de las *simulaciones computacionales* que en las últimas dos décadas se le ha dado el nombre de “*simulaciones moleculares*”. El nombre se relaciona con el hecho que en la computadora se simulan las fuerzas o potenciales de interacciones entre moléculas que constituyen el sistema bajo ciertas condiciones termodinámicas de interés [40, 41, 35]. Existen dos algoritmos básicos para realizar simulaciones moleculares: (i) Dinámica molecular y, (ii) Monte Carlo. Con el algoritmo de dinámica molecular se resuelven las ecuaciones

2.2. ALGORITMOS DE SIMULACIÓN MOLECULAR

de movimiento de Newton de cada una de las moléculas del sistema introduciendo un “modelo de fuerzas de interacción inter-molecular”. Resolviendo numéricamente las ecuaciones de movimiento acopladas junto con las correspondientes restricciones impuestas por las condiciones termodinámicas de interés se obtienen las posiciones y momentos lineales de las moléculas como función del tiempo a partir de los cuales se calculan las propiedades termodinámicas de equilibrio y no equilibrio del sistema [42]. No obstante, existe una dificultad relacionada con la escala de tiempo que se puede simular, usualmente ésta escala es mucho menor que la escala de tiempo de evolución real de una molécula con muchos átomos [41].

Por otra parte, el algoritmo de Monte Carlo es un procedimiento estocástico iterativo que muestrea el espacio de configuración de un modelo determinista usando conjuntos de números pseudo-aleatorios y una distribución de probabilidad para producir una “nueva configuración” del sistema a partir de la “configuración anterior”, generando así una cadena de Markov [43]. Una cadena de Markov es una secuencia finita de eventos aleatorios que ocurren en un sistema en la que el estado presente que caracteriza al sistema de interés depende solamente del estado inmediato anterior que caracterizó al sistema. En la siguiente subsección se hace una presentación breve de este algoritmo.

2.2.1. Algoritmo de Monte Carlo

En esta tesis se usa explícitamente el algoritmo de *Metropolis*, que consiste en generar una caminata aleatoria en el espacio de configuración [43]. La caminata se realiza de tal forma que las coordenadas de las N partículas, \vec{r}_i , con $1 \leq i \leq N$, se distribuyen de acuerdo con la función de probabilidad apropiada. Usualmente ésta función de probabilidad es la distribución de Boltzmann,

$$\mathcal{P}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \simeq \exp(-U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)/k_B T), \quad (2.1)$$

donde $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ representa la energía potencial del sistema y es una función de las coordenadas de todas las partículas, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. El valor promedio de una observable física, \mathcal{A} que depende explícitamente de las coordenadas de las partículas se escribe como:

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N \mathcal{A}(\vec{r}_i) \exp(-U(\vec{r}_i)/k_B T)}{\sum_{i=1}^N \exp(-U(\vec{r}_i)/k_B T)}. \quad (2.2)$$

La implementación práctica de este algoritmo para un sistema de N partículas contenidas en un volumen V a la temperatura T es de acuerdo con los siguientes

pasos:

1. Se calcula la energía potencial de interacción $U_{\text{inicial}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ de la configuración inicial del sistema.
2. Se selecciona aleatoriamente una partícula y se desplaza la cantidad $\Delta\vec{r}$. La magnitud y dirección del desplazamiento se efectúan aleatoriamente, obteniendo la nueva posición, $\vec{r}' = \vec{r} + \Delta\vec{r}$. Con la nueva configuración se calcula la nueva energía del sistema, $U_{\text{final}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}', \dots, \vec{r}_N)$.
3.
 - i Si $\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}} < 0$, entonces se acepta el desplazamiento de la partícula elegida. Después se elige al azar otra partícula del sistema y se realiza el desplazamiento aleatorio correspondiente. Se verifica si se cumple la condición de aceptación de la movida.
 - ii Si $\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}} > 0$, esto es, la energía del sistema aumentó al realizar el desplazamiento de la partícula, entonces se elige un número aleatorio α , distribuido uniformemente en el intervalo $(0, 1)$ y se realiza el siguiente procedimiento:
 - Si $\alpha < \exp(-\beta\Delta U)$ entonces, se acepta el desplazamiento y se vuelve al paso inicial.
 - Si $\alpha > \exp(-\beta\Delta U)$ entonces, se rechaza el desplazamiento, regresando la partícula a su posición original y se vuelve al paso inicial.
4. Después de repetir iterativamente el procedimiento anterior un número, $M = \mathcal{M}_0 N$, de veces con \mathcal{M}_0 un entero, se miden las observables físicas de interés, $\mathcal{A}_k(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$. Con la finalidad de minimizar las correlaciones entre configuraciones sucesivas del sistema, las mediciones se realizan cada N desplazamientos de Monte Carlo aceptados. A este conjunto de N desplazamientos de Monte Carlo, le llamaremos *un ciclo de Monte Carlo*. Además, para minimizar posibles correlaciones entre el conjunto de valores de la observable \mathcal{A} , se construyen M'_0 bloques de tamaño M_0 y se obtiene el promedio parcial para cada uno de ellos,

$$\bar{\mathcal{A}} = \frac{1}{M_0} \sum_{l=1}^{M_0} \mathcal{A}_l. \quad (2.3)$$

De esta forma se obtiene un conjunto de M'_0 resultados estadísticamente independientes para la observable \mathcal{A} con los que se obtiene finalmente el

2.2. ALGORITMOS DE SIMULACIÓN MOLECULAR

valor promedio de la observable,

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{1}{M'_0} \sum_{l=1}^{M'_0} \mathcal{A}_l. \quad (2.4)$$

Las fluctuaciones estadísticas se obtienen calculando la desviación estándar definida como.

$$\Delta \mathcal{A} = \frac{\langle \mathcal{A} \rangle^2 - \langle \mathcal{A}^2 \rangle}{\sqrt{M'_0 - 1}} \quad (2.5)$$

En los párrafos anteriores se describió el algoritmo de MC cuando el sistema de interés se estudia en el ensamble N, V, T . No obstante, cuando las simulaciones se realizan en el ensamble *isotérmico-isobárico* (N, Π, T), el número de moléculas, la temperatura y la presión superficial son constantes, mientras que el volumen fluctúa de tal forma que Π sea constante. Por tal razón en las simulaciones se realizan tres movimientos adicionales que manipulan las dimensiones del área de la base de la caja de simulación: dos que cambian los lados del paralelogramo en el plano $x-y$, y una deformación de cizalla que permite modificar el ángulo de las esquinas de la base de la caja de simulación. Esta deformación facilita el rearrreglo de las moléculas permitiendo alcanzar eficientemente estados de equilibrio que de otra forma no serían accesibles. Las simulaciones moleculares requieren de un número de iteraciones que típicamente es del orden de centenas de millar [2, 35].

2.2.2. Cadena de Markov.

En esta subsección se introduce brevemente el concepto de cadena o proceso de Markov que es un concepto básico para realizar simulaciones moleculares de Monte Carlo. Para ello se denota por X_t el valor de una variable aleatoria X al tiempo t y definimos el “espacio de estados” al conjunto discreto o continuo de valores que puede tener la variable X . Se define un proceso de Markov como aquél en el que las probabilidades de transición entre los diferentes valores de X que forman el “espacio de estados” dependen solamente del valor de la variable aleatoria en el estado actual, es decir,

$$\mathcal{P}(X_{t+1} = s_j | X_0 = s_k, \dots, X_t = s_i) = \mathcal{P}(X_{t+1} = s_j, | X_t = s_i). \quad (2.6)$$

Por lo anterior, se dice que una variable aleatoria X representa un proceso de Markov si para predecir su valor futuro solamente se requiere su valor presente, es decir, la transición de probabilidad para ir de un estado $X_{t_0} \rightarrow X_{t_0+\delta t}$ es independiente de los estados anteriores $X_{t < t_0}$. Así pues, un proceso de Markov es aquél

que genera una secuencia o conjunto de variables aleatorias, X_{t_k} , $k = 0, 1, 2, 3, \dots$ que constituyen una cadena de Markov.

Un proceso de Markov específico se define por una transición de probabilidad o kernel de transición, $\wp(i, j) = \wp(j \rightarrow i)$ y representa la probabilidad de que el proceso en el estado s_i se mueva al estado s_j en un solo paso o transición, por lo que el factor de control en una cadena de Markov es la probabilidad de transición. Sean $\varrho_j(t)$ la probabilidad de que la cadena este en el estado j al tiempo t y $\varrho(t)$ el vector renglón de probabilidades al tiempo t en el “espacio de estados”. Al tiempo inicial, $t = 0$ en proceso inicia usualmente desde un estado particular por lo que la cadena se especifica por el vector, $\varrho(0)$, que tiene solamente una componente que es igual con la unidad y todas las demás componentes son cero. Conforme el proceso evoluciona en el tiempo los valores de las probabilidades también evolucionan de acuerdo con las transiciones que ocurren en el “espacio de estados”.

La probabilidad de que la cadena tenga un valor s_j al tiempo $t+1$ esta descrita por la ecuación de *Chapman–Kolmogorov* que es la suma sobre todas las probabilidades de que en el paso actual el proceso se encuentre en un estado particular y de la probabilidad de transición del estado actual a uno nuevo, es decir,

$$\varrho_i(t+1) = \sum_k \wp(k \rightarrow i) \varrho_k(t) = \sum_k \wp(k, i) \Pi_k(t). \quad (2.7)$$

Las iteraciones sucesivas de ésta ecuación describen la evolución de la cadena asociada al proceso. En el contexto de simulaciones moleculares de sistemas en equilibrio térmico, la probabilidad de transición está dada por la distribución de probabilidad de Maxwell-Boltzmann,

$$\mathcal{P}_i \propto e^{-E_i/k_B T}, \quad (2.8)$$

donde E_i representa la energía del sistema en el estado i , T es la temperatura del sistema y k_B es la constante de Boltzmann.

Una condición necesaria para que la distribución de Maxwell-Boltzmann represente una probabilidad de transición en un sistema e equilibrio térmico es que ésta sea una distribución estacionaria, es decir, si el sistema alcanza el equilibrio en un tiempo, t_{eq} . entonces el sistema permanecerá en equilibrio a un tiempo, $t > t_{eq}$. lo que lleva al concepto de “balanceo detallado”, es decir,

$$\wp(k \rightarrow i) \varrho_k^{eq} = \wp(i \rightarrow k) \varrho_i^{eq}. \quad (2.9)$$

2.2. ALGORITMOS DE SIMULACIÓN MOLECULAR

entonces,

$$\frac{\wp(i \rightarrow k)}{\wp(k \rightarrow i)} = \exp\left(-\frac{E_k - E_i}{k_B T}\right). \quad (2.10)$$

Es importante observar que la condición de balanceo detallado solamente determina la razón de las probabilidades de transición, por lo que muchas posibles elecciones de $\wp(k \rightarrow i)$ satisfacen la condición anterior [44].

2.2.3. Generador de Números Aleatorios.

Para realizar una simulación de Monte Carlo es necesario disponer de un algoritmo generador de números aleatorios que sea eficiente. En esta tesis el término *número aleatorio* se refiere a un elemento de una sucesión de números *seudo-aleatorios* generados en una computadora. Se usa el término *seudo-aleatorio* debido a que la generación de una sucesión de *números aleatorios* esta totalmente determinada por la la condición inicial *–semilla inicial–*, que es necesaria para iniciar el proceso iterativo que da lugar a la sucesión. Por otra parte, un algoritmo eficiente para generar sucesiones de *números aleatorios* debe tener una longitud de correlación pequeña y un ciclo de repetición suficientemente grande. Debido a lo anterior se han hecho esfuerzos importantes en desarrollar algoritmos eficientes que generen sucesiones de *números aleatorios* eficientes.

En ésta tesis se usó el algoritmo generador de *números aleatorios* desarrollado por Makoto Matsumoto y Takuji Nishimura, (1996/1997), denominado **Mersenne Twister** [45]. Se trata de un generador de números aleatorios basado en la implementación de un autómata celular lineal en una y dos dimensiones que tiene las siguientes ventajas: (i) No requiere de la búsqueda de polinomios primitivos como en otros algoritmos y produce sucesiones con periodos de $2^m - 1$, con $m = 2, 3, 5, 89, 9689, 2170, \text{ y } 859433$. (ii) No requiere de construcciones híbridas y es una modificación del algoritmo “Rule-90” de Wolfram. Este algoritmo cumple satisfactoriamente diferentes pruebas estadísticas como son, DieHard [46] y TestU01 [47].

2.2.4. Condiciones de Frontera.

En una simulación numérica es imposible simular el universo del sistema de interés. Usualmente se elige una región del sistema de interés para realizar la simulación. Esta región tiene ciertas fronteras con el ambiente que rodea al sistema

y en muchos casos es necesario considerar los procesos físicos que tienen lugar en la frontera o en regiones cercanas a ésta. Condiciones de frontera distintas puede conducir a resultados diferentes, así también una elección incorrecta de las condiciones de frontera puede producir resultados sin sentido físico.

Existen varios tipos de condiciones de frontera que se eligen dependiendo del sistema de interés y de las cantidades físicas que se deseen calcular. Por ejemplo, las más comunes son las condiciones de frontera mixtas, en las que pueden ser libres o rígidas en ciertas direcciones y periódicas en otras, o bien, condiciones de frontera estocásticas en las que los átomos o moléculas localizados más lejos que una distancia característica se sustituyen por un baño térmico.

La introducción de condiciones de frontera periódicas en una simulación permite analizar sistemas de tamaño grande –por ejemplo, un mol de un gas, 10^{23} moléculas– simulando una región pequeña –unas decenas o centenas de miles de moléculas en el caso de un gas– que se localiza lejos de las fronteras físicas. En éstas circunstancias se define una “celda computacional” o “celda unitaria” que contiene un cierto número de moléculas que es usualmente significativamente menor que el número de Avogadro. En el caso de interacciones electrostáticas, es necesario que la “celda computacional” se replica por todo el espacio hasta formar una “red o cristal” infinito. Es decir, si en la “celda computacional” las moléculas tienen posiciones \vec{r}_i , con $i = 1, 2, 3, \dots, N$, entonces, las condiciones de frontera a lo largo de cada uno de los ejes coordenados producen imágenes espejo de las moléculas en las posiciones definidas por,

$$\vec{r}_i^{\text{imag}} = \vec{r}_i + l\vec{a} + m\vec{b} + n\vec{c}, \quad (2.11)$$

donde los vectores \vec{a} , \vec{b} , y \vec{c} definen los lados de la “celda computacional” y l, m, n son números enteros que varían en el intervalo $[-\infty, +\infty]$. De esta forma cada molécula en la “celda computacional” interacciona no solamente con aquéllas que se localizan en la celda misma sino que también interacciona con las moléculas imagen localizadas en las “celdas computacionales” adyacentes, como se muestra en la figura (2.2). De ésta forma la elección de la “celda computacional” no tiene efecto alguno que altere las fuerzas o el comportamiento del sistema. Usualmente se elige una “celda computacional” cúbica, no obstante, es posible elegir otras geometrías, tales como, dodecaedros rómbicos u octaedros truncados. El uso de geometrías diferentes para la “celda computacional” permite verificar la influencia de las simetrías de una geometría específica en el comportamiento del sistema.

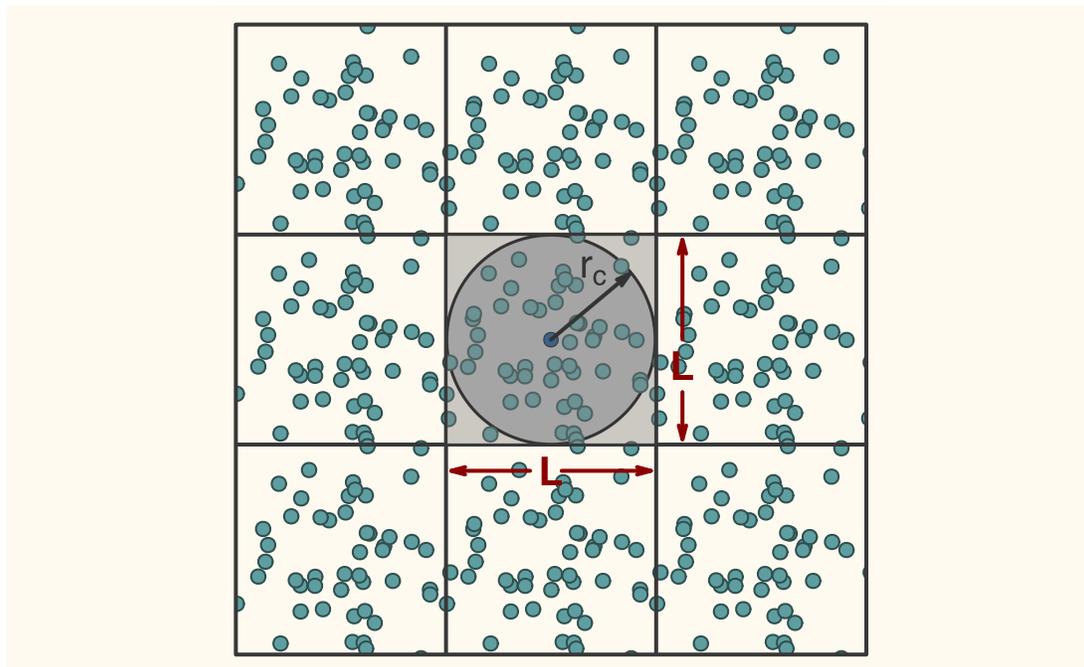


Figura (2.2) Celda computacional o unitaria y sus imágenes adyacentes.

Algunas limitaciones que introducen las condiciones de frontera periódicas son: (1) El tamaño de la “celda computacional” deber ser mayor que $2R_{\text{corte}}$, donde R_{corte} es el radio de corte y representa la distancia a la que el potencial de interacción se define como diferente de cero. La molécula i interacciona con la molécula j localizada a una distancia menor que el radio de corte así como con moléculas en las celdas imagen contiguas que se localicen dentro del radio de corte. Esta última condición se denomina “criterio de imagen mínima” [35]. (2) El tamaño específico de cualquier característica estructural en el sistema de interés o la escala de longitud característica de cualquier efecto relevante debe ser menor que el tamaño de la “celda computacional”. (3) Con la finalidad de minimizar los efectos del tamaño del sistema en las cantidades que se calculan es necesario realizar simulaciones con sistemas de tamaño diferente, –variar el número de moléculas que se localizan en la “celda computacional”– para ver que los resultados son independientes del tamaño del sistema.

2.3. Unidades Reducidas

Para realizar simulaciones moleculares es siempre conveniente expresar las cantidades básicas: distancia, tiempo, densidad y de energía en unidades reducidas para expresar en términos de éstas otras cantidades y propiedades físicas que se calculan en las simulaciones. Lo anterior facilita su evaluación y comparación con respecto a un sistema de referencia específico. Por ejemplo cuando se usa el potencial de Lennard–Jones (Sec. 3.3.3), usualmente se seleccionan las unidades básicas a saber: como unidad de longitud el diámetro de la molécula, σ , como unidad de energía la profundidad del pozo de potencial, ϵ , y la masa de la molécula, m . A partir de estas cantidades de referencia se escriben todas las demás, por ejemplo, la distancia reducida, x^* , el tiempo reducido, t^* , la temperatura reducida, T^* , la energía reducida, u^* , la presión reducida, P^* , y la densidad reducida, ρ^* se expresan de la siguiente forma, respectivamente,

$$\begin{aligned} x^* &= \frac{x}{\sigma}, & t^* &= \frac{t}{\sigma\sqrt{\frac{m}{\epsilon}}}, & T^* &= \frac{k_B T}{\epsilon}, \\ E^* &= \frac{E}{\epsilon}, & P^* &= P\frac{\sigma^3}{\epsilon}, & \rho^* &= \rho\sigma^3. \end{aligned}$$

Donde las unidades reducidas se denotan con el asterisco en la parte superior de la letra que representa la cantidad.

Otra ventaja de introducir unidades reducidas es que de acuerdo con el principio de estados correspondientes todos los fluidos tienen aproximadamente el mismo factor de compresibilidad y todos se desvían del comportamiento del gas ideal por aproximadamente la misma cantidad cuando se comparan a la misma temperatura y presión reducidas. Por ejemplo, los siguientes valores de la densidad y temperatura reducidos, $\rho^* = 0.5$ y $T^* = 0.5$ corresponde al mismo estado de *Ar* a (60K, y $\rho=840\text{Kg/m}^3$) y de *Xe* a (112K y $\rho=1617\text{Kg/m}^3$).

Otra razón práctica para usar unidades reducidas es que usualmente las cantidades básicas tiene valores numéricos que pueden diferir en varios ordenes de magnitud lo que dificulta su manipulación en las simulaciones y conduce a errores y/o pérdida de precisión en las operaciones de punto flotante.

2.4. Parámetros de la Simulación

En esta sección se describen las cantidades básicas y los parámetros que caracterizan a la monocapa de Langmuir que se estudia en esta tesis. Las simulaciones moleculares de Monte Carlo se realizaron en el ensamble NPT y el código corres-

2.5. CANTIDADES TERMODINÁMICAS

pendiente se desarrollo y escribió en lenguaje de programación –ansi C–, en la plataforma UNIX–MacOSX.

Los valores de las cantidades y parámetros relevantes las simulaciones moleculares que reportan en esta tesis, se presentan en la tabla siguiente:

Cuadro (2.1) Parámetros del ensamble de la simulación.

$N = 144$	Número de moléculas anfífilas
$l = 7$	Número de monómeros por molécula
$MCs = 10^5 - 10^6$	Ciclos de Monte Carlo
$\frac{L_x^*}{L_y^*} = 2/\sqrt{3}$	Dimensiones de la base de la caja de simulación
$0 \leq \varphi_b < \pi$	ángulo del paralelogramo base
$0.10 < T^* \leq 4.0$	Intervalo de temperaturas
$1 \leq \Pi^* \leq 40$	Presión Superficial

2.5. Cantidades termodinámicas

En el ensamble canónico el número de partículas, la temperatura y el volumen son constantes. La función de partición correspondiente a este ensamble se representa en la forma

$$\mathcal{Z}_{NVT} = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int dr^N \exp[-\beta \mathcal{H}_{NVT}]$$

donde Λ es la onda de de Broglie y $\beta = \frac{1}{k_B T}$. En este ensamble la función Hamiltoniana es

$$\mathcal{H}_{NVT} = V(r) + \Pi A,$$

dado que podemos obtener la función de partición, por medio de una transformación de Laplace de $\mathcal{Z}_{N,V,T}$. De esta forma se obtiene la función Hamiltoniana efectiva \mathcal{H} , que define al sistema de interés,

$$\mathcal{H}_{N\Pi T} = V(r) + \Pi A - N k_B T \log(A),$$

donde $V(r)$ representa la energía interna, Π es la presión superficial aplicada, N

es el numero de partículas en el modelo y $A = L_x L_y \sin(\alpha)$ es el área de la base de la caja de simulación, con α el ángulo que forman los vectores unitarios a lo largo de los lados de la base de la caja de simulación. La función de partición correspondiente se escribe como,

$$\mathcal{Z}_{N,\Pi,T} = \int_0^\infty \int \exp \{ -\beta [V(r) + \Pi_A A] - N\beta^{-1} \log(A) \} d\vec{r} dA.$$

El valor promedio de una observable \mathcal{X} en este ensamble esta dado por la siguiente relación

$$\langle \mathcal{X} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}_{N,\Pi,T}} \int_0^\infty \int \mathcal{X}(s) \exp \{ -\beta [V(s) + \Pi_A A] + N \log(A) \} ds dA.$$

En las simulaciones el tensor de presiones se calcula usando la siguiente expresión,

$$\Pi_{\alpha,\beta}^{int} = \frac{1}{A} \left\langle \sum_{i=1}^N r_{i\alpha} F_{i\beta} \right\rangle + \frac{Nk_B T}{A} \delta_{\alpha,\beta}$$

en esta ecuación, F_i denota la fuerza sobre la partícula i -ésima.

2.6. Parámetros de Orden.

Para caracterizar las transiciones orden–desorden es necesario estudiar el comportamiento de los parámetros de orden asociados con las simetrías y los grados de libertad que caracterizan las fases presentes en el sistema. Se define como parámetro de orden a una cantidad física relacionada con la simetría de interés en el sistema. Esta cantidad es distinta de cero en la fase ordenada y es cero en la fase desordenada. En la sección 1.3 se describieron los diferentes tipos de orden que se presentan en una monocapa, no obstante, en nuestro análisis estudiaremos también el orden orientacional caracterizado por la inclinación de los ángulos directores de las moléculas con respecto a la vertical sin considerar las orientaciones azimutales específicamente. Esto facilita la caracterización de las fases inclinadas en el sistema. Existen parámetros de orden para caracterizar el orden posicional o bien el orden orientacional. En lo que sigue, introduciremos las definiciones de los parámetros de orden que se analizaron.

2.6.1. Parámetro de Orden Hexagonal ψ_6

2.6. PARÁMETROS DE ORDEN.

El parámetro de orden hexagonal, ψ_6 , está relacionado con el fenómeno de “derretimiento” en dos dimensiones propuesto por Kosterlitz y Thouless [48, 49, 50, 51] y se calcula para caracterizar el orden posicional de corto alcance así como el orden orientacional de cuasi-largo alcance. Éste parámetro se define por la siguiente ecuación:

$$\psi_6 = \left\langle \left| \frac{1}{6N} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^6 e^{6i\phi_{jk}} \right|^2 \right\rangle. \quad (2.12)$$

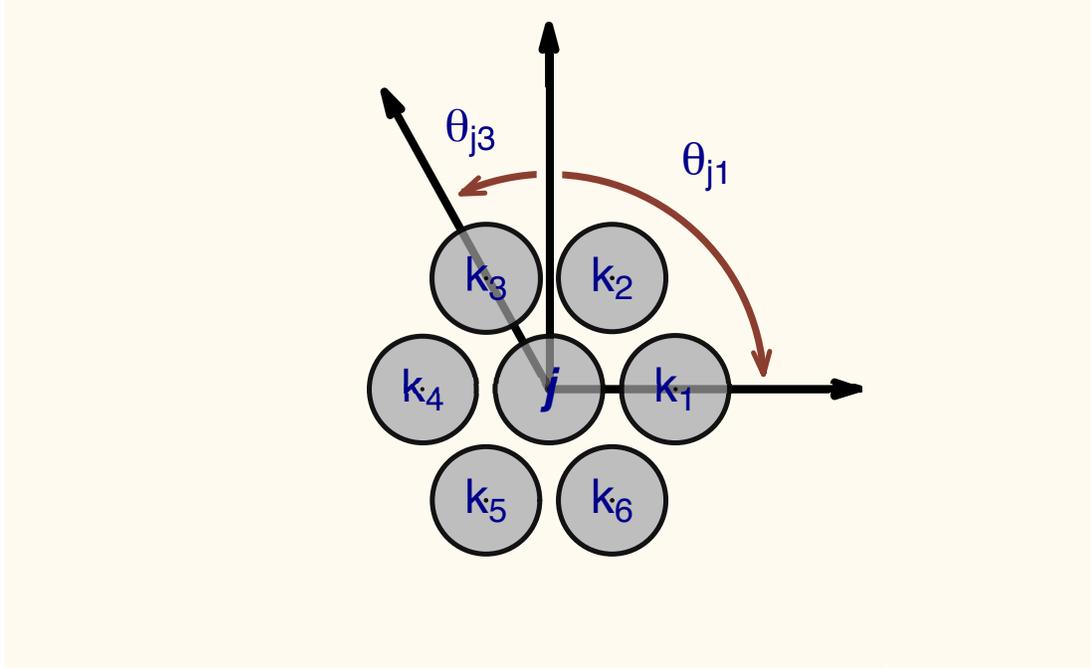


Figura (2.3) La figura muestra el arreglo hexagonal de las cabezas moleculares en la fase hexática.

La primer suma corre sobre el índice j que numera las cabezas moleculares mientras que el índice k numera los seis vecinos más cercanos. El ángulo ϕ_{jk} se mide entre el vector que conecta la cabeza central y sus cabezas contiguas y que son primeras vecinas, y el eje y positivo en un sistema de referencia localizado en el plano $z = 3$, tal como se muestra en la figura (2.3). Éste parámetro da información relacionada con el orden orientacional de cuasi-largo alcance de las direcciones entre monómeros primeros vecinos en la fase hexática. Esta cantidad es igual a la unidad cuando las cabezas moleculares se ordenan formando un arreglo hexagonal perfecto que se denomina fase hexática. En la medida en que la

configuración de las cabezas moleculares se desvía del ordenamiento hexagonal el valor de ψ_6 disminuye hasta que decae a cero cuando la configuración de las cabezas moleculares es aleatoria. La fase de Líquido Condensado se caracteriza por el ordenamiento hexagonal de las cabezas moleculares así como del ordenamiento orientacional de las colas de las moléculas. Por lo anterior, ϕ_{jk} , es de utilidad para identificar la frontera de fases entre el líquido expandido y líquido condensado.

2.6.2. Correlación de las inclinaciones moleculares.

El parámetro \mathcal{K}_{nn} es una medida de la correlación orientacional entre moléculas primeros vecinos, es decir, aquéllas seis moléculas que se localizan a la distancia más corta de la molécula de referencia,

$$\mathcal{K}_{nn} = \left\langle \frac{1}{6N} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^6 \frac{3}{2} \cos^2(\theta_{jk}) - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (2.13)$$

En ésta expresión la suma sobre el índice k corresponde a las seis moléculas que son primeros vecinos y la suma sobre el índice j corresponde a las N moléculas anfílicas del sistema. El ángulo θ_{jk} es el ángulo que forman los vectores directores de las moléculas j y k . El vector director, \vec{D}_i , de una molécula se define como aquél que va del centro de la cabeza molecular al centro del último monómero de la misma molécula, como se observa en la figura (2.4).

En la fase de LC \mathcal{K}_{NN} es relativamente grande mientras que en la fase de LE es aproximadamente cero.

2.6.3. Parámetro de la Inclinación Promedio de las Moléculas

Para medir el orden orientacional se calcula el promedio del coseno de los ángulos de inclinación, θ_i , de las moléculas, $\langle \cos(\theta_i) \rangle$. Los ángulos θ_i , miden la inclinación de los vectores, \vec{D}_i , –con respecto a la vertical–, que van del centro de la cabeza de las moléculas al centro del último monómero de cada una de las moléculas, como se indica en la figura (2.4). El promedio se calcula mediante la expresión,

2.6. PARÁMETROS DE ORDEN.

$$\langle \cos \theta_i \rangle = \left\langle \left[\frac{\vec{D}_i \cdot \vec{e}_z}{|\vec{D}_i|} \right] \right\rangle \quad (2.14)$$

donde, \vec{e}_z es un vector unitario en la dirección que el eje z . La notación $[\cdot]$, indica promedio sobre el ensamble de moléculas, mientras que $\langle \cdot \rangle$, representa el promedio estadístico que se obtiene una vez que ha finalizado la simulación. Por lo tanto, cuando θ_i es cercano a cero, el grupo de moléculas anfifílicas esta en promedio casi vertical, lo que corresponde al tipo de conformación molecular de la fase LC-U. En estas circunstancias, $\langle \cos \theta_i \rangle \simeq 1$. Por otra parte, si θ_i , es suficientemente grande, entonces, $\langle \cos \theta_i \rangle \simeq 0$, y las moléculas se encuentran en alguna de las siguientes fases inclinadas: LC-NN o LC-NNN, o bien en la fase desordenada con valores de θ tanto grandes como pequeños, pero que en promedio resulta en un valor de $\langle \cos \theta_i \rangle$ minúsculo.

