

00582



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

5

**SIMULACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE
POLÍMEROS POR METODOS DE MONTE CARLO**

T E S I S :

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE :
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
(FISICOQUÍMICA)

2001

P R E S E N T A :

M.E.S. ANDREA CARLOS HERNÁNDEZ.

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. KRISTEN ANN FICHTHORN.

CO-DIRECTOR DE TESIS:

DR. CARLOS AMADOR BEDOLLA.





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.

Dedicatoria:

A la memoria de mi padre

Tranquilino Carlos Miranda

de quien recibí siempre lo mejor.

A mi familia:

Mi querido Jorge,

el tremendo Jorge Tadder

y a la pequeña y dulce Samantha.

A mi madre Andrea

por su cariño y solidaridad

AGRADECIMIENTOS:

I want to express gratitude and thanks to my adviser, Dr. Kristen Ann Fichthorn for all her support during the developing of this project. I also want to thank the Pennsylvania State University, specially the Department of Chemical Engineering for allowed me to work there.

A todo el personal de la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente a mi co-asesor el Dr. Carlos Amador Bedolla, y a los miembros de mi comité tutorial el Dr. P. J. Sebastián y el Dr. Lorenzo Martínez Gómez, por su apoyo y sus valiosas sugerencias durante el transcurso de mis estudios de doctorado.

A los miembros del jurado: Dr. Joan Genescá Llongueras, Dr. Lorenzo Martínez Gómez, Dr. Omar Solorza Feria, Dra. Ma. Eugenia Costas Basín, Dr. Carlos Mauricio Castro Acuña, Dr. Chumin Wang Chen y Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa, por sus valiosas sugerencias, discusiones y comentarios, que me ayudaron a mejorar este trabajo.

A mis padres y mis hermanos por todo el apoyo que he recibido de ellos durante toda mi vida. Especialmente a mi hermana Elvia por su valiosa ayuda y su compañía. A la familia Herrera Rodarte por el apoyo y el cariño que nos brindan a mí y a mi hija.

Finalmente, deseo expresar mi enorme cariño y agradecimiento a mi familia: mi esposo Jorge, mi hijo Jorge Tadder y mi hija Samantha, por todo el cariño, la comprensión y paciencia que han tenido hacia mí durante el transcurso de mis estudios.

MONTE CARLO SIMULATION OF POLYMER THIN FILMS.

ABSTRACT: In this work a Monte Carlo model for the bond fluctuation method was developed to study the static and dynamic properties of homopolymers, diblock and random copolymer chains adsorbing on a solid surface. A detailed description of their structure, orientation of segments, chain dimensions and volume fraction profiles were studied over a wide range of temperatures varying the adsorbing segments block length and concentration. The segments of type A labeled as the adsorbent segments are attracted to the surface with an energy ϵ , while the B type (non-adsorbent segments) are repelled with the same energy. The static behavior of the chains showed a good qualitative agreement with previous studies. For diblock copolymers at low temperatures, a brush type structure is formed and as the temperature is increased the segments leave the surface behaving mostly as homopolymer chains. If the lengths of A and B type blocks are the same and the concentration of chains in the system is high it can be possible to see some segregation. For the dynamics, the time relaxation function and relaxation time behaved in an exponential way according to the following expressions: $\tau_H = (N_A - 1)^\alpha$ for homopolymers, $\tau_{cD} = (N_A - 1)^\beta$ for diblock and $\tau_{cA} = (N - 1)^\gamma$ for random copolymers, where $\alpha=1.5866$, $\beta=1.139$ and $\gamma=2.3126$. At high temperature, the relaxation time is almost independent of the length or concentration of non-adsorbing segments for copolymers. In order to study the kinetic behavior of homopolymer chains, a model of temperature-programmed desorption of the polymer chains was developed, the results were analyzed using the continuous differential equation and the Redhead approximation for first-order desorption. The effects of chain stiffness and segment-segment interactions on the desorption kinetics were studied and showed that the activation energy and pre-exponential factor for desorption can be greatly sensitive to these parameters. The results were compared with experimental, theoretical and mechanisms observed in molecular-dynamics simulations of polymer desorption.

SIMULACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE POLÍMEROS POR MÉTODOS DE MONTE CARLO.

RESUMEN: En el presente trabajo se desarrollaron modelos computacionales para el estudio de los procesos de adsorción y desorción de sistemas de cadenas de polímeros en una superficie siguiendo los lineamientos del método de Monte Carlo para el modelo de fluctuación de enlaces. En el estudio del proceso de adsorción se simularon sistemas de multicadenas de polímeros en solución, variando la densidad y el grado de polimerización. Se realizó un estudio de los comportamientos estático y dinámico, se registraron las configuraciones adoptadas por las cadenas a diferentes etapas de tiempo, también se monitoreo el promedio de la longitud de los enlaces y los radios de giro en las direcciones paralela y perpendicular a la superficie adsorbente, también se llevó a cabo un seguimiento de la densidad de moléculas en la superficie, se estableciéndose una función de relajamiento, dicha función varió exponencialmente con respecto al tiempo de simulación. En sistemas de homopolímeros y copolímeros aleatorios este comportamiento depende de la cantidad de segmentos en las cadenas y para copolímeros dibloque la variación depende de la fracción del bloque no adsorbente. Con esta función se establecieron los tiempos de relajamiento de los sistemas. Siguiendo las trayectorias del centro de masas de las moléculas se calcularon los coeficientes de difusión en ambas direcciones. También se desarrolló un modelo que simula el comportamiento cinético en la desorción de cadenas de homopolímeros a un régimen de incremento de temperatura lineal con respecto al tiempo. El estudio se realizó variando el grado de polimerización de las cadenas, la flexibilidad de los enlaces y la velocidad de calentamiento en un rango de 10 a 500 K/seg. Se determinaron los valores de las energías de activación, dichos valores se aproximan con valores experimentales para la desorción de sistemas de cadenas de moléculas de n-alcanos.

ÍNDICE

Índice de Figuras.....	<i>iv</i>
Índice de Tablas.....	<i>vii</i>

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

1.1) Introducción.....	1
1.2) Desarrollo Histórico.....	4
1.3) Técnicas Utilizadas para la Simulación de Polímeros.....	6
1.3.1) Dinámica Browniana.....	9
1.3.2.) Dinámica Molecular.....	13

Capítulo II

DESCRIPCIÓN TEÓRICA DE LOS MODELOS Y MÉTODOS APLICADOS EN LAS SIMULACIONES.

2.1) Introducción.....	16
2.2) Método de Monte Carlo.....	17
2.2.1) Métodos Estáticos.....	19
2.2.2) Métodos Dinámicos.....	24
2.2.3) Descripción de la Interpretación Dinámica del Proceso de Monte Carlo.....	33

CAPÍTULO III

SIMULACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE CADENAS DE HOMOPOLÍMEROS EN UNA SUPERFICIE.

3.1)	Introducción.....	37
3.2)	Método Computacional.....	40
3.3)	Resultados y Discusión.....	42
3.3.1)	Comportamiento Estático de las Cadenas de homopolímeros.....	44
3.3.2)	Dimensiones de las Cadenas de homopolímeros.....	49
3.3.3)	Comportamiento Dinámico.....	55
3.4)	Conclusiones.....	64

CAPÍTULO IV

SIMULACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE CADENAS DE COPOLÍMEROS DIBLOQUE Y ALEATORIOS EN UNA SUPERFICIE.

4.1)	Introducción.....	67
4.2)	Método Computacional	74
4.3)	Resultados y Discusión.....	75
4.3.1)	Comportamiento Estático de las Cadenas de Copolímeros.....	77
4.3.2)	Comportamiento Dinámico de las Cadenas de Copolímeros.....	88
4.4)	Conclusiones.....	95

Capítulo V

SIMULACIÓN DEL PROCESO DE DESORCIÓN DE CADENAS DE HOMOPOLÍMEROS.

5.1)	Introducción.....	98
5.2)	Método Computacional.....	102
5.3)	Resultados y Discusión.....	103
5.3.1)	Conformación y Distribución de las cadenas de homopolímeros.....	105
5.3.2)	Comportamiento Cinético en la Desorción de Cadenas Homopoliméricas.....	108
5.4)	Conclusiones.....	122

Capítulo VI

CONCLUSIONES.

6.1)	Conclusiones.....	125
6.2)	Sugerencias Para Trabajos a Futuro.....	132
	Referencias.....	133

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Conexión entre Experimentos, Teoría y Simulaciones Computacionales.....	8
Figura 2.1:	Ilustración del modelo de red de Verdier-Stockmayer.....	25
Figura 2.2.	Método de Reptación.....	27
Figura 2.3.	Método del Pivote.....	28
Figura 2.4:	Ilustración del modelo de fluctuación de enlaces.....	32
Figura 3.1.	Sistema de veinte cadenas formadas por diez segmentos a 300 K.....	45
Figura 3.2.	Sistema de veinte cadenas formadas por diez segmentos a 400 K.....	46
Figura 3.3.	Orientación de los segmentos en función de la distancia a la pared adsorbente.....	48
Figura 3.4	Dependencia del radio de giro global y la distancia de extremo a extremo con respecto al grado de polimerización para un sistema de diez cadenas.	50
Figura 3.5.	Variación del radio de giro en dirección paralela a la superficie adsorbente con respecto a la temperatura	52
Figura 3.6	Variación del radio de giro en dirección perpendicular a la superficie adsorbente con respecto a la temperatura.	53
Figura 3.7	Variación del cuadrado de la longitud de enlace promedio con respecto a la temperatura.	54
Figura 3.8.	Función de relajamiento para homopolímeros.....	57
Figura 3.9	Comportamiento del tiempo de relajamiento con respecto a la temperatura para diferentes sistemas de cadenas.	58
Figura 3.10	Variación de la cobertura superficial con respecto a la temperatura.....	59

Figura 3.11	Cuadrado del desplazamiento global del centro de masas.....61	Con respecto al tiempo.
Figura 3.12	Tendencia de los coeficientes de difusión en la dirección paralela a la62	superficie adsorbente como función de la temperatura y la cantidad de cadenas en el sistema.
Figura 3.12	Tendencia de los coeficientes de difusión en la dirección perpendicular a63	la superficie adsorbente como función de la temperatura y la cantidad de cadenas en el sistema.
Figura 4.1	Estructuras de fases continuas de copolímeros dibloque con cadenas de tipo69	B en forma cilíndrica o esférica.
Figura 4.2.	Patrones de segregaciones formados por copolímeros dibloque cuando las.....70	fracciones de segmentos del tipo A y la del tipo B son iguales.
Figura 4.3.	Patrones de segregaciones formados por copolímeros aleatorios.....72	
Figura 4.4.	Sistema de 30 cadenas de copolímeros con una fracción de 0.5 segmentos.....78	de tipo B. a) dibloque y b) aleatorios .
Figura 4.5.	Orientación de los segmentos en función de la distancia a la pared adsorbente.....80	
Figura 4.6.	Variación del radio de giro en dirección paralela a la superficie adsorbente con.....82	respecto a la temperatura del sistema.
Figura 4.7.	Variación del radio de giro en dirección perpendicular a la superficie84	adsorbente con respecto a la temperatura del sistema.
Figura 4.8	Variación del cuadrado de la longitud de enlace promedio con respecto86	a la temperatura.
Figura 4.9	Función de relajamiento para copolímeros dibloque y aleatorios.....90	