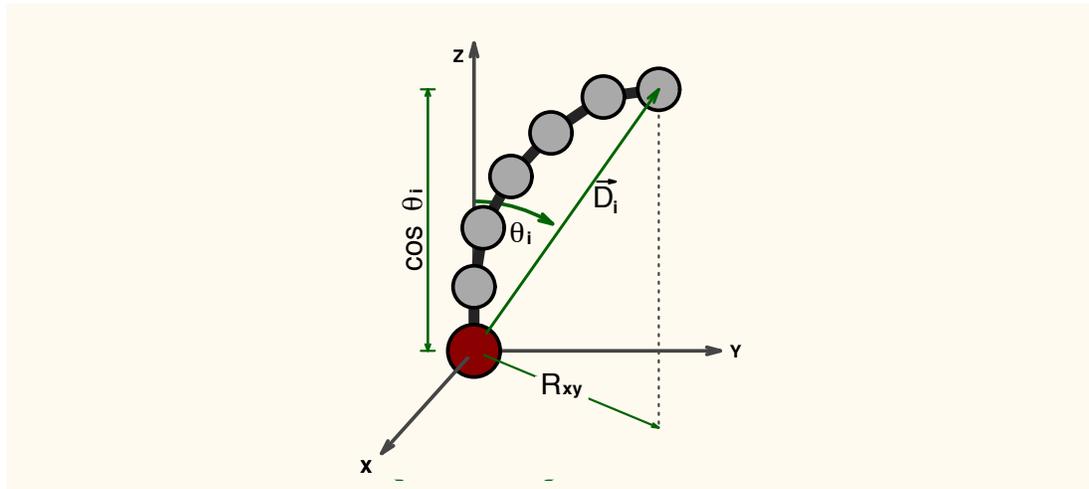


Figura (2.4) Vectores directores del parámetro de orden de inclinación colectiva

No obstante, esta cantidad por sí sola no proporciona información completa en relación a si en las moléculas existe una correlación en las inclinaciones o bien si hay una inclinación efectiva. Es decir, si los enlaces de los monómeros en cada molécula tienden a orientarse en la misma dirección o bien si el último o penúltimo enlace de la cola forman un ángulo mayor que cero con el resto de la molécula. Por lo tanto, para completar la información sobre las inclinaciones de las moléculas, es necesario considerar la longitud de la proyección, \vec{R}_{xy} , sobre el plano $x - y$, del vector \vec{R}_i , esto es,

$$\mathcal{R}_{xy} = \sqrt{\langle [x]^2 + [y]^2 \rangle} \quad (2.15)$$

donde x , y es la proyección del vector \vec{D}_i sobre el plano $z = 3$, como se muestra en la figura (2.4). El parámetro R_{xy} es muy cercano a cero cuando las moléculas están orientadas verticalmente en la fase ordenada no inclinada (LC-U). Por otra parte, cuando R_{xy} es mayor que cero, se tiene la fase inclinada hacia los vecinos más cercanos (LC-NN) y su valor aumenta aún más cuando la inclinación es hacia los segundos vecinos cercanos (LC-NNN). Sin embargo, cuando están en la fase de líquido expandido (LE), R_{xy} , también decrece en forma importante debido al desorden conformacional de las moléculas.

Por otro lado, el parámetro $\langle \cos \theta_i \rangle$ tiene valor de uno, cuando las moléculas están ordenadas verticalmente (LC-U), y decrece cuando las moléculas tienen una inclinación hacia sus primeros vecinos más cercanos, (LC-NN) o bien hacia sus segundos vecinos más cercanos (LC-NNN).

POTENCIALES INTERMOLECULARES

3.1. Introducción

 LA INTERACCIÓN entre moléculas es el resultado de considerar la combinación de fuerzas de atracción y/o de repulsión, así como el alcance que éstas tienen, es decir, fuerzas de corto y/o de largo alcance. Teóricamente es posible calcular las fuerzas de interacción molecular a partir de primeros principios, es decir, a partir de la mecánica cuántica, cálculos *ab initio* como se acostumbra nombrarlos. No obstante, en la práctica éstos se pueden realizar solamente para un número pequeño de sistemas relativamente simples. Debido a lo anterior las interacciones intermoleculares comúnmente se expresan o representan mediante un “potencial de interacción efectiva” con una justificación empírica.

Las interacciones de corto alcance se caracterizan por un decaimiento exponencial en la energía de interacción con respecto a la separación molecular. Cuando ésta separación intermolecular es corta las funciones de onda moleculares se traslapan significativamente dando lugar a una interacción repulsiva. No obstante, a distancias más grandes, unos cuantos diámetros moleculares, las fuerzas de dispersión producen una interacción efectiva del tipo atractiva que están relacionadas con las fluctuaciones instantáneas de la energía potencial debidas a la redistribución y/o movimiento de los electrones. Por otra parte, las interacciones de más largo alcance, por ejemplo, interacciones electrostáticas, y en algunos casos interacciones de dispersión, que usualmente se representan con un potencial que varía con la distancia como una potencia algebraica de orden menor o igual que tres. Las interacciones electrostáticas resultan de la distribución de carga estática entre moléculas, o bien debidas a una redistribución de cargas estáticas y pueden ser del tipo atractivo o repulsivo. Estas últimas son el resultado de los reacomodos de carga causadas por los campos moleculares de las moléculas vecinas.

Históricamente se ha usado un enfoque empírico para asignar valores a los parámetros de los potenciales. Éstos se pueden obtener de datos experimentales tales como el segundo coeficiente del virial, las secciones transversales de dispersión molecular, algunas propiedades de transporte, etc. Una forma de verificar si el potencial describe apropiadamente las interacciones moleculares es la comparación de las propiedades que se pueden calcular con el uso del potencial con resultados experimentales. Los potenciales moleculares que se han usado extensivamente en simulaciones moleculares son: (i) el potencial de esferas duras, (ii) el potencial de Lennard-Jones, y (iii) el potencial atractivo que varía con la distancia como una potencia algebraica de orden seis.

En la práctica es necesario definir el tamaño o escala de longitud de las moléculas que constituyen el sistema de interés para realizar simulaciones moleculares. En general uno puede definir tres escalas de longitud a partir de las cuales se definen los potenciales de interacción inter-moleculares: (i) La atómica cuántica, (ii) la atómica clásica, y (iii) la mesoscópica. En la primera se considera que el sistema está formado por núcleos, electrones, átomos y algunas moléculas pequeñas, la escala de longitud relevante se encuentra en el intervalo, $0.1\text{ nm} \leq L \leq 1.0\text{ nm}$, por lo que será necesario realizar cálculos *ab-initio*, es decir, simulaciones de primeros principios resolviendo la ecuación de Schroedinger. En la segunda escala, cuando el sistema de interés está constituido por átomos y moléculas de tamaño intermedio, la escala de longitud relevante se localiza en el intervalo, $1.0\text{ nm} \ll 100.0\text{ nm}$, por lo que requiere de la definición de potenciales moleculares efectivos y del uso de dinámica molecular clásica para describir al sistema. Por otra parte, en la escala mesoscópica, el sistema está formado por *materia suave* y el tamaño de las macro-moléculas se localiza en la escala de longitud entre, $100\text{ nm} < L < 1000\text{ nm}$, lo que requerirá de un modelo de *potencial molecular de coraza granulada* (CG).

La aproximación de coraza granulada (CG) consiste en la *reducción sistemática de los grados de libertad moleculares que son poco relevantes para la descripción de las propiedades del sistema que son de interés particular*. Es decir, el modelo de potencial molecular se escribirá solamente en función de los grados de libertad relevantes para la descripción de las cantidades macroscópicas de interés. En esta tesis se consideran moléculas anfífilas cuya escala de longitud está en la tercera escala molecular.

3.2. Modelo de Coraza Granulada

La implementación del modelo de CG, se puede dividir en dos fases, la primera consiste en identificar los grados de libertad moleculares que son irrelevantes para la descripción de las propiedades del sistema que son de interés, reduciendo así la complejidad del sistema. La segunda fase consiste en seleccionar el potencial molecular efectivo que describa en forma simplificada las interacciones moleculares en términos de las coordenadas de los grados de libertad relevantes para la descripción de las propiedades de interés [52, 53].

Un ejemplo típico del modelo de “Coraza–Granulada” lo constituye el potencial de interacción básico en la simulación de polímeros, *el collar de perlas* que usaron Kremer–Grest [54], y el de *Dinámica Molecular Disipativa* que usó Groot a finales de la década de los 1990 [55]. En ambos casos, han sido suficientes los potenciales de interacción molecular sencillos, para reproducir cualitativamente el comportamiento del sistema a estudiar. Sin embargo, los resultados de estas simulaciones no describen en detalle el comportamiento del sistema [26, 56]. En esta tesis hace uso del modelo de CG para simular moléculas anfífilas depositadas sobre una capa de agua.

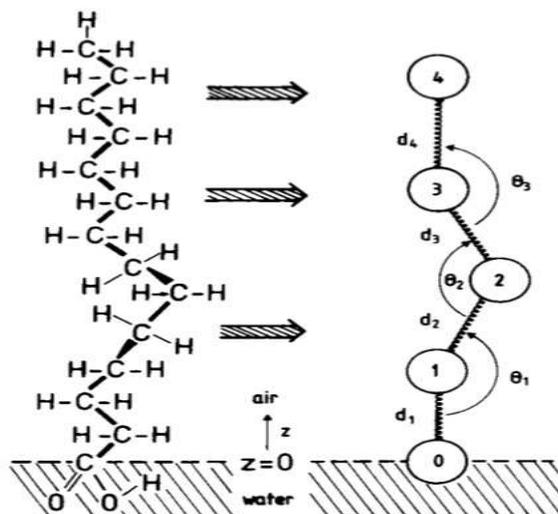


Figura (3.1) Diagrama esquemático del modelo de CG de una molécula de ácido graso en la intercara aire–agua [2], donde se representan $n \approx 3$ grupos de CH_2 como un monómero efectivo.

En la figura (Fig.3.1), se muestra un diagrama esquemático del modelo de CG,

de una molécula de ácido graso en la intercara aire-agua. Cada unidad estructural del modelo de CG esta constituida por grupos sucesivos de aproximadamente tres metilenos (CH_2), y éstos se encuentran conectados por un potencial efectivo de enlace duro. Ésta interacción se revisará con detalle en la sección (3.3.1 ●-○).

Una característica importante del potencial de CG, es que la cadena pueda articularse, lo que es posible con un potencial que es función de los ángulos, θ_i entre los enlaces moleculares (Fig 3.1). Este potencial se definirá explícitamente en la sección 3.3.2). Otra ventaja adicional de este modelo molecular es la posibilidad de asignarle a la molécula un grado de polimerización. Si la molécula real tiene un grado de polimerización igual a N , entonces el modelo molecular de CG tendrá un grado de polimerización de $l = \frac{N}{n}$, donde n es el número de carbonos representados por un monómero.

Considerando que el grado de polimerización de la mayoría de las moléculas anfílicas de interés se encuentra en el intervalo de entre $12 \leq N \leq 22$, entonces, de acuerdo con el modelo molecular que se muestra en la figura 3.1, el modelo de “Coraza-Granulada” tendría un número de monómeros entre $5 \leq l \leq 8$. Por lo tanto, un valor típico del grado de polimerización de una molécula anfílica en el modelo de CG sería de al menos $l = 7$, lo que representaría aproximadamente a un ácido graso con 20 grupos de CH_2 . Es importante notar que debido a que la estructura molecular de las moléculas hidrofílicas es distinta de las moléculas hidrofóbicas en el modelo molecular de anfífilos simulado en esta tesis el diámetro de las primeras es ligeramente mayor que la de las segundas. Es decir, las cabezas son ligeramente mayores que los monómeros que constituyen las colas.

3.3. Potenciales

En esta sección se presentan cada uno de los potenciales intermoleculares involucrados en el modelo de “Coraza-Granulada” de las moléculas anfílicas así como el potencial de interacción entre las cabezas de las moléculas y la monocapa.

3.3.1. Potencial entre monómeros

Este potencial describe la interacción que mantiene unidos a los monómeros del modelo de “Coraza-Granulada” de una molécula anfílica que supondremos es solamente función de la distancia entre monómeros contiguos. Para ello se

3.3. POTENCIALES

propone un potencial *–elástico no lineal de extensión finita–* (FENE por sus siglas en inglés) y se define por la siguiente función,

$$\mathbb{U}_S(d) = -\frac{\kappa_S}{2} d_S^2 \ln \left[1 - \left(\frac{d - d_o}{d_S} \right)^2 \right] \quad \text{donde} \quad |d - d_o| < d_S \quad (3.1)$$

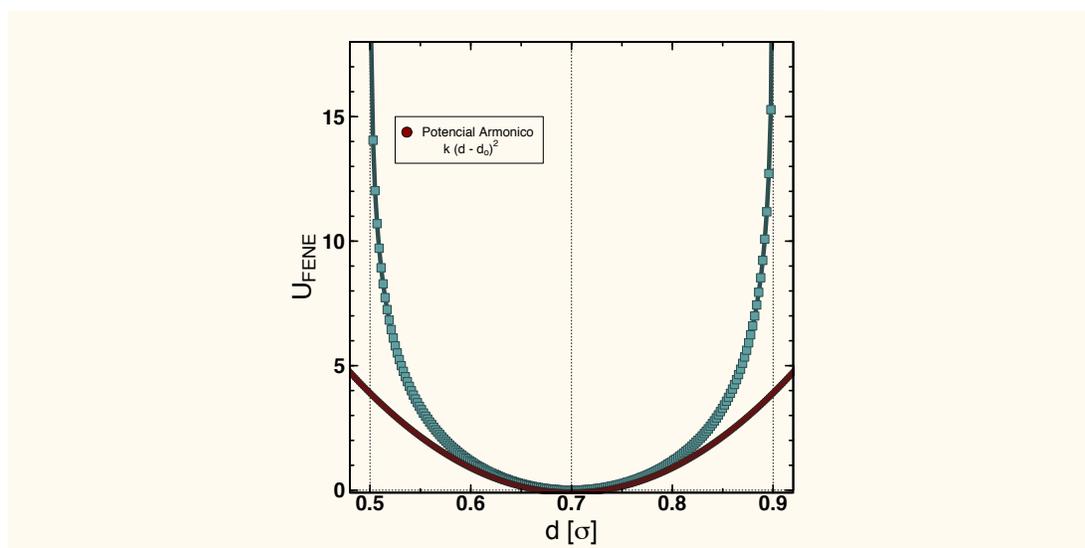


Figura (3.2) Gráfica del Potencial FENE (elástico no lineal de extensión finita)

Éste es un potencial que es armónico alrededor de la posición de equilibrio d_o , mientras que cuando $|d - d_o| \approx d_S$, con d_S la distancia de separación máxima, la interacción es fuertemente repulsiva y diverge como $\lim_{z \rightarrow 0} [-\ln z]$. Esta última característica mantiene a los monómeros fuertemente ligados dentro de una distancia máxima d_S . En la figura 3.2 se muestra el comportamiento de este potencial como función de la distancia. En la figura 3.3 se muestra un diagrama esquemático de una configuración de los monómeros que constituyen la cola de una molécula anfífilica.

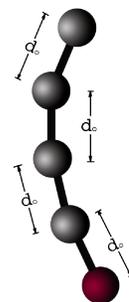


Figura (3.3) Diagrama esquemático de la cola de una molécula anfífilica que muestra las características del potencial de enlace

3.3.2. Potencial de flexión de los enlaces

En esta subsección se presenta el potencial de flexión de los enlaces de valencia entre monómeros adyacentes. Este es un potencial que depende del ángulo θ_{ijk} entre enlaces y se define por la ecuación,

$$U_{\theta}(\theta_{ijk}) = \kappa_{\theta} (1 + \cos \theta_{ijk}) \quad (3.2)$$

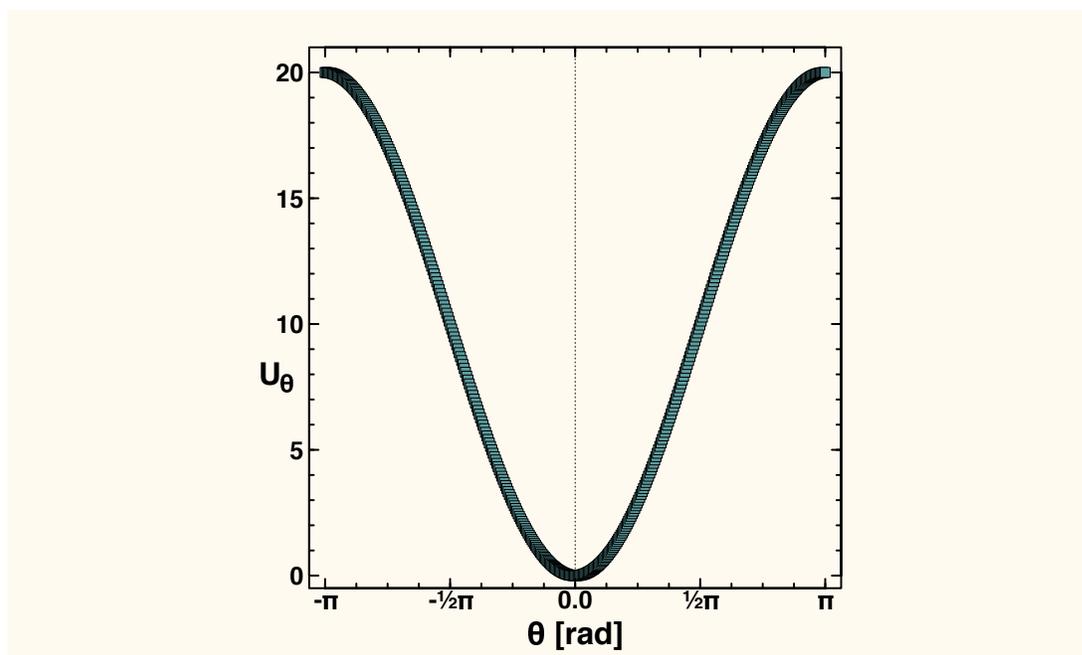


Figura (3.4) Gráfica del potencial angular correspondiente a los ángulos de valencia

El primer índice i en la variable angular numera la molécula, mientras que los otros dos, j, k numera dos enlaces contiguos. La constante de rigidez de los enlaces se denota con la letra κ_{θ} . En la figura 3.4 se muestra el potencial como una función del ángulo de flexión, θ_{ijk} . Éste se puede interpretar como el trabajo o energía requeridos para “doblar” a la molécula alrededor de un monómero. El mínimo del potencial se localiza en $\theta_{ijk} = \pi$ mientras que el máximo ocurre cuando $\theta_{ijk} = 0, 2\pi$. En el primer caso la configuración de la molécula es tal que dos enlaces están alineados, no obstante, en las otras dos posiciones angulares, que son poco probables de ocurrir, los enlaces estarían doblados completamente. Para pequeños desplazamientos angulares alrededor del mínimo el potencial corresponde al de

3.3. POTENCIALES

un oscilador armónico.

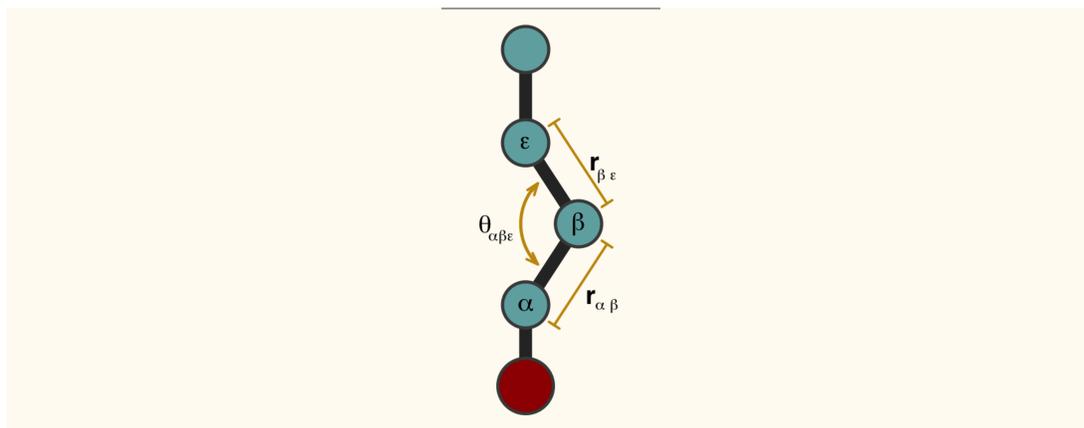


Figura (3.5) Diagrama esquemático que muestra el doblamiento de los enlaces contiguos alrededor de un monómero en una molécula anfifílica.

3.3.3. Potencial de Lennard–Jones

El potencial de Lennard-Jones (LJ) es uno de los potenciales de interacción molecular más comunes que se usan para describir interacciones de tipo *van der Waals* entre dos átomos o moléculas, i y j neutras debido a que es fácil de evaluar. La expresión matemática que define el potencial de LJ es,

$$U_{LJ} = \epsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (3.3)$$

donde, ϵ_{LJ} representa la profundidad del pozo del potencial y σ_{ij} , representa el diámetro de un átomo o molécula esférica. El primer término está relacionado con la repulsión debida al traslapamiento de las funciones de onda electrónicas de los átomos que constituyen las moléculas. El segundo término representa la interacción atractiva de largo alcance debida fundamentalmente a las fuerzas de dispersión.

Para simplificar la evaluación de las interacciones moleculares en la práctica, es común introducir una variante del potencial de Lennard–Jones que se denomina “potencial de Lennard–Jones truncado” de acuerdo con la siguiente expresión,

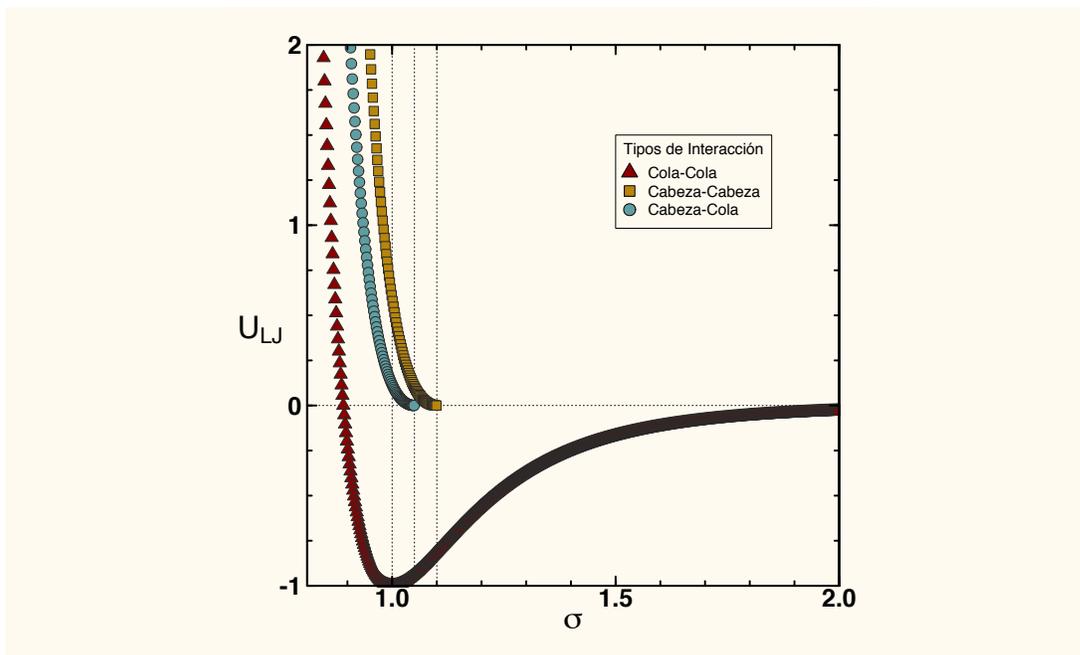


Figura (3.6) Diagrama que muestra el comportamiento del potencial LJ como función de la distancia intermolecular. Los triángulos rojos corresponden a la interacción entre monómeros del grupo de la cola, los círculos verdes corresponden al potencial de esfera suave entre las cabezas de las moléculas y la interacción entre las cabezas y los monómeros de las colas, los cuadros amarillos.

$$U_{LJ}^{trunc}(r) = \begin{cases} U_{LJ}(r) - U_{LJ}(r_{cut}) & \text{si } r < r_{cut} \\ 0 & \text{si } r \geq r_{cut} \end{cases} \quad (3.4)$$

En esta variante, el alcance del potencial se corta hasta una distancia $r = r_{cut}$, haciendo que el potencial tenga un alcance finito, no obstante, cuando $r_{cut} \geq 2\sigma$, el potencial truncado aproxima muy bien al potencial de LJ no truncado, Por otra parte, cuando $r_{cut} = 1\sigma$, el potencial preserva únicamente su parte repulsiva, $(\sigma_{ij}/r)^{12}$ por lo que se le da el nombre de *potencial de esfera suave*.

El potencial de LJ truncado también se usa para simular las interacciones entre moléculas de dos especies distintas, es decir, para simular sistemas binarios. En esta caso las interacciones entre partículas de diferente especie se pueden calcular usando la regla de mezclado propuesta por Lorentz y Berthelot [42].

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \cdot \epsilon_{jj}} \quad (3.5)$$

3.3. POTENCIALES

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (3.6)$$

donde, ϵ_{ii} y σ_{ii} son los parámetros de LJ para interacciones entre moléculas del mismo tipo i .

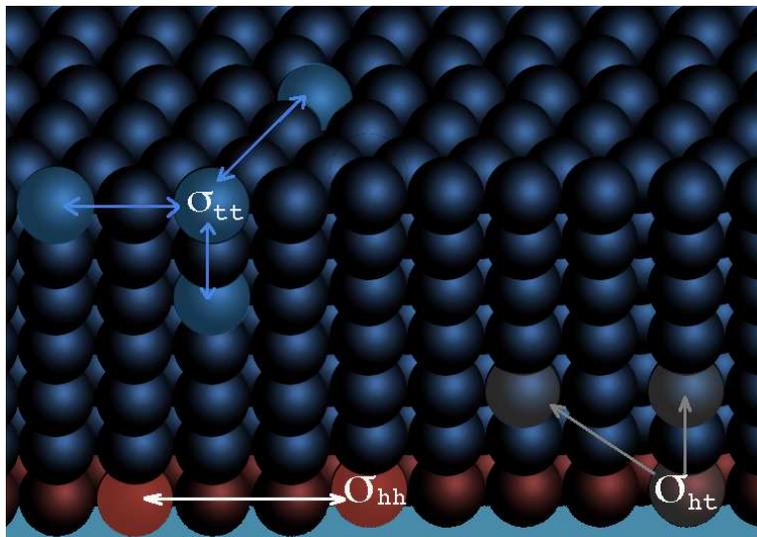


Figura (3.7) Diagrama que muestra el arreglo molecular de las moléculas anfifílicas depositadas sobre la monocapa.

En esta tesis se usa el potencial de LJ para simular las interacciones entre monómeros en una misma molécula anfifílica –cola– así como entre monómeros en moléculas diferentes. La interacción entre monómeros en la misma molécula se considera a segundos vecinos, por lo que el radio de corte tiene el siguiente valor, $r_{cut} = 2\sigma_{TT}$, lo que incluye las partes repulsiva y atractiva, con σ_{TT} el diámetro de los monómeros que constituyen la cola de las moléculas anfifílicas. La interacción entre monómeros a primeros vecinos en la misma molécula esta definida por el potenciales FENE, que depende de la separación de los monómeros y del potencial de flexión entre enlaces que depende de los ángulos que éstos forman. La interacción entre monómeros en moléculas anfifílicas contiguas se considera a primeros vecinos, con $r_{cut} = 2\sigma_{TT}$ lo que también incluye las partes repulsiva y atractiva del potencial.

Las interacciones entre cabeza–cabeza y cabeza–cola también se simulan con el potencial de LJ y en estos casos los parámetros del potencial están definidos por, $\sigma_{H-H} = 1.2\sigma_{TT}$ y $r_{cut}^{H-H} = 1.2\sigma_{TT}$, y $\sigma_{H-T} = 1.1\sigma_{TT}$, $r_{cut}^{H-T} = 1.1\sigma_{TT}$, respectiva-

mente. De acuerdo con lo anterior las interacciones en éstos casos corresponden a potenciales de *esfera suave*.(ver Fig. 3.6). Los arreglos moleculares de un conjunto de moléculas anfifílicas depositadas sobre una monocapa se muestran en la figura 3.7.

3.3.4. Potenciales Hidrofóbico e Hidrofílico

Debido a que en esta tesis se realizan extensas simulaciones moleculares de moléculas anfifílicas –que están formadas por una cabeza polar hidrofílica y una cola no-polar hidrofóbica– depositadas sobre una monocapa de agua, en esta subsección se hace una presentación breve relacionada con las interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas.

Cuando se introducen moléculas en un fluido se pueden presentar dos tipos de interacciones moleculares que involucran una respuesta energética y estructural del fluido, en particular agua. Las interacciones hidrofóbicas se presentan al introducir moléculas no-polares en un fluido polar encontrándose que las primeras no se mezclan con las moléculas del fluido, es decir, las evitan. Las interacciones hidrofílicas ocurren al introducir moléculas polares que son solubles y se mezclan con las moléculas del fluido polar. Ejemplos de estos sistemas lo constituyen algunas proteínas, surfactantes, bicapas, así como otras estructuras biológicas complejas.

Las interacciones hidrofóbicas son debidas principalmente a un efecto entrópico que tiene lugar debido a la destrucción de los enlaces de hidrógeno de las moléculas de agua líquida por las moléculas no polares. Por ejemplo, una cadena hidrocarbonada o bien una molécula grande no tienen la capacidad de formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua dando lugar al rompimiento de la red tridimensional de enlaces de hidrógeno en el agua. Para minimizar ésta pérdida de enlaces de hidrógeno éstos se reorientan en una dirección tangencial a la superficie de la molécula lo que produce “*cascarón de solvatación*” alrededor de la superficie de las moléculas no-polares. Las moléculas de agua que forman el cascarón tienen una movilidad restringida, por ejemplo, en el cascarón de solvatación de moléculas no-polares pequeñas la restricción en la movilidad de las moléculas de agua es del orden del 10%, mientras que en moléculas no-polares largas los movimientos de traslación y de reorientación de las moléculas de agua en el cascarón de solvatación se pueden restringir por un factor entre dos y cuatro. Para minimizar el efecto destructivo de los enlaces de hidrógeno en las moléculas

3.3. POTENCIALES

de agua las moléculas no-polares reducen su superficie expuesta al agua formando agregados entre ellas. Por otra parte, las interacciones hidrofílicas tienen la capacidad de formar enlaces de hidrógeno que favorecen la interacción de las moléculas polares con las moléculas de agua u otras sustancias polares y se disuelven con facilidad en ellas.

Como ya se explicó en la subsección 3.2 para realizar las simulaciones moleculares se usarán potenciales de interacción que simulen las características más relevantes de las interacciones. En este contexto, el solvente, –agua– se simula en forma implícita [41], es decir, no se introduce un modelo molecular explícito para el agua, en su lugar se introducen potenciales moleculares que restringen a las cabezas hidrofílicas de las moléculas a moverse sobre la monocapa así como desplazamientos pequeños en la dirección perpendicular a la monocapa. Por otra parte las colas hidrofílicas estarán restringidas por un potencial molecular repulsivo que les permita una conformación molecular tal que permanezcan arriba de la monocapa.

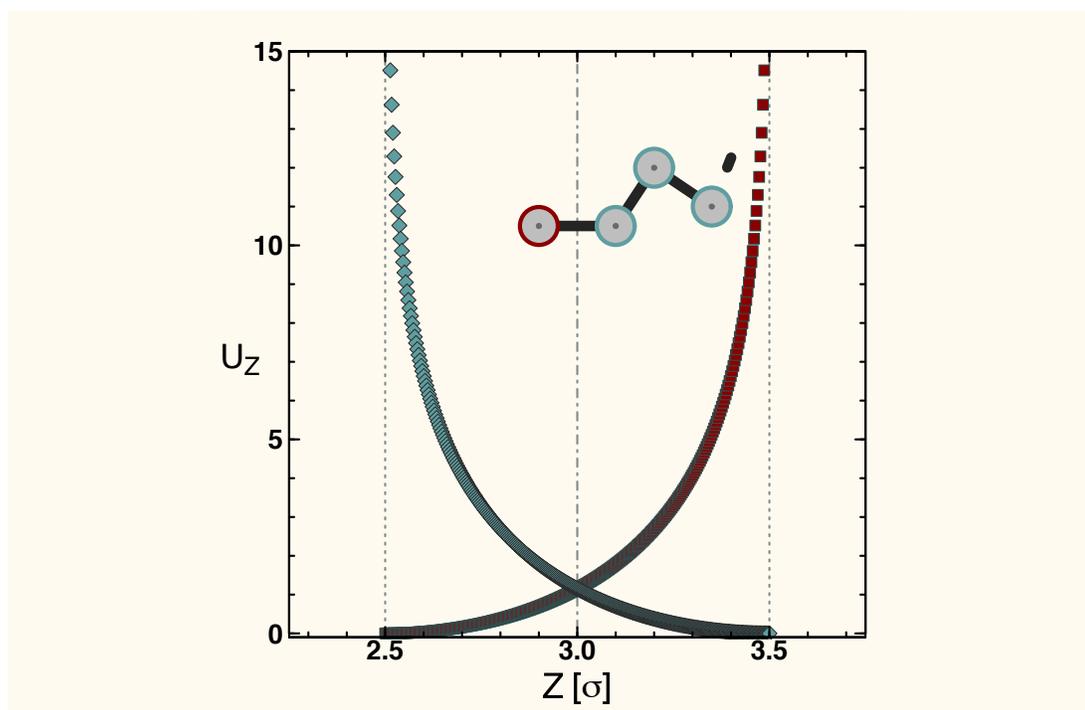


Figura (3.8) Potencial hidrofóbico e hidrofílico de tipo FENE.