Figura 4.10.	Perfiles de adsorción para copolímeros dibloque a diferentes longitudes92 del bloque de segmentos del tipo B.
Figura 4.11.	Variación de los coeficientes de difusión con la temperatura para un93 sistema de veinte cadenas con una fracción de segmentos de tipo B = 0.3.
Figura 5.1	Esquema de seguimiento de las diferentes configuraciones105 que adopta una cadena en el proceso de desorción para cadenas de a)cinco, b) ocho y c) diez segmentos
Figura 5.2	Espectros de desorción para cadenas homopoliméricas de110 a) dos, b) tres, c) cinco, d) ocho y e) diez segmentos, a una velocidad de calentamiento de 10K/seg.
Figura 5.3	Variación de las temperaturas pico con respecto al número de segmentos113 a diferentes velocidades de calentamiento para: a) cadenas flexibles y b) cadenas semiflexibles.
Figura 5.4.	Variación de la máxima velocidad de desorción con respecto a la115 velocidad de calentamiento con respecto al grado de polimerización.
Figura 5.5.	Variación de la energía de activación para la desorción con respecto118 al grado de polimerización.
Figura 5.6.	Variación del promedio de la energía de interacción entre segmentos120 con respecto al grado de polimerización.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1	Parámetros utilizados en la simulación de la adsorción de cadenas de44 homopolímeros en una superficie.
Tabla 3.2	Comparación de los valores de los parámetros obtenidos para el.....66 proceso de adsorción de homopolímeros con respecto a resultados obtenidos en los estudios tomados como referencia.
Tabla 4.1	Parámetros utilizados en la simulación de la adsorción de cadenas de76 copolímeros en una superficie.
Tabla 4.2	Comparación cuantitativa de la función de relajamiento.....97 para copolímeros dibloque y aleatorios.
Tabla 5.1	Parámetros utilizados en la simulación de la desorción de cadenas de104 homopolímeros.
Tabla 5.2	Valores de las energías de activación para cadenas *flexibles124 y **semiflexibles.

Capítulo I

INTRODUCCIÓN Y DESARROLLO HISTÓRICO.

1.1) Introducción

En años recientes los polímeros han llegado a ser los constituyentes básicos de una amplia gama de materiales, teniendo por lo tanto diversas aplicaciones tanto en la industria como en la vida diaria, junto con una gran familia de compuestos metálicos y cerámicos, los polímeros representan a los materiales que esencialmente se utilizan para la construcción de edificios, vehículos, maquinaria pesada, textiles, papel, utensilios de plástico y artículos para el hogar de todas clases [1.1]. Las superficies e interfases poliméricas juegan un papel muy importante en la tecnología a través de los procesos de mojado, adsorción, resistencias, recubrimientos y adhesión. El concepto de superficies e interfases poliméricas es diverso e interdisciplinario; es ampliamente estudiado en áreas de interés como química, física, ciencia de materiales e ingeniería. Los polímeros pueden formar interfases con fluidos y con sustratos sólidos, pueden formar también interfases internas, como la interfase entre dos polímeros incompatibles. Los copolímeros aleatorios son ampliamente utilizados como promotores para la adhesión tanto de interfases poliméricas como de otros materiales, entre los cuales se encuentran metales sólidos y cerámicas. Las superficies e interfases polímero-sólido se encuentran presentes en un gran número de sistemas que son tecnológicamente importantes entre los cuales se pueden mencionar a los materiales compuestos, adhesivos, estabilizadores coloidales y de floculación, separación cromatográfica, refuerzo de polímeros por medio de la combinación de los mismos con otros

materiales y la biocompatibilidad de órganos internos artificiales [1.2]. Los procedimientos utilizados para fabricar interfases polímero-sólido involucran varios procesos dinámicos, la adsorción a partir de una disolución, por ejemplo, requiere del transporte de masa del núcleo de la disolución a la región interfacial, adsorción de las cadenas individuales en la superficie sólida, formación de la capa polimérica y relajación al equilibrio. Un buen control de calidad para los materiales poliméricos se facilita por la modificación de propiedades termodinámicas interfaciales, tales como la tensión superficial. Por lo tanto es fundamental la comprensión de la relación entre la arquitectura molecular y estas propiedades [1.3].

En el presente trabajo de investigación se llevo a cabo una investigación exhaustiva de la dinámica de cadenas de polímeros en disolución. En el presente capítulo se da una breve exposición sobre el desarrollo histórico de los materiales poliméricos. Se presenta también un breve esbozo sobre las técnicas comúnmente utilizadas para la simulación de polímeros que son dinámica molecular y dinámica browniana. En el capítulo II se expone una descripción detallada el método de Monte Carlo, se presentan algunos de los algoritmos estáticos y dinámicos que se han aplicado para la simulación de polímeros en disolución siguiendo el algoritmo de Monte Carlo. Se hace hincapié en el método de fluctuación de enlaces, ya que éste es el que se aplicó en las simulaciones. En el capítulo III se presentan el algoritmo y los resultados obtenidos en el estudio de la adsorción de cadenas de homopolímeros en disolución sobre una superficie impenetrable. La conformación de las cadenas y el perfil de adsorción fueron obtenidos para sistemas con diferentes números de cadenas, sobre un amplio intervalo de temperaturas. Para la dinámica, la función de auto correlación de tiempo puede describirse por una ecuación exponencial y el tiempo de relajación obtenido a partir de la misma comienza a incrementar drásticamente con la temperatura. Los coeficientes de difusión, paralelo y perpendicular también

fueron obtenidos y analizados para los sistemas de multicadenas en los regímenes diluido y semidiluido. En el capítulo IV se exponen los algoritmos y los resultados obtenidos para la simulación de cadenas de copolímeros dibloque y aleatorios, los estudios que se realizaron son similares a los de homopolímeros. Para copolímeros dibloque el tiempo de adsorción es casi independiente de los segmentos tipo B incluidos en la cadena, para temperaturas superiores a los 350 K, la dinámica de adsorción es muy similar a la que se presenta en homopolímeros. Por su parte los copolímeros aleatorios presentan algunos estados de segregación en la superficie, debido a que los monómeros del mismo tipo, tienden a aglutinarse en regiones específicas. En el capítulo V se presentan el algoritmo y los resultados obtenidos en el estudio del comportamiento cinético del proceso de desorción de cadenas de homopolímeros. Siguiendo un régimen de incremento de temperatura lineal, se obtuvieron los espectros de desorción, los valores de las energías de activación, así como algunas de las diferentes configuraciones adoptadas por cadenas que varían en un rango de 2 a 10 segmentos. Los estudios se llevaron a cabo variando el conjunto de vectores de enlace desde una magnitud de 2 a $\sqrt{6}$ y 2 a $\sqrt{10}$. Con estos resultados se efectuó una validación utilizando las ecuaciones de Polanyi-Wigner y la de Redhead [1.4]. La energía de activación en el proceso de desorción mostró ser muy sensible al rango de longitudes de enlace aplicado en las simulaciones. También se llevo a cabo una estimación del valor del factor preexponencial. Ambos parámetros se compararon con resultados obtenidos experimentalmente y con valores obtenidos de la literatura para los calores de sublimación de hidrocarburos de longitudes similares. En el capítulo VI se exponen las conclusiones del presente trabajo de investigación y propuestas para trabajos a futuro.

1.2) Desarrollo Histórico.

Polímeros naturales tales como madera, algodón, lana, seda, lacas, plásticos y varios tipos de gomas, han sido utilizados por siglos en diversas aplicaciones prácticas. Su composición química y su estructura fueron un enigma por largo tiempo, debido a esto la modificación de sus propiedades fue difícil. En el transcurso del tiempo se han obtenido mejoras a estos productos, la mayoría de ellas se deben tanto al cuidado que se ha tenido en la selección de materia prima de mejor calidad, así como a los avances que se han desarrollado en los procesos de manufactura, y a que se ha logrado cambiar la estructura de polímeros naturales. Entre tales procesos se pueden mencionar a la vulcanización del plástico, la mercerización del algodón, seda y lino, y el curtido de pieles. Las primeras investigaciones científicas surgieron en Europa alrededor de 1880, el principal objetivo en aquel tiempo fue estudiar la composición química, la estructura y la morfología de algunos materiales como la celulosa, lana, seda, corcho y plástico. La mayoría de los trabajos desarrollados fueron muy descriptivos y cualitativos, por lo que sirvieron como base para una posterior investigación cuantitativa. Los primeros polímeros sintéticos fueron principalmente producto de la condensación del formaldehído con fenol (bakelita), urea con proteínas y derivados de celulosa (nitratos y acetatos), estos materiales adquirieron gran importancia comercial, a pesar de que su desarrollo fue primordialmente empírico y a que en la mayoría de los casos la calidad era inferior comparada con los polímeros naturales, debido a ello fueron considerados como sustitutos o derivados, dándoseles el nombre de *kunsteide* (seda artificial), *kunstleder* (piel artificial) y *kunststoffe* (materiales artificiales). La mayoría de estos desarrollos científicos se dieron en Alemania, Francia e Inglaterra [1.5]. Las bases teóricas para el estudio de la química orgánica de los polímeros o macromoléculas se dio alrededor de 1905 en

el instituto de Emil Fisher en Berlín, su trabajo en azúcares y aminoácidos clarificó completamente la estructura, la composición y la estereoquímica de estas sustancias, así como también dio paso a la síntesis de moléculas más largas de diferentes especies. Emil Fisher fue uno de los pioneros en química orgánica clásica, junto con Freudenberg, Helferich y Hess, quienes estudiaron polisacáridos, además de Leuchs y Bergman quienes estudiaron polipéptidos. Al mismo tiempo Ostwald y Svedberg desarrollaron métodos fisicoquímicos para la investigación de sistemas coloidales a partir de mediciones de difusión, sedimentación, viscosidad y turbulencia, estableciendo con ello las bases para el estudio cuantitativo de los polímeros en disolución. Después del descubrimiento de la difracción de rayos x por Von Laue, Bragg, Debye y Scherrer implementaron un método para aplicar a la elucidación de la estructura fina del estado sólido aun en estructuras microcristalinas, eventualmente esto trajo consigo la investigación de la estructura de materiales poliméricos tales como celulosa, alquitrán, proteínas y plástico. En sus inicios, la ciencia de los polímeros llevo a cabo un estudio sistemático de compuestos orgánicos naturales, el principal objetivo era determinar la composición química de los mismos, obtener sus fórmulas estructurales y así entender su comportamiento. A mediados de la década de los '20, todos estos estudios llevaron al concepto de que los productos orgánicos que se encuentran en la naturaleza están formados de moléculas muy grandes, las cuales en la mayoría de los casos se caracterizan por ser largas y flexibles, a estos materiales se les llamo polímeros o macromoléculas. La aplicación combinada de todos los métodos disponibles, tanto orgánicos, fisicoquímicos y físicos fue promovida, dando pie a la síntesis de nuevos materiales poliméricos, la determinación de su peso molecular promedio, la aclaración de algunos conceptos que permitieron entender el comportamiento de sus soluciones, así como detalles de sus estructuras en estado sólido. En general a los polímeros que están compuestos de los

elementos C,H,O, y N se les conoce como polímeros orgánicos. Entre otros elementos que componen a los polímeros se pueden mencionar B, Si, P, S, F y Cl, estos elementos tienen una influencia menor en las propiedades de los productos terminados [1.6].