Específicamente, para modelar el carácter hidrofóbico, el grupo de las cabezas

estas se restringen a moverse en el intervalo $z \in (-\infty, 2.5)$, para tal circunstancia se introduce el siguiente potencial intermolecular,

$$\mathbb{U}_H(z) = \begin{cases} -\frac{\kappa_S}{2} z_S^2 \ln \left[1 - \left(\frac{z-2.5}{1} \right)^2 \right] & \text{si } 2.5 \leq z \leq 3.5 \\ 0 & \text{si } z < 2.5 \end{cases} \quad (3.7)$$

de esta forma, las cabezas hidrofílicas tienen completa libertad de introducirse en el solvente en el intervalo de desplazamientos verticales $|z| < 2.5$, no obstante, si el movimiento es tal que las cabezas están por encima de la superficie del solvente (Fig. 3.8) éstas sentirán un potencial intenso definido por la ecuación 3.7. La forma del potencial se muestra en la Fig. 3.8).

$$\mathbb{U}_T(z) = \begin{cases} -\frac{\kappa_S}{2} z_S^2 \ln \left[1 - \left(\frac{3.5-z}{1} \right)^2 \right] & \text{si } 2.5 \leq z \leq 3.5 \\ 0 & \text{si } z > 3.5 \end{cases} \quad (3.8)$$

En el caso de las colas o cadenas hidrofóbicas el potencial intermolecular es la imagen espejo con respecto al plano $z = 3$ del grupo hidrofílico, y se define en la ecuación 3.8. En este caso, las colas tienen la libertad de adquirir una conformación casi arbitraria por encima de la monocapa. No obstante, cuando las moléculas de la cola se aproximan al solvente éstas sienten un potencial repulsivo intenso que emula su carácter hidrofóbico. En la figura 3.8 se muestra la forma del potencial.

La introducción de los potenciales hidrofóbico e hidrofílico garantiza que las colas de las moléculas anfifílicas siempre se encuentren posicionadas por arriba del plano $z = 3$, que define la monocapa, salvo algunas fluctuaciones, con el grupo de las cabezas en contacto con el solvente, es decir “hidratadas”. Es importante observar que las colas pueden tocar eventualmente la superficie del “solvente”, ($z = 3$) pero sin introducirse en él.

En la tabla 3.1 se presenta un resumen de los valores de los parámetros de los potenciales intermoleculares. La mayoría de los valores que se indican se obtuvieron de trabajos previos, no obstante, en éstos trabajos no consideraron el carácter iónico o polar de las cabezas moleculares [57, 58, 59, 41, 60].

3.3. POTENCIALES

Cuadro (3.1) Parámetros de los Potenciales Moleculares

$\epsilon_{TT} = 1$, $\sigma_{TT} = 1$	Interacción cola-cola
$\epsilon_{HH} = 1$, $\sigma_{HH} = 1$	Interacción cabeza-cabeza
$\epsilon_{HT} = \sqrt{\epsilon_{HH}\epsilon_{TT}}$	Interacción cabeza-cola
$\sigma_{HT} = \frac{1}{2}(\sigma_{HH} + \sigma_{TT})$	Interacción cabeza-cola
$d_o = 0.7\sigma$	Distancia de equilibrio, potencial FENE
$\Delta d = 0.2\sigma$	Máxima elongación del potencial FENE
$\epsilon_{FENE} = 100\epsilon$	Cte. de elasticidad de potencial FENE
$\epsilon_{ang} = 10\epsilon$	Cte. de elasticidad potencial de flexión
$q = -1.0$	Cabezas iónicas (CH_2COO)
$\mu = 1.7$	Cabezas polares (CH_2COO)
$\alpha_E \sim L/5$	Parámetro de convergencia potencial electrostático
$k_{cut} = 7$	Imágenes periódicas en el espacio de Fourier

3.3.5. Potencial Electrostático

Existe una gran cantidad de sistemas de materia condensada blanda donde ocurren interacciones de largo alcance y en los que se puede aplicar el método de las Sumas de Ewald [42]. El método de las Sumas de Ewald fue desarrollado a principios de los 1920's, como una técnica para sumar las energías de interacción entre muchas partículas en sistemas periódicos, por ejemplo, cristales iónicos, y en particular, para calcular la energía de sistemas electrostáticos.

El método de sumas de Ewald se puede considerar como un caso particular de la fórmula de suma de Poisson. Éste reemplaza la suma de energías de interacción de largo alcance en el espacio real por una suma equivalente en el espacio recíproco o de Fourier, en el que la convergencia de las sumas es más rápida comparada con su equivalente en el espacio real, más un término de corrección [61, 62, 63]. Las Sumas de Ewald presenta su potencialidad máxima cuando se calcula la energía de interacción de sistemas de partículas con carga eléctrica que requiere de la aplicación el método de imágenes lo que conduce a la evaluación de la energía de un sistema periódico infinito [64, 65]. Ver figura ??.

El número de operaciones de punto flotante que se deben realizar al aplicar el algoritmo de Sumas de Ewald escala como $\mathcal{O}(N^2)$ donde N es el número de par-

tículas en el sistema [40]. Por lo anterior, la aplicación del método de las sumas de Ewald siempre requiere de una cantidad importante de recursos de cómputo.

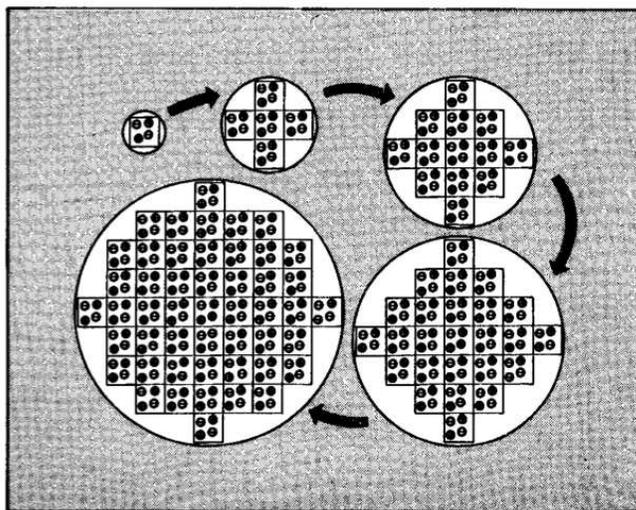


Figura (3.9) La figura muestra la red periódica que se debe considerar al aplicar el método de imágenes a un sistema de partículas que interactúan a través de un potencial electrostático.

En ésta tesis se considera un sistema de N_m partículas, cada una con una carga o un dipolo eléctricos puntuales con vector de posición r_i , contenidas en un cubo de lado L . Tomando en cuenta el conjunto de cargas imagen la energía electrostática del sistema se expresa como,

$$\mathcal{U}_{qq} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}} \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_m} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_{ij} + L\vec{n}|} \quad (3.9)$$

La primer suma se realiza sobre todas las imágenes localizadas dentro volumen central –celda de simulación básica–. Omitiendo la interacción de cada partícula consigo misma, el término $i = j$ no se considera en la suma, no obstante, la interacción de la partícula con sus partículas imagen si se toma en cuenta en el calculo de la energía de interacción.

Debido a que esta suma converge condicionalmente, el valor de la energía, no estas bien definido, a menos que uno especifique en forma precisa cómo es que interactúan las cajas de la simulación. En el apéndice (A.1), se presenta un desarrollo más detallado de cómo el potencial de la ecuación (3.9), se puede

3.3. POTENCIALES

expresar como la suma de dos series que son convergentes, una en el espacio real y la otra en el espacio de Fourier o recíproco, a saber,

$$\mathcal{U}_{qq} = \underbrace{\sum_{i < j \leq N_m} q_i q_j \left[\frac{\operatorname{erfc}(\alpha |\vec{r}_{ij}|)}{r_{ij}} \right]}_{\text{Parte Real}} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^{N_m} q_j^2 + \underbrace{\frac{1}{2\pi L} \sum_{\vec{n} \neq 0} \left[\frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2}{L^2 \alpha^2}\right) \left| \sum_{j=1}^{N_m} q_j \exp\left(\frac{2\pi i \vec{n} \cdot \vec{r}_j}{L}\right) \right|^2 \right]}_{\text{Parte Compleja}} \quad (3.10)$$

donde $r_{ij} = |r_i - r_j|$ y $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$, y $\operatorname{erf}(x)$ es la función de error, con $\alpha = 1/\sqrt{2}\sigma$ y σ la desviación estándar de la función de distribución Gaussiana que representa la correspondiente distribución de carga en el espacio de Fourier. El parámetro α determina la razón de convergencia entre la parte real y la parte compleja. El término en el espacio real es de corto alcance, es decir, el alcance de la interacción puede acotarse hasta por un radio de corte, r_{cut} tal que $r_{cut} < \frac{L}{2}$, por lo que es suficiente aplicar condiciones de frontera periódicas de imagen mínima. Esto se presentará con más detalle en la sección (2.2.4). El vector, $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{Z}^3$, está acotado por el radio de corte en el espacio de Fourier, $n_{cut} = \frac{\alpha^2 r_c}{L\pi}$. En el caso de sistemas formados por dipolos puntuales el desarrollo es similar al de cargas puntuales. A pesar de que la energía de interacción de un par de dipolos disminuye como $|r_i - r_j|^{-3}$, el alcance de la interacción es lo suficientemente largo para que sea necesario considerar la contribución de las sumas de Ewald en el espacio de Fourier. Por lo anterior, la energía de interacción dipolar se obtiene mediante la ecuación (3.11).

La interacción entre pares de dipolos de magnitud μ esta descrita por la ecuación,

$$\mathcal{U}_{dd} = - \sum_{i,j} \mu^2 (\vec{s}_i \cdot \nabla) (\vec{s}_j \cdot \nabla) \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (3.11)$$

donde la suma se realiza sobre todos los pares de dipolos y \vec{s}_i es un vector unitario que define la dirección en la que apunta el dipolo i . El operador diferencial se puede aplicar a la ecuación 3.10 y así se obtiene la siguiente expresión para la energía potencial,

$$\begin{aligned}
 \mathcal{U}_{dd} = \mu^2 \sum_{1 \leq i < j \leq N_m} & \left[\left(\frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}^3} + \frac{2\alpha \exp(-\alpha^2 r_{ij}^2)}{\sqrt{\pi} r_{ij}^2} \right) (\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j) \right. \\
 & - \left. \left(\frac{3 \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}^5} + \left(2\alpha^2 + \frac{3}{r_{ij}^2} \right) \frac{2\alpha \exp(-\alpha^2 r_{ij}^2)}{\sqrt{\pi} r_{ij}^2} \right) (\vec{s}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{s}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \right] \\
 & + \frac{2\pi\mu^2}{L^3} \sum_{\vec{n} \neq 0} \left[\frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2}{L^2 \alpha^2}\right) \left| \sum_{j=1}^{N_m} (\vec{n} \cdot \vec{s}_j) \exp\left(\frac{2\pi i}{L} \vec{n} \cdot \vec{r}_j\right) \right|^2 \right] \\
 & - \frac{2\alpha^3 \mu^2 N_m}{3\sqrt{\pi}} + \frac{2\pi\mu^2}{3L^3} \left| \sum_{j=1}^{N_m} \vec{s}_j \right|^2.
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

donde $\alpha = 1/\sqrt{2}\sigma$ con σ la desviación estándar de la función Gaussiana que representa la distribución de carga en el espacio de Fourier. En el límite cuando $\alpha \rightarrow 0$, la relación (3.12) se reduce a la expresión clásica de interacción dipolar,

$$\mathcal{U}_{dd} = \mu^2 \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j - \frac{3}{r_{ij}^2} (\vec{s}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{s}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \right] \tag{3.13}$$

3.4. Criterio de convergencia de las Sumas de Ewald

Al realizar simulaciones moleculares de sistemas con potenciales de interacción de largo alcance se ha encontrado que la evaluación de las interacciones moleculares por lo general requieren de más recursos de cómputo que con sistemas con potenciales de corto alcance. Existen diferentes métodos para realizar simulaciones con potenciales de interacción de largo alcance sujetos a condiciones de frontera periódicas entre los que se tiene al de las sumas de Ewald que se considera como uno de los algoritmos más apropiados para la evaluación de interacciones electrostáticas.

El método de las sumas de Ewald, –ver sección 3.3.5–, separa la evaluación de los potenciales de interacción en una parte de corto alcance y una de largo alcance. La evaluación de las interacciones de corto alcance se realiza en el espacio real mientras que la correspondiente a la de largo alcance –en espacio complejo– se realiza en el espacio de Fourier o espacio recíproco en donde distancias largas corresponden a números de onda pequeños. Cada una de estas partes depende de

3.4. CRITERIO DE CONVERGENCIA DE LAS SUMAS DE EWALD

parámetros que controlan la convergencia de las sumas y su valor numérico es de relevancia para un balance apropiado de la energía, así como, para optimizar el tiempo de CPU para evaluar las interacciones.

3.4.1. Estimación de los Parámetros de Convergencia

De acuerdo con las ecuaciones (3.10, 3.12), el resultado de las sumas de Ewald en la evaluación de potenciales de largo alcance están determinadas por tres parámetros que controlan la convergencia en el espacio real y en el espacio de Fourier. El primero que corresponde al radio de corte de la interacción por pares de partículas en el espacio real, r_{cut}^E , el radio de corte en el espacio de Fourier, k_{cut}^E , que usualmente es un entero que define el número de celdas imagen que se deben considerar, y el parámetro de convergencia α^E , que en cierta forma determina la razón de convergencia entre las sumatorias en el espacio real y el espacio de Fourier.

Cuando α^E es grande la distribución de carga en el espacio de Fourier es angosta, y en tal caso la sumatoria correspondiente al espacio real converge rápidamente, de tal forma que cuando, $\alpha^E \rightarrow \infty$, la función, $\text{erfc}(\alpha^E x) \rightarrow 0$, lo que indica que un número pequeño de imágenes, k_{cut}^{Ewald} , es suficiente para una convergencia rápida. Considerando que cuando el valor del parámetro de convergencia es muy pequeño, el error en la energía que depende de la parte real era muy grande. Por otro lado un valor pequeño de α^E , conduce a una convergencia más rápida de la sumatoria en el espacio de Fourier, de esta forma, cuando $\alpha \rightarrow 0$, entonces, $\exp(-x/\alpha^E) \rightarrow 0$. Por otra parte, cuando α^E es grande k_{cut}^E aumenta y el potencial producirá resultados más precisos, sin embargo, el tiempo de CPU aumenta significativamente haciendo que el cálculo sea prohibitivo. Por último, la sumatoria del espacio real es la que más tiempo de CPU consume en los cálculos, en este sentido, es que se escoge un valor pequeño de r_{cut}^E , y se deja la mejor elección entre el número de imágenes en el espacio de Fourier y el parámetro de convergencia, para obtener el mejor equilibrio entre precisión y rapidez.

Sin embargo, al realizar una revisión bibliográfica se encuentra que hay toda una variedad valores para los tres valores de convergencia.

Para definir los valores de los radios de corte en los espacios real y de Fourier así como el parámetro α que determina el radio de convergencia de las sumas de Ewald esta tesis se trabajó conforme al siguiente esquema: Se establece inicial-

CAPÍTULO 3. POTENCIALES INTERMOLECULARES

Cuadro (3.2) Parámetros de convergencia de las Sumas de Ewald para interacciones iónicas y dipolares.

Referencia	r_{cut}^E	α^E	k_{cut}^E
[41]	$\frac{L}{2}$	$\frac{5}{L}$	$\frac{(\alpha^E)^2 r_{cut}^E L}{\pi} = \frac{25}{2\pi} \simeq 4$
[66]	$\frac{L}{2}$	0.35	5
[67]	$\frac{L}{2}$	0.3	9
[68]	$\frac{L}{2}$	0.210	4
[62]	$\frac{L}{2}$	$\frac{4.60}{L}$	4
		$\frac{5.74}{L}$	5
		$\frac{6.70}{L}$	6
		$\frac{7.54}{L}$	7
		$\frac{8.32}{L}$	8
		$\frac{9.02}{L}$	9
[69]	$\frac{r_{ij}}{6\sqrt{\zeta}}$	$\frac{r_{cut}^E}{\sqrt{-\ln \zeta}}$ $\zeta = \exp\left[-\left(\frac{\pi \alpha k_{max}}{L}\right)^2\right]$	$-L \ln\left(\frac{\zeta}{\pi r_{cut}^E}\right)$
[70]	$L/2$	$8.3/L$	12
[71]	$L/2$	5.929	5

mente el radio de corte en el espacio real, $r_{cut}^E = L/2$, donde L es el lado de la celda básica de simulación y se elige este valor debido a que se deben considerar las interacciones con las moléculas imagen localizadas en las celdas de simulación adyacentes. Por otra parte, el radio de corte en el espacio de Fourier, $k_{cut} = 5$, está definido por el número de imágenes de la celda básica de simulación. Lo anterior de acuerdo con lo establecido en las referencias [41, 66, 62, 71]. Considerando lo anterior, y con la finalidad de encontrar un valor óptimo de α^E que defina la convergencia de las sumas de Ewald tanto en el espacio real como en el espacio de Fourier –el cual depende del modelo específico de interés– se realizaron pruebas variando el parámetro α^E en el intervalo $0 < \alpha^E \leq 1$.

En la figura 3.10, se muestra el comportamiento de la entalpía y de la densidad superficial como función del número de ciclos de Monte Carlo para diferentes

3.4. CRITERIO DE CONVERGENCIA DE LAS SUMAS DE EWALD

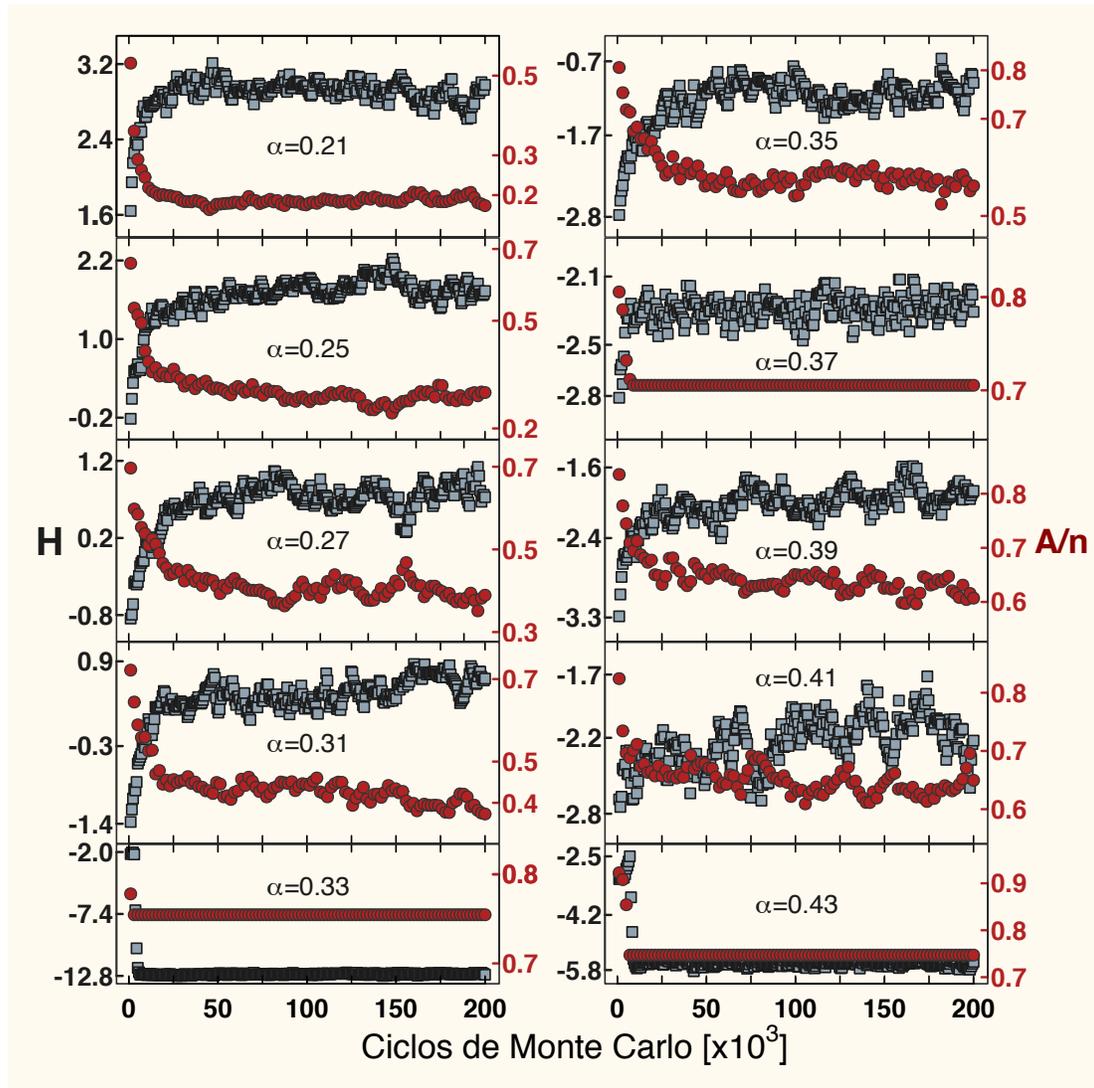


Figura (3.10) Comportamiento de la entalpía (cuadrados) y de la densidad superficial (círculos) como función del número de ciclos de Monte Carlo para diferentes valores del parámetro de convergencia α^E .

valores del parámetro α^E . Se observa que una vez que el sistema alcanza el equilibrio las fluctuaciones de la entalpía y de la densidad superficial del sistema se minimizan cuando $\alpha^E = 0.35$. Esto es una indicación de que al evaluar el potencial electrostático las sumas de Ewald convergen razonablemente bien tanto en el espacio real como en el espacio de Fourier, además de que los valores de la entalpía corresponden con el modelo en estudio.

PRUEBAS DE CONSISTENCIA Y ANÁLISIS DE TAMAÑO FINITO

ESTE capítulo inicia con dos análisis de consistencia de los resultados de las extensas simulaciones de Monte Carlo que se realizaron en el ensamble isotérmico-isobárico. Debido a ello, la cantidad termodinámica intrínseca que se analiza es la entalpía del sistema. El primer análisis de consistencia está relacionado con el comportamiento de la entalpía como función de la temperatura cuando las cabezas moleculares tienen la carga eléctrica o dipolo eléctrico muy pequeños. En este límite deben reproducirse los resultados del comportamiento de la entalpía muy cercanos a los que se obtienen cuando las cabezas moleculares no tienen carga eléctrica o dipolo eléctrico. Se demuestra que en éste límite el comportamiento de la entalpía del sistema converge continuamente a los resultados esperados. Esta prueba de consistencia es una indicación de que el algoritmo y el código de las sumas de Ewald para evaluar el potencial de interacción electrostático funciona correctamente. Por otra parte, también se presenta un análisis de tamaño finito del sistema de interés, es decir, se analiza cómo cambian los resultados de las cantidades físicas que se calculan como función del número de moléculas anfifílicas.

4.1. Comportamiento de la entalpía en el límite en que las cargas o dipolos eléctricos de las cabezas moleculares es pequeño

Con la finalidad de verificar la validez de los resultados de las simulaciones cuando las cabezas moleculares tienen una carga o un dipolo eléctricos en esta subsección se estudia el comportamiento de la entalpía como función de la tem-

peratura en el límite en que la carga $q \rightarrow 0$ o el momento dipolar $\mu \rightarrow 0$ para diferentes valores de la presión superficial. Se demuestra que en este límite los resultados de las simulaciones convergen a los resultados que se obtienen al simular monocapas en las que las cabezas moleculares no tienen carga o dipolo eléctricos.

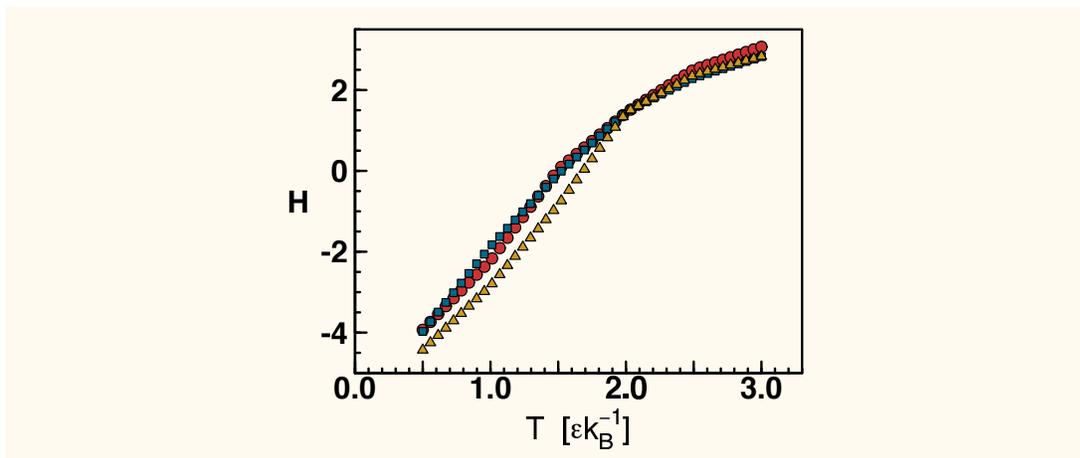


Figura (4.1) Comportamiento de la Entalpía como función de la temperatura para sistemas en los que las cabezas moleculares no tienen carga o dipolo eléctrico, (triángulos amarillos), cuando tienen una carga, $q = 0.001$, (círculos rojos), y cuando tienen un dipolo eléctrico, $\mu = 0.001$ (cuadros azules). En los tres casos sistema está a la presión superficial, $\Pi = 0.1$, en unidades reducidas.

En las figuras 4.1-4.4, se presenta el comportamiento de la Entalpía como una función de la temperatura para un sistema en el que las cabezas moleculares tienen carga y/o dipolo eléctricos muy pequeños, $q = 0.001$ (círculos rojos) o $\mu = 0.001$ (cuadros azules) y el sistema esta sometido a las presiones superficiales, $\Pi = 0.1, 3.0, 10$ y 25 figuras (4.1- 4.3). En las mismas figuras se muestran los resultados para la entalpía (triángulos amarillos) de un sistema en el que las cabezas moleculares no tienen carga ni dipolo eléctrico.

Se observa que en el caso de bajas presiones superficiales, figura (4.1) el comportamiento de la entalpía en la región de bajas temperaturas, cuando las cabezas moleculares no tienen carga o dipolo eléctricos, difiere un poco del comportamiento cuando el sistema tiene cabezas iónicas o polares. Específicamente, la entalpía es ligeramente mayor cuando hay interacciones electrostáticas. No obstante, a altas temperaturas, $T > 2.0$, los resultados parecen converger a una misma curva. Esta diferencia en comportamiento se puede entender debido a que en las fases condensadas las interacciones de largo alcance son más grandes que en la fase de

4.1. COMPORTAMIENTO DE LA ENTALPÍA EN EL LÍMITE EN QUE LAS CARGAS O DIPOLOS ELÉCTRICOS DE LAS CABEZAS MOLECULARES ES PEQUEÑO

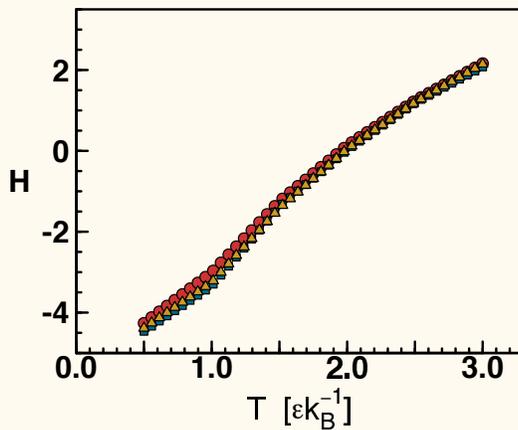


Figura (4.2) Lo mismo que en la figura 4.1 excepto que la presión superficial del sistema es $\Pi = 3.0$.

altas temperaturas en la que la distancia entre moléculas es mayor. Este comportamiento se observa también para valores más grandes de la presión, sin embargo, la separación de las curvas en la región de bajas temperaturas es menor conforme aumenta la presión superficial.

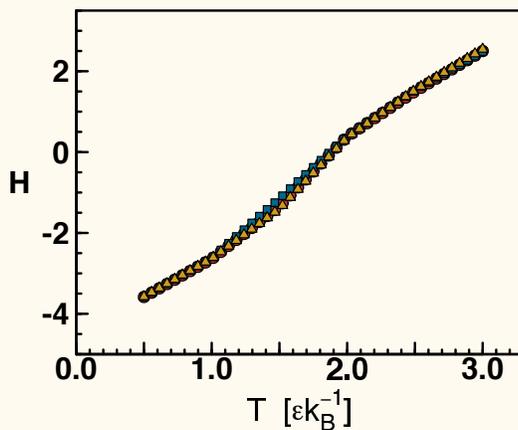


Figura (4.3) Lo mismo que en la figura 4.1 excepto que la presión superficial del sistema es $\Pi = 10.0$.

Los resultados anteriores se interpretan como una indicación de que la parte del código que evalúa las interacciones electrostáticas en las simulaciones produce resultados confiables debido a que se recuperan los resultados esperados en el

límite cuando $q \rightarrow 0$ o $\mu \rightarrow 0$.

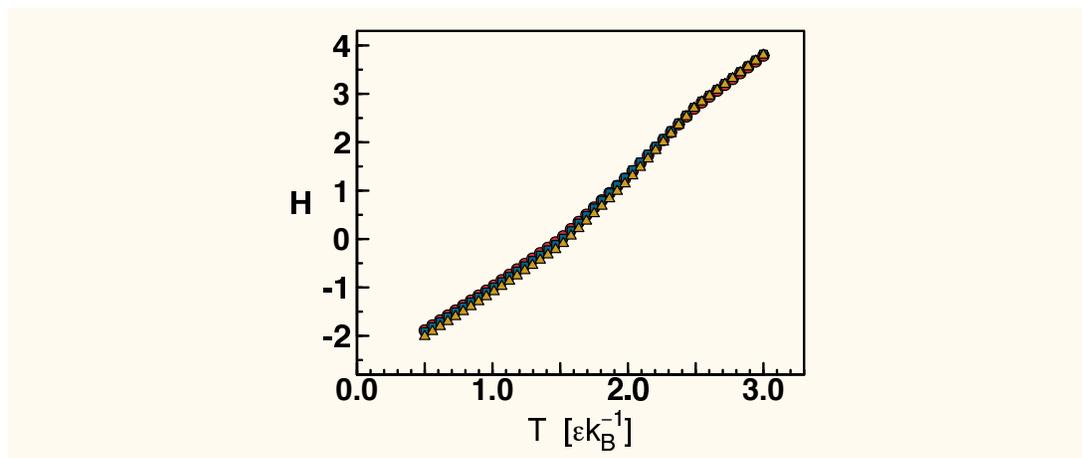


Figura (4.4) Lo mismo que en la figura 4.1 excepto que la presión superficial del sistema es $\Pi = 25.0$.

4.2. Comportamiento de los resultados de las simulaciones como función el número de moléculas anfílicas en el sistema

Con la finalidad de estudiar los posibles cambios de los valores de la entalpía al variar el número total de moléculas anfílicas en la monocapa, se realizaron simulaciones con tres valores diferentes del total de moléculas anfílicas en el sistema, a saber: 12×12 , 16×16 , y 20×20 moléculas. Además, para facilitar las simulaciones la celda computacional básica inicial toma la forma geométrica de un prisma cuya base es un paralelogramo para que la configuración inicial de las moléculas sea la de un arreglo hexagonal.