1.3) Técnicas Utilizadas para la Simulación de Polímeros.

Existen un sin número de razones por las cuales estudiar los fenómenos de dinámica de superficies. Una de ellas es conocer el efecto del tiempo en la adsorción. Existe un interés especial en establecer las condiciones para la adsorción reversible e irreversible. Una segunda razón reside en la importancia de entender los movimientos en la superficie, así como las relajaciones y en particular la cinética de la adsorción en el momento que se alcanza el equilibrio. Una tercera razón está relacionada con la presencia de estas películas en una amplia gama de materiales. Existen varios problemas tecnológicos asociados con las propiedades de estas superficies o de películas delgadas como se mencionó anteriormente. Las propiedades de estas interfases poliméricas están dictadas por los mismos principios termodinámicos, por lo tanto se pueden aplicar métodos teóricos comunes. Los métodos teóricos pueden ser clasificados como técnicas analíticas o de simulación. Las técnicas analíticas pueden ser clasificadas como microscópicas y fenomenológicas. Una teoría microscópica se define como aquella cuyo punto de partida es una descripción mecánico estadística utilizando las coordenadas del monómero o los momentos conjugados como las variables fundamentales. Una teoría fenomenológica es aquella cuyo punto de partida es una descripción mecánico-estadística en donde las variables fundamentales son variables colectivas tales como campos de concentración. Estas teorías involucran generalmente uno o más coeficientes fenomenológicos, tales como parámetros de

interacción de energía, viscosidades y constantes elásticas [1.2]. Los métodos de simulación para estudiar interfases de polímeros casi siempre están basados en modelos microscópicos, pero varían en el nivel de detalle atribuido a los monómeros. Las simulaciones por computadora juegan un papel muy importante ya que proveen resultados esenciales para problemas en mecánica estadística que de otra manera solamente sería posible resolver con métodos aproximados. Las simulaciones por computadora son una prueba de las teorías. Los resultados de las simulaciones pueden compararse con los de experimentos. Si el modelo es bueno, el simulador puede hacer aportaciones al experimento, así como auxiliar en la interpretación de nuevos resultados. Esta dualidad de la simulación actúa como un puente entre modelos y resultados experimentales. La simulación provee una ruta directa a partir de detalles microscópicos del sistema (las masas de los átomos, la interacción entre ellos, la geometría molecular, etc) hacia propiedades macroscópicas de interés experimental (la ecuación de estado, coeficientes de transporte, parámetros de orden estructural, etc); Además de interés académico, este tipo de información es tecnológicamente útil. Ya que algunas veces es difícil o en algunos casos imposible realizar experimentos en casos de temperaturas y presiones extremas, mientras que por simulación, por ejemplo un choque de una onda, un plasma a alta temperatura, un reactor nuclear, inclusive fenómenos interplanetarios pueden ser estudiados. Un gran número de fenómenos desde la escala molecular hasta la galáctica pueden ser estudiados utilizando las técnicas de simulación [1.7]. Las técnicas comúnmente utilizadas para la simulación de polímeros son: Monte Carlo, Dinámica Molecular y Dinámica Browniana. En la figura 1.1 se presenta un esquema de la conexión que existe entre experimentos, teoría y las simulaciones computacionales.

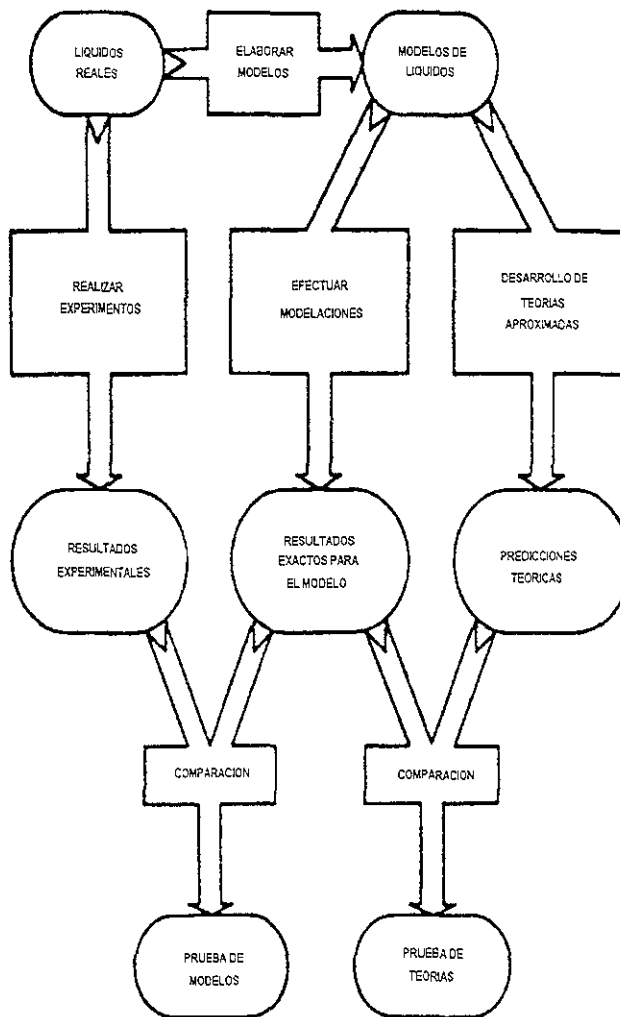


Figura 1.1 Conexión entre Experimentos, Teoría y Simulaciones Computacionales [1.7].

1.3.1) Dinámica Browniana

Los polímeros en disolución incesantemente cambian su forma y su posición por agitación térmica. Este movimiento Browniano domina varios fenómenos dependientes del tiempo tales como viscoelásticos, difusión, birrefringencia y la dinámica de dispersión de la luz. Los fundamentos de los movimientos Brownianos son las ecuaciones de movimiento de las partículas Brownianas y de las moléculas del fluido. Para calcular varias cantidades dinámicas es necesario hacer una aproximación fenomenológica, considerando al movimiento Browniano como un proceso estocástico, y después construir una ecuación fenomenológica basada en leyes macroscópicamente conocidas que describan a dicho movimiento. Esta aproximación esta limitada debido a que las escalas de tiempo y de longitud son mucho mayores que las características para moléculas del disolvente, y a que existe una relación lineal entre flujos y fuerzas. La ecuación fenomenológica para el movimiento Browniano tiene dos formas, aparentemente diferentes pero que son esencialmente la misma. La ecuación de Smoluchowski se deriva de la generalización de la ecuación de difusión y tiene una importancia relevante para las propiedades termodinámicas de procesos irreversibles y la ecuación de Langevin que no tiene una relación directa con la termodinámica, pero es capaz de describir varias clases de procesos estocásticos [1.8]. El fenómeno de difusión esta descrito por la ley de Fick, la cual establece que la concentración no es uniforme, sino que hay un flujo $j(x,t)$ que es proporcional al gradiente de concentración en el espacio, esto es

$$j(x,t) = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.1)$$

Donde D es la constante de difusión.

El origen microscópico del flujo es el movimiento aleatorio de las partículas si la concentración no es uniforme, es decir, la cantidad de partículas que se mueven de la región de más alta concentración hacia la de menor concentración es mucho mayor que las que se mueven en el sentido opuesto y existe una fluctuación en la velocidad. La velocidad promedio de las partículas es cero ya que tienen movimientos independientes unas de otras. Si se relaciona a la ecuación 1.1 con la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} \quad (1.2)$$

da origen a la ecuación de difusión para la constante D.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.3)$$

Si existe un potencial externo $U(x)$, la ley de Fick se debe de modificar. El potencial $U(x)$ ejerce una fuerza

$$F = -\frac{\partial U}{\partial x} \quad (1.4)$$

sobre la partícula, a una velocidad promedio v , que en condiciones normales es lineal con F , así que

$$v = -\frac{1}{\zeta} \frac{\partial U}{\partial x} \quad (1.5)$$

ζ es la constante de fricción y su inverso es igual a la movilidad.

La velocidad promedio de la partícula da lugar a un flujo adicional $c\nu$, por lo tanto el flujo total será

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{c}{\zeta} \frac{\partial U}{\partial x} \quad (1.6)$$

En el equilibrio la concentración $c(x, t)$ obedece a la distribución de Boltzman,

$$c_{\text{eq}}(x) \propto \exp(U(x)/k_B T) \quad (1.7)$$

Por lo tanto el flujo tiende a desaparecer

$$-D \frac{\partial}{\partial x} c_{\text{eq}} - \frac{1}{\zeta} c_{\text{eq}} \frac{\partial U}{\partial x} = 0 \quad (1.8)$$

Siendo D es igual a

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \quad (1.9)$$

La ecuación 1.9 es conocida como la relación de Einstein, y establece que la cantidad D, que esta caracterizada por el movimiento térmico esta relacionada con el factor de fricción, el cual a su vez reacciona a una fuerza externa aplicada. La relación de Einstein es un caso especial de un

teorema más general llamado el teorema de disipación, el cual establece que las características de la fluctuación térmica espontánea están relacionadas con las características de la respuesta del sistema a un campo externo aplicado. Utilizando la relación de Einstein el flujo total se puede expresar como,

$$j = -\frac{1}{\zeta} \left(k_B T \frac{\partial c}{\partial x} + c \frac{\partial U}{\partial x} \right) \quad (1.10)$$

Incluyendo estos términos en la ecuación de difusión se tiene que,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\zeta} \left(k_B T \frac{\partial c}{\partial x} + c \frac{\partial U}{\partial x} \right) \quad (1.11)$$

La ecuación 1.11 es la ecuación de Smoluchowski. Una descripción alternativa del movimiento browniano es el estudio de la ecuación de movimiento de una partícula browniana, describiendo a la fuerza aleatoria $f(t)$ explícitamente en la forma de Langevin, es decir

$$\zeta \frac{dx}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x} + f(t) \quad (1.12)$$

Físicamente la fuerza aleatoria representa a la suma de las fuerzas debido a la colisión incesante de las moléculas del fluido con la partícula browniana. La ecuación de Langevin es equivalente a la de Smoluchowski solamente cuando la constante de difusión $D = k_B T / \zeta$ es independiente de x . Si D depende de x se debe adicionar un término a la ecuación de Langevin.

$$\zeta \frac{dx}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x} + f(t) + \frac{\zeta}{2} \frac{\partial D}{\partial x} \quad (1.13)$$

La ecuación de Langevin representa al mismo movimiento que en la ecuación de Smulochowsky, sin embargo cada una de ellas se puede aplicar para usos específicos, tomando en cuenta sus ventajas y desventajas con respecto al problema a tratar. Para llevar a cabo una simulación computacional las propiedades estadísticas de la fuerza aleatoria deben especificarse completamente. Los diferentes algoritmos basados en las ecuaciones de Langevin y Smulochowsky llevan a cabo un seguimiento de las posiciones, velocidades y aceleraciones de las partículas [1.9].

1.3.2) Dinámica Molecular

Dinámica Molecular (MD) es el término aplicado para describir la disolución de las ecuaciones clásicas de movimiento de Newton para un conjunto de moléculas. La primera implementación de este modelo se hizo para un sistema de esferas. En este caso las partículas se mueven a una velocidad constante entre colisiones perfectamente elásticas, es posible resolver el problema dinámico sin hacer aproximaciones, solo utilizando los límites inherentes a la exactitud de la computadora. El esquema general de una simulación para dinámica molecular, basada en un algoritmo que predice y corrige, debe cumplir los siguientes atributos:

1. Predecir las posiciones, velocidades, aceleraciones, etc., al tiempo $t + \delta t$, utilizando ciertos valores supuestos para estas cantidades.

2. Evaluar las fuerzas y por lo tanto las aceleraciones $a_i=f_i/m_i$, para las nuevas posiciones.
3. Corregir las posiciones predichas, así como las velocidades y las aceleraciones, utilizando los nuevos valores de las aceleraciones.
4. Calcular variables de interés, tales como la energía y parámetros de orden estructural, de tal manera que se puedan utilizar para calcular el promedio de tiempo acumulado.
5. Regresar al primer paso y utilizar los nuevos valores de todos los parámetros.

El anterior solo es un ejemplo de algunos de los posibles algoritmos que pueden ser utilizados para una simulación de dinámica molecular. La elección del algoritmo a utilizar depende del sistema en estudio y de otros factores que faciliten la ejecución del mismo. Algunos factores que son deseables de encontrar en un algoritmo, con el fin de obtener una simulación que cumpla con las expectativas del simulador, son los siguientes:

1. Debe ser rápido y no consumir gran cantidad de memoria en la computadora.
2. Debe ser capaz de simular la utilización de etapas de tiempo relativamente grandes.
3. Debe representar la trayectoria clásica de una partícula tan real como sea posible.
4. Debe de satisfacer las leyes de conservación de momento y energía, así como ser reversible.
5. Debe contener una forma simple y fácil de programar.

Dentro de los puntos el más importante es el segundo, ya que se puede cubrir un periodo largo de tiempo en la simulación en una cantidad razonable de pasos de integración, lo cual disminuye el tiempo de cómputo. Se debe ser cuidadoso, ya que a mayor etapa de tiempo, la predicción de la

trayectoria de la partícula es más incierta. No existe un algoritmo que provea una disolución exacta para una etapa de tiempo grande. En una simulación de dinámica molecular se siguen específicamente dos reglas:

1. Es necesario obtener soluciones exactas de las ecuaciones de movimiento para etapas de tiempo comparables al tiempo de correlación en que estemos interesados. De esta manera se pueden calcular con mayor exactitud las funciones de correlación de tiempo.
2. El método se utiliza para generar estados en un ensamble microcanónico. No se requieren las trayectorias exactas, lo más importante es la conservación de energía y momento. La trayectoria de las partículas debe mantenerse en la superficie de energía constante.

El incremento en la etapa de tiempo influye de manera considerable en la conservación de energía, a mayor etapa de tiempo las fluctuaciones en la energía se incrementan. Un algoritmo aceptable es aquel que permite la simulación de grandes etapas de tiempo sin mayores fluctuaciones en los valores de la energía. Entre otros factores que determinan las propiedades de conservación de energía se encuentran las formas de las curvas de la energía y la velocidad típica de las partículas. Otra de las cualidades importantes que debe poseer un algoritmo de simulación es simplicidad. Un algoritmo simple involucra el almacenamiento de pocos datos de coordenadas, velocidades, etc., por lo tanto será sencillo de programar, esto resulta positivo si se toma en cuenta la velocidad de ejecución del algoritmo y la reducción de los costos involucrados en las simulaciones [1.7 - 1.12].

Capítulo II

DESCRIPCIÓN TEÓRICA DE LOS MODELOS Y MÉTODOS APLICADOS EN LAS SIMULACIONES.

2.1) Introducción

El método de Monte Carlo estudia modelos termodinámicos de sistemas en equilibrio y fuera de equilibrio por medio de simulaciones de procesos estocásticos partiendo de la descripción del sistema físico deseado para un modelo Hamiltoniano. Para construir la probabilidad apropiada con la cual tienen que ser comparada los varios estados del sistema se utilizan números aleatorios. En la interpretación dinámica del método de Monte Carlo se supone que la solución temporal queda satisfecha al establecer que dos eventos no puedan ocurrir simultáneamente, una vez que esta perspectiva ha sido adoptada, el objetivo del algoritmo de Monte Carlo es crear una secuencia cronológica de distintos eventos. La cadena de eventos y las etapas de tiempo deben ser construidas a partir de probabilidades de distribución que tomen en cuenta todos los posibles estados del sistema [1.12].

En el presente capítulo se exponen los conceptos teóricos en los que se basa el método de Monte Carlo. También se presentan algunas variantes en las técnicas de muestreo aplicadas para la simulación de cadenas de polímeros, las ideas básicas de los algoritmos, los problemas y limitaciones, así como algunas aplicaciones típicas. Se hace un énfasis especial en el método de fluctuación de enlaces, debido a que este es el método que se aplicó para las simulaciones.

2.2) Método de Monte Carlo

Con el objetivo de estudiar la difusión de neutrones en un material fisiónable Von Neumann, Ulam y Metropolis se desarrolló el método de Monte Carlo a fines de la Segunda guerra mundial [1.7]. Los métodos de Monte Carlo fueron considerados por mucho tiempo la única manera de obtener información directa de polímeros con un grado de polimerización mayor a 20. La simulación de polímeros en una red es muy antigua, a principios de los cincuenta Montroll [2.1] y King [2.2] realizaron las primeras simulaciones. El primer modelo desarrollado para configuraciones macromoleculares fue el del salto autoevadible (*Self Avoiding Walk*) en una red [1.1]. La única interacción considerada es que dos monómeros no pueden ocupar el mismo sitio dentro de la red. El desarrollo de sistemas avanzados de cómputo facilitó el estudio de sistemas con múltiples partículas y el desarrollo del método de Monte Carlo. El objetivo del método de Monte Carlo es generar una trayectoria en el espacio de fases partiendo de un ensamble estadístico conocido. El muestreo de estos experimentos involucra la generación de números aleatorios seguido por un número limitado de operaciones aritméticas lógicas programadas en la misma etapa dentro del experimento. El nombre de Monte Carlo fue elegido debido al extenso uso de números aleatorios en los cálculos [1.7]. Las simulaciones de Monte Carlo son una herramienta estándar en campos de la ciencia como física de materia condensada, incluyendo a la física de superficies, problemas de física aplicada (metalurgia, difusión, segregación, etc.), fisicoquímica, incluyendo el estudio de soluciones, reacciones químicas, estadística de polímeros y teoría de campos. Con el creciente desarrollo del método y la capacidad del mismo en el estudio de problemas mecánico-cuánticos como sistemas cuánticos de spin y problemas relacionados con fermiones, su utilidad en el estudio de la física de partículas elementales y

nuclear se ha incrementado en las últimas décadas. La factibilidad del método de Monte Carlo para el estudio de fenómenos dinámicos se basa en el hecho de que el muestreo es un proceso cinético por sí mismo. El Proceso cinético debe ser elegido de tal manera que represente tan real como sea posible al sistema deseado. Dentro de los sistemas que pueden ser estudiados por este método se encuentran aleaciones binarias y ternarias, capas adsorbidas en una superficie, magnetos altamente anisotrópicos, ferroeléctricos uniaxiales de orden-desorden, cristales moleculares tales como NH_4Cl , fenómenos cooperativos en biopolímeros, problemas relacionados con sitios vacíos dentro de la red y difusión intersticial, nucleación o descomposición spinoidal [2.3], etc.

Los métodos de Monte Carlo también son utilizados para simular la dinámica de cadenas poliméricas en disolución. Sistemas densos de grandes macromoléculas flexibles exhiben movimientos en escalas de tiempo de varios ordenes de magnitud. A pesar del progreso que se ha alcanzado en la teoría de la dinámica de polímeros, existen muchos aspectos de estos movimientos que no están completamente entendidos. Una herramienta importante para resolver este tipo de problemas es la simulación computacional. Debido a que el mayor rango en las escalas de tiempo de estos movimientos hace imposible equilibrar modelos realistas para cadenas grandes de polímeros, la elección de modelos simples (donde la información detallada sobre la estructura química del polímero es omitida) es inevitable si se quiere trabajar con cadenas bien equilibradas. Para calcular propiedades dinámicas de sistemas de polímeros densos, un modelo sensible debe de satisfacer los siguientes criterios:

1. El movimiento elemental debe ser un movimiento aleatorio local (o un conjunto de tales movimientos), de tal manera que en escala de espacio y tiempo sea reproducido el modelo de Rouse para la dinámica (modelo de Verdier-Stockmayer) Fig.2.1
2. Los segmentos no se deben de traslapar, para simular la condición de exclusión de volumen entre las cadenas.
3. Durante los movimientos no debe haber intersección entre los enlaces.
4. El algoritmo debe ser ergódico (todas las configuraciones en el espacio deben de ser accesibles).

Existen dos métodos para construir cadenas: estáticos y dinámicos. Los métodos estáticos generan cadenas de polímeros por medio de saltos aleatorios ya sea paso a paso o por medio de unidades mayores, cada cadena construida es estadísticamente independiente de la anterior. Dentro de estos métodos se encuentran el de muestreo simple, el desviado, inversamente restringido, dimerización y enriquecimiento[1.1 – 1.3].