En cada una de las las figuras (4.5-4.7), se muestra el comportamiento de la entalpía del sistema cuando las cabezas moleculares tienen una carga eléctrica, –cabezas iónicas–, como función del número de ciclos de Monte Carlo para tres valores diferentes de la presión, $\Pi = 1.0, 5.0, 10.0$. La primera figura corresponde a la temperatura reducida, $T = 0.40$, la segunda figura a la temperatura reducida, $T = 1.6$, y la tercera figura a la temperatura reducida, $T = 3.0$.

4.2. COMPORTAMIENTO DE LOS RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES COMO FUNCIÓN EL NÚMERO DE MOLÉCULAS ANFIFÍLICAS EN EL SISTEMA

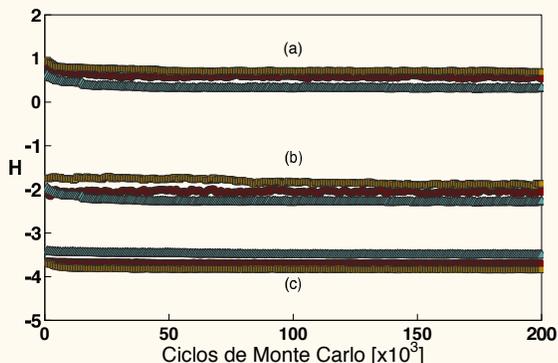


Figura (4.5) Entalpía del sistema para una monocapa formada por 12×12 (círculos), 16×16 (cuadrados), y 20×20 (triángulos), moléculas anfifílicas con cabezas iónicas a la temperatura $T = 0.40$ para tres presiones diferentes: (a) $\Pi = 1.0$, (b) $\Pi = 5.0$, y (c) $\Pi = 10.0$.

Se observa que una vez que el sistema alcanza el equilibrio las fluctuaciones de la entalpía son ligeramente más grandes para los sistemas a baja presión, $\Pi = 1.0$, y a altas temperaturas, $T = 3.0$, comparadas con las del sistema a presiones mayores, $\Pi = 5.0, 10.0$, y temperaturas menores, $T = 1.6, 0.40$. No obstante, se puede concluir de los resultados que se muestran en las gráficas que para los tres tamaños del sistema el comportamiento de la entalpía es esencialmente el mismo dentro de las fluctuaciones estadísticas del sistema.

En forma análoga se realizaron simulaciones para sistemas con cabezas polares y los resultados obtenidos para el comportamiento de la entalpía como función del número de ciclos de Monte Carlo se muestran en cada una de las figuras 4.8, 4.9, 4.10, para tres valores diferentes de la presión, $\Pi = 1.0, 5.0, 10.0$. La primera corresponde a la temperatura reducida, $T = 0.40$, la segunda a la temperatura reducida, $T = 1.6$, y la tercera a la temperatura reducida, $T = 3.0$.

Se observa nuevamente que una vez que el sistema alcanza el equilibrio las fluctuaciones de la entalpía son ligeramente más grandes para los sistemas a baja presión, $\Pi = 1.0$, y a altas temperaturas, $T = 3.0$, comparadas con las del sistema a presiones mayores, $\Pi = 5.0, 10.0$, y menores temperaturas, $T = 1.6, 0.40$. Se puede concluir de éstos resultados que para los tres tamaños del sistema el comportamiento de la entalpía es esencialmente el mismo dentro de las fluctuaciones estadísticas del sistema.

Por lo anterior, y con la finalidad de racionalizar el uso de los recursos de

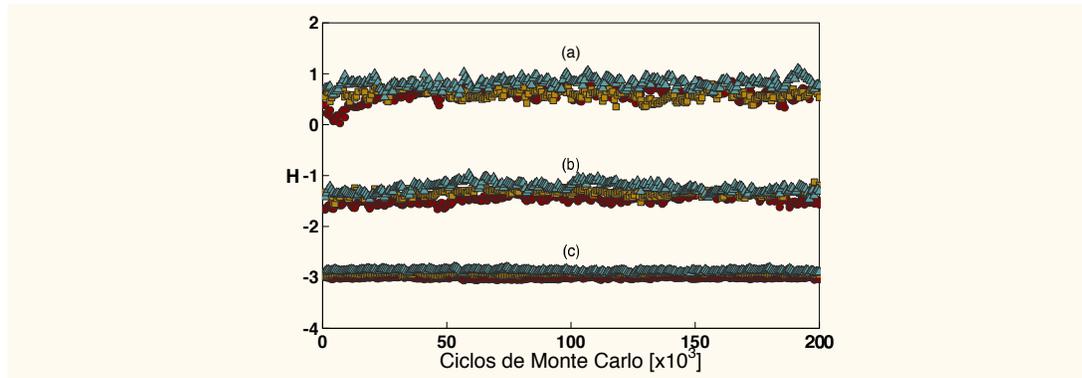


Figura (4.6) Entalpía del sistema para una monocapa formada por 12×12 (círculos), 16×16 (cuadrados), y 20×20 (triángulos), moléculas anfifílicas con cabezas iónicas a la temperatura $T = 1.60$ para tres presiones diferentes: (a) $\Pi = 1.0$, (b) $\Pi = 5.0$, y (c) $\Pi = 10.0$.

cómputo la mayoría de los resultados que se presentan en ésta tesis se obtuvieron realizando simulaciones de Monte Carlo en sistemas formados por 12×12 moléculas anfifílicas.

4.3. Detalles de las simulaciones

Los resultados que se presentan y describen en las siguientes secciones se obtuvieron a partir de extensas simulaciones de Monte Carlo en el ensamble isotérmico–isobárico, (N, Π, T) en sistemas con $N = 12 \times 12 = 144$ moléculas anfifílicas con colas formadas por siete monómeros efectivos. El intervalo de temperaturas –en unidades reducidas– en que se realizaron las simulaciones fue, $0.1 \leq T^* \leq 4.0$, mientras que el intervalo de presiones fue, $1 \leq \Pi^* \leq 40$. Los parámetros relevantes de las simulaciones y de los potenciales se indican en las tablas 2.1 y 3.1, en los capítulos 2 y 3. Con la finalidad de obtener una buena estadística en la región de bajas temperaturas se aumentó el número de ciclos de Monte Carlo además de cuidar que la razón de aceptación de los movimientos fuera la misma que en la región de altas temperaturas.

Para facilitar la implementación de las simulaciones la celda computacional básica inicial se eligió con una forma geométrica de prisma con base de paralelogramo. Con esta elección de la celda la configuración inicial de las cabezas moleculares corresponde a un arreglo hexagonal. Para equilibrar el sistema es necesario realizar del orden de 10^6 ciclos de Monte Carlo, a la temperatura más alta

4.3. DETALLES DE LAS SIMULACIONES

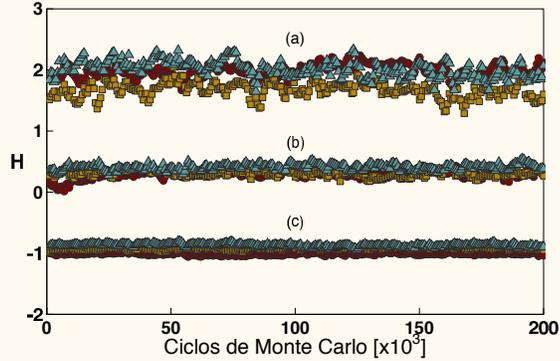


Figura (4.7) Entalpía del sistema para una monocapa formada por 12×12 (círculos), 16×16 (cuadrados), y 20×20 (triángulos), moléculas anfifílicas con cabezas iónicas a la temperatura $T = 3.0$ para tres presiones diferentes: (a) $\Pi = 1.0$, (b) $\Pi = 5.0$, y (c) $\Pi = 10.0$.

y la presión mas baja, desde una configuración ordenada de las colas, LC-U. Una vez equilibrado el sistema, se uso esta configuración desordenada para cada presión es estudio, y se fue disminuyendo la temperatura en cada corrida hasta llegar a la minima. Cada simulación consistió típicamente de 3×10^5 ciclos de Monte Carlo en la región de altas temperaturas y bajas presiones, y de 5×10^5 ciclos de Monte Carlo en la región bajas temperaturas y altas presiones. Los promedios termodinámicos de las observables físicas de interés se calcularon formando 600 bloques en la región de altas temperaturas y bajas presiones y 1000 bloques en la región bajas temperaturas y altas presiones. En todos los casos cada bloque esta formado por 500 valores de las observables medidas en cada ciclo de Monte Carlo. Se obtuvo el promedio de las observables en cada uno de los bloques. Esto último ayuda a reducir posibles correlaciones entre los valores de las mediciones lo que mejora la estadística de las simulaciones. Las fluctuaciones estadísticas de las observables se obtuvieron calculando la desviación estándar de los promedios de cada uno de los bloques.

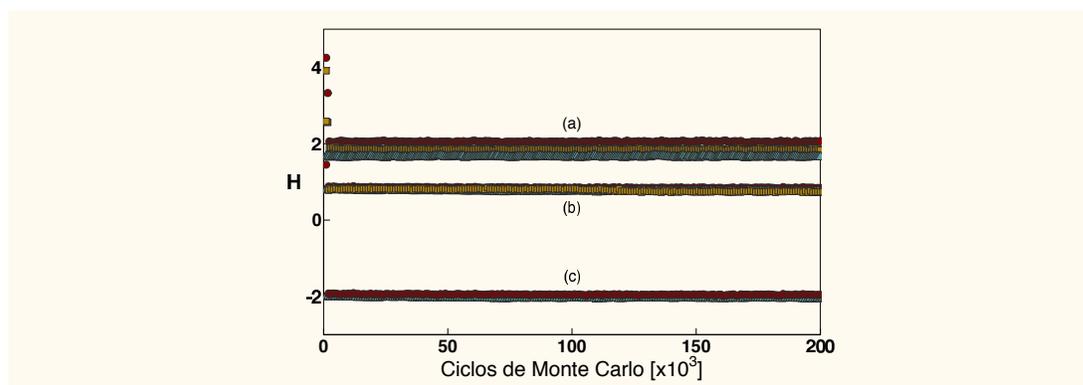


Figura (4.8) Entalpía del sistema para una monocapa formada por 12×12 (círculos), 16×16 (cuadrados), y 20×20 (triángulos), moléculas anfifílicas con cabezas polares a la temperatura $T = 0.40$ para tres presiones diferentes: (a) $\Pi = 1.0$, (b) $\Pi = 5.0$, y (c) $\Pi = 10.0$.

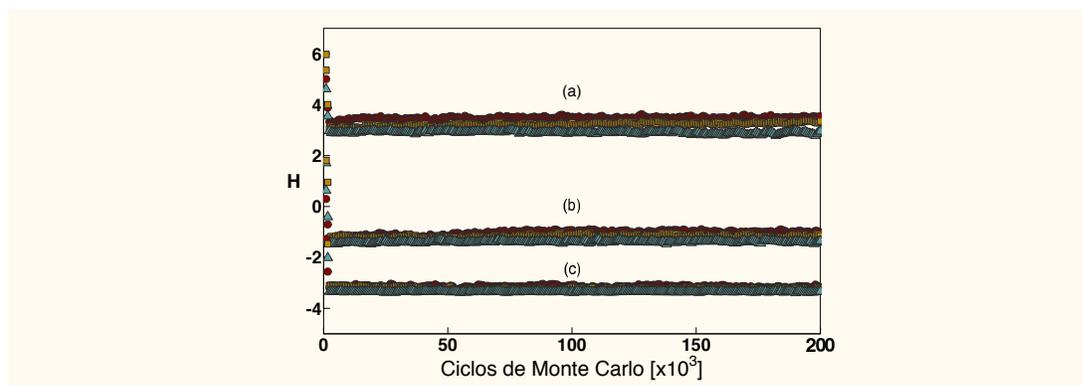


Figura (4.9) Entalpía del sistema para una monocapa formada por 12×12 (círculos), 16×16 (cuadrados), y 20×20 (triángulos), moléculas anfifílicas con cabezas polares a la temperatura $T = 1.6$ para tres presiones diferentes: (a) $\Pi = 1.0$, (b) $\Pi = 5.0$, y (c) $\Pi = 10.0$.

4.3. DETALLES DE LAS SIMULACIONES

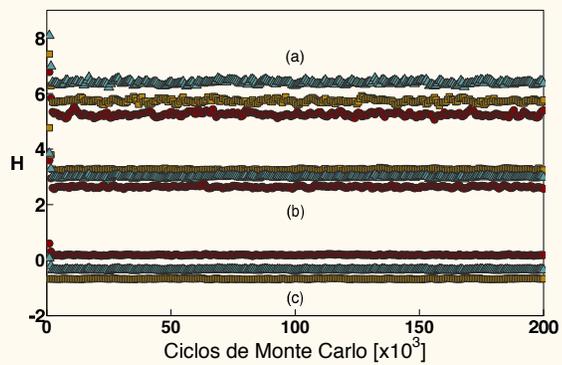


Figura (4.10) Entalpía del sistema para una monocapa formada por 12×12 (círculos), 16×16 (cuadrados), y 20×20 (triángulos), moléculas anfifílicas con cabezas polares a la temperatura $T = 3.0$ para tres presiones diferentes: (a) $\Pi = 1.0$, (b) $\Pi = 5.0$, y (c) $\Pi = 10.0$.

CAPÍTULO 4. PRUEBAS DE CONSISTENCIA Y ANÁLISIS DE TAMAÑO
FINITO

CAPÍTULO 5

RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA MONOCAPA FORMADA POR MOLÉCULAS CON CABEZAS IÓNICAS

 DESCRIBIREMOS el comportamiento de la monocapa en términos de los parámetros de orden: (a) orden posicional, (b) orden orientacional de enlace, y (c) orden de inclinación. Mediante un análisis exhaustivo del comportamiento de los diferentes parámetros definidos en el capítulo 3 como función de la temperatura, presión superficial y área por molécula se calcularon los diagramas de fases de la presión superficial *versus* la temperatura (Π - T) y el de la temperatura *versus* el área por molécula (T - \mathcal{A}). Con la finalidad de hacer una presentación intuitiva de las fases primero se presenta una fotografía instantánea de una configuración molecular típica en cada una de las fases. En éstas configuraciones las cabezas moleculares están representadas con un círculo de color rojo mientras que la conformación de las colas moleculares se representa con líneas de color azul.

5.1. Comportamiento de Fases

5.1.1. Fase de Coexistencia Líquido Expandido-Gas

En la región de temperaturas, $2.35 \leq T^* \leq 2.50$, y presión, $\Pi^* = 1.0$, se obtiene la fase de coexistencia Líquido Expandido-Gas. Ésta se caracteriza por tener un área promedio por molécula en el intervalo $2\sigma_H^2 \leq \mathcal{A}/N \leq 5\sigma_H^2$ que corresponde a áreas por molécula entre 34.6 \AA^2 y 188.76 \AA^2 dependiendo del valor de σ y ϵ , del potencial de Lennard-Jones, y que dependen de la molécula específica en consideración (etano, etileno, propano o propileno). En la Figura 2 de la referen-

cia [19], que corresponde a la figura 1.2 de esta tesis, se sugiere que esta fase se caracteriza por un área por molécula entre 200 y 400 Å² para ácidos grasos (n-alcenos). En la figura (5.1) se muestra la proyección sobre el plano $X - Y$ de una fotografía instantánea de un arreglo molecular característico de esta fase obtenido de las simulaciones de Monte Carlo. Se observa que las cabezas moleculares están distribuidas no homogéneamente sugiriendo la ausencia de orden posicional. Así también, se observa que las colas de las moléculas apuntan en todas direcciones indicando la ausencia de un orden orientacional. Lo anterior confirma que la coexistencia de fases entre la fase de líquido expandido y la fase de gas.

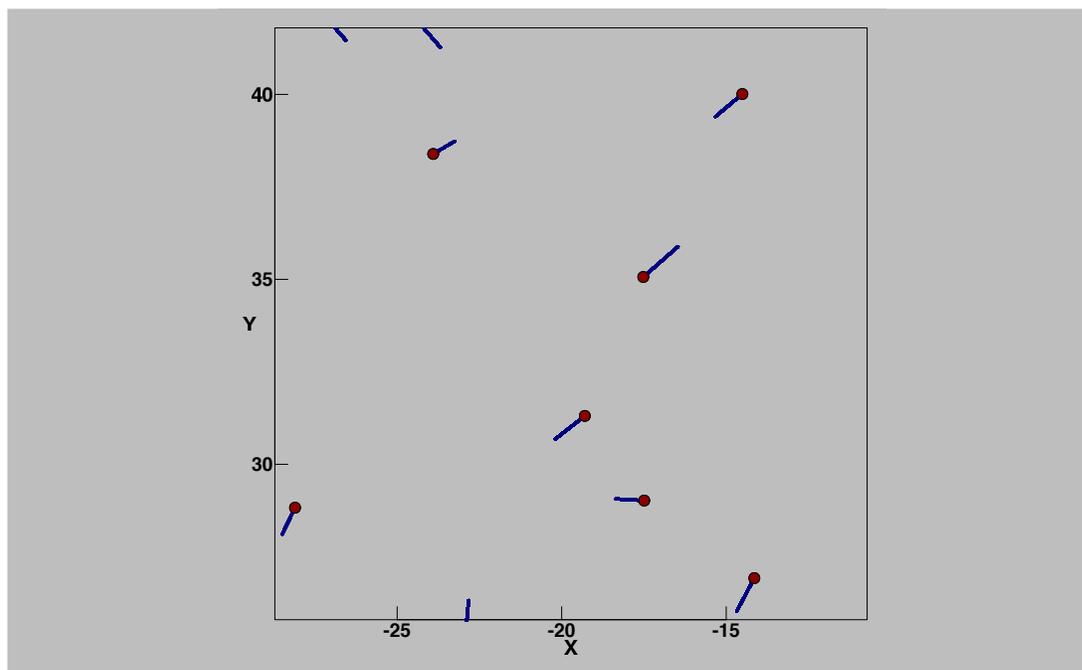


Figura (5.1) Proyección en el plano $X - Y$ de una configuración molecular de la fase LE-Gas. La temperatura y la presión son: $T^* = 3.85$ y a la presión, $\Pi^* = 1$.

5.1.2. Fase de Líquido Expandido

Conforme uno se desplaza gradualmente hacia la región de bajas temperaturas y manteniendo la misma presión se encuentra con la fase de Líquido expandido. En esta fase, el área por molécula disminuye gradualmente de tal forma que la densidad molecular aumenta en forma importante, es decir, las moléculas se encuentran más cercanas unas de otras. En la figura (5.2) se muestra la proyección

5.1. COMPORTAMIENTO DE FASES

sobre el plano $x-y$ de una fotografía instantánea del arreglo molecular característico de esta fase. Se observa que las cabezas moleculares están distribuidas en el plano de forma heterogénea sugiriendo la ausencia de orden posicional. También se observa que la colas de las moléculas apuntan en todas direcciones indicando la ausencia de un orden orientacional.

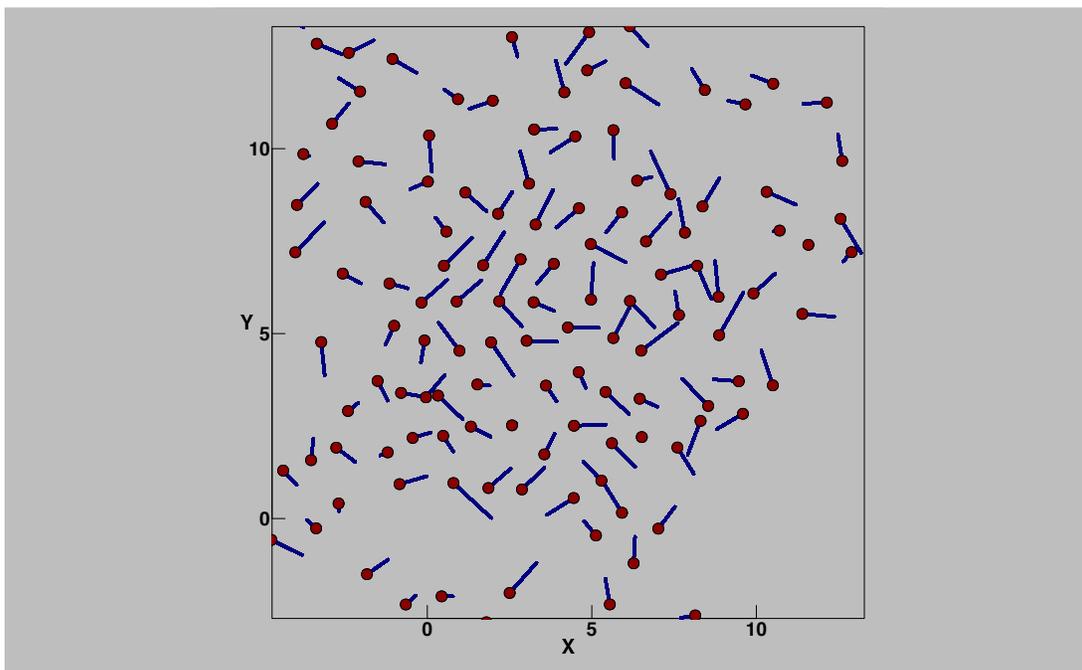


Figura (5.2) Proyección en el plano $x-y$ de una configuración molecular típica de la fase de líquido expandido. La temperatura y la presión son: $T^* = 2.65$ y a la presión, $\Pi^* = 1$.

5.1.3. Fase de Líquido Condensado

Si la temperatura del sistema disminuye aún más en todas las presiones se obtiene la fase de Líquido Condensado (LC). En esta fase las cabezas moleculares tienden a arreglarse posicionalmente y se localizan en los vértices de un hexágono mientras que las colas tienden a orientarse localmente formando ciertos “patrones”, cuando se obtiene la proyección del arreglo molecular sobre el plano $X-Y$. Estos “patrones” se forman debido a que las colas tienden a orientarse hacia sus moléculas que son primeros vecinos (NN). Algunos autores denominan a esta fase la fase esméctica I (S-I), en analogía con las fases de los cristales líquidos. En la

CAPÍTULO 5. RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA MONOCAPA FORMADA POR MOLÉCULAS CON CABEZAS IÓNICAS

figura (5.3(a)) se muestra la proyección sobre el plano $X - Y$ de una fotografía instantánea de un “patrón” molecular característico de esta fase. Otro tipo de arreglo o patrón molecular que se observa es aquél en el que las colas de las moléculas se orientan hacia las moléculas que son sus segundos vecinos (NNN). En analogía con las fases de los cristales líquidos esta fase la denominan esméctica F (S-F). En la figura (5.3(b)) se muestra la proyección sobre el plano $X - Y$ de una fotografía instantánea que corresponde a un “patrón” molecular característico de esta fase. Las características anteriores sugieren la existencia de orden posicional de las cabezas así como orden orientacional de las colas moleculares.

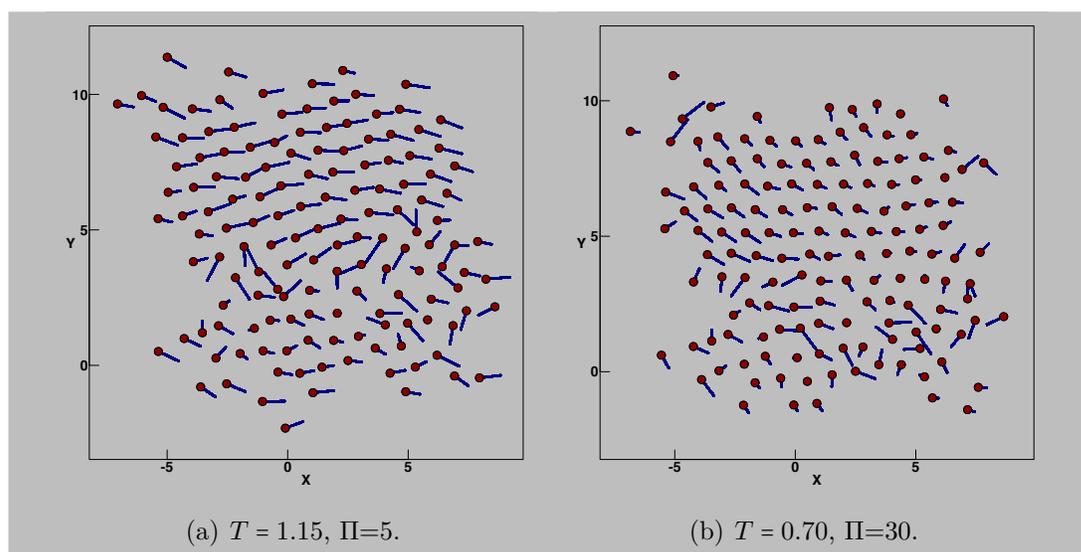


Figura (5.3) Proyección en el plano $X - Y$ de una configuración molecular típica de las fases (a) LC-NN y (b) LC-NNN.

En la región de bajas temperaturas, $T \lesssim 0.7$ y presiones medias, $\Pi \approx 10$ se pueden observar diferentes patrones de inclinación de las colas. Por ejemplo, en la figura (5.3(a)) además de la inclinación de las colas hacia sus primeros vecinos se observa un “patrón” que sugiere un ordenamiento de tipo esméctico, es decir, se observa orden orientacional de largo alcance y al mismo tiempo el centro de masa de las moléculas se distribuye en capas a lo largo de una dimensión. Es decir, las moléculas están empaquetadas hexagonalmente y las colas tienen una cierta inclinación. Estos tipos de ordenamiento se muestran en la figura 5.4(a).

Más aún, es posible observar patrones moleculares de inclinación no uniforme [72], debidos a diferentes estados de conformación de las colas moleculares –cadenas carbonadas– lo que permite observar diferentes “patrones de orienta-

5.2. PARÁMETROS DE ORDEN Y TRANSICIONES DE FASE

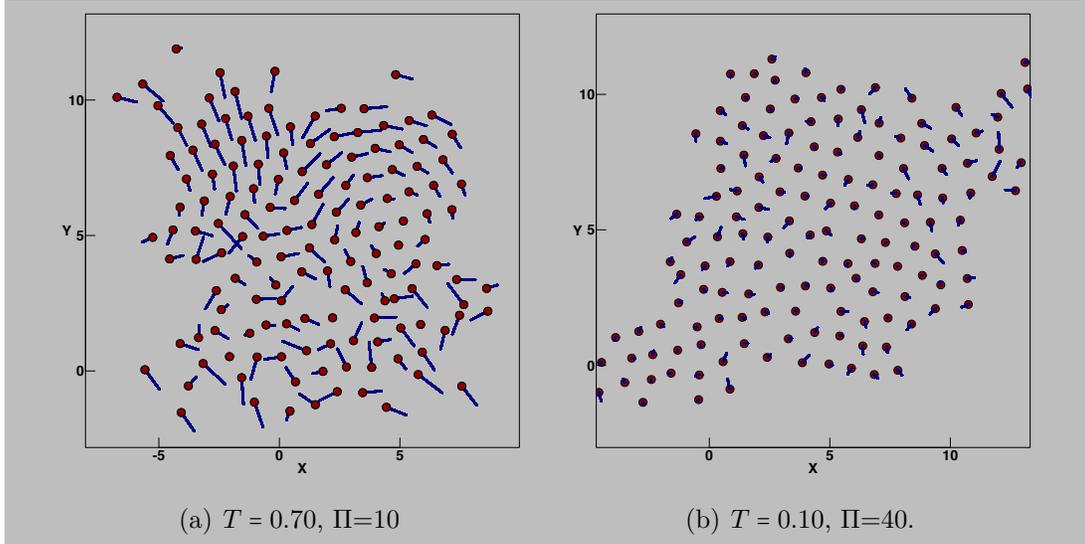


Figura (5.4) Proyección en el plano x - y de una configuración molecular típica de las fases (a) Patrón de ordenamiento molecular y (b) LC-U.

ción” moleculares de corto alcance como se muestra en la figura 5.4(a).

5.1.4. Fase de Líquido Condensado no-inclinado

En la región de temperaturas bajas, $T^* \lesssim 0.2$ y presiones altas, $\Pi^* \gtrsim 40$, en unidades reducidas la densidad de la monocapa aumenta significativamente y debido al gran empaquetamiento que resulta de las altas presiones las colas moleculares se ordenan verticalmente dando origen a una conformación de las moléculas anfílicas desprovista de inclinación con respecto a la dirección vertical, –dirección perpendicular al plano interfacial–, es decir, se obtiene una fase condensada equivalente a la de un cristal, como se muestra en la figura (5.4(b)).

5.2. Parámetros de orden y transiciones de fase

Con la finalidad de localizar las fronteras de las diferentes fases y así construir los diagramas de fases correspondientes se calcularon los siguientes parámetros de orden: Ψ_6 , $\langle \cos \theta \rangle$, \mathcal{K}_{nn} , y R_{xy} , el promedio del ángulo de inclinación molecular, $\langle \theta \rangle$, y la densidad superficial, $\mathcal{A} = A/N$. Éstas cantidades se calcularon como

CAPÍTULO 5. RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA MONOCAPA FORMADA POR MOLÉCULAS CON CABEZAS IÓNICAS

funciones de la temperatura en el intervalo, $0.0 < T^* \leq 4.0$, para los valores de la presión superficial reducida, $\Pi^* = 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30$ y 40 . No obstante, en ésta sección solamente se presenta el análisis del comportamiento de éstos parámetros para los siguientes cuatro valores de la presión superficial, $\Pi = 1, 10, 20$, y 30 . Para facilitar la localización de las regiones de temperatura en donde ocurren cambios en el comportamiento de los parámetros de orden en las gráficas de resultados se incluyeron al menos dos franjas verticales que identifican posibles regiones donde ocurren transiciones de fase.

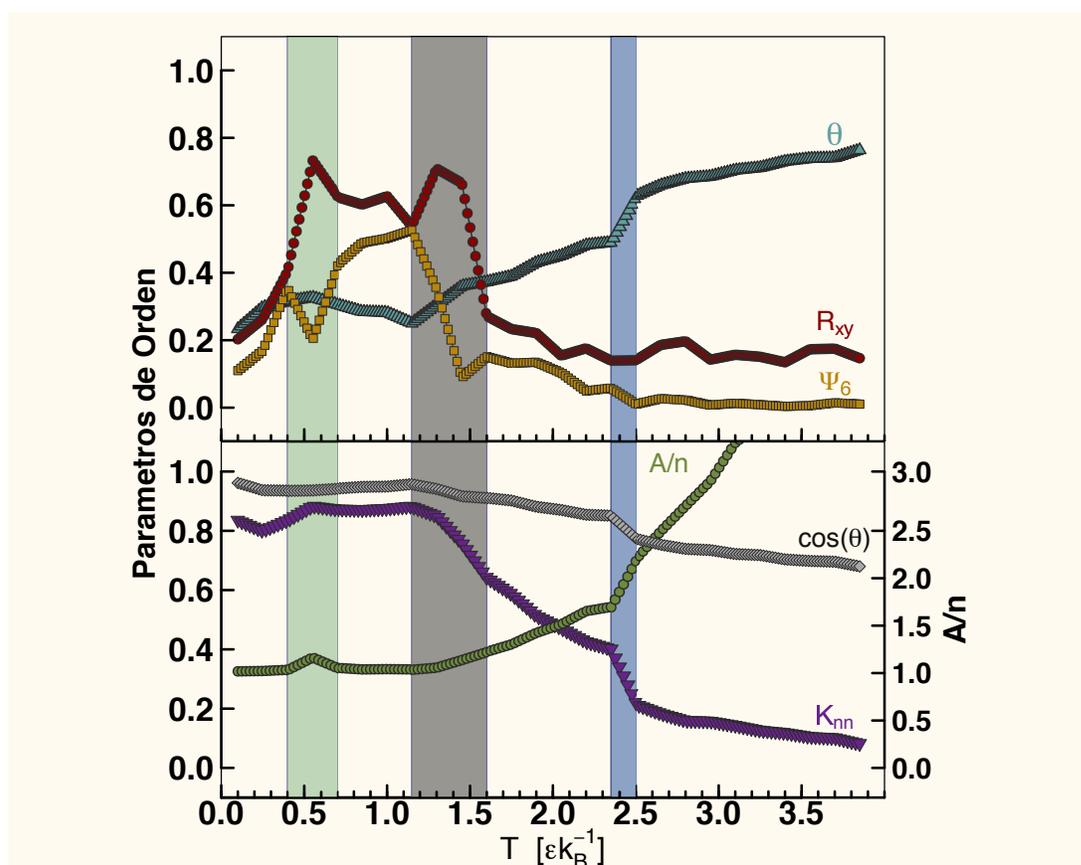


Figura (5.5) Parámetros de orden como función de la temperatura a la presión $\Pi=1$

En la figura (5.5) se muestra el comportamiento de los diferentes parámetros de orden cuando $\Pi = 1$. Recordando que $\langle \theta \rangle$, mide el promedio del ángulo de inclinación del vector director que une cada cabeza molecular con el último monómero de la molécula, que $\langle \cos(\theta) \rangle$, mide el promedio de la proyección de las colas moleculares sobre el eje vertical, y que \mathcal{K}_{nn} mide la correlación de las inclinaciones, iniciamos el análisis en la región de altas temperaturas, $T = 4.0$,

5.2. PARÁMETROS DE ORDEN Y TRANSICIONES DE FASE

donde se tiene la fase de coexistencia entre las fases LE–Gas. Al disminuir la temperatura, –lado derecho de la franja azul–, tanto Ψ_6 como R_{xy} son muy pequeñas mientras que $\langle \theta \rangle$ y el área por molécula, \mathcal{A} , decrecen monotónicamente, la segunda disminuyendo con mayor rapidez que la primera, como una indicación de que el sistema se está condensando. Por el contrario, \mathcal{K}_{nn} y $\langle \cos \theta \rangle$ aumentan monotónicamente, la primera aumentando con mayor rapidez que la segunda. Comportamientos que confirman que está ocurriendo un proceso de condensación, el sistema pasa de la fase de LE–Gas a la fase de LE. Esta transición es debida principalmente al área por molécula ya que en las dos fases nos encontramos con desorden de corto y largo alcance de las moléculas anfífilas.