2.2.1) Métodos Estáticos

Método de Muestreo Simple

Este fue el primer método de Monte Carlo aplicado para la simulación de polímeros[2.1 – 2.5]. Para generar una cadena con N pasos, se considera una red, con número de coordinación q , la cadena empieza en el origen, el primer paso es elegido al azar dentro de los q posibles caminos a seguir. Los pasos siguientes se toman con una probabilidad igual a $q_0=q-1$, que son las posibles direcciones. Esto se hace conforme el paso elegido no vaya a un sitio que esta ocupado, de ser

así, se comienza nuevamente a formar la cadena desde el origen. La principal ventaja de este método es que se generan cadenas de diferentes longitudes en una sola corrida, dichas cadenas son estadísticamente independientes; con estas se puede realizar un análisis más preciso del error estándar involucrado en los cálculos. El muestreo de cadenas cortas está ligado al de cadenas largas. La velocidad de aceptación de movimientos σ_N está relacionada con la función de partición por medio de la siguiente ecuación:

$$\sigma_N = \frac{Z_N}{q(q-1)^{N-1}} \propto \left(\frac{q_{\text{eff}}}{q-1} \right)^N \left(\frac{q-1}{q} \right)^{N-1} \quad (2.1)$$

Esta ecuación ayuda a ilustrar la principal desventaja de este método, debido a que σ_N decae exponencialmente es muy costoso generar cadenas largas. A pesar de haber sido el primer método aplicado aun es utilizado para generar cadenas relativamente cortas.

Método de Muestreo Desviado o Muestreo Inversamente Restringido

Este método se implementó con el objetivo de resolver los problemas que se presentaban con el método de muestreo simple. Este método fue implementado por Rosenbluth, Rosenbluth [2.6], Hammersley y Morton [2.7], en la década de los '50s, fue llamado originalmente muestreo inversamente restringido. El procedimiento para generar cadenas es el siguiente: se considera un salto autoevadible de i pasos sobre una red con número de coordinación q . Antes de adicionar el siguiente monómero se hace una prueba para saber cuál de los $q_0 = q-1$ sitios están disponibles. Si $k(q_0 \geq k > 0)$ sitios están vacíos, se toma uno de ellos al azar, utilizando un valor para la

probabilidad de $1/k$. Si $k = 0$, la construcción de la cadena se termina y se comienza desde el principio. Este procedimiento reduce el factor de atracción considerablemente. Cada N pasos tiene una probabilidad de:

$$P_N(\{r_i\}) = \prod_{i=1}^N (k_i)^{-1} \quad (2.2)$$

Por lo tanto la probabilidad de tener configuraciones más densas es mayor. Se tiene que utilizar un factor de corrección, con el fin de compensar la desviación que se utilizó. Para compensarla, cada cadena no se cuenta como una unidad en el muestreo, sino que se cuenta por peso, es decir:

$$W_N(\{r_i\}) = \prod_{i=1}^N k_i / q_0 \quad (2.3)$$

Utilizando la ecuación (2.3) tenemos que:

$$P_N(\{r_i\}) W_N(\{r_i\}) = q_0^{-N} \quad (2.4)$$

Este procedimiento genera un muestreo que contiene exactamente la misma configuración en el espacio que el muestreo simple, la única diferencia estriba en las probabilidades asociadas a cada cadena. Batoulis y Kremer [2.8] llevaron a cabo un análisis detallado de las propiedades estadísticas de este método ellos consideraron que el peso estadístico de las cadenas esta directamente relacionado con el número de coordinación. La desviación trae consigo una atracción efectiva entre monómeros, también produce un error sistemático en pasos más

compactos; sin embargo este error sistemático es pequeño, si se emplea en el estudio de miles de cadenas. Al establecer la función de partición se considera que los contactos que unen a los vecinos se encuentran uniformemente distribuidos a lo largo de la cadena, así que la ecuación (2.3) se transforma en:

$$W_N(\{r_i\}) = \prod_{i=1}^N \frac{k_i}{q_0} = \prod_{i=1}^N \left(1 - \frac{m_i}{q_0}\right) = \prod_{i=1}^N \left(1 - \frac{\langle m(\{r_i\}) \rangle}{q_0}\right) \quad (2.5)$$

$m_i = q_0 - k_i$ es la cantidad de sitios vecinos ocupados y $\langle m(\{r_i\}) \rangle$ es la energía promedio por enlace en la configuración $\{r_i\}$. De aquí se deduce que el promedio del logaritmo del peso es proporcional a la energía entre primeros vecinos en la cadena. Cuando se utiliza este método se tiene que ser cuidadoso al aplicar la desviación, ya que tiene que ser la apropiada para el sistema físico que se está estudiando. Para hacer esto, se tienen que registrar las propiedades de interés con respecto a la distribución de contacto, después las cadenas son comparadas utilizando el factor de Boltzman $\exp(-E/K_B T)$. Por medio de este método es posible analizar la muestra a varias temperaturas, al igual que para el muestreo simple. El muestreo desviado ha sido utilizado para estudiar diagramas de fases de polímeros en régimen semidiluido[2.9].

Método de Dimerización

Alexandrovicz y Susuki [2.10 – 2.11] fueron los autores de este método, cuya idea básica es formar una cadena larga partiendo de dos cadenas cortas. La filosofía que se utilizó, es la siguiente: Se asume que se cuenta con dos cadenas cortas, de longitud $N/2$, y dichas cadenas

deben estar en espacios físicos completamente diferentes. La probabilidad de que dichas cadenas formen una sola de longitud N esta dada por la ecuación:

$$P_{BIN}(N) = Z_N / \left(Z_{N/2} \right)^2 = N^{\gamma-1} / (N/2)^{2(\gamma-1)} = 2^{2(\gamma-1)} N^{-(\gamma-1)} \quad (2.6)$$

La velocidad de aceptación esta directamente relacionada con el exponente γ . Este procedimiento puede llevarse a cabo por medio de iteraciones. Debido a que la velocidad de aceptación decrece en series de potencias con relación a N , la constante de atrición λ es igual a cero. Este método resulta más favorable económicamente, ya que es más sencillo generar dos cadenas de longitud $N/2$, en vez de tratar de generar una cadena de longitud N . Una variante de este método es generar una cadena de longitud $N/2$, tomar las coordenadas del último monómero como el origen, de ahí comenzar a generar la otra parte de la cadena, una vez que hay traslape de monómeros, se vuelve a comenzar a formar la segunda parte de la cadena, esto ahorra tiempo de computo, ya que se toma en cuenta la primera cadena que fue generada satisfactoriamente. Este procedimiento fue propuesto por Batoulis. Esta aproximación es útil, especialmente si el objetivo es generar varias cadenas de longitudes relativamente grandes.

Método de Enriquecimiento

El método de enriquecimiento fue una de las primeras modificaciones que se les aplico a los métodos de muestreo simple y al de muestreo desviado. Fue desarrollado por Wall y Erpenbeck [2.12], quienes mostraron una evidencia numérica excelente para el exponente $\nu=0.59$ para tres dimensiones y $\nu=0.75$ para dos dimensiones. El método consiste en generar cadenas cortas e

irlas uniendo para incrementar la longitud. El proceso de generación de cadenas es como sigue: Una vez que se ha generado una cadena corta por el método de muestreo simple en S pasos, se trata de continuar satisfactoriamente con la generación de la cadena hasta $2S$ pasos en P diferentes maneras. La cantidad de monómeros N_{2S} de la cadena es:

$$N_{2S} = PN_s \exp(-\lambda S) \quad (2.7)$$

Donde λ es la constante de atrición. Este proceso continua por bloques de S pasos hasta alcanzar la longitud de cadena deseada. Una de las principales desventajas de este método es que las cadenas no son estadísticamente independientes en su totalidad.

2.2.2) Métodos Dinámicos

Los métodos dinámicos se diferencian tanto en la elección de la unidad básica de movimiento como en la probabilidad de transición, la única condición requerida es que se debe cumplir con el principio de balance detallado en la distribución de equilibrio. Dentro de los métodos dinámicos se encuentran *kink jump*, reptación, pivote y fluctuación de enlaces[1.1, 1.10, 2.3].

Método de *Kink Jump*

Este método fue presentado originalmente por Verdier [2.13 – 2.16]: las cadenas de polímeros se simulan por una serie de cuentas, en las cuales solo se permite el movimiento en los extremos en un ángulo de 45° . Este método es útil si el simulador esta interesado en estudiar propiedades que

cambian con el tiempo en sistemas de multicadenas, ya que tanto se pueden generar nuevos vectores de enlace en los extremos de la cadena, como equilibrar polímeros en forma de anillo. En la figura 2.1 se representa el modelo.



Figura 2.1: Ilustración del modelo de red de Verdier-Stockmayer para la simulación de la dinámica de polímeros. Las cadenas se modelan como pasos autoevadibles. Las configuraciones de la cadena se llevan al equilibrio utilizando un conjunto de movimientos aleatorios (rotación de los extremos, rotación a 90° y saltos a otras posiciones) [1.8].

Método de Reptación

La generación de cadenas por medio de este algoritmo fue originalmente estudiada por Kron, Wall y Mandel [2.17 – 2.20]. El proceso de generación consiste en lo siguiente: Se selecciona al azar uno de los extremos de la cadena y se cambia el vector de enlace, al mismo tiempo en el otro extremo de la cadena, se adiciona un monómero con orientación aleatoria. Este movimiento se realiza solamente si satisface con el principio de exclusión de volumen. En el caso de que se este realizando la modelación tomando en cuenta a la energía de interacción entre monómeros se

tiene que hacer una comparación entre un número aleatorio generado y la transición de probabilidad. Cualitativamente se puede decir que el vector de centro de masas se mueve una distancia de $|R|/N$ en cada salto, siendo R la distancia de extremo a extremo y N el número de segmentos de la cadena. La principal desventaja de este algoritmo es que resulta relativamente simple y no representa una descripción real del movimiento en una cadena; otro punto desfavorable es que no es ergódico, es decir, no representa a todas las configuraciones que se pueden alcanzar en el espacio; aunque se ha demostrado que esto no genera un error estadístico considerable, se han realizado comparaciones entre los resultados obtenidos por este modelo y los estáticos, dichos resultados no sufren el problema de ergodicidad. El problema de la no ergodicidad del método es más serio si el algoritmo es aplicado para estudiar la transición al colapsamiento de una sola cadena, ya que en este caso las configuraciones densas tienen un peso estadístico muy importante; debido a esto, la principal aplicación de este método es para la simulación de multicadenas, en donde se ha demostrado que el algoritmo es bastante eficiente. Para aminorar el problema de la no ergodicidad se puede utilizar un potencial repulsivo de fuerza infinito para configuraciones donde existe intersección entre cadenas, en vez de utilizar el potencial repulsivo para el modelo a una condición estricta de exclusión de volumen, el cual corresponde a un potencial infinito altamente repulsivo. El presente algoritmo es más rápido que el de *kink jump*. En sistemas multicadenas se estudian a menudo las propiedades a grandes longitudes de onda, como por ejemplo la simulación de la dinámica de separación de fases en mezclas de polímeros. La figura 2.2 es una representación de este método.

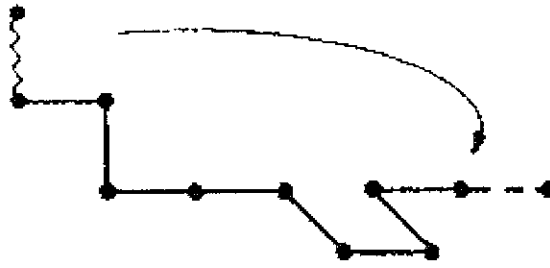


Figura 2.2. Método de Reptación.

Método de Pivote

Este algoritmo fue inventado en 1967 por M. Lal [2.21]. Los pasos del mismo son los siguientes: partiendo de alguna configuración x , para un salto aleatorio autoevadible, se elige un sitio dentro de la configuración al azar, después se elige también al azar una operación de simetría (rotación o reflexión); dicha operación es efectuada si se satisface la condición de exclusión de volumen. En principio este algoritmo no resultó muy exitoso, fue en 1988, cuando Madras y Sokal [2.22] lo reinventaron que obtuvo mayor aceptabilidad. Madras y Sokal utilizaron este método para analizar el caso de un salto aleatorio simple y comprobaron que para una cadena autoevadible el algoritmo es ergódico. Su sugerencia fue que la fracción f de intentos de configuraciones aceptadas decrece con relación a una serie de potencias al incrementar la longitud de la cadena N , $f \propto N^{-p}$, y encontraron que el exponente p es muy pequeño ($p=0.2$ para dos dimensiones). La autocorrelación temporal se comporta como $\tau \propto N^p$ por lo que el incremento de tiempo es muy lento comparado con el de los algoritmos descritos anteriormente. Este algoritmo no representa

al movimiento real de una cadena de polímero en un disolvente; sin embargo es muy útil para hacer estimaciones más precisas del exponente ν . Un incremento de tiempo tan pequeño influye en los tiempos de relajación, los cuales sufren un incremento considerable. Para aminorar un poco el problema es recomendable partir de cadenas formadas por algún método estático apropiado, como dimerización. La aplicación principal de este algoritmo es el estudio de cadenas aisladas con altos grados de polimerización. Este método esta representado en la figura 2.3.

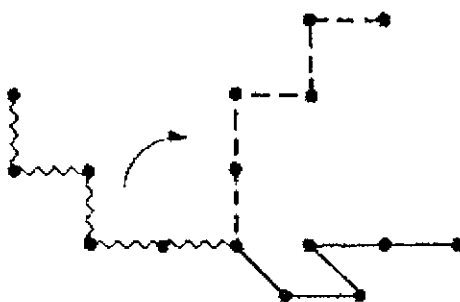


Figura 2.3. Método del Pivote.

Método de Fluctuación de Enlaces

Carmesin y Kremer [2.23] utilizaron un enfoque totalmente diferente para generar un nuevo algoritmo que permitiera realizar estudios de propiedades dinámicas en todas las dimensiones espaciales posibles y que a la vez fuera ergódico. En el algoritmo de fluctuación de enlaces la cadena se construye como se muestra en la Fig.2.4. En el centro de un monómero efectivo, ocho espacios en la red, las esquinas de un cubo se bloquean para que no puedan ser ocupados por otros monómeros, para modelar la condición de exclusión de volumen. El vector de enlace l , que conecta dos monómeros sucesivos puede tener longitudes que varíen en el rango $l_{min} \leq l \leq l_{max}$

esta fluctuación en la longitud del vector de enlace corresponde a la fluctuación en la longitud del segmento real, esto se debe a que la secuencia de segmentos químicos que forman el segmento de Kunh (segmento real), pueden tener diferentes configuraciones. Es suficiente solo con considerar un tipo de movimiento llamado el salto aleatorio de un monómero efectivo en una dirección de la red seleccionada al azar, para una red unitaria. Este intento de movimiento en el algoritmo de Monte Carlo es aceptado si no se violan las restricciones de exclusión de volumen y de la longitud de enlace. Los monómeros que se encuentran unidos al monómero en movimiento tienen nuevas longitudes para el vector de enlace cuando el movimiento es aceptado. Esta dinámica es causada por cambios conformacionales aleatorios de los monómeros que forman la unidad efectiva. Para satisfacer las condiciones mencionadas anteriormente, es necesario implementar una restricción apropiada en el conjunto de vectores de enlace $\{b\}=\{\Delta x, \Delta y, \Delta z\}$ que conectan dos monómeros sucesivos. Este conjunto debe ser un conjunto de unión, este término se utiliza en el sentido de que para un par de monómeros efectivos, cada vector de enlace b del conjunto puede ser alcanzado por medio de una sucesión de posibles movimientos elementales para los monómeros efectivos, partiendo de otro vector de enlace b' que pertenezca al conjunto. Eligiendo una red unitaria estos movimientos elementales, en el caso de la Fig.2.4 son:

$$\{\Delta b\}=p(1,0,0) \tag{2.8}$$

donde $p(\Delta x, \Delta y, \Delta z)$ se permite para el conjunto de todas las permutaciones y combinaciones de signo de $\pm\Delta x, \pm\Delta y, \pm\Delta z$.

El conjunto de vectores

$$B = P(2,0,0) \cup P(2,1,0) \cup P(2,1,1) \cup P(2,2,1) \cup P(3,0,0) \cup P(3,1,0) \quad (2.9)$$

Cuenta con la propiedad deseada de que las cadenas enlazadas por medio de este conjunto de vectores no se cruzan entre sí. En el caso que se utilizaran vectores con una longitud de enlace mayor las cadenas podrían aparentar ser cadenas “*fantasmas*”, en las cuales existen enlaces que se cortan en el transcurso del movimiento.

De la ecuación 2.9 se puede deducir que el conjunto de vectores permitidos contiene 108 vectores de enlace con cinco posibles valores para la longitud.

$$|b| = 2, \sqrt{5}, \sqrt{6}, 3, \sqrt{10} \quad (2.10)$$

Dos enlaces sucesivos pueden tener 87 ángulos de enlace diferentes ϑ en el intervalo $[0, \pi]$.

Los efectos relacionados con la interacción de energía finita se toman en cuenta considerando la probabilidad de transición de Metropolis w ,

$$w = \min \left[1, \exp \left(-\frac{\Delta E}{k_B T} \right) \right] \quad (2.11)$$

Para aceptar o rechazar un movimiento que de antemano ha cumplido con las restricciones, pero que involucra un cambio en energía ΔE . En la definición de pares de energía entre monómeros efectivos hay cierto grado de libertad en la elección del potencial. Es necesario utilizar una energía ϵ entre pares de monómeros. El vector de enlace de centro a centro debe pertenecer al

conjunto $P(2,0,0)$, $P(2,2,0)$, o $P(2,1,1)$. Para definir la posición de un monómero en la red, la esquina del lado izquierdo del frente del cubo (Fig. 2.4), es elegida. Es necesario verificar si los 54 sitios vecinos se ocuparon debido al movimiento del monómero. Para el modelo en la Fig.2.1 la elección estándar involucra solamente 6 sitios vecinos. El número máximo de monómeros efectivos con el cual un monómero efectivo puede interactuar es catorce. Comparando las propiedades dinámicas de este modelo con el de la Fig. 2.1, se puede ver que el de la Fig.2.1 involucra una elección aleatoria entre diferentes tipos de movimiento, mientras que en la Fig.2.3 se permite solamente un tipo. Esta característica es positiva en el sentido de la rapidez de ejecución del algoritmo. Otra diferencia es que la distancia del salto de un monómero efectivo en la Fig. 2.1 es igual a la distancia entre monómeros efectivos, mientras que en la Fig. 2.3 es notoriamente pequeña. Considerando que el centro de gravedad del segmento de Kunh se mueve debido a cambios conformacionales aleatorios de las especies químicas de los monómeros contenidas en el segmento, esta elección se acerca más a la realidad. Por otro lado, una relajación rápida hacia el equilibrio se obtiene si los monómeros pueden saltar una distancia mayor en un solo paso.

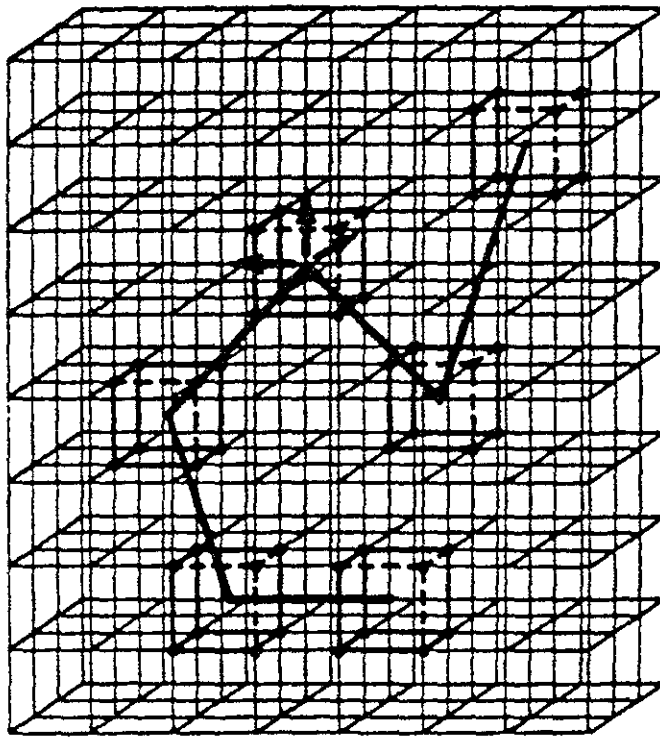


Figura 2.4: Ilustración del modelo de fluctuación de enlaces. Un monómero efectivo se modela como un cubo que contiene ocho espacios de red que pueden ser ocupados por otros monómeros. La longitud del enlace que conecta a dos cubos vecinos debe de estar en el intervalo $l_{min} \leq l \leq l_{max}$. Las configuraciones de la cadena se equilibran por medio de saltos aleatorios de los monómeros efectivos [2.23].