Desplazándose hacia la región de menores temperaturas y llegar la región definida por la franja gris se observa un aumento significativo de los parámetros de orden Ψ_6 y R_{xy} . El primero aumenta desde un valor casi cero hasta un valor de aproximadamente $\Psi_6 \approx 0.55$, mientras que el segundo se incrementa desde cero hasta $R_{xy} \approx 0.7$. Estos cambios significativos en los parámetros de orden sugieren la existencia de una transición desorden–orden en las posiciones de las cabezas moleculares en un arreglo hexagonal que es típico de la fase de LC, así como de una transición orientacional (inclinación molecular) de las moléculas hacia sus primeros (NN) o segundos vecinos más cercanos (NNN), tal que el promedio de su proyección sobre el plano XY aumenta en forma importante. Este aumento en la inclinación molecular da lugar a que \mathcal{K}_{nn} aumente en forma importante al disminuir la temperatura sugiriendo una correlación de largo alcance en la inclinación de las moléculas. Por otra parte, también se observa que el área por molécula decrece en forma importante al disminuir la temperatura, lo que es consistente con el ordenamiento de las moléculas al pasar de la fase de LE a las fases de LC(NN) y LC(NNN). En la región de temperaturas intermedias entre las franjas verde y gris, $0.55 < T^* < 1.15$, se observa que el parámetro de orden, R_{xy} disminuye ligeramente seguido de un ligero aumento y después vuelve a disminuir hasta llegar a la franja verde en donde disminuye significativamente. Así también, Ψ_6 disminuye ligeramente seguido de un incremento alcanzando la parte media de la franja verde. A partir de éste punto vuelve a decaer hasta un valor pequeño en el límite inferior de la franja verde, lo que sugiere un reareglo por parte de las cabezas moleculares, es decir, las cabezas pasan de un desorden molecular a un orden hexagonal, para pasar después a una deformación del arreglo hexagonal.

Disminuyendo aún más la temperatura hasta llegar a la región, $T^* \leq 0.55$, a la izquierda de la franja color verde, se observa un decrecimiento importante de R_{xy} y una disminución del promedio del ángulo de inclinación, $\langle \theta \rangle$, sugiriendo

CAPÍTULO 5. RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA MONOCAPA FORMADA POR MOLÉCULAS CON CABEZAS IÓNICAS

do una menor inclinación de la moléculas y el inicio del establecimiento de la fase con orden orientacional de corto alcance y un mayor empaquetamiento por parte de la monocapa. Así también, se observa un ligero aumento en $\langle \cos \theta \rangle$ indicando un aumento de la proyección vertical de la molécula. Sin embargo, es importante notar que el comportamiento del parámetro, $\langle \psi_6 \rangle$, es tal que una vez alcanzado su valor máximo, $\langle \psi_6 \rangle \approx 0.5$, al disminuir T^* y llegar a la franja verde, esta cantidad aumenta y vuelve a disminuir sugiriendo la existencia de una *transición desorden-orden-deformación posicional de las cabezas moleculares*. Es decir, al disminuir la temperatura las cabezas moleculares están inicialmente desordenadas, luego se ordenan hexáticamente para que al disminuir la temperatura las cabezas se localicen en un hexágono deformado –fase “deformada” con menor simetría hexagonal–. Lo anterior es consistente con el comportamiento de los parámetros de orden, $\langle \cos \theta \rangle$ y \mathcal{K}_{nn} y sugiere que las moléculas se orientan primero hacia sus segundos vecinos y luego se reorientan hacia sus primeros vecinos a más bajas temperaturas. Es decir, alrededor de la franja verde ocurre la siguiente transición: $NN(N) \rightarrow NN$. En la región de muy bajas temperaturas el comportamiento de $\langle \theta \rangle$ y $\langle \cos \theta \rangle$ confirman el establecimiento de una fase con menor inclinación.

Al aumentar la presión superficial de la monocapa hasta el valor $\Pi^* = 10$, se observan transiciones de fase similares a las descritas en el párrafo anterior aunque en regiones de temperatura diferentes. En la figura (5.6) se muestra el comportamiento de los diferentes parámetros de orden. En la región de altas temperaturas, $1.75 \leq T^* < 4.0$ se observa que los parámetros de orden, Ψ_6 y R_{xy} varían en el intervalo (0, 0.20) indicando la existencia de cierto desorden tanto en las posiciones de las cabezas moleculares como en la inclinación de las colas moleculares. Además se observa que la densidad superficial molecular que disminuye monótonicamente conforme la temperatura disminuye y $[\langle \cos \theta \rangle]$ aumenta muy ligeramente, sin embargo, \mathcal{K}_{nn} aumenta más rápidamente sugiriendo cierto orden orientacional de las colas moleculares lo que es consistente con el comportamiento de R_{xy} . Las características descritas sugieren la un orden típico de la fase LE.

Por otra parte, en la región de temperaturas, $1.45 \leq T^* \leq 1.75$ indicada por la franja gris se observa un aumento súbito de Ψ_6 hasta un valor aproximado de 0.7 lo que lo que sugiere un cierto ordenamiento en las posiciones de las cabezas moleculares, así también, R_{xy} aumenta pero en una proporción menor, no obstante, este incremento en R_{xy} es una indicación de que las colas moleculares empiezan a inclinarse, probablemente hacia sus primeros vecinos. Consistente con este escenario es el comportamiento de la densidad superficial molecular, \mathcal{A} , que decrece monótonicamente en este intervalo de temperaturas y los comporta-

5.2. PARÁMETROS DE ORDEN Y TRANSICIONES DE FASE

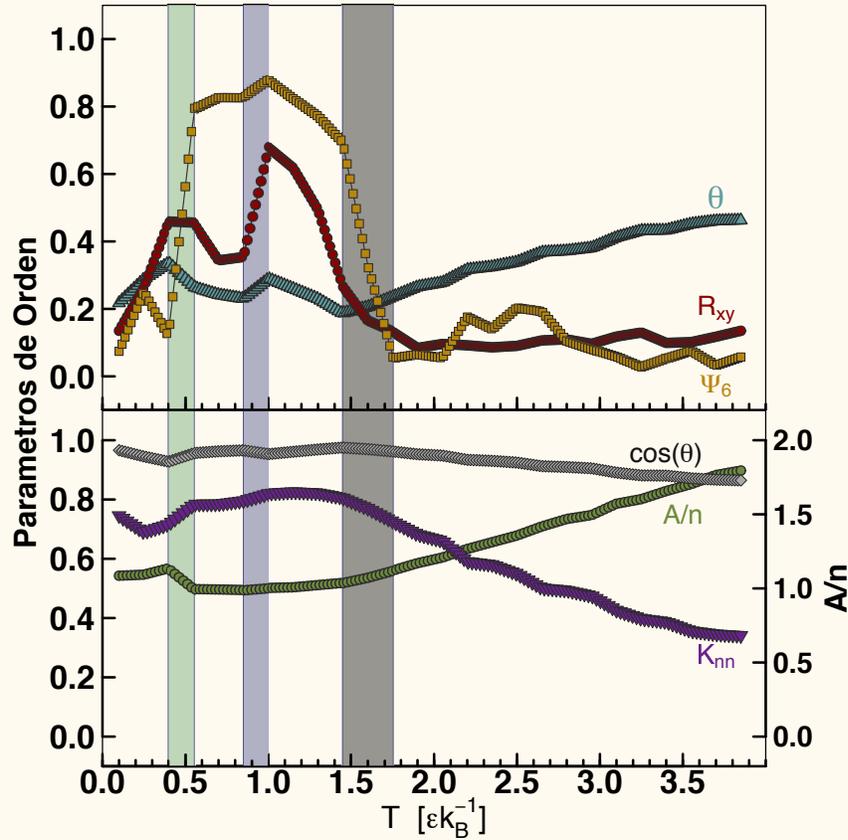


Figura (5.6) Parámetros de orden como función de la temperatura a la presión $\Pi=10$

mientos de $\langle \theta \rangle$ que disminuye y $\langle \cos \theta \rangle$ que aumenta, así también, \mathcal{K}_{nn} . Lo anterior apunta al establecimiento de la fase de LC. A más bajas temperaturas, en la región entre las franjas púrpura y gris, $1. \leq T \leq 1.45$, se observa un aumento continuo tanto de Ψ_6 como de R_{xy} , así también de $\langle \theta \rangle$, aunque en menor proporción. Lo anterior confirma el establecimiento de la fase ordenada hexagonal de las cabezas moleculares así como el establecimiento de la fase inclinada de las colas moleculares, en este caso la orientación molecular es hacia sus segundos vecinos. En el intervalo de temperaturas definido por la franja púrpura Ψ_6 sufre una disminución ligera mientras que R_{xy} disminuye súbitamente de un valor aproximado de 0.70 hasta 0.35, como una indicación de que las colas moleculares se reorientaron disminuyendo el valor de $\langle \cos \theta \rangle$ sugiriendo el inicio de una fase con menor inclinación del grupo carbonado. Lo anterior es consistente con el comportamiento de \mathcal{A} y de \mathcal{K}_{nn} , ambas disminuyendo muy ligeramente. En la región de muy bajas temperaturas el comportamiento de $\langle \theta \rangle$ y $\langle \cos \theta \rangle$ confirman el

CAPÍTULO 5. RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA MONOCAPA FORMADA POR MOLÉCULAS CON CABEZAS IÓNICAS

establecimiento de la fase no-inclinada LU. No obstante, el decaimiento súbito de Ψ_6 en el intervalo de temperaturas, $0.4 \leq T^* \leq 0.5$, parece sugerir *un nuevo orden o deformación de la red hexagonal formada por las cabezas moleculares*. En este punto es importante notar que los intervalos de temperatura en los que ocurren las transiciones de fase que se describen para las presiones superficiales $\Pi = 1$ y $\Pi = 10$ se desplazan hacia la región de altas temperaturas conforme la presión superficial aumenta. Ésto se confirma al analizar el comportamiento de los parámetros de orden cuando $\Pi = 20$ y $\Pi = 30$, como se muestra en las figuras (5.7) y (5.8).

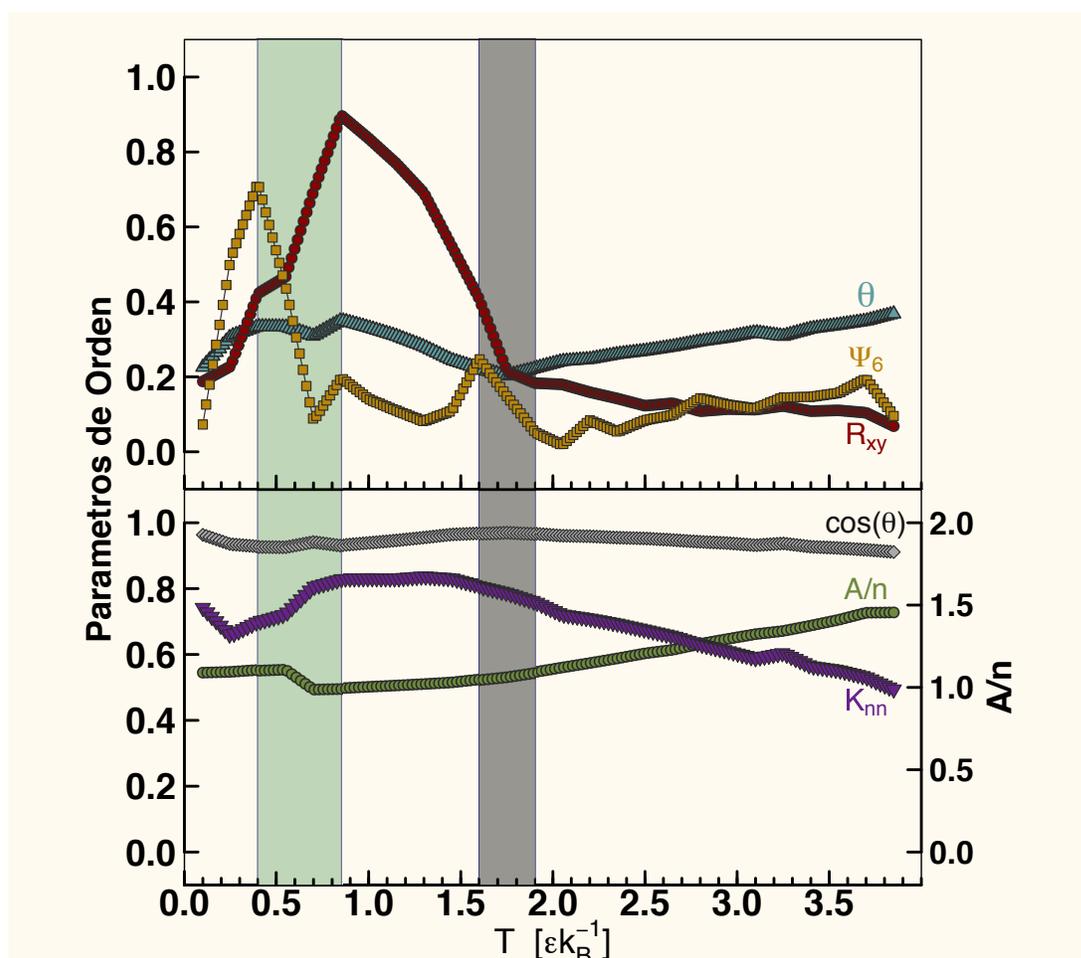


Figura (5.7) Parámetros de orden como función de la temperatura a la presión $\Pi^* = 20$

Para el valor de la presión superficial, $\Pi = 20$ básicamente se obtienen las transiciones de fase descritas en párrafos anteriores. Es decir, en la región de al-

5.2. PARÁMETROS DE ORDEN Y TRANSICIONES DE FASE

tas temperaturas, $1.8 \leq T \leq 4$, a la derecha de la franja gris se tiene la fase de LE. Por otra parte, Ψ_6 presenta tres máximos que son mayores o iguales que 0.20 a las temperaturas, $T^* \approx 3.75$, 1.6 y 0.85 y un máximo, $\Psi_6 \approx 0.75$ a la temperatura $T^* = 0.40$. Los primeros tres están relacionados con el reacomodo de las cabezas moleculares debido al inicio del establecimiento de las fases inclinadas de las colas moleculares. Esto se confirma al observar el comportamiento de R_{xy} , que aumenta ligeramente en la región de altas temperaturas mientras que $\langle \theta \rangle$ disminuye ligeramente hasta llegar a la franja gris en donde R_{xy} aumenta súbitamente y así también $\langle \theta \rangle$, indicando el establecimiento de las fases inclinadas de las colas moleculares. Éste escenario es consistente con el comportamiento de \mathcal{A} que disminuye monótonicamente hasta que se establecen las fases inclinadas de las colas moleculares así como el comportamiento de \mathcal{K}_{nn} que aumenta monótonicamente hasta la temperatura $T \approx 0.4$ donde inicia el decrecimiento súbito de R_{xy} y el inicio de una fase con menor inclinación molecular. Nuevamente, este escenario de bajas temperaturas sugiere la existencia de una transición $NN(N) \rightarrow NN$ o U . Sin embargo, el decaimiento súbito de Ψ_6 en el intervalo de temperaturas, $T \leq 0.4$, parece sugerir *una deformación de la red hexagonal formada por las cabezas moleculares*.

Cuando se aumenta aún más la presión superficial hasta el valor $\Pi = 30$, en la región de altas temperaturas, $2.35 \leq T^* \leq 4.0$, a la derecha de la franja gris se tiene nuevamente la fase de LE. Por otra parte, Ψ_6 presenta tres máximos que son del orden de 0.10 a las temperaturas, $T^* \approx 3.5$, 3.1 y 2.8 y dos máximos, $\Psi_6 \approx 0.75$ en la región de bajas temperaturas, $T^* \approx 1.7$ y $T^* \approx 0.7$. Los primeros tres máximos están relacionados con el reacomodo de las cabezas moleculares debido al inicio del establecimiento de las fases inclinadas de las colas moleculares. Lo anterior se confirma al observar el comportamiento de R_{xy} , que aumenta ligeramente en la región de temperaturas intermedias, $0.9 \leq T^* \leq 2.35$, mientras que $\langle \theta \rangle$ disminuye ligeramente hasta llegar a $T^* \approx 0.9$ donde R_{xy} aumenta hasta alcanzar su valor máximo de aproximadamente 0.4 a la temperatura $T \approx 0.45$, inicio de la franja rosa, y así también $\langle \theta \rangle$, indicando el establecimiento de las fases inclinadas de las colas moleculares.

El comportamiento de \mathcal{A} que disminuye monótonicamente hasta que se establecen las fases inclinadas de las colas moleculares así como el comportamiento de \mathcal{K}_{nn} que aumenta monótonicamente hasta la temperatura $T^* \approx 0.55$ donde inicia el decrecimiento de R_{xy} y el inicio de la fase no-inclinada, LU. Nuevamente, este escenario de bajas temperaturas sugiere la existencia de una transición reentrante $LE \rightarrow NN(N) \rightarrow U$. Sin embargo, el decaimiento súbito de Ψ_6 en el intervalo de

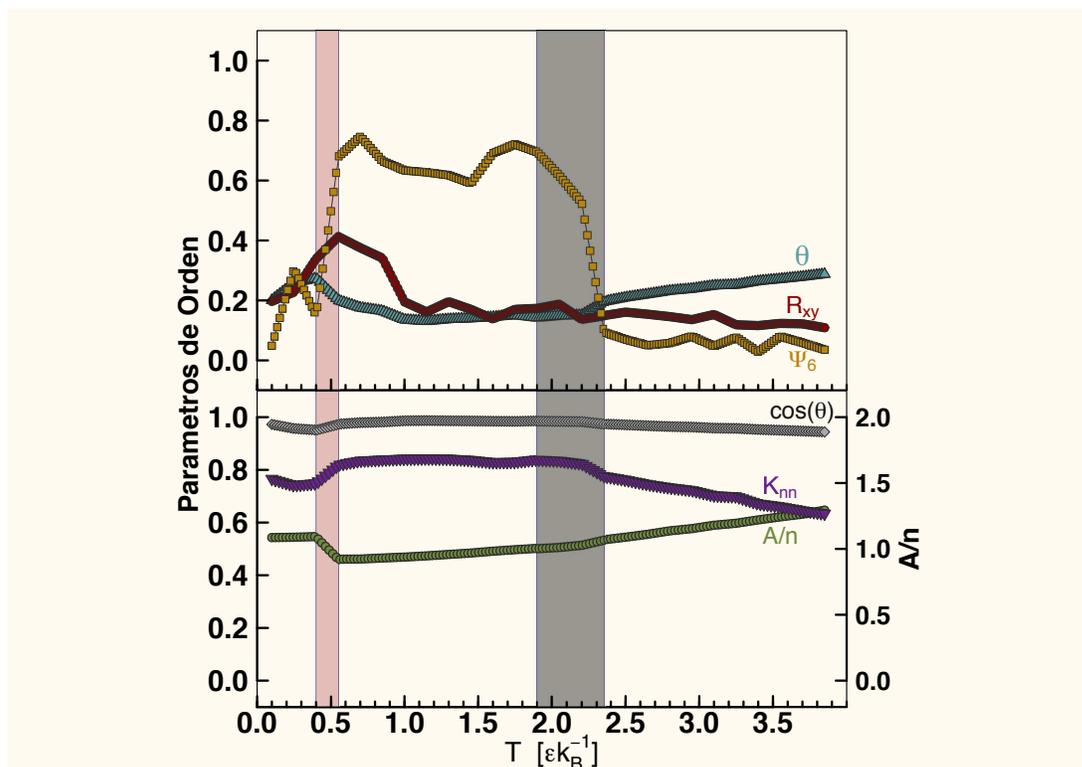


Figura (5.8) Parámetros de orden como función de la temperatura a la presión $\Pi=30$

temperaturas, $0.4 \leq T^* \leq 0.55$, concuerda con la *deformación de la red hexagonal formada por las cabezas moleculares*.

5.3. Diagramas de Fase

En esta sección se presentan los diagramas de fase Π^* versus T^* y T^* versus A que se obtuvieron a partir del análisis del comportamiento de los diferentes parámetros de orden de la sección anterior. Con la finalidad de comparar los diagramas de fases obtenidos con interacciones de largo alcance también se incluyen los diagramas de fases obtenidos de simulaciones moleculares previas en las que no se consideran la interacciones de largo alcance debidas a la interacción iónica de las cabezas moleculares.

En la figura 5.9 se muestra el diagrama de fases presión superficial versus

5.3. DIAGRAMAS DE FASE

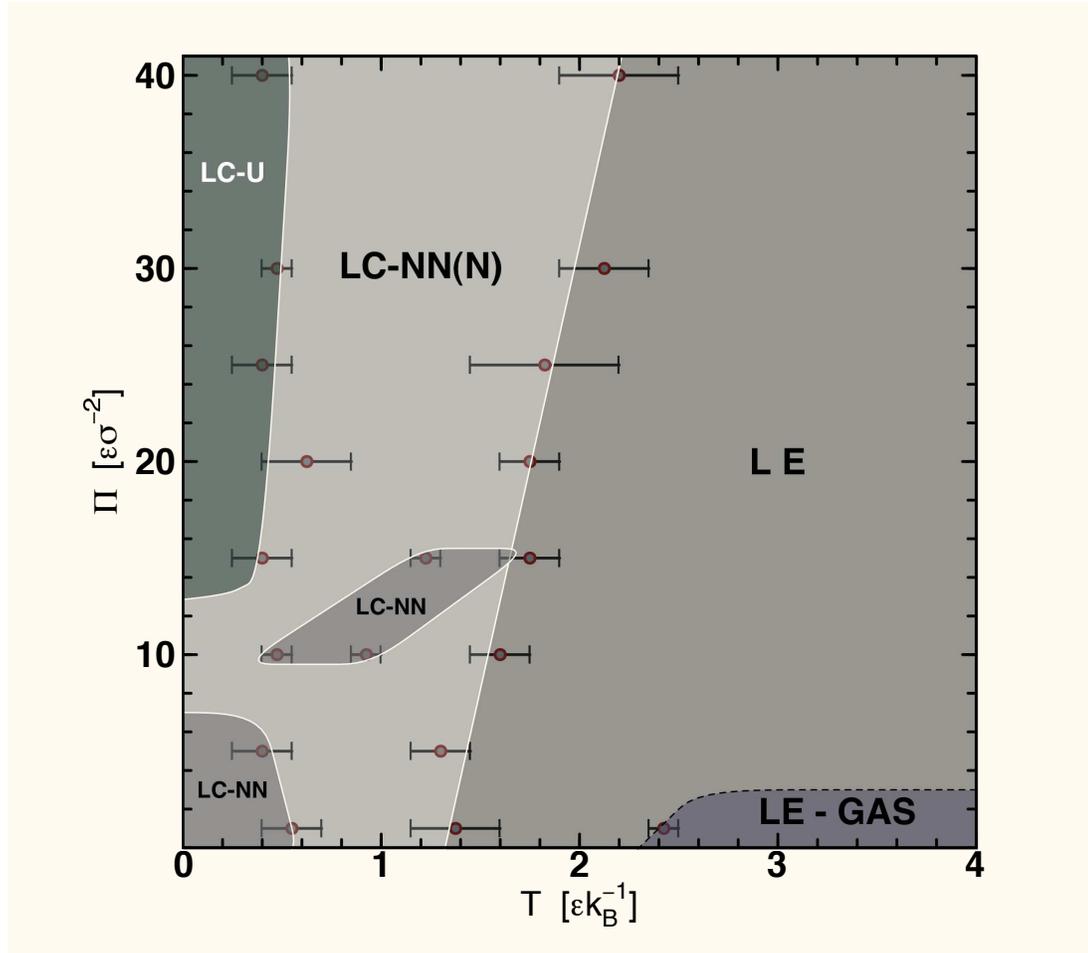


Figura (5.9) Diagrama de fases Π^* versus T^* , de una monocapa de Langmuir con interacción iónica en el grupo hidrofílico.

temperatura donde se observa la coexistencia de la fase de gas con la fase de líquido expandido en la región de altas temperaturas y bajas presiones. Cuando las cabezas moleculares carecen de carga iónica ésta región de coexistencia se observa a muy altas temperaturas. Al aumentar la presión superficial en la región de altas temperaturas se obtiene la fase de líquido expandido. Desplazándose hacia la región de menores temperaturas se tiene la fase de líquido condensado con inclinación de las colas moleculares hacia sus primeros vecinos. Manteniéndose en la misma región de temperaturas intermedias pero aumentando la presión superficial se observa la fase de líquido condensado con inclinación de las colas moleculares hacia sus segundos vecinos. En la región de bajas temperaturas y bajas presiones se obtiene la fase de líquido condensado con inclinación de las

CAPÍTULO 5. RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA MONOCAPA FORMADA POR MOLÉCULAS CON CABEZAS IÓNICAS

colas moleculares hacia sus primeros vecinos. Además, al aumentar la presión y mantener la temperatura baja se obtiene la fase de líquido condensado con las colas moleculares manteniéndose en una dirección perpendicular a la monocapa. Al comparar el diagrama de fases obtenido cuando se tienen interacciones de largo alcance con el que corresponde a una monocapa con solamente interacciones de corto alcance 5.11(a) se observa que el primero tiene más estructura que el segundo.

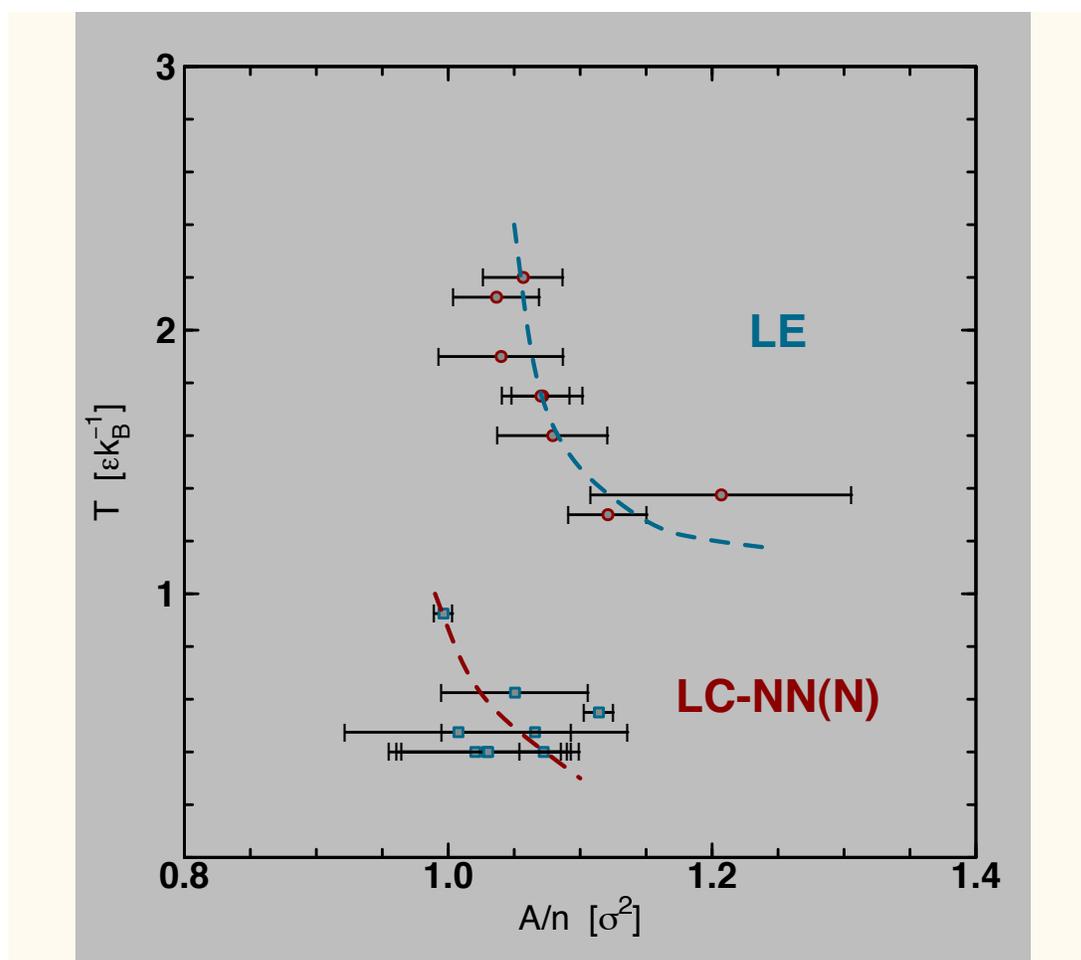


Figura (5.10) Diagramas de fases T versus A , de una monocapa de Langmuir con interacción iónica en el grupo hidrofílico.

Por otra parte, en la figura 5.10 se muestra el diagrama de fases temperatura versus área por molécula. La fase de líquido expandido se encuentra a altas temperaturas y área por molécula grandes, conforme la temperatura disminuye se

5.3. DIAGRAMAS DE FASE

obtiene la fase de líquido condensado con las colas moleculares inclinadas hacia su primeros vecinos, pero con un área por molécula menor. Si se continua disminuyendo la temperatura se obtiene la fase de líquido condensado colas colas moleculares orientadas en una dirección perpendicular a la monocapa. La estructura del diagrama de fases es similar a la que se obtiene en el caso cuando no hay interacción de largo alcance en las cabezas moleculares como se muestra en la figura 5.11(b).

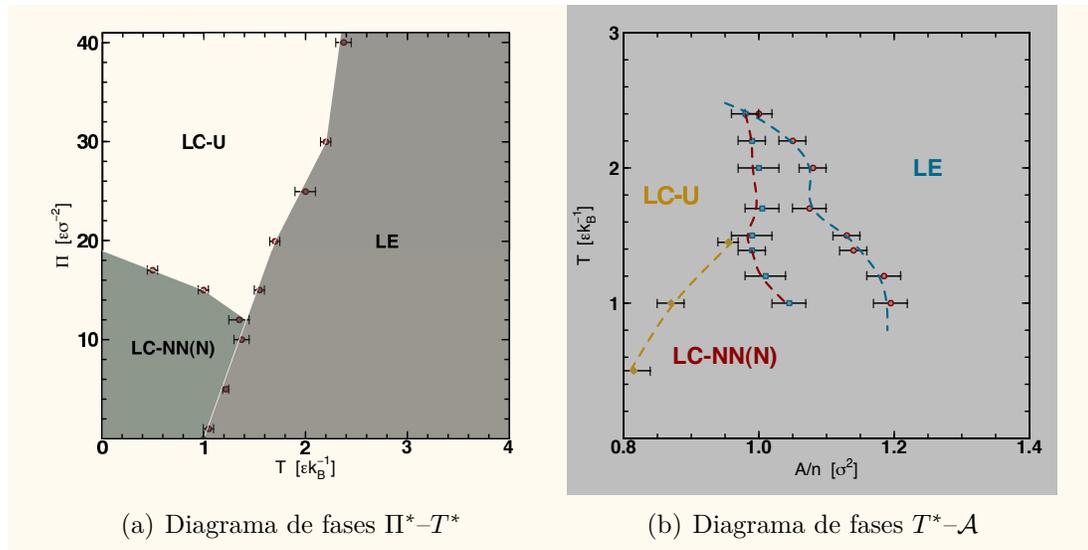


Figura (5.11) Diagramas de fases para una monocapa sin interacciones de largo alcance [3].