2.2.3) Descripción de la Interpretación Dinámica del Proceso de Monte Carlo

En el estudio del comportamiento dinámico la secuencia de configuraciones que son generadas por procedimientos de Monte Carlo son obtenidas con el propósito de simular la evolución en el tiempo del sistema, por lo tanto es importante conocer la relación entre el tiempo simulado y el tiempo real [1.10]. El método de Monte Carlo provee una solución numérica a la ecuación:

$$\frac{d\rho(\underline{x}, t)}{dt} = -\sum_{\underline{x}'} W(\underline{x} \rightarrow \underline{x}')\rho(\underline{x}, t) + \sum_{\underline{x}} W(\underline{x}' \rightarrow \underline{x})\rho(\underline{x}', t) \quad (2.12)$$

donde ρ es la distribución de probabilidad, \underline{x} es la posición inicial del objeto o partícula, \underline{x}' es la posición en el tiempo t y W es la probabilidad de transición, la cual esta dada por

$$W(\underline{x}_v \rightarrow \underline{x}'_v) = \frac{1}{2\tau_s} \left[1 - \tanh\left(\frac{\delta H}{2k_B T}\right) \right] = \frac{1}{\tau_s} \frac{\exp\left(-\frac{\delta H}{2k_B T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\delta H}{k_B T}\right)} \quad (2.13)$$

τ_s es un factor arbitrario que no afecta el balance y su valor es regularmente la unidad, δH es el Hamiltoniano y representa al cambio de energía del sistema. La ecuación 2.12 describe un balance en términos de velocidades. La primer suma describe las velocidades de todos los procesos en donde se da un salto fuera del estado considerado (trayendo consigo un decremento en su probabilidad), mientras que la segunda suma describe la velocidad de todos los procesos donde el salto es hacia el estado considerado (incrementando su probabilidad). En equilibrio térmico $\{p(\underline{x}, t) = p_{eq}(\underline{x})\}$ estas dos sumas se cancelan debido a la condición de balance detallado:

$$P_{eq}(\underline{x}_v) W(\underline{x}_v \rightarrow \underline{x}_{v'}) = P_{eq}(\underline{x}_{v'}) W(\underline{x}_{v'} \rightarrow \underline{x}_v) \quad (2.14)$$

$P_{eq}(\underline{x})$ Es la distribución en estado estable de la ecuación 2.13. A partir de la ecuación 2.14 se tiene que $\lim p(\underline{x}, t) = P_{eq}(\underline{x})$, debido a esto se presume que el modelo cinético descrito por la ecuación 2.12 es ergódico.

Los promedios dependientes del tiempo $\langle A(t) \rangle$, están definidos por:

$$\langle A(t) \rangle = \sum_{\{\underline{x}\}} P(\underline{x}, t) A(\underline{x}) \quad (2.15)$$

Por lo tanto se puede asumir que A depende del tiempo solamente en forma implícita (a través de la dependencia en la probabilidad de los estados). El interés en la solución de la ecuación de Monte Carlo para la simulación de un proceso cinético se debe a que dicha ecuación describe la dinámica de un sistema de múltiples partículas. Se asume que la transición $\underline{x} \rightarrow \underline{x}'$ en la ecuación 2.12 consiste en el cambio en el estado de un objeto o partícula (v) ($v=1, 2, \dots, N$) de su estado anterior hasta un estado (m) de $M(v)$ estados, incluyendo posiblemente el estado original (n). La velocidad total de cambio del objeto v es

$$\hat{r}_v = \sum_m W_{nm}^v \quad (2.16)$$

Mientras que la velocidad total de cambio es

$$r_v = \sum_{m, n} W_{nm}^{(v)} \quad (2.17)$$

Las velocidades de cambio del sistema completo son

$$\hat{R} = \sum_{\nu} \hat{r}_{\nu}, \quad R = \sum_{\nu} r_{\nu} \quad (2.18)$$

El objeto ν tiene una probabilidad $P_{\nu}(t) = \exp(-r_{\nu}t)$ de no cambiar en el tiempo t . La probabilidad de que todos los objetos permanezcan sin cambio alguno es

$$P(t) = \prod_{\nu} p_{\nu}(t) = e^{-r_{\nu}t} = e^{-\sum_{\nu} r_{\nu}t} = e^{-Rt} \quad (2.19)$$

La probabilidad de que el primer cambio de estado ocurra entre t y $t + dt$ es,

$$P(t) + P(t)Rdt = R e^{-Rt} dt \quad (2.20)$$

y la probabilidad de que el primer cambio del objeto ν , del estado m al estado n en dt es

$$P_{nm}(t)dt = \frac{W_{nm}^{(\nu)}}{R} R e^{-Rt} dt \quad (2.21)$$

El método convencional de Monte Carlo para el cálculo de promedios estadísticos en el ensamble canónico ha sido ampliamente investigado[1.1, 1.3,1.7,1.10, 1.12, 2.1 – 2.12]y ha sido demostrado que produce resultados satisfactorios en un tiempo razonable de cálculo. Los errores

estadísticos se interpretan en términos de las propiedades dinámicas asociadas al modelo estocástico.

Algunas características deseables en un algoritmo de Monte Carlo son las siguientes:

1. Estimación del error estadístico involucrado en los cálculos.
2. Percatarse si existe alguna desviación considerable con respecto a otros algoritmos utilizados en estudios similares.
3. El tiempo de ejecución de los códigos debe ser relativamente grande, comparado con el tiempo de relajación del sistema.
4. Estimación de la desviación estándar promedio. Si la desviación es muy grande se tiene que tener en consideración, ya que ello produce un tiempo de relajación del sistema bastante considerable, por lo tanto es necesario un tiempo de ejecución mayor del algoritmo.
5. Se deben realizar cálculos variando el tamaño del sistema de estudio con el fin de llevar a cabo la validación de propiedades de interés con respecto a la magnitud del mismo.
6. Se debe tener en cuenta cualquier insensibilidad del sistema a cambios aplicados en el método.

Desde el punto de vista económico es claro que en un algoritmo de Monte Carlo no todos los puntos deben considerarse de igual manera. Lo más importante es el seguimiento de las variables en estudio dentro del sistema, teniendo en cuenta que si se produce un cambio dramático en el comportamiento del sistema la calidad del algoritmo es incierta [1.1, 1.3, 2.3].

Capítulo III

ALGORITMO DE MONTE CARLO PARA LA SIMULACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE CADENAS DE HOMOPOLÍMEROS EN UNA SUPERFICIE.

3.1) Introducción

Los materiales macromoleculares se encuentran en toda clase de plásticos, en alimentos, en discos compactos, así como en compuestos orgánicos de tecnología avanzada que reemplazan al acero en vehículos y maquinaria pesada. Algunos materiales tan importantes biológicamente como el DNA y las proteínas son macromoléculas, por lo tanto, es sumamente importante entender los mecanismos físicos y químicos responsables de las propiedades de estos materiales. El problema principal en el estudio de estos mecanismos además de la diversidad de estos materiales se debe a que la gran cantidad de sistemas causa enormes problemas conceptuales y técnicos. La química de superficies clásica asume que las superficies sólidas son rígidas, inmóviles y en equilibrio; estas implicaciones permiten estudiar los procesos de adsorción, mojado y ángulo de contacto desde un punto de vista relacionado con la fase del líquido. Se supone que la fase sólida no tiene una respuesta relacionada con estos fenómenos que no sea la de cambiar el medio ambiente en el que se encuentra inmerso, tales aseveraciones pueden ser parcialmente correctas si se refiere a sólidos completamente rígidos, pero son generalmente inapropiadas cuando el sólido es un material polimérico en donde las estructuras son generalmente dependientes del tiempo y la temperatura [3.1, 3.2]. Debido a la magnitud y a las grandes masas molares de los materiales poliméricos sintéticos, la mayoría de los polímeros

sólidos raramente alcanzan el equilibrio completo, por lo tanto se caracterizan por ser estructuras con un desequilibrio inherente de tal manera que exhiben un rango de periodos de relajamiento y propiedades bajo condiciones normales y en respuesta a cambios en el medio. Esta situación es bien conocida en el estudio de propiedades de polímeros localizados en interfaces, pero ha sido ignorada en el estudio de la fisicoquímica de polímeros que se encuentran adsorbidos en superficies. A la fecha existen varios estudios que prueban que las propiedades de los polímeros en superficies son también dependientes del tiempo, la temperatura y el medio. Fenómenos de transición y relajamiento en polímeros sólidos han sido mencionados en la mayoría de la literatura relacionada con ciencia de polímeros y materiales poliméricos[1.2, 1.5, 1.8, 1.9, 2.3, 3.1, 3.2]. El relajamiento en materiales poliméricos ha sido definido por North [3.3] como la dependencia del tiempo para regresar al equilibrio en un sistema que ha experimentado recientemente un cambio en las fuerzas naturales del medio en el que se encuentran inmersos y que actúan sobre él. Si se perturba de alguna manera al sistema polimérico la reacción es que dicho sistema tratará de alcanzar el estado más cercano al equilibrio de acuerdo a las nuevas condiciones establecidas. El relajamiento se refiere al cambio dependiente del tiempo, el tiempo de relajamiento es comparable en magnitud al tiempo que le toma a la cadena polimérica para moverse una distancia igual a su propia magnitud, mientras que la transición se puede definir como un cambio dependiente de la temperatura. Los movimientos moleculares tienen una frecuencia característica asociada que está determinada tanto por la temperatura, como por el momento de inercia de los segmentos participantes. A altas temperaturas el segmento de un polímero puede ser capaz de moverse o responder a estímulos aplicados por un periodo de tiempo corto mientras que a bajas temperaturas el polímero no tiene la capacidad de responder al estímulo a menos que éste se aplique por un periodo de tiempo considerable. Otro tipo de

movimiento que se presenta en polímeros sintéticos es la rotación de un extremo de la cadena con relación a un enlace carbono-carbono que se conoce como el relajamiento o transición beta. Las poderosas técnicas que han sido desarrolladas para el estudio del análisis de superficies se han adaptado para el estudio de superficies e interfases poliméricas, generalmente estos métodos requieren ambientes especiales como cámaras de vacío. La adaptación de dichos análisis para el estudio de superficies e interfaces poliméricas asume que las superficies son estables y que los resultados de dichos análisis pueden aplicarse en un ambiente que no está al vacío. Como ejemplos de dichos estudios se tienen a la espectroscopia foto-electrónica de rayos-x (XPS), espectroscopia de electrones Auger y a la espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS). Estudios realizados mediante la combinación de la simulación por computadora y las técnicas experimentales [3.1 – 3.19] han traído consigo un enorme progreso en el entendimiento de fenómenos relacionados con la física de macromoléculas, ya que debido a la enorme cantidad de sistemas macromoleculares existentes no es tan sencillo determinar teóricamente sus propiedades más relevantes, ciertamente las simulaciones no presentan una descripción a completo detalle, sin embargo su importancia estriba en la aplicación de propiedades genéricas, ya que muchas de las propiedades de los polímeros pueden ser consideradas como universales, es decir los detalles concernientes a las propiedades químicas no interfieren en las propiedades relacionadas con fenómenos que ocurren a espacios y tiempos mayores a la magnitud de un solo segmento. Estos conceptos fueron utilizados en los primeros estudios de física de polímeros realizados por Paul Flory [3.3, 3.4] y Pierre-Gilles de Gennes [3.5] (premio Nóbel en 1991 por investigaciones relacionadas con polímeros y cristales líquidos). La universalidad de propiedades puede ser ilustrada por medio de la extensión espacial de la cadena polimérica en un disolvente, que está dada por $\langle R^2(N) \rangle$, (distancia promedio de extremo a extremo), a grados de polimerización muy

grandes $\langle R^2(N) \rangle = AN^{2\nu}$, donde el exponente ν es universal y depende solamente de la calidad del disolvente, las características químicas del polímero están contenidas en el prefactor A. Debido a la universalidad de estas propiedades resulta factible llevar a cabo simulaciones que utilizan modelos simples. Los modelos microscópicos pueden estudiar propiedades que están definidas en etapas de tiempo y magnitudes muy pequeñas donde predominan movimientos tales como rotación o la difusión de pequeñas moléculas en el material. Modelos simples o semimicroscópicos que operan en escalas de tiempo y longitud entre los regímenes microscópicos y macroscópicos han tenido mucho éxito en años recientes. En dichos modelos un enlace corresponde a la magnitud de entre cuatro y diez enlaces carbono-carbono dependiendo de la flexibilidad del polímero. Estos modelos nos ayudan a probar conceptos básicos de teoría de polímeros para propiedades estáticas y dinámicas. La hipótesis fundamental en el presente trabajo de investigación es que si asociamos a la probabilidad de ocurrencia de un evento con la velocidad a la cual se debe de realizar y a la cantidad de segmentos que pueden realizar dicho evento, se simulará en una forma más realista al movimiento de polímeros en una disolución.

3.2) Método Computacional.

La simulación del proceso de adsorción de cadenas de homopolímeros en una superficie rígida, se realizó siguiendo una serie de pasos que a continuación se detallan:

1. Formación de una cadena en una red cúbica simple de $(100 \times 100 \times 250)$, utilizando el siguiente algoritmo:

- Seleccionar un punto al azar (coordenadas del primer monómero)
- Crear el resto de los monómeros, mediante la suma de vectores de enlace elegidos al azar del conjunto $P(2,0,0) \cup P(2,1,0) \cup P(2,1,1) \cup P(3,0,0)$. En el transcurso de la formación de la cadena se tiene que verificar si el monómero sumado cumple con la condición de exclusión de volumen.
- Aplicar condiciones de contorno periódicas en todas las direcciones.

2. Después de formar la cadena se sujeta al algoritmo de Monte Carlo (sin superficie) por un periodo de τ_{bulto} (periodo en el cual se equilibran las cadenas de polímeros)

- Elegir una cadena al azar.
- Definir los posibles movimientos.
- Movimiento en el núcleo de la disolución: a través de Δx , Δy y Δz , cuando el monómero no se encuentra en la superficie.
- Desorción: movimiento en el eje z , cuando el monómero se encuentra localizado en la superficie.
- Difusión superficial: movimiento en Δx o Δy cuando el monómero se encuentra localizado en la superficie.
- Asociar cada monómero con el posible tipo de movimiento que pueda tener.
- Elegir al azar un tipo de movimiento
- Calcular la probabilidad para cada tipo de movimiento

$$P_{\text{bulto}} = \frac{N_{\text{bulto}} \sigma_{\text{bulto}}}{N_{\text{bulto}} \sigma_{\text{bulto}} + N_{\text{des}} \sigma_{\text{des}} + N_{\text{dif}} \sigma_{\text{dif}}} \quad (3.1)$$

$$P_{des} = N_{des}\sigma_{des} / (N_{bulto}\sigma_{bulto} + N_{des}\sigma_{des} + N_{dif}\sigma_{dif}) \quad (3.2)$$

$$P_{diff} = N_{diff}\sigma_{diff} / (N_{bulto}\sigma_{bulto} + N_{des}\sigma_{des} + N_{dif}\sigma_{dif}) \quad (3.3)$$

- Generar un número aleatorio entre (0 y 1)
- Si es menor que P_{bulto} , elegir al azar un movimiento en el núcleo e intentar realizarlo.
- Si se encuentra entre P_{bulto} y $P_{bulto} + P_{des}$, escoger aleatoriamente un movimiento de desorción e intentar realizarlo.
- Si se encuentra entre P_{bulto} , P_{des} y 1, elegir aleatoriamente un movimiento de difusión e intentar realizarlo.
- Incrementar la etapa de tiempo de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$t' = t + \Delta t \quad (3.4)$$

$$\Delta t = 1 / (N_{bulto}\sigma_{bulto} + N_{des}\sigma_{des} + N_{diff}\sigma_{diff}) \quad (3.5)$$

3.3) Resultados y discusión.

Se realizaron un gran número de simulaciones con el objetivo de obtener valores estadísticamente aceptables de los parámetros que determinan los comportamientos estático y dinámico de los sistemas en estudio. Los estudios realizados están relacionados con estudios llevados a cabo por Pik-Yin Lai [3.18, 3.19] y Shaffer [1.8], quienes utilizaron el método de fluctuación de enlaces para realizar estudios de sistemas similares a los del presente trabajo, la diferencia fundamental entre estos trabajos y el presente algoritmo es que la probabilidad asociada a cada tipo de movimiento está en función de la cantidad de segmentos que puedan

llevar a cabo cada uno de ellos, es decir la probabilidad de que ocurra un movimiento de difusión, adsorción o desorción depende de la cantidad de segmentos que se encuentren en la superficie y en el núcleo de la disolución. La probabilidad asociada también depende de la velocidad de ocurrencia para cada uno de los eventos, la cual está dada por:

$$\sigma_{des} = v_0 \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT}\right) \quad (3.6)$$

$$\sigma_{df} = v'_0 \exp\left(-\frac{E_{df}}{RT}\right) \quad (3.7)$$

Donde v_0 es la frecuencia de desorción y tiene un valor de $1 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$, v'_0 es la frecuencia de difusión y su valor es de $1 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$. En los algoritmos típicos de Monte Carlo para determinar la probabilidad de aceptación de un movimiento una vez que se han cumplido los requerimientos de exclusividad de volumen y longitud de enlaces, se genera un número aleatorio entre (0, 1), éste se compara con la probabilidad de transición de Metrópolis. El presente capítulo muestra los resultados obtenidos en la simulación de la desorción de cadenas de homopolímeros en una superficie. El modelo se construyó siguiendo los lineamientos del algoritmo de Monte Carlo para el método de fluctuación de enlaces. Se llevaron a cabo simulaciones variando la densidad de cadenas en el sistema y la temperatura. Los conjuntos de cadenas simulados constan de diez segmentos, a excepción del caso específico del estudio de la variación de los tiempos de relajamiento y dimensiones con el número de enlaces en sistemas diluidos donde se varió el grado de polimerización desde 10 a 80 segmentos. Un resumen de los principales parámetros involucrados en las simulaciones se presenta en la tabla 3.1

PARÁMETROS DE SIMULACIÓN	
Temperatura	300 – 450 (K)
Número de Cadenas	10 – 80
E_z/E_{xy}	0.3
Tiempo	1×10^6 (MCP)
Tamaño del Cubo de simulación	100x100x250 (Espacios de Red)

Tabla 3.1 Parámetros de Simulación Utilizados en el Modelo

3.3.1) Comportamiento Estático de las Cadenas de Homopolímeros.

Un esquema de la conformación y distribución de las cadenas de homopolímeros para un sistema de veinte cadenas formadas por diez segmentos a 300 K es presentado en la figura 3.1, se muestra la superficie adsorbente (plano $-xy$ del cubo), donde puede observarse que todas las cadenas se encuentran totalmente adsorbidas, además que poseen una forma plana, lo cual es lógico de acuerdo a la temperatura relativamente baja a la que se encuentra el sistema. En el transcurso del tiempo de simulación las cadenas en la disolución cambian de forma, al inicio poseen una estructura amorfa mientras que al finalizar la simulación, la estructura es cristalina. Con el incremento de la temperatura las cadenas cambian de posición y de orientación. A altas

temperaturas las cadenas se distribuyen a través de todo el cubo de simulación con solamente pequeñas porciones adheridas a la superficie adsorbente. La figura 3.2 representa a un sistema similar al de la figura 3.1 a una temperatura de 400 K.

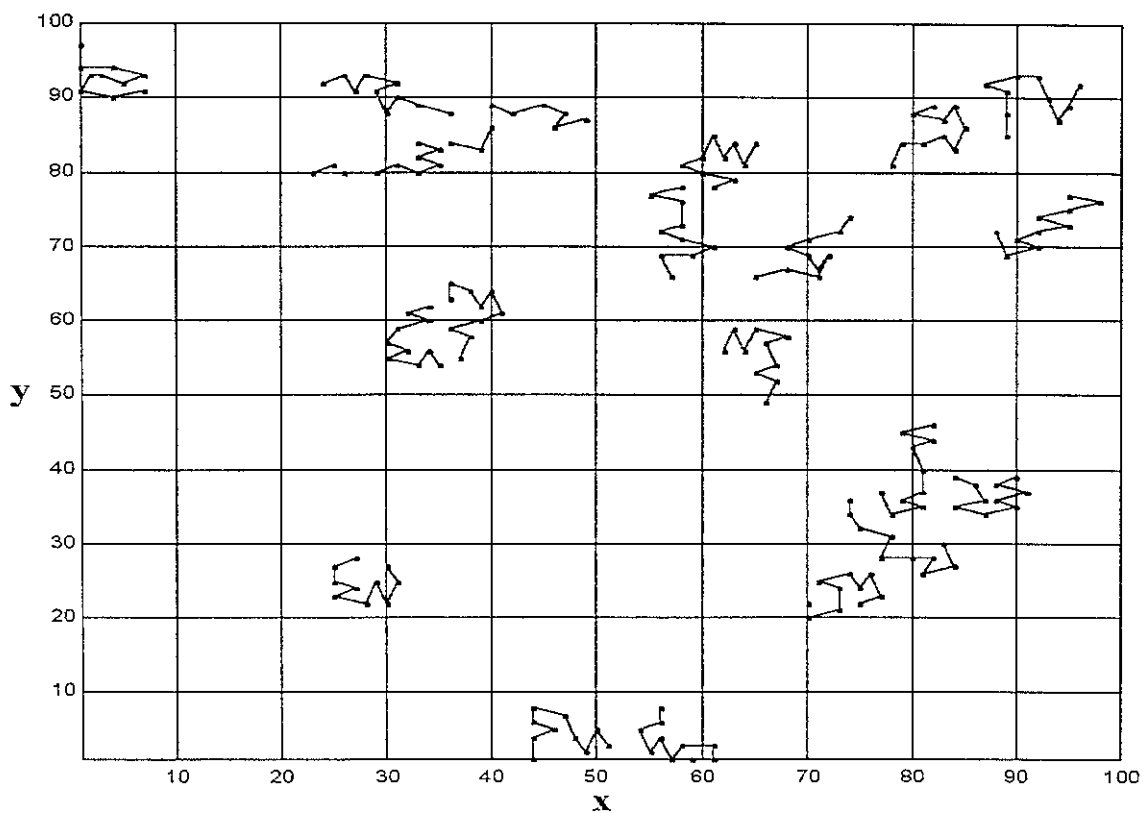


Figura 3.1 Sistema de veinte