CAPÍTULO 5. RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA MONOCAPA FORMADA
POR MOLÉCULAS CON CABEZAS IÓNICAS

CAPÍTULO 6

RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA MONOCAPA FORMADA POR MOLÉCULAS CON CABEZAS POLARES

EN ESTE capítulo se presentan los resultados de las simulaciones moleculares de las monocapas de Langmuir en las que las cabezas de las moléculas anfifílicas tienen un dipolo eléctrico puntual en su centro. El valor del momento dipolar que se usó es, $\mu = 1.7 \pm 0.03$ Debyes que corresponde a el momento dipolar de una molécula de Ácido Acético ($C_2H_4O_2$) [73]. La expresión del momento dipolar en unidades reducidas es, $\mu^{*2} = \frac{\mu^2}{\epsilon\sigma_{HH}^3}$, de tal forma que $\mu^* = 1.47$. Por otra parte, el tamaño de las cabezas moleculares, σ_{HH} se consideró 10% mayor que el de los monómeros que forman la cadena carbonada. La orientación inicial de los dipolos es tal que todos apuntan en la dirección vertical hacia abajo de acuerdo con la referencia [73].

En la primera sección de este capítulo se presentan los resultados del comportamiento de fases del sistema, en la segunda sección se presenta el análisis del comportamiento de los diferentes parámetros de orden que se calcularon como función de la temperatura reducida en el intervalo, $0 < T \leq 4.0$, para los siguientes ocho valores de la presión superficial, $\Pi = 1, 5, 10, 20, 25, 30$ y 40 . A partir de este análisis se estimaron las temperaturas de transición de las diferentes fases del sistema para cada valor de la presión superficial y así construir los diagramas de fase: (i) Presión Superficial versus Temperatura y (ii) Temperatura versus área por molécula que se presentan en la tercera sección.

6.1. Comportamiento de Fases

CAPÍTULO 6. RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA MONOCAPA FORMADA POR MOLÉCULAS CON CABEZAS POLARES

La fase de vapor no se obtuvo en las simulaciones moleculares de ésta sistema debido a que ésta se presenta a temperaturas reducidas mayores, $T > 4.0$, que fue la temperatura más alta que se simuló en ésta tesis. No obstante, las fases que se obtuvieron en el intervalo de temperaturas considerado, $0 < T \leq 4.0$ son: (i) Fase de altas temperaturas en la que las cabezas moleculares están ordenadas hexáticamente y las colas moleculares muestran una conformación isotrópica, es decir, están orientadas aleatoriamente, fase que se denota por las siglas LE-LC (ii) Fase de líquido Condensado en la que las cabezas moleculares están ordenadas hexáticamente y las colas moleculares presentan una inclinación hacia sus primeros vecinos más cercanos que se denota por las siglas LC-NN. (iii) Líquido Condensado en la que las cabezas moleculares están ordenadas hexáticamente y las colas moleculares presentan una inclinación hacia sus segundos vecinos más cercanos y se denota por las siglas LC-NNN. Por otra parte, la fase de Líquido Condensado con las colas moleculares orientadas en una dirección perpendicular a la monocapa no se obtuvo debido a que se requieren presiones superficiales reducidas mayores que, $\Pi = 40$, que es el valor más alto considerado en ésta tesis.

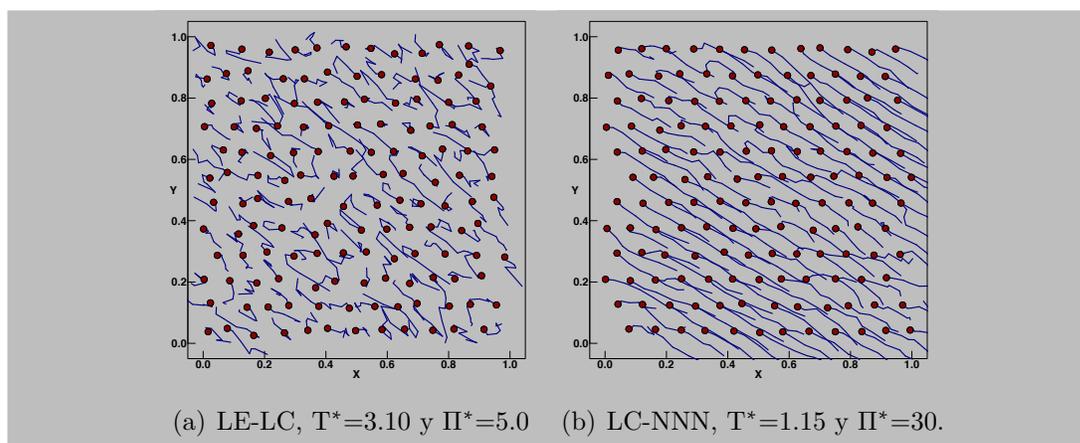


Figura (6.1) Proyección en el plano $X-Y$ de configuraciones moleculares típicas en la fase LE-LC en la que las cabezas moleculares están ordenadas mientras que las colas moleculares se orientan isotrópicamente 6.1(a). En el cuadro 6.1(b) se muestra una configuración molecular de LC en la que las cabezas moleculares están ordenadas hexáticamente mientras que las colas moleculares se orientan hacia sus segundos vecinos más cercanos.

En la figura 6.1 se muestran dos configuraciones moleculares típicas, la primera corresponde a la fase de LE-LC en la que las cabezas moleculares están ordenadas hexáticamente y las colas moleculares muestran desorden orientacional y se presenta a temperaturas altas, $T = 3.10$ y bajas presiones superficiales, $\Pi = 5$. En la segunda figura 6.1(b) se presenta una configuración típica de la fase

6.2. PARÁMETROS DE ORDEN Y TRANSICIONES DE FASE

de líquido condensado en la que las cabezas moleculares están ordenadas hexáticamente mientras que las colas moleculares están orientadas hacia sus segundos vecinos más cercanos, LC-NNN. Ésta configuración ocurre a altas presiones superficiales, $\Pi = 30$ y temperaturas intermedias, $T = 1.15$.

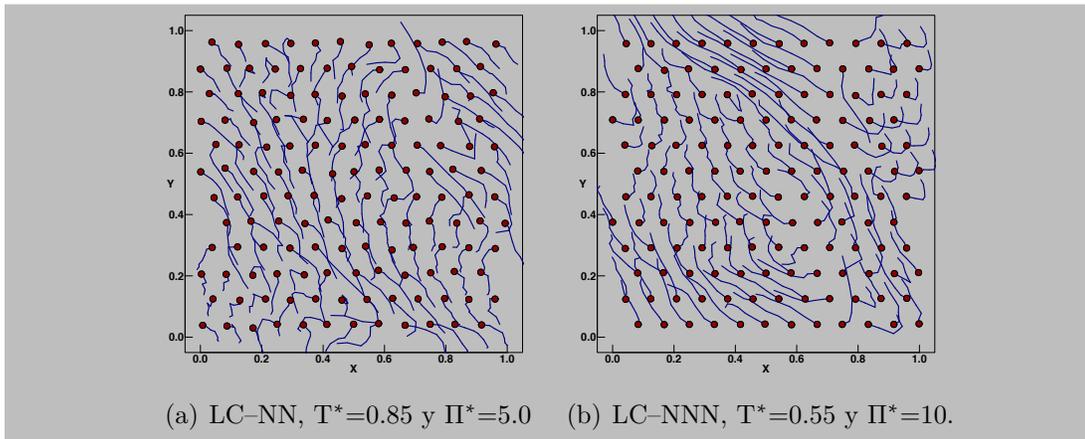


Figura (6.2) Proyección en el plano $X-Y$ de configuraciones moleculares típicas en la fase de LC en la que las cabezas moleculares se ordenan formando una fase hexática mientras que las colas moleculares se orientan hacia sus primeros (NN) 6.2(a) o bien hacia una dirección intermedia entre las fases NN y NNN 6.2(b) más cercanos.

Por otra parte, en la figura 6.2 se muestran dos configuraciones moleculares típicas de la fase de LC con diferentes ordenamientos de las colas moleculares. En éstas configuraciones las cabezas moleculares se ordenan hexáticamente y dependiendo de la temperatura y la presión superficial las colas moleculares pueden ordenarse en una fase inclinada hacia sus primeros o segundos vecinos más cercanos como se muestra en la figura 6.2(a). Otra posible configuración es aquélla en la que una fracción de las colas moleculares se orientan hacia sus primeros vecinos y otra fracción se orienta hacia sus segundos vecinos, como se muestra en la figura 6.2(b).

En las figuras (6.3) se muestran dos configuraciones moleculares en las que el ordenamiento de las colas es de corto alcance, es decir, se presentan “patrones de ordenamiento” análogos a vórtices –figura 6.3(b)– y/o “fronteras de dominio” –figura 6.3(a)–.

6.2. Parámetros de orden y transiciones de fase

CAPÍTULO 6. RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA MONOCAPA FORMADA POR MOLÉCULAS CON CABEZAS POLARES

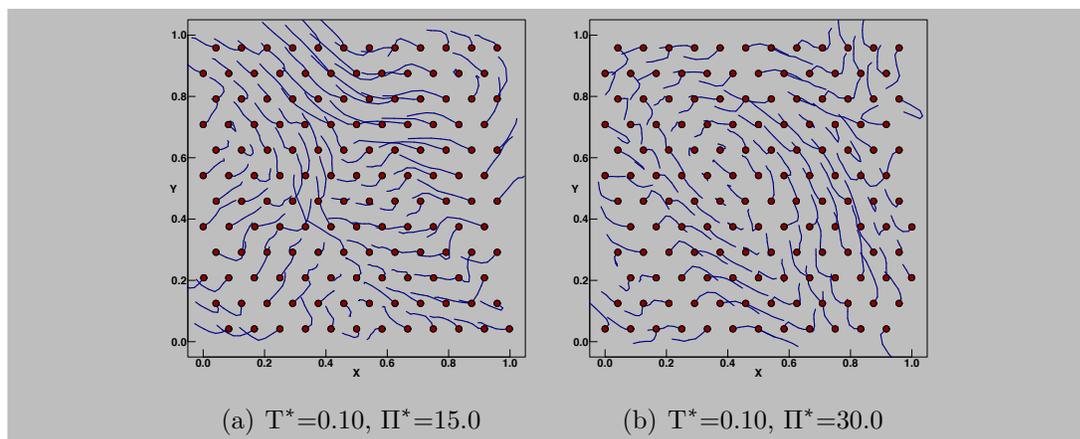


Figura (6.3) Proyección en el plano $X - Y$ de dos configuraciones moleculares con diferentes patrones de ordenamiento de las colas –distintos de NN y NNN– con orden de corto alcance. En ambos casos las cabezas moleculares están ordenadas.

En esta sección se presenta el análisis del comportamiento de los diferentes parámetros de orden como funciones de la temperatura en el intervalo, $0 < T \leq 4.0$ para tres valores representativos de la presión superficial, $\Pi = 5, 20$ y 30 . No obstante, se realizaron simulaciones moleculares para otros cinco valores de la presión, $\Pi = 1, 10, 15, 25$ y 40 . De éste análisis se estimaron las fronteras de las diferentes fases para así construir los diagramas de fases correspondientes.

En la figura (6.4(a)) se muestra el comportamiento de los diferentes parámetros de orden cuando $\Pi = 5$. Se encontró que a la temperatura más alta, $T = 4.0$ el parámetro de orden hexático tiene un valor aproximado, $\psi_6 \approx 0.4$, sugiriendo que se ha establecido cierto orden posicional de las cabezas moleculares. Al disminuir la temperatura ésta cantidad oscila ligeramente alrededor de su valor inicial hasta alcanzar la franja gris donde aumenta su valor hasta $\psi_6 \approx 0.7$ a la temperatura $T \approx 1.3$ indicando un ordenamiento con mayor simetría –ordenamiento hexático– de las cabezas moleculares. Al disminuir la temperatura –entre las franjas gris y verde– Ψ_6 disminuye monótonicamente hasta alcanzar un valor de aproximadamente 0.5 a la temperatura, $T = 1.0$. Al disminuir más la temperatura, Ψ_6 oscila pero con una tendencia a aumentar hasta alcanzar otro valor máximo en $T \approx 0.4$. Éste comportamiento oscilante sugiere fluctuaciones importantes en las posiciones de las cabezas moleculares que dan lugar a la deformación de la red hexagonal característica de la fase condensada. Por lo que respecta al parámetro R_{xy} que mide la inclinación de las colas moleculares se observa que éste se mantiene con un valor pequeño de aproximadamente 0.1 hasta la franja gris, como una indicación

6.2. PARÁMETROS DE ORDEN Y TRANSICIONES DE FASE

de que en el intervalo de temperaturas, $1.6 \leq T \leq 4.0$ hay una inclinación muy pequeña de las colas moleculares. El comportamiento del parámetro \mathcal{K}_{nn} en éste intervalo de temperaturas sugiere que hay cierta correlación de largo alcance en las inclinaciones pequeñas de las colas moleculares. Por otra parte, el promedio del ángulo de inclinación, $\langle \theta \rangle$ y la proyección de las colas moleculares sobre el eje vertical, $\langle \cos \theta \rangle$, permanecen casi constantes, lo que es consistente con el comportamiento tanto de R_{xy} como de \mathcal{K}_{nn} . La densidad superficial molecular, \mathcal{A} , también permanece casi constante en este intervalo de altas temperaturas. Disminuyendo la temperatura, en el intervalo $1.3 \leq T \leq 1.6$ definido por la franja gris, se observa un aumento significativo R_{xy} indicando que hay una mayor inclinación de las colas moleculares. Éste aumento en la inclinación de las colas moleculares está acoplado con el mayor ordenamiento de las cabezas moleculares descrito anteriormente. Los comportamientos de $\langle \theta \rangle$ y de $\langle \cos \theta \rangle$, son consistentes con el escenario anterior, el primero aumenta mientras que el segundo disminuye, es decir, aumenta la inclinación de las moléculas mientras que la proyección de las colas moleculares sobre la vertical disminuye. La correlación de las inclinaciones también aumenta en éste intervalo de temperaturas y la densidad superficial molecular permanece casi constante. A más bajas temperaturas y en el intervalo, $1.3 \leq T \leq 1.0$, se observa que tanto ψ_6 como R_{xy} y $\langle \theta \rangle$ tienen su valor máximo en $T \approx 1.0$, sugiriendo que se ha establecido la fase de inclinación máxima de las colas moleculares, lo que da lugar a un incremento ligero de la densidad superficial y de la correlación de las inclinaciones en este intervalo de temperaturas. En la figura (6.5(c)) se muestra la configuración de las colas moleculares que corresponden a éstos valores máximos de los parámetros. Disminuyendo aún más la temperatura y pasar a la región indicada por la franja verde, $0.7 \leq T \leq 1.0$, se observa que tanto ψ_6 como R_{xy} y $\langle \theta \rangle$ disminuyen indicando un cambio de fase. En el mismo intervalo se observa que tanto $\langle \theta \rangle$ como $\langle \cos \theta \rangle$ también aumentan ligeramente, no obstante, las correlaciones de las inclinaciones, \mathcal{K}_{nn} así como la densidad superficial, \mathcal{A} , disminuyen ligeramente. En la figura (6.5(b)) se muestra la configuración de las colas moleculares que corresponden a éstos valores máximos de los parámetros. Disminuyendo aún más la temperatura y pasar a la región de bajas temperaturas a la izquierda de la franja verde, $0 < T \leq 0.70$, se tiene que tanto ψ_6 como R_{xy} y $\langle \theta \rangle$ aumentan y luego disminuyen sugiriendo *una transición desorden-orden-desorden de bajas temperaturas tanto en las posiciones de las cabezas moleculares como en la inclinación de las moléculas*. Es importante notar que el desorden de “altas temperaturas” es diferente del “desorden de bajas temperaturas”, en el primer caso las colas moleculares se orientan en todas direcciones mientras que en el segundo una fracción de la monocapa se ordena localmente y la otra fracción muestra otro tipo de orden orientacional.

CAPÍTULO 6. RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA MONOCAPA FORMADA POR MOLÉCULAS CON CABEZAS POLARES

En la figura (6.5(a)) se muestra el comportamiento de los diferentes parámetros de orden para un valor intermedio de la presión, $\Pi = 15$. En el intervalo de temperaturas, $1.45 \leq T \leq 3.5$ el parámetro de orden hexático, Ψ_6 , es casi constante con pequeñas fluctuaciones alrededor de $\Psi_6 \approx 0.45$, lo que sugiere cierto ordenamiento de las cabezas moleculares. Al disminuir la temperatura a partir de $T = 1.45$, -franja gris-, ψ_6 aumenta hasta alcanzar un máximo, $\psi_6 \approx 0.55$ en $T \approx 1.15$ luego disminuye ligeramente y alcanza un segundo máximo, $\psi_6 \approx 0.60$ en $T \approx 0.85$, franja púrpura,. Éste comportamiento sugiere un re-ordenamiento de las cabezas moleculares en arreglos hexáticos con mayor simetría cuando Ψ_6 alcanza sus valores máximos. A más bajas temperaturas, $T \leq 0.25$ Ψ_6 muestra un aumento súbito desde $\Psi_6 \approx 0.5$ hasta un valor ligeramente mayor a $\Psi_6 = 0.80$ lo que indica que a muy bajas temperaturas las cabezas moleculares se ordenan en un hexágono casi perfecto. Por otra parte, el parámetro, R_{xy} , que mide la inclinación promedio de las colas moleculares, fluctúa ligeramente alrededor de $R_{xy} \approx 0.10$ en la región de altas temperaturas, $2.0 \leq T \leq 4.0$. A temperaturas menores aumenta hasta alcanzar el valor máximo, $R_{xy} \approx 0.5$ en $T = 1.13$, franja gris, sugiriendo la existencia de una fase inclinada de las colas moleculares. Disminuyendo más la temperatura, intervalo $0.6 \leq T \leq 1.13$, R_{xy} disminuye monóticamente alcanzando un mínimo $R_{xy} \approx 0.15$ en $T = 0.6$. En la región de bajas temperaturas, $T < 0.6$ R_{xy} aumenta monóticamente hasta $R_{xy} \approx 0.45$ en $T = 0.1$ sugiriendo el establecimiento de una fase inclinada en las colas moleculares. Se encuentra que el comportamiento del promedio del ángulo de inclinación $\langle \theta \rangle \approx 0.25$ es casi constante en la región de altas temperaturas, $2.5 \leq T \leq 4.0$. A temperaturas menores $\langle \theta \rangle$ aumenta ligeramente hasta llegar a la región de la franja gris en donde aumenta con más rapidez hasta alcanzar un máximo en $T \approx 0.6$ para después disminuir, luego aumentar y finalmente a muy bajas temperaturas decrecer. Adicionalmente, se encuentra que el comportamiento del promedio de la proyección vertical de las colas moleculares, $\langle \cos \theta \rangle$ es consistente con el comportamiento de R_{xy} y de $\langle \theta \rangle$. El parámetro que mide la correlación de la inclinación de las colas moleculares, \mathcal{K}_{nn} , se mantiene con un valor de aproximadamente 0.5 en la región de temperaturas, $1.45 \leq T \leq 4.0$ aumentando su valor en la región definida por la franja gris, $1.13 \leq T \leq 1.45$, permaneciendo casi constante a más bajas temperaturas, $\mathcal{K}_{nn} \approx 0.7$ para aumentar ligeramente a muy bajas temperaturas. Estos cambios en el comportamiento de \mathcal{K}_{nn} son consistentes con las transiciones de inclinación de las colas moleculares descritas por los parámetros, R_{xy} , $\langle \theta \rangle$ y $\langle \cos \theta \rangle$. El comportamiento de la densidad superficial es casi constante, $\mathcal{A} \approx 1.35$ a altas temperaturas, $1.45 \leq T \leq 4.0$, y decrece muy ligeramente a menores temperaturas. El comportamiento de los diferentes parámetros es consistente con un escenario en donde se tiene la fase de LC con fases de inclinación de las colas

6.2. PARÁMETROS DE ORDEN Y TRANSICIONES DE FASE

moleculares hacia sus primeros vecinos más cercanos o hacia sus segundos vecinos más cercanos. En las figuras (6.4(b),6.5(c)) se muestran dos configuraciones moleculares que se obtienen a la presión superficial, $\Pi = 15$ y a las temperaturas, $T = 0.85$ y $T = 1.0$. Se observa que a la primera temperatura las colas moleculares se orientan hacia sus primeros vecinos mientras que a la segunda temperatura éstas se orientan hacia sus segundos vecinos.

En la figura (6.6) se muestra el comportamiento de los diferentes parámetros de orden para un valor relativamente alto de la presión, $\Pi = 30$. Recorriendo la gráfica de la región de altas hacia bajas temperaturas se encuentra que el parámetro de orden hexático es casi constante, $\Psi_6 \approx 0.5$ hasta por unas ligeras fluctuaciones en el intervalo de temperaturas, $1.75 \leq T \leq 4.0$. Éste aumenta su valor en el intervalo de temperaturas definido por la franja gris, $1.45 \leq T \leq 1.75$ donde alcanza su valor máximo, $\Psi \approx 0.9$ en $T = 1.45$ sugiriendo que las cabezas moleculares se re-ordenaron formando una red cristalina con mayor simetría que la que tenía a altas temperaturas. A menores temperaturas, –izquierda de la franja gris–, Ψ_6 decae súbitamente alcanzando un valor $\Psi_6 \approx 0.65$ en donde se mantiene casi constante formando un escalón en el intervalo de temperaturas, $0.90 \leq T \leq 1.35$ dentro de la franja púrpura. Al disminuir aún más la temperatura, disminuye para formar otro escalón con un valor aproximado de $\Psi \approx 0.6$ y fluctuar ligeramente a menores temperaturas. Éstos cambios en el parámetro Ψ_6 están relacionados con la deformación o pérdida de simetría de la celda hexagonal característica de la fase hexática. Sin embargo, en la región de muy bajas temperaturas, $0.1 < T \leq 0.25$ aumenta súbitamente hasta alcanzar el valor $\Psi \approx 0.9$ sugiriendo se establece un orden hexático de las cabezas moleculares.

Por otra parte, el comportamiento del parámetro R_{xy} es tal que en la región de altas temperaturas tiene un valor pequeño con ligeras fluctuaciones y al llegar a la temperatura $T \approx 1.75$ –franja gris– aumenta súbitamente su valor hasta alcanzar su máximo $R_{xy} = 1$ en $T \approx 1.25$ sugiriendo una transición de inclinación de las colas moleculares lo que produce un máximo en el parámetro, \mathcal{K}_{nn} que mide la correlación de las inclinaciones de las colas moleculares. Se encuentra también que a ésta temperatura $\langle \theta \rangle$ también tienen un máximo mientras que $\langle \cos \theta \rangle$ tiene un valor mínimo. A temperaturas menores, alrededor de $T = 1.12$, en la región indicada por la franja púrpura hay una disminución importante de R_{xy} sugiriendo una disminución en la inclinación de las colas moleculares, así también, $\langle \theta \rangle$ disminuye mientras que $\langle \cos \theta \rangle$ aumenta ligeramente, comportamientos que son consistentes con la pérdida de inclinación de las colas moleculares. Disminuyendo aún más la temperatura, izquierda de la franja púrpura, R_{xy} disminuye aún más hasta alcanzar un mínimo en $T = 0.55$, inicio de la franja verde, y luego aumenta nuevamente sugiriendo que las colas moleculares vuelven a inclinarse para des-

pués a muy bajas temperaturas disminuir otra vez. Con relación a la densidad superficial \mathcal{A} se encuentra que esta cantidad permanece casi constante en la mayor parte del intervalo de temperaturas considerado excepto que a temperaturas bajas, $T < 0.4$ –izquierda de la franja verde– \mathcal{A} aumenta su valor ligeramente. En las figuras (6.6-6.5(c)) se muestran algunas fotografías instantáneas de los arreglos moleculares a las temperaturas, $T = 0.40, 0.55, 0.85$ y 1.15 .

6.3. Diagramas de Fase

En esta sección se presentan los diagramas de fase Π versus T y T versus \mathcal{A} que se obtuvieron a partir del análisis del comportamiento de los diferentes parámetros de orden de la sección anterior. Con la finalidad de comparar la estructura de los diagramas de fases obtenidos con interacciones de largo alcance con aquéllos en los que solamente se tienen interacciones de corto alcance aquí se presentan ambos y se comentan sus diferencias.

En la figura 6.8 se muestra el diagrama de fases presión superficial versus temperatura donde se observa la coexistencia de la fase de líquido expandido con la fase de líquido condensado en la región de altas temperaturas. A la izquierda del diagrama de fases se encuentran las fases de inclinación de las colas moleculares hacia sus primeros vecinos más cercanos o hacia sus segundos vecinos más cercanos. En la región de bajas temperaturas y bajas presiones se encuentra la línea de coexistencia de las fases de líquido condensado con inclinación de las colas moleculares hacia sus primeros y segundos vecinos más cercanos. En la región de presiones intermedias, $19 < \Pi < 32$, se observa una región donde coexisten la fase de líquido condensado con inclinación hacia sus segundos vecinos más cercanos y la fase de líquido condensado no inclinado. Es importante notar que las fases de gas y de líquido expandido no se han incluido en el diagrama debido a que se localizan a temperaturas más altas de las que se consideraron en las simulaciones moleculares de ésta tesis.

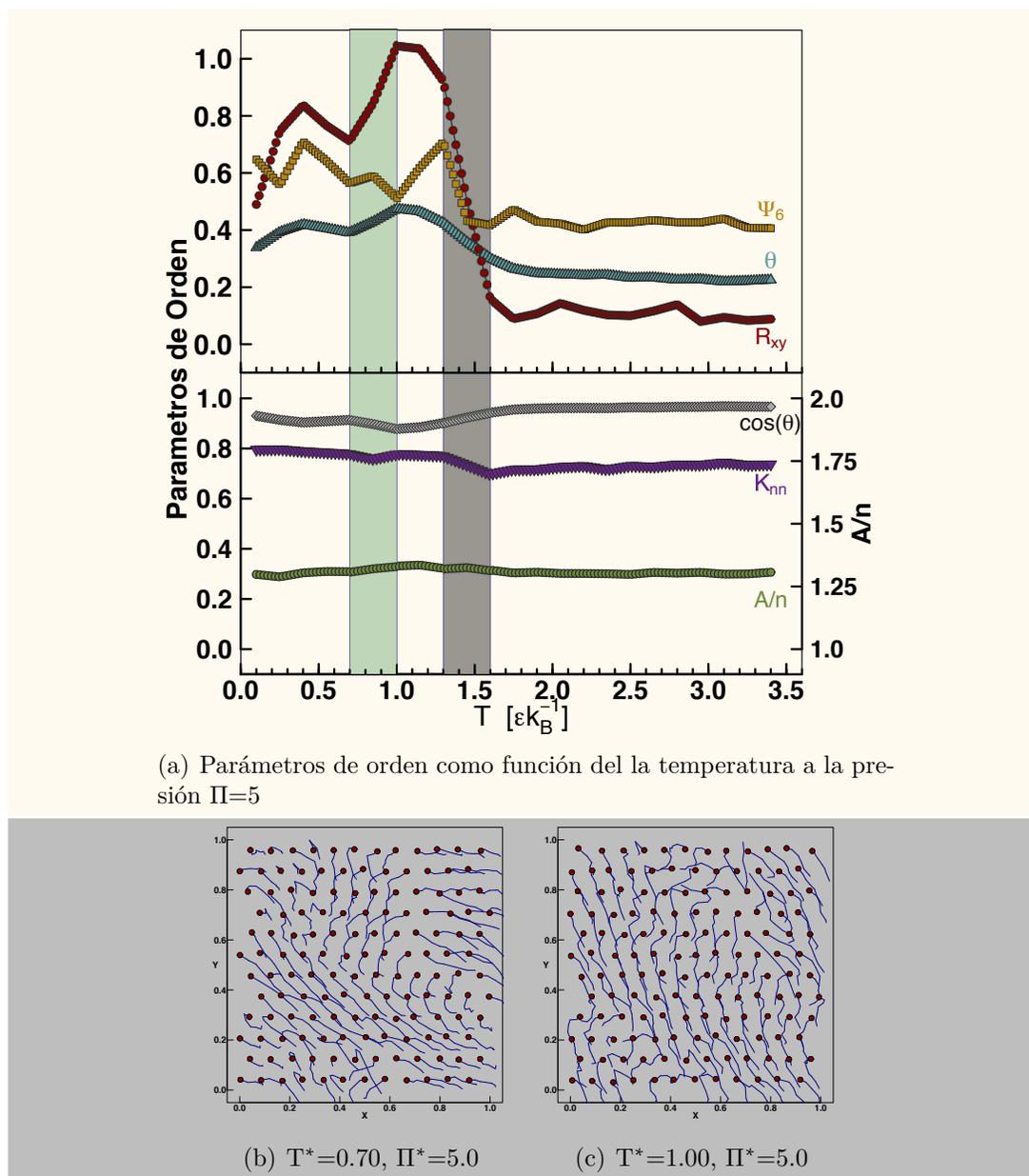
En la figura (6.9) se muestra el diagrama de fases Temperatura versus área por molécula, \mathcal{A} donde se localizan las fases de líquido expandido en la parte superior derecha, altas temperaturas y bajas densidades superficiales. Al disminuir la temperatura se encuentra la fase de líquido condensado con inclinación de las colas moleculares hacia los segundos vecinos más cercanos. En la región de temperaturas intermedias y para densidades superficiales en el intervalo, $1.0 < T < 1.2$ se encuentran las fases de líquido condensado con inclinación de las colas mole-

6.3. DIAGRAMAS DE FASE

culares hacia sus segundos vecinos.

Comparando la estructura de los diagramas de fases obtenidos para sistemas con interacciones de largo alcance con aquéllos en los que solamente se tienen interacciones de corto alcance – figura 6.10– se concluye que los primeros tienen más estructura.

CAPÍTULO 6. RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA MONOCAPA FORMADA POR MOLÉCULAS CON CABEZAS POLARES



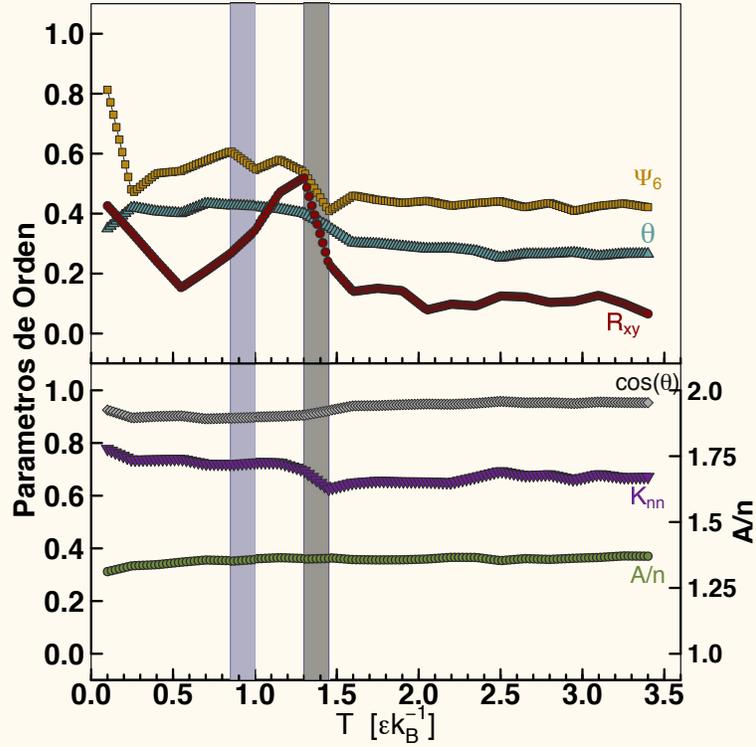
(a) Parámetros de orden como función de la temperatura a la presión $\Pi=5$

(b) $T^*=0.70$, $\Pi^*=5.0$

(c) $T^*=1.00$, $\Pi^*=5.0$

Figura (6.4) Proyección de los anfífilos con cabeza dipolar en el plano x-y, correspondientes a la transición de orden relacionada con un cambio de orden direccional del grupo de las colas.

6.3. DIAGRAMAS DE FASE



(a) Parámetros de orden como función de la temperatura a la presión $\Pi=15$

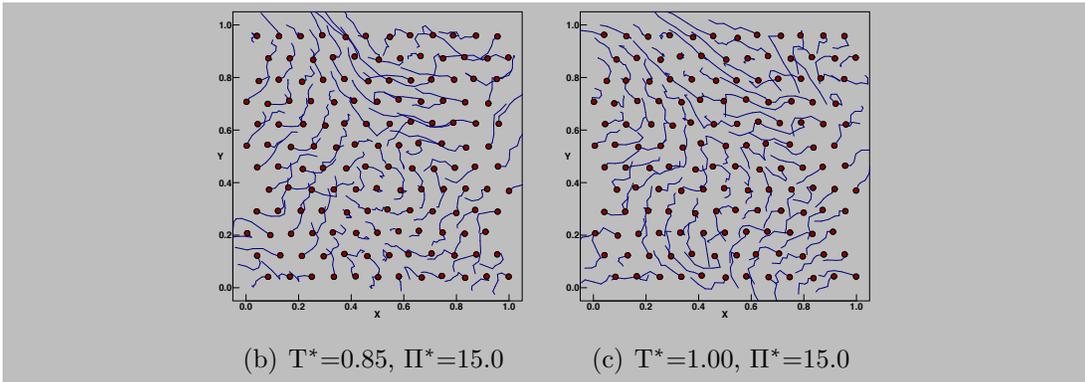


Figura (6.5) Proyección de las colas moleculares con cabeza dipolar en el plano X-Y, correspondientes a la transición de orden relacionada con un cambio en la inclinación de las colas moleculares.

CAPÍTULO 6. RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA MONOCAPA FORMADA POR MOLÉCULAS CON CABEZAS POLARES

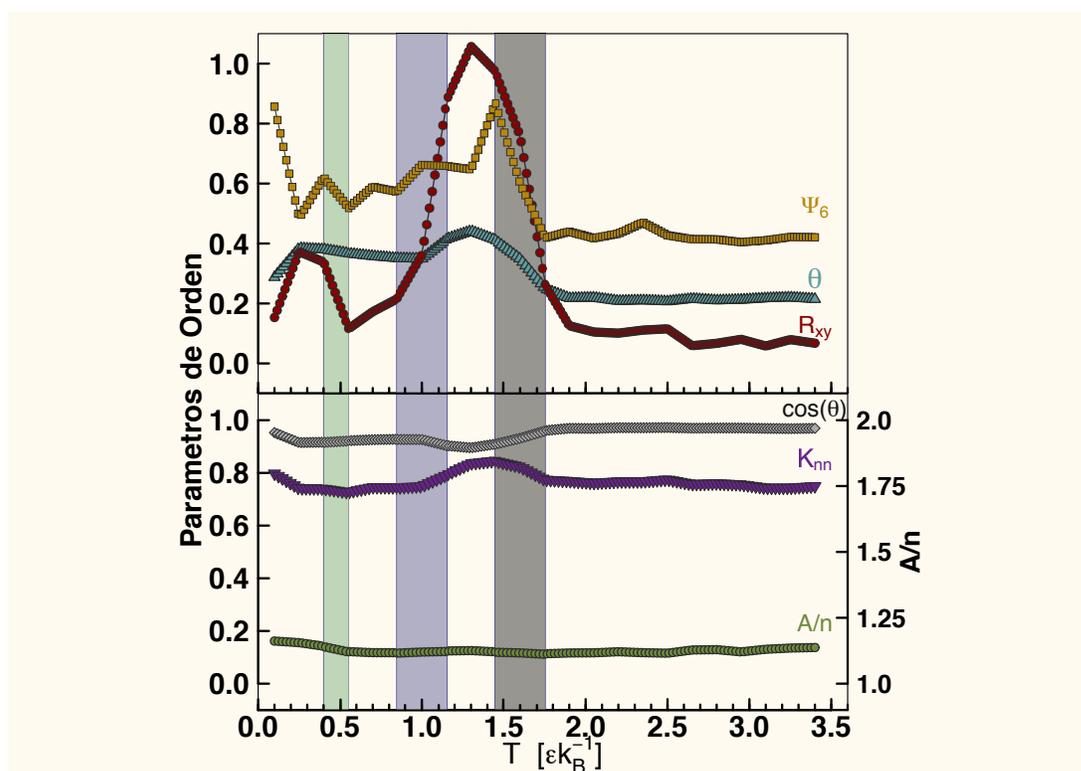


Figura (6.6) Parámetros de orden como función de la temperatura a la presión $\Pi^*=30$

6.3. DIAGRAMAS DE FASE

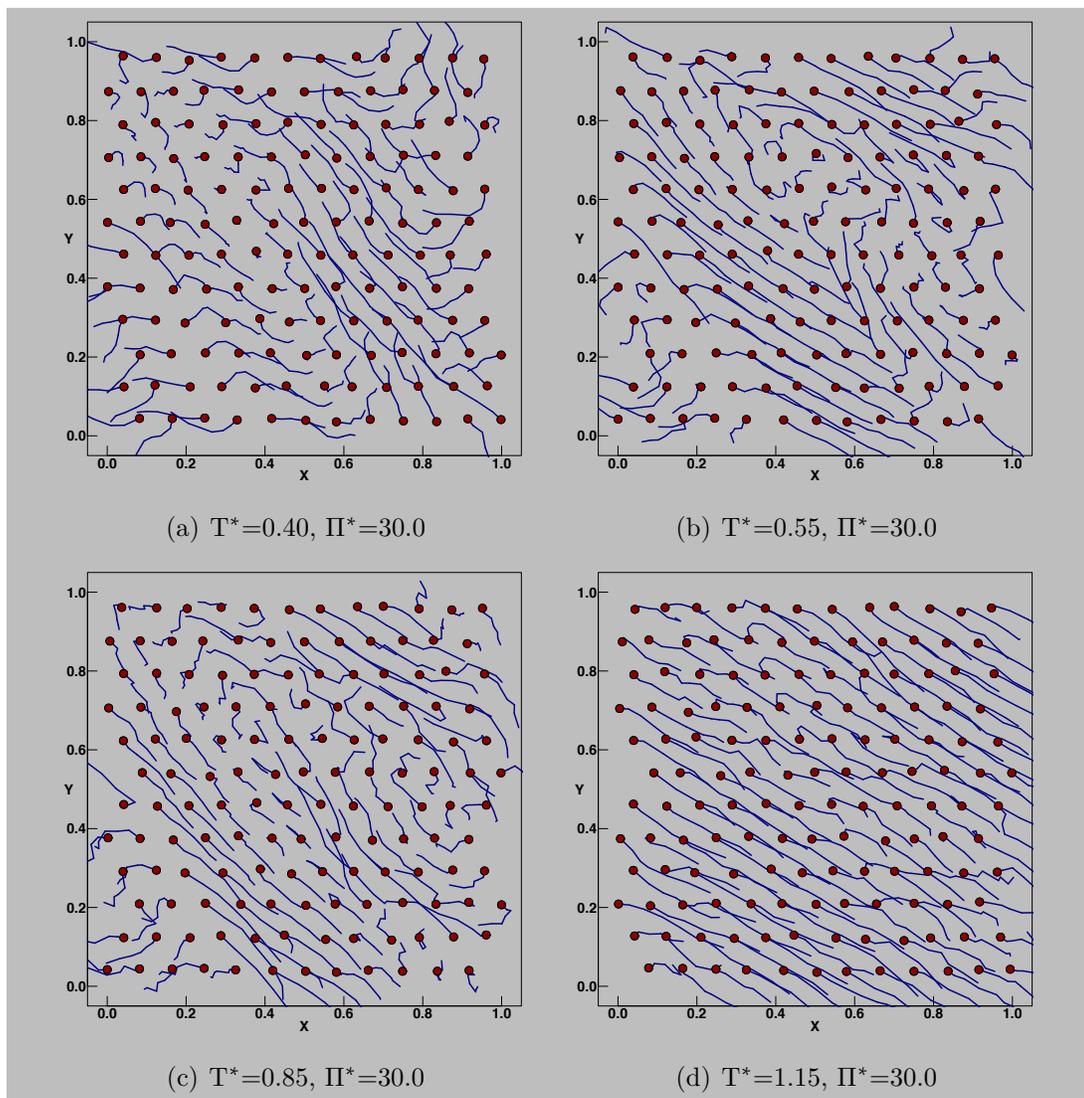


Figura (6.7) Proyección de las colas moleculares con cabeza dipolar sobre el plano X–Y, que ilustran las transiciones de orden relacionadas con un cambio en la inclinación de las colas moleculares.

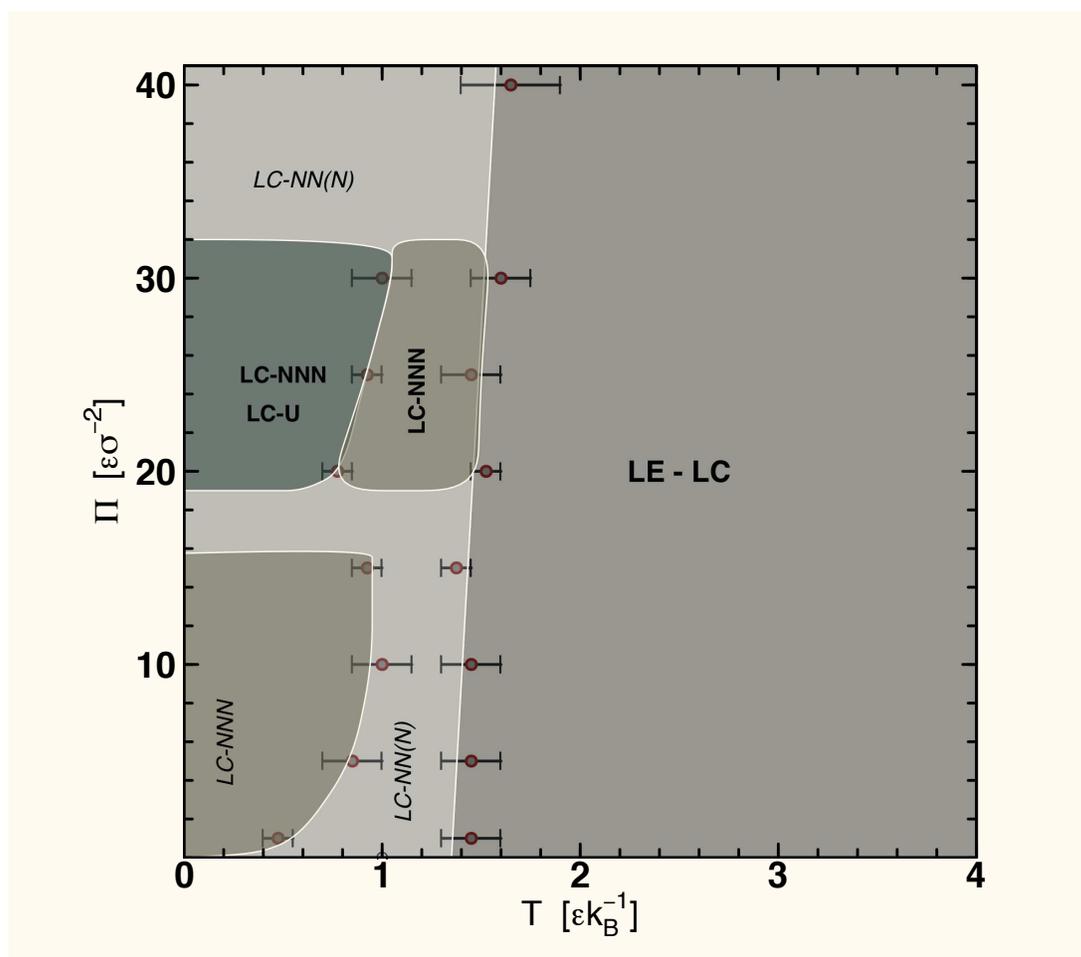


Figura (6.8) Diagrama de fases Π versus T , de una monocapa con interacciones dipolares puntuales en las cabezas hidrofóbicas.

6.3. DIAGRAMAS DE FASE

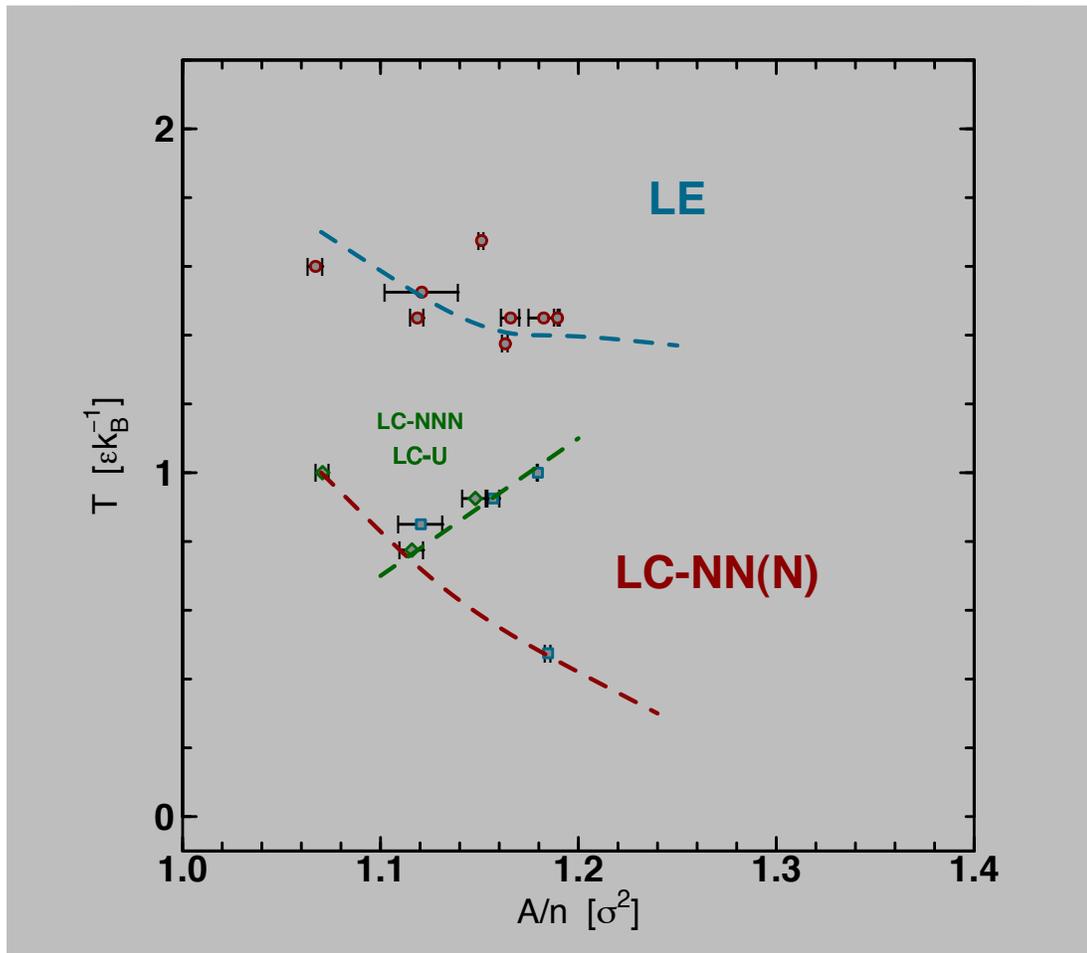


Figura (6.9) Diagramas de fases Temperatura versus área por molécula, \mathcal{A} , para una monocapa con interacciones dipolares puntuales en las cabezas hidrofóbicas.

CAPÍTULO 6. RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA MONOCAPA FORMADA POR MOLÉCULAS CON CABEZAS POLARES

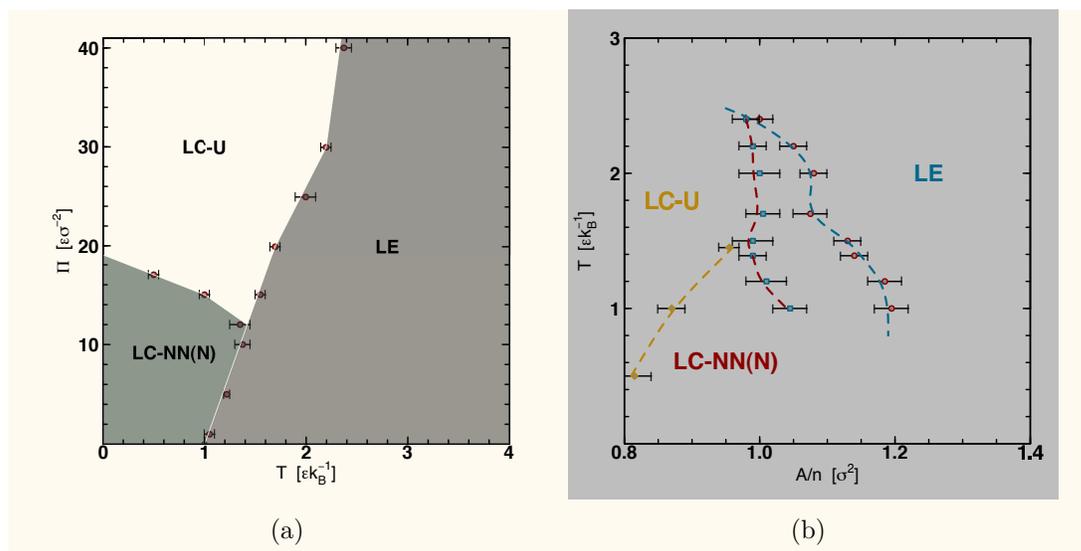


Figura (6.10) Diagramas de fases para una monocapa sin interacciones de largo alcance [3].

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

EN ESTA TESIS se realizó un estudio detallado de las transiciones de fase que ocurren en una monocapa de Langmuir mediante extensas simulaciones de Monte Carlo usando un modelo molecular que incorpora tanto los potenciales de corto alcance debidos a las fuerzas de van der Waals como los potenciales de largo alcance relacionados con la carga eléctrica o el dipolo eléctrico que tienen asociadas las cabezas de las moléculas anfífilicas. Las simulaciones se realizaron en un cluster de 16 procesadores Xserve-G5 a 2.3 Ghz de Apple, y requirieron de aproximadamente 5000 horas de CPU.

Los resultados de las simulaciones sugieren que cuando se introducen interacciones de largo alcance la estructura topológica del diagrama de fases Π versus T , es más complicada que cuando solamente se consideran interacciones de corto alcance. En el caso de moléculas anfífilicas con cabezas iónicas, el potencial de largo alcance es puramente repulsivo, dando lugar a una densidad superficial promedio mayor comparada con el caso en que solamente se tienen interacciones de corto alcance lo que le permite a las colas moleculares adquirir diversas conformaciones que facilitan la formación de las diversas fases inclinadas así como de algunos otros patrones de ordenamiento como los que se presentaron en el capítulo 6. Se obtuvo la fase de líquido expandido en la región de altas temperaturas y en el intervalo de presiones superficiales considerado, la coexistencia gas-líquido expandido en la región de altas temperaturas y bajas presiones superficiales. También se obtuvo la línea de coexistencia de las fases de líquido expandido con la de líquido condensado en la región de temperaturas intermedias para todos los valores de la presión superficial considerados. Se obtuvieron las fases de líquido condensado con inclinación de las colas moleculares hacia sus primeros vecinos en la región de temperaturas bajas e intermedias y la fase de líquido condensado con inclinación de las colas moleculares hacia sus segundos vecinos más cercanos a temperaturas intermedias y altas presiones superficiales. Finalmente, se obtu-

vo la fase de líquido condensado sin inclinación de las colas moleculares en la región de bajas temperaturas y altas presiones superficiales. También se calculó el diagrama de fases Temperatura versus Densidad Superficial Molecular donde se obtuvieron la fase de líquido expandido en la región de altas temperaturas y altas densidades superficiales así como las diferentes fases líquido condensado con inclinación de las colas moleculares hacia sus primeros y segundos vecinos a más bajas temperaturas.

Por otra parte cuando se consideran moléculas anfífilas con cabezas dipolares, los diagramas de fases muestran diferente estructura debido a que en la interacción de largo alcance no solamente es repulsiva sino que también puede ser atractiva dependiendo de la orientación de los dipolos de las cabezas moleculares. Debido a que las fases de gas y líquido expandido en este sistema ocurren a muy altas temperaturas –mayores de las que se consideraron en esta tesis– en el diagrama de fases presión superficial versus temperatura no se presentan éstas dos fases. Además, la fase de líquido condensado de muy bajas temperaturas sin inclinación de las colas moleculares que usualmente se observa a muy bajas temperaturas y altas presiones no se obtuvo en la monocapa con cabezas moleculares polares debido a que no se consideraron presiones superficiales suficientemente altas. No obstante, si se obtuvo ésta fase no inclinada pero coexistiendo con la fase de líquido condensado con inclinación de las colas moleculares hacia sus segundos vecinos más cercanos. Adicionalmente, en la región de altas temperaturas se obtuvo la fase LE-LC que consiste de arreglos moleculares en los que las cabezas moleculares presentan orden posicional hexático mientras que las colas moleculares no presentan orden orientacional. Se calculó la frontera de fases entre la fase LE-LC y la fase de líquido condensado en la que las colas se orientan hacia sus primeros vecinos más cercanos o hacia sus segundos vecinos más cercanos. Otros posibles patrones de ordenamiento de las colas moleculares son aquellos en los que una fracción de las moléculas se orientan hacia sus primeros vecinos y la fracción restante se orientan hacia sus segundos vecinos o bien cuando se tiene orden orientacional local o de muy corto alcance como se demostró en el capítulo 6. Con relación al diagrama de fases Temperatura versus Densidad Superficial se obtuvo la fase LE-LC en la región de altas temperaturas y las fases de líquido condensado con inclinaciones hacia sus primeros vecinos o hacia sus segundos vecinos a temperaturas intermedias.

APÉNDICE A

MÉTODO DE EWALD PARA INTERACCIONES COULOMBIANAS Y DIPOLARES

EN ESTE apéndice se revisan con cierto detalle el formalismo y los aspectos matemáticos del procedimiento de sumas de Ewald para un sistema formado de N cargas puntuales o bien de N dipolos puntuales. Se han seguido muy de cerca las formulaciones de las referencias [74] y [75].

A.1. Planteamiento del Problema

Consideremos N partículas, cada una con carga eléctrica, $q_1, q_2, q_3, \dots, q_N$, y vectores de posición, $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N$, respectivamente. La energía de interacción electrostática entre las partículas es de tipo Coulombiana, y se expresa por la ecuación,

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (\text{A.1})$$

donde, $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} C^2 N^{-1} m^{-2}$ es la permitividad en el vacío (o constante eléctrica), y la suma se realiza sobre todos los pares de cargas (i, j) . Nótese que hay un total de $N(N-1)/2$ pares.

En las simulaciones de Monte Carlo el sistema es finito por lo que se introducen condiciones de frontera periódicas, es decir, las simulaciones se realizan considerando una celda básica que esta definida por tres vectores unitarios, \vec{c}_1, \vec{c}_2 y \vec{c}_3 . Esto significa que cualquier carga i dentro de la celda básica de simulación tiene una carga imagen. Es decir, siempre que se tiene una partícula con carga

APÉNDICE A. MÉTODO DE EWALD PARA INTERACCIONES COULOMBIANAS Y DIPOLARES

q_i con vector de posición, \vec{r}_i , deben considerarse sus partículas imagen con carga q_i en las posiciones, $\vec{r}_i + n_1\vec{c}_1 + n_2\vec{c}_2 + n_3\vec{c}_3$, donde n_1, n_2, n_3 son números enteros. Para simplificar la notación se introduce un vector $\vec{n} = (n_1, n_2, n_3)$ de tal forma que el vector $\vec{n}L$, se localiza en las celdas vecinas que rodean la celda básica de simulación. Se ha supuesto que L representa la distancia lineal característica de la celda básica de simulación.

Con la notación definida en el párrafo anterior, la energía total de interacción Coulombiana incluyendo a las interacciones con las cargas imagen como consecuencia de las condiciones de frontera periódicas se escribe como,

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|} \quad (\text{A.2})$$

La suma anterior que se calcula sobre todos las interacciones entre pares de partículas, se puede reescribir sumando sobre todas las cargas escribiendo el factor de 1/2 que compensa el conteo doble de pares, es decir,

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_n \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N{}', \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|} \quad (\text{A.3})$$

donde la coma indica que cuando $\vec{n} = 0$ se excluyen el término $j = i$. La suma infinita en la ecuación (A.3) converge muy lentamente y es condicionalmente convergente, lo que significa que el resultado de la suma depende del orden en que ésta se realice. El método de Sumas de Ewald evalúa E haciendo una separación de las sumas: Aquéllas que contienen interacciones de corto alcance en espacio real, más las otras que contienen términos de largo alcance en el espacio real las convierte en interacciones de corto alcance en el espacio de Fourier. De esta forma las sumas para evaluar la energía de interacción convergen rápidamente y en forma no condicional.

Para una mejor comprensión del formalismo, consideremos el potencial eléctrico generado por las partículas cargadas. El potencial generado por una partícula con carga q_i localizada en \vec{r}_i es

$$\phi_i(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \quad (\text{A.4})$$

El potencial generado por las N partículas cargadas junto con sus imágenes debidas a las condiciones de frontera periódicas es

A.2. FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE CARGA

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{|\vec{r} - \vec{r}_j + \vec{n}L|} \quad (\text{A.5})$$

Definimos la cantidad, $\phi_{[i]}(r)$ como el potencial generado por todas las partículas cargadas más sus imágenes, excluyendo la partícula i , como

$$\phi_{[i]}(\vec{r}) \equiv \phi(\vec{r}) - \phi_i(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \sum_{j=1}^N{}' \frac{q_j}{|\vec{r} - \vec{r}_j + \vec{n}L|} \quad (\text{A.6})$$

Nuevamente la coma indica que el término cuando $\vec{n} = 0$ se excluye de la suma el término, $j = 1$. Comparando las ecuaciones (A.3) y (A.6), vemos que,

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{[i]}(\vec{r}_i) \quad (\text{A.7})$$

A.2. Función de Distribución de Carga

En esta sección expresaremos el conjunto de cargas discretas como si fuera una distribución de carga usando la función delta de Dirac. Esto permitirá plantear el problema en forma más general. La densidad de carga para un sistema de cargas puntuales se puede escribir como,

$$\rho(r) = \sum_{[=1}^N q_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (\text{A.8})$$

Considerando el caso más general, en el que la carga eléctrica esta distribuida en el espacio. En tal situación el potencial generado por esta distribución de carga es la solución de la ecuación de Poisson.

$$\nabla^2 \phi_i(\vec{r}) = -\frac{\rho_i(\vec{r})}{\epsilon_0} \quad (\text{A.9})$$

cuya solución general se escribe como

$$\phi_i(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{A.10})$$

La energía de interacción Coulombiana total es,

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_n \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N{}' \int \int \frac{\rho_i(\vec{r}') \rho_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}' + \vec{n}L|} d^3\vec{r}' d^3\vec{r} \quad (\text{A.11})$$

y el potencial generado por todas las distribuciones de cargas excluyendo la i -ésima, es

$$\phi_{[i]}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \sum_{j=1}^N \frac{\rho_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}' + \vec{n}L|} d^3\vec{r}'. \quad (\text{A.12})$$

Cuando la densidad de carga esta descrita por la ecuación (A.8), las ecuaciones (A.11) y (A.12), se reducen a las ecuaciones (A.3) y (A.6).

A.2.1. Reformulando la Distribución de Carga

En esta sección se reescribe la distribución de carga de N partículas en forma tal que eventualmente sea posible escribir los potenciales de interacción como la suma de dos términos, uno que en el que las interacciones sean de corto alcance y el otro en el que las interacciones sean de largo alcance.

Para ello reescribimos la distribución de carga de N partículas, $\rho_i(\vec{r})$ en términos de las distribuciones de carga $\rho_i^S(\vec{r})$ y $\rho_i^L(\vec{r})$ de la siguiente forma,

$$\begin{aligned} \rho_i(\vec{r}) &= \rho_i^S(\vec{r}) + \rho_i^L(\vec{r}) \\ \rho_i^S(\vec{r}) &= q_i\delta(\vec{r} - \vec{r}_i) - q_iG_\sigma(\vec{r} - \vec{r}_i) \\ \rho_i^L(\vec{r}) &= q_iG_\sigma(\vec{r} - \vec{r}_i), \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

donde $G_\sigma(\vec{r})$ se define como,

$$G_\sigma(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{3/2}} e^{-\frac{|\vec{r}|^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{A.14})$$

en la expresión anterior σ representa la desviación estándar de la distribución gaussiana. Introducimos un parámetro que se usa extensamente en la literatura y que se usamos también en esta tesis, $\alpha \equiv 1/(\sqrt{2}\sigma)$. Recordando que la función delta se puede definir como el limite de la distribución gaussiana cuando $\sigma \rightarrow 0$, es decir,

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} G_\sigma(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) \quad (\text{A.15})$$

De acuerdo con la distribución de carga definida en ecuación (A.13), el potencial $\phi_i(r)$ se expresa como la suma de dos términos, a saber,

A.2. FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE CARGA

$$\begin{aligned}
 \phi_i(\vec{r}) &= \phi_i^S(\vec{r}) + \phi_i^L(\vec{r}) \\
 \phi_i^S(\vec{r}) &= \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\delta(\vec{r}-\vec{r}') - G_\sigma(\vec{r}-\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \\
 \phi_i^L(\vec{r}) &= \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{G_\sigma(\vec{r}-\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}'
 \end{aligned} \tag{A.16}$$

El potencial generado por todas las cargas excluyendo la partícula i , también se puede reescribir como la suma de dos términos,

$$\phi_{[i]}(\vec{r}) = \phi_{[i]}^S(\vec{r}) + \phi_{[i]}^L(\vec{r}) \tag{A.17}$$

Esto permite que la energía de tipo Coulomb también sea escrita como la suma de dos términos,

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{[i]}^S(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{[i]}^L(\vec{r}_i) \tag{A.18}$$

Podemos reescribir la energía E en una forma más conveniente sumando y restando el término de auto-interacción de la carga i -ésima,

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{[i]}^S(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi^L(\vec{r}_i) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_i^L(\vec{r}_i) \equiv E^S + E^L - E^{auto}. \tag{A.19}$$

Escribiendo explícitamente las tres energías,

$$E^S \equiv \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{[i]}^S(\vec{r}_i) \tag{A.20}$$

$$E^L \equiv \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi^L(\vec{r}_i) \tag{A.21}$$

$$E^{auto} \equiv \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_i^L(\vec{r}_i) \tag{A.22}$$

Es importante notar que en la expresión para E^L , el potencial $\phi^L(\vec{r}_i)$ representa el potencial de todas las cargas, incluyendo a la i -ésima carga.

A.3. Potencial de una Distribución de Carga Gaussiana

En esta sección calcularemos el potencial generado por la distribución de carga gaussiana resolviendo la ecuación de Poisson.

$$\nabla^2 \phi_\sigma(r) = -\frac{G_\sigma(r)}{\epsilon_0} \quad (\text{A.23})$$

Por simetría, sabemos que $\phi_\sigma(r)$ solo depende de la magnitud $r = |r|$ introduciendo simetría esférica al problema. Por tanto, la parte radial de la ecuación de Poisson coordenadas esféricas, se escribe como,

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [r\phi_\sigma(r)] &= -\frac{G_\sigma(r)}{\epsilon_0} \\ \frac{\partial}{\partial r} [r\phi_\sigma(r)] &= \int_r^\infty \frac{rG_\sigma(r)}{\epsilon_0} dr = \frac{\sigma^2}{\epsilon_0} G_\sigma(r) \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

$$r\phi_\sigma(r) = \frac{\sigma^2}{\epsilon_0} \int_0^r G_\sigma(r) dr = \frac{\sigma^2}{\epsilon_0} \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{3/2}} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sigma \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}\sigma}\right).$$

Por lo anterior, la solución de la ecuación de Poisson resulta,

$$\phi_\sigma(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}\sigma}\right)$$

donde la función error se define como, $\operatorname{erf}(z) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$. Entonces

$$\begin{aligned} \phi_i^S(r) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i}{|r-r_i|} \operatorname{erfc}\left(\frac{|r-r_i|}{\sqrt{2}\sigma}\right) \\ \phi_i^L(r) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i}{|r-r_i|} \operatorname{erf}\left(\frac{|r-r_i|}{\sqrt{2}\sigma}\right) \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

donde $\operatorname{erfc}(z) \equiv 1 - \operatorname{erf}(z)$. Debido a que $\lim_{z \rightarrow \infty} \operatorname{erfc}(z) = 1$, podemos concluir que $\phi_i^L(r)$ es un potencial no-singular de largo alcance mientras que $\phi_i^S(r)$ es un potencial singular de corto alcance. Este resultado contrasta con el potencial de una carga puntual que es singular y de largo alcance. De los resultados anteriores se tiene,

$$\phi_{[i]}^S(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{|\vec{r} - \vec{r}_j + \vec{n}L|} \operatorname{erfc}\left(\frac{|\vec{r} - \vec{r}_j + \vec{n}L|}{\sqrt{2}\sigma}\right) \quad (\text{A.26})$$

y la parte correspondiente de corto alcance al total de la energía de interacción

A.4. REPRESENTACIÓN DEL POTENCIAL DE LARGO ALCANCE EN EL ESPACIO DE FOURIER.

$$E^S \equiv \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{[i]}^S(r_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_n \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|r_i - r_j + nL|} \operatorname{erfc} \left(\frac{|r_i - r_j + nL|}{\sqrt{2}\sigma} \right) \quad (\text{A.27})$$

Esta expresión es similar a la energía total de interacción Coulombiana excepto por el término erfc que trunca a la función de energía potencial como función de la distancia por lo que se considera una interacción de corto alcance. Debido a ello, E^S se puede calcular realizando la suma en el espacio real. Como ya se tiene una expresión analítica para el potencial de largo alcance es posible escribir el término de auto-energía como sigue,

$$\begin{aligned} \lim_{z \rightarrow 0} \operatorname{erf}(z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} z \\ \phi_i^L(r_i) &= \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\sigma} \\ E^{self} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sum_{i=1}^N q_i^2 \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

A.4. Representación del Potencial de Largo Alcance en el Espacio de Fourier.

La interacción de largo alcance, E^L definida en la ecuación (A.19) no se puede calcular directamente como una suma en el espacio real. La idea básica de las sumas de Ewald es expresar la suma en el espacio de Fourier en el que las distancias grandes corresponden a números de onda pequeños.

Considerando la contribución de los iones localizados en la celda básica de simulación así como sus imágenes se obtiene un arreglo periódico de iones. La densidad de carga de tal arreglo periódico es una función periódica que se escribe como,

$$\rho^L(\vec{r}) = \sum_{\vec{n}} \sum_{i=1}^N \rho_i^L(\vec{r} + \vec{n}L) \quad (\text{A.29})$$

En consecuencia, el potencial, $\phi^L(r)$, debido a este arreglo es también periódico. Por lo tanto, podemos expresar $\phi^L(r)$ en el espacio de Fourier. Sean $\hat{\phi}^L(k)$ y $\hat{\phi}^L(k)$ las transformadas de Fourier de $\phi^L(r)$ y $\phi^L(r)$, respectivamente, entonces,

APÉNDICE A. MÉTODO DE EWALD PARA INTERACCIONES
COULOMBIANAS Y DIPOLARES

$$\hat{\phi}^L(\vec{k}) = \int_V \phi^L(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r}, \hat{\rho}^L(\vec{k}) = \int_V \rho^L(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r},$$

donde V es el volumen de la supercelda formada por la celda básica de simulación y sus imágenes. La transformada de Fourier inversa es,

$$\phi^L(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \hat{\phi}^L(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r}, \rho^L(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \hat{\rho}^L(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r}.$$

La suma se realiza sobre toda la malla en el espacio de Fourier –la supercelda en el espacio recíproco– que esta definido por la translación de vectores \vec{c}_1 , \vec{c}_2 y \vec{c}_3 . El potencial y la distribución de carga están relacionadas unas con otras mediante la ecuación de Poisson.

$$\nabla^2 \phi^L(\vec{r}) = -\frac{\rho^L(\vec{r})}{\epsilon_0} \quad (\text{A.30})$$

cuya transformada de Fourier se escribe como,

$$\vec{k}^2 \hat{\phi}^L(\vec{k}) = \frac{\hat{\rho}^L(\vec{k})}{\epsilon_0} \quad (\text{A.31})$$

Una vez definida la notación la estrategia para calcular E^L es la siguiente. Primero, se calcula la transformada de Fourier de la densidad de carga y se divide el resultado por k^2 obteniendo así la transformada de Fourier del potencial de largo alcance. El potencial de largo alcance en el espacio real se obtiene calculando la transformada de Fourier inversa lo que finalmente conduce a E^L .

$$\begin{aligned} \rho^L(\vec{r}) &= \sum_n \sum_{j=1}^N q_j G_\sigma(\vec{r} - \vec{r}_j + \vec{n}L) \\ \hat{\rho}^L(\vec{k}) &= \int_V \sum_{j=1}^N q_j G_\sigma(\vec{r} - \vec{r}_j + \vec{n}L) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \\ &= \sum_{j=1}^N q_j \int_{R^3} G_\sigma(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \\ &= \sum_{j=1}^N q_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} e^{-\sigma^2 \vec{k}^2 / 2} \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

donde $k = |\vec{k}|$ y \int_{R^3} indica que la integración se realiza sobre todo el espacio tridimensional. En la derivación anterior se hizo uso que \vec{k} es el vector de onda o vector recíproco y que $\exp -i\vec{k} \cdot \vec{n}L = 1$. Además se tiene que,

$$\hat{\rho}^L(\vec{k}) = q_j e^{-\frac{\sigma^2 \vec{k}^2}{2}} \quad (\text{A.33})$$

es la transformada de Fourier de $\rho_j^L(\vec{r})$ y que

A.4. REPRESENTACIÓN DEL POTENCIAL DE LARGO ALCANCE EN EL ESPACIO DE FOURIER.

$$\hat{\rho}^L(\vec{k}) = \sum_{i=1}^N \hat{\rho}_i^L(\vec{k}) \quad (\text{A.34})$$

Entonces el potencial en el espacio de Fourier se expresa como,

$$\hat{\phi}^L(\vec{k}) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{j=1}^N q_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \frac{e^{-\sigma^2 \vec{k}^2/2}}{\vec{k}^2} \quad (\text{A.35})$$

Regresando al espacio real mediante la aplicación de la transformada de Fourier resulta en,

$$\begin{aligned} \phi^L(\vec{r}) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k} \neq 0} \hat{\phi}^L(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ &= \frac{1}{V\epsilon_0} \sum_{\vec{k} \neq 0} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{\vec{k}^2} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}_j)} e^{-\sigma^2 \vec{k}^2/2} \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

La contribución del término $\vec{k} = 0$ se anula si la supercelda tiene carga total cero, es decir, $\sum_{i=1}^N q_i = 0$. Por tanto, la energía de interacción de largo alcance, es

$$E^L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi^L(\vec{r}_i) = \frac{1}{2V\epsilon_0} \sum_{\vec{k} \neq 0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{\vec{k}^2} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} e^{-\frac{\sigma^2 \vec{k}^2}{2}}$$

Se define el factor de estructura, $S(\vec{k})$, de la distribución de carga como,

$$S(\vec{k}) \equiv \sum_{i=1}^N q_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \quad (\text{A.37})$$

Entonces la la energía debida a las interacciones de largo alcance se expresa como,

$$E^L = \frac{1}{2V\epsilon_0} \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{e^{-\sigma^2 \vec{k}^2/2}}{\vec{k}^2} |S(\vec{k})|^2 \quad (\text{A.38})$$

Combinando las ecuaciones A.27, A.28, A.38, la energía total de interacción de Coulomb se escribe como,

$$\begin{aligned} E &= E^S + E^L - E^{auto} \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{q_j q_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{n}L|} \operatorname{erfc} \left(\frac{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{n}L|}{\sqrt{2}\sigma} \right) \\ &\quad + \frac{1}{2V\epsilon_0} \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{e^{-\sigma^2 \vec{k}^2/2}}{\vec{k}^2} |S(\vec{k})|^2 \\ &\quad - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sum_{i=1}^N q_i \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

la suma de E^S en el espacio real es de corto alcance –como consecuencia del factor $\operatorname{erfc}\left(\frac{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{n}L|}{\sqrt{2}\sigma}\right)$, que “apantalla” estos términos– más la suma representada por E^L que corresponde a la energía de largo alcance en el espacio real que en el espacio de Fourier se transforma en una de corto alcance –“apantallada” por el factor $e^{-\sigma^2 k^2/2}$.

A.5. Partículas Dipolares

En esta sección se hace una breve reformulación del método de las sumas de Ewald que se planteó con detalle en las secciones previas para el caso de N dipolos puntuales, $\vec{\mu}_i = \mu \vec{s}_i$, con \vec{s}_i un vector unitario en la dirección en que apunta el dipolo correspondiente. La energía de interacción entre un par de dipolos cada uno con momento dipolar $\vec{\mu}$ y vector de posición, \vec{r}_i y \vec{r}_j es,

$$\begin{aligned} E_{\text{dip}}(\vec{r}_{ij}, \vec{\mu}_i, \vec{\mu}_j) &= -\vec{\mu}^2 (\vec{s}_i \cdot \nabla) (\vec{s}_j \cdot \nabla) \left(\frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} \right) \\ &= \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{|\vec{r}_{ij}|^3} - 3 \frac{(\mu_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{|\vec{r}_{ij}|^5}, \end{aligned}$$

donde $|\vec{r}_{ij}| = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. Considerando como en el caso de cargas puntuales la replicación periódica de la celda básica de simulación, la energía total del sistema de N dipolos se escribe como,

$$E_t = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \sum_{\vec{n}} E_{\text{dip}}(\vec{r}_{ij} + \vec{n}, \vec{\mu}_i, \vec{\mu}_j) \quad (\text{A.40})$$

La forma más inmediata de obtener la expresión de la suma de Ewald de la ecuación (A.40) es seguir un procedimiento análogo al que se realizó para el caso de cargas puntuales. Considerando que,

$$E_{\text{dip}}(\vec{r}_{ij}, \vec{\mu}_i, \vec{\mu}_j) = (\vec{\mu}_i \cdot \nabla_i) (\vec{\mu}_j \cdot \nabla_j) \Psi(|\vec{r}_{ij}|), \quad (\text{A.41})$$

donde $\Psi(|\vec{r}_{ij}|) = \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|}$, es el potencial electrostático de una carga positiva unitaria. Por lo anterior y desde un punto de vista formal, la energía de interacción entre un par de dipolos se puede derivar de la energía de interacción Coulombiana entre un par de cargas, $E_{\text{Coul}}(|\vec{r}_{ij}|) = \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_{ij}|}$, mediante la transformación siguiente:

$$q_i \rightarrow (\vec{\mu}_i \cdot \nabla_i), \quad q_j \rightarrow (\vec{\mu}_j \cdot \nabla_j) \quad (\text{A.42})$$

A.5. PARTÍCULAS DIPOLARES

Haciendo las sustituciones correspondientes en la ecuación (A.39) se obtiene la energía potencial electrostática de un sistema formado de N dipolos,

$$\begin{aligned}
 E_t = \mu^2 \sum_{\vec{n}} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N & \left\{ \left(\frac{\operatorname{erfc}(\alpha |\vec{n}_{ij}|)}{|\vec{r}_{ij}|^3} + \frac{2\alpha \exp(-\alpha |\vec{r}_{ij}|^2)}{\sqrt{\pi} |\vec{r}_{ij}|^2} \right) (\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j) \right. \\
 & - \left. \left(\frac{3 \operatorname{erfc}(\alpha |\vec{n}_{ij}|)}{|\vec{r}_{ij}|^5} + \left(2\alpha^2 + \frac{3}{|\vec{r}_{ij}|^2} \right) \frac{2\alpha \exp(-\alpha^2 |\vec{r}_{ij}|^2)}{\sqrt{\pi} |\vec{r}_{ij}|^2} \right) (\vec{s}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{s}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \right\} \\
 & - \frac{2\alpha^3 \mu^2 N}{3\sqrt{\pi}} + \frac{2\pi \mu^2}{3L^3} \left| \sum_{j=1}^N \vec{s}_j \right|^2 \\
 & + \frac{2\pi \mu^2}{L^3} \sum_{\vec{n} \neq 0} \frac{1}{|\vec{n}|^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 |\vec{n}|^2}{L^2 \alpha^2}\right) \left| \sum_{j=1}^N (\vec{n} \cdot \vec{s}_j) \exp\left(\frac{2\pi \iota}{L} \vec{n} \cdot \vec{r}_j\right) \right|^2
 \end{aligned} \tag{A.43}$$

para obtener esta expresión se usó la siguiente relación

$$\frac{d}{dx} \operatorname{erfc}(\alpha, x) = \frac{-2\alpha \exp(-\alpha^2, x^2)}{\sqrt{\pi}} \tag{A.44}$$

y $\nabla(\vec{s} \cdot \vec{r}) = \vec{s}$. Términos de orden $\exp(-\alpha^2 L^2)$ se pueden despreciar ya que α tendrá valores pequeños menores que la unidad, y dado que “*hemos supuesto nuevamente que el sistema esta rodeado de un medio conductor*” la suma al cuadrado sobre los s_j también es pequeña y se desprecia.

Finalmente, la expresión para un sistema con partículas dipolares se describe con la ecuación,

$$\begin{aligned}
 E_t = \mu^2 \sum_{\vec{n}} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N & \left\{ \left(\frac{\operatorname{erfc}(\alpha |\vec{n}_{ij}|)}{|\vec{r}_{ij}|^3} + \frac{2\alpha \exp(-\alpha |\vec{r}_{ij}|^2)}{\sqrt{\pi} |\vec{r}_{ij}|^2} \right) (\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j) \right. \\
 & - \left. \left(\frac{3 \operatorname{erfc}(\alpha |\vec{n}_{ij}|)}{|\vec{r}_{ij}|^5} + \left(2\alpha^2 + \frac{3}{|\vec{r}_{ij}|^2} \right) \frac{2\alpha \exp(-\alpha^2 |\vec{r}_{ij}|^2)}{\sqrt{\pi} |\vec{r}_{ij}|^2} \right) (\vec{s}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{s}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \right\} \\
 & + \frac{2\pi \mu^2}{L^3} \sum_{\vec{n} \neq 0} \frac{1}{|\vec{n}|^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 |\vec{n}|^2}{L^2 \alpha^2}\right) \left| \sum_{j=1}^N (\vec{n} \cdot \vec{s}_j) \exp\left(\frac{2\pi \iota}{L} \vec{n} \cdot \vec{r}_j\right) \right|^2 - \frac{2\alpha^3 \mu^2 N}{3\sqrt{\pi}}
 \end{aligned} \tag{A.45}$$

APÉNDICE A. MÉTODO DE EWALD PARA INTERACCIONES
COULOMBIANAS Y DIPOLARES

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Salvador Ramos and Rolando Castillo. Langmuir monolayers of c17, c19, and c21 fatty acids: Textures, phase transitions, and localized oscillations. *J. Chem. Phys.*, 110:7021–7030, 1999. [5](#), [15](#), [16](#), [17](#)
- [2] D. P. Landau and K. Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. CAMBRIDGE University Press., 2005. [5](#), [25](#), [39](#)
- [3] González Castro Carlos Alberto. Transiciones de fase en películas de langmuir: Simulaciones moleculares. Master’s thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, 2008. [7](#), [8](#), [81](#), [98](#)
- [4] G. Marcos. Some observations of ben franklin related to the stilling of waves by oil. *J. Chem. Educ.*, 84:941, 2007. [11](#)
- [5] Hershberger Susan A. S., Nance Matt, Sarquis Arlyne M., and Hogue Lynn M. Colorful lather printing. *J. Chem. Educ.*, 84:608A, 2007. [11](#)
- [6] Gareth Roberts. *Langmuir–Blodgett Films*. Plenum Press – New York, 1990. [11](#)
- [7] Franklin Benjamin, Brownrigg William, and Farish Mr. Of the stilling of waves by means of oil. extracted from sundry letters between benjamin franklin, ll. d. f. r. s. william brownrigg, m. d. f. r. s. and the reverend mr. farish. *Phil. Trans.*, 64:445–460, 1774. [11](#)
- [8] McFearin Cathryn L., Beaman Daniel K., Moore Fred G., and Richmond Geraldine L. From franklin to today: Toward a molecular level understanding of bonding and adsorption at the oil–water interface. *J. Phys. Chem. C.*, 113:1171–1188, 2009. [11](#)
- [9] Agnes Pockels. Surface tension. *Nature*, 59, 1891. [12](#)
- [10] Andrew T. Young. Rayleigh scattering. *Appl. Opt.*, 20:533–535, Feb 1981. [12](#)

-
- [11] Langmuir Irving. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. ii. liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 39:1848–1906, 1917. [12](#)
- [12] Harkins William D., Brown F. E., and Davies E. C. H. The structure of the surfaces of liquids, and solubility as related to the work done by the attraction of two liquid surfaces as they approach each other. *J. Am. Chem. Soc.*, 39:354–364, 1917. [12](#)
- [13] D. Hönig and D. Möbius. Direct visualization of monolayers at the air–water interface by brewster angle microscopy. *J. Phys. Chem.*, 95:4590–4592, 1991. [12](#)
- [14] MacCallum Justin L. and Tieleman D. Peter. Computer simulation of the distribution of hexane in a lipid bilayer: Spatially resolved free energy, entropy, and enthalpy profiles. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(1):125–130, 2006. PMID: 16390139. [13](#)
- [15] Kumar Shankar, Rosenberg John M., Bouzida Djamel, Swendsen Robert H., and Kollman Peter A. The weighted histogram analysis method for free-energy calculations on biomolecules. i. the method. *J. Comp. Chem.*, 13(8):1011–1021, 1992. [13](#)
- [16] F. Tadros. *Surfactants*. Academic Press – London LTD, 1984. [13](#)
- [17] de Miguel Gustavo, Pedrosa José M., Martín-Romero María T., Muñoz Eulogia, Richardson Tim H., and Camacho Luis. Conformational changes of a calix[8]arene derivative at the air–water interface. *J. Phys. Chem. B.*, 109(9):3998–4006, 2005. [13](#)
- [18] C. D. E. Barry, T. Y. Tao, T. J. Evall, G. M. Whitesides, and R. G. Nuzzo. Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold. *J. Am. Chem. Soc.*, 111:321–335, 1989. [13](#)
- [19] Kaganer Vladimir M., Möhwald Helmuth, and Dutta Pulak. Structure and phase transitions in langmuir monolayers. *Rev. Mod. Phys.*, 71:779–819, Apr 1999. [14](#), [68](#)
- [20] Kaganer Vladimir M., Möhwald Helmuth, and Dutta Pulak. Structure and phase transitions in langmuir monolayers. *Rev. Mod. Phys.*, 71:779–819, Apr 1999. [14](#), [16](#)
- [21] A. M. Bibo, C. M. Knobler, and I. R. Peterson. A monolayer phase miscibility comparison of long–chain fatty acids and their ethyl esters. *J. Phys. Chem.*, 95:5591–5599, 1991. [15](#)

BIBLIOGRAFÍA

- [22] Milton J. Rosen. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Wiley–Interscience, 2004. 17
- [23] Overbeck Gernot A. and Moebius Dietmar. A new phase in the generalized phase diagram of monolayer films of long–chain fatty acids. *J. Phys. Chem.*, 97(30):7999–8004, 1993. 17
- [24] Peterson I. R., Brzezinski V., Kenn R. M., and Steitz R. Equivalent states of amphiphilic lamellae. *Langmuir*, 8(12):2995–3002, 1992. 17
- [25] C. Stadler and F. Schmid. Phase behavior of grafted chain molecules: Influence of head size and chain length. *J. Chem. Phys.*, 110(19):9697–9705, 1999. 18
- [26] Steve O. Nielsen, Carlos F. Lopez, Goundla Srinivas, and Michael L. Klein. A coarse grain model for n–alkanes parameterized from surface tension data. *J. Chem. Phys.*, 119(14):7043–7049, 2003. 18, 39
- [27] A. M. Cockshutt, D. R. Absolom, and F. Possmayer. The role of palmitic acid in pulmonary surfactant: Enhancement of surface activity and prevention of inhibition by blood proteins. *Biochimica et Biophysica Acta.*, 1085:248–256, 1991. 18
- [28] R. Das, P. J. Kiley, M. Segal, J. Norville, A. A. Yu, L. Wang, S. A. Trammell, L. E. Reddick, R. Kumar, F. Stellacci, N. Lebedev, J. Schnur, B. D. Bruce, S. Zhang, and M. Baldo. Integration of photosynthetic protein molecular complexes in solid-state electronic devices. *Nano Lett.*, 4:1079–1083, 2004. 18
- [29] L. Wang, J. Yoshida, N. Ogata, S. Sasaki, and T. Kajiyama. Self–assembled supramolecular films derived from marine deoxyribonucleic acid (dna)–cationic surfactant complexes: Large–scale preparation and optical and thermal properties. *Chem. Mater.*, 13:1273–1281, 2001. 18
- [30] D. G. Anderson, J. A. Burdick, and R. Langer. Smart biomaterials. *Science*, 305:1923–1924, 2004. 19
- [31] Magali Deleu and Michel Paquot. From renewable vegetables resources to microorganisms: New trends in surfactants. *C. R. Chimie.*, 7:641–646, 2004. 19

-
- [32] M. Fernandez-Alvarez, J. P. Lamas, L. Sanchez-Prado, M. Llompart, C. Garcia-Jares, and M. Loes. Development of a solid-phase microextraction gas chromatography with microelectron-capture detection method for the determination of 5-bromo-5-nitro-1,3-dioxane in rinse-off cosmetics. *J. Chromatography. A.*, 1217:6634–6639, 2010. 19
- [33] W. W. Wood. Early history of computer simulations in statistical mechanics. Conference/Event LA-UR-85-2292, Los Alamos National Laboratory, 1985. 21
- [34] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, Augusta H. Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21:1087, 1953. 21
- [35] Richard J. Sadus. *Molecular Simulation of Fluids Theory, Algorithms and Object-Oriented*. ELSEVIER, 2005. 22, 25, 29
- [36] Friederike Schmid, Dominik Dučhs, Olaf Lenz, and Claire Loison. Amphiphiles at interfaces simulation of structure and phase behavior. In *in Computational Soft Matter From Synthetic Polymers to Proteins Lecture Notes*, volume 23, chapter 12, pages 323–346. John von Neumann Institute for Computing Jülich, NIC Series, February 2004. 22
- [37] Sabrina Moretti. In silico experiments in scientific papers on molecular biology. *Sciences and Technology Studies*, 24(2):23–42, 2011. 22
- [38] Paulien Hogeweg. The roots of bioinformatics in theoretical biology. *PLoS Comput Biol.*, March 31(doi: 10.1371/journal.pcbi.1002021), 2011. 22
- [39] T.K. Attwood A. Gisel N-E. Eriksson and E. Bongcam-Rudloff. *Concepts, Historical Milestones and the Central Place of Bioinformatics in Modern Biology: A European Perspective*, volume Chapter 1. Intechopen, November 2011. 22
- [40] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding Molecular Simulation from Algorithms to Applications*. ACADEMIC PRESS., 2002. 22, 50
- [41] D. C. RAPAPORT. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 2004. 22, 23, 47, 48, 54
- [42] M. P. ALLEN AND D. J. TILDESLEY. *Computer Simulations of Liquids*. OXFORD CLARENDON PRESS, 1987. 23, 44, 49

BIBLIOGRAFÍA

- [43] NICHOLAS METROPOLIS AND S. ULAM. THE MONTE CARLO METHOD. *J. Amer. Stat. Assoc.*, 44(247):335–341, 1949. 23
- [44] WERNER KRAUTH. *Statistical Mechanics: Algorithms and Computations*. OXFORD UNIVERSITY PRESS, 2006. 27
- [45] MAKOTO MATSUMOTO AND TAKUJI NISHIMURA. MERSENNE TWISTER: A 623-DIMENSIONALLY EQUIDISTRIBUTED UNIFORM PSEUDO-RANDOM NUMBER GENERATOR. *ACM Trans. Model. Comput. Simul.*, 8(1):3–30, JANUARY 1998. 27
- [46] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, USA. *Statistical Testing of Random Number Generators*, 1999. 27
- [47] B. D. McCULLOUGH. A REVIEW OF TESTU01. *Journal of Applied Econometrics*, 21:677–682, 2006. 27
- [48] J.M. KOSTERLITZ AND D. J. THOULESS. ORDERING, METASTABILITY AND PHASE TRANSITIONS IN TWO-DIMENSIONAL SYSTEMS. *Journal of Physics C*, 6:1181–1203, 1973. 33
- [49] B.I. HALPERIN AND DAVID R. NELSON. THEORY OF TWO-DIMENSIONAL MELTING. *The Physical Review Letters*, 41(2):121–124, 1978. 33
- [50] DAVID R. NELSON AND B.I. HALPERIN. DISLOCATION-MEDIATED MELTING IN TWO DIMENSIONS. *The Physical Review B*, 19(5):2457–2484, 1979. 33
- [51] DAVID R. NELSON AND B.I. HALPERIN. SOLID AND FLUID PHASES IN SMECTIC LAYERS WITH TILTED MOLECULES. *The Physical Review B*, 21(11):5312–5329, 1980. 33
- [52] STEVE CRANFORD AND MARKUS J. BUEHLER. *Multiscale Modeling: From Atoms to Devices*, VOLUME CHAPTER 2. CRC PRESS, 2010. 39
- [53] SERGEI IZVEKOV AND GREGORY A. VOTH. A MULTISCALE COARSE-GRAINING METHOD FOR BIOMOLECULAR SYSTEMS. *J. Phys. Chem. B*, 109(7):2469–2473, 2005. 39
- [54] KURT KREMER AND GARY S. GREST. DYNAMICS OF ENTANGLED LINEAR POLYMER MELTS: A MOLECULAR-DYNAMICS SIMULATION. *J. Chem. Phys.*, 92(8):5057–5086, 1990. 39

-
- [55] ROBERT D. GROOT AND PATRICK B. WARREN. DISSIPATIVE PARTICLE DYNAMICS: BRIDGING THE GAP BETWEEN ATOMISTIC AND MESOSCOPIC SIMULATION. *J. Chem. Phys.*, 107(11):4423–4435, 1997. 39
- [56] J. BASCHNAGEL, K. BINDER, W. PAUL, M. LASO, U. W. SUTER, I. BATOULIS, W. JILGE, AND T. BÜRGER. ON THE CONSTRUCTION OF COARSE-GRAINED MODELS FOR LINEAR FLEXIBLE POLYMER CHAINS: DISTRIBUTION FUNCTIONS FOR GROUPS OF CONSECUTIVE MONOMERS. *J. Chem. Phys.*, 95(8):6014–6025, 1991. 39
- [57] F. M. HAAS, R. HILFER, AND K. BINDER. LAYERS OF SEMIFLEXIBLE CHAIN MOLECULES ENDGRAFTED AT INTERFACES: AN OFF-LATTICE MONTE CARLO SIMULATION. *J. Chem. Phys.*, 102(7):2960–2969, 1995. 48
- [58] F. M. HAAS, R. HILFER, AND KURT BINDER. PHASE TRANSITIONS IN DENSE LIPID MONOLAYERS GRAFTED TO A SURFACE: MONTE CARLO INVESTIGATION OF A COARSE-GRAINED OFF-LATTICE MODEL. *J. Phys. Chem.*, 100:15290–15300, 1996. 48
- [59] DOMINIK DÜCHS. THE INFLUENCE OF HEAD GROUP POTENTIALS ON THE PHASE BEHAVIOR OF LANGMUIR MONOLAYERS. MASTER'S THESIS, INSTITUT FÜR PHYSIK, ACKERMANNWEG 10 555021 MAINZ, GERMANY, 1999. 48
- [60] S. B. OPPTS, B. G. NICKEL, C. G. GRAY, AND D. E. SULLIVAN. THE GROUND-STATE PHASE BEHAVIOR OF MODEL LANGMUIR MONOLAYERS. *J. Chem. Phys.*, 113(1):339–348, 2000. 48
- [61] SABINE H. L. KLAPP. MONTE-CARLO SIMULATIONS OF STRONGLY INTERACTING DIPOLAR FLUIDS BETWEEN TWO CONDUCTING WALLS. *Mol. Sim.*, 32:609–621, 2006. 49
- [62] A. BRÓDKA. ERRORS IN THE EWALD SUMMATION METHOD WITH ELECTROSTATIC LAYER CORRECTION FOR COULOMB INTERACTIONS IN SLAB GEOMETRY. *Chem. Phys. Letters.*, 410:446–451, 2005. 49, 54
- [63] C. BRUNET, J. G. MALHERBE, AND S. AMOKRANE. MONTE CARLO SIMULATION OF CONFINED FLUIDS OF POLARIZABLE PARTICLES: AN EFFICIENT ITERATIVE TREATMENT OF THE LOCAL FIELD IN SLAB GEOMETRY USING EWALD SUMMATION. *Mol. Phys.*, 108:1773–1781, JULY 2010. 49

BIBLIOGRAFÍA

- [64] D. M. HEYES. ELECTROSTATIC POTENTIALS AND FIELDS IN INFINITE POINT CHARGE LATTICES. *J. Chem. Phys.*, 74:1924–1930, 1981. 49
- [65] WEN YANG, X. JIN, AND Q. LIAO. EWALD SUMMATION FOR UNIFORMLY CHARGED SURFACE. *J. Chem. Theory. Comput.*, 2:1618–1623, 2006. 49
- [66] P. PROCACCI, T. DARDEN, AND M. MERCHI. A VERY FAST MOLECULAR DYNAMICS METHOD TO SIMULATE BIOMOLECULAR SYSTEM WITH REALISTIC ELECTROSTATIC INTERACTIONS. *J. Phys. Chem.*, 100:10464–10468, 1996. 54
- [67] T.J.H.VLUGT, E. GARCÍA-PÉREZ, D. DUBBELDDAM, S. BAN, AND S. CALERO. COMPUTING THE HEAT OF ADSORPTION USING MOLECULAR SIMULATIONS: THE EFFECT OF STRONG COULOMBIC INTERACTIONS. *J. Chem. Theory. Comput.*, 4:1107–1118, 2008. 54
- [68] S. E. FELLER, R. W. PASTOR, A. ROJNUCKARIN, S. BOGUSZ, AND B. R. BROOKS. EFFECT OF ELECTROSTATIC FORCE TRUNCATION ON INTERFACIAL AND TRANSPORT PROPERTIES OF WATER. *J. Phys. Chem.*, 100:17011 – 17020, 1996. 54
- [69] Y. KOMEIJI. EWALD SUMMATION AND MULTIPLE TIME STEP METHODS FOR MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF BIOLOGICAL MOLECULES. *J. Mol. Struct.*, 530:237–243, 2000. 54
- [70] A. BRÓDKA. EWALD SUMMATION METHOD WITH ELECTROSTATIC LAYER CORRECTION FOR INTERACTIONS OF POINT DIPOLES IN SLAB GEOMETRY. *Chem. Phys. Letters.*, 400:62–67, 2004. 54
- [71] I. P. OMELIAN. EWALD SUMMATION TECHNIQUE FOR INTERACTION SITE MODELS OF POLAR FLUIDS. *Comp. Phys. Comm.*, 107:113–122, 1997. 54
- [72] H. DECKMAN S. GAROFF, J. H. DUNSMUIR, AND M. S. ALVAREZ. BOND-ORIENTATIONAL ORDER IN LANGMUIR-BLODGETT SURFACTANT MONOLAYERS. *J. Physique*, 47:701–709, 1986. 70
- [73] DAVID R. LIDE. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition*. CRC PRESS, 88 EDITION, 2008. 83
- [74] HARK LEE AND WEI CAI. EWALD SUMMATION FOR COULOMB INTERACTIONS IN A PERIODIC SUPERCELL. TECHNICAL REPORT, DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING, STANFORD UNIVERSITY, 2009. 101

- [75] NENNY B. LIPKOWITZ AND THOMAS R. CUNDARI. CONFINED FLUIDS WITH LONG-RANGE INTERACTIONS. IN *Reviews in Computational Chemistry*, CHAPTER 6 AND APPENDIX F, PAGES 301–340. 2007. 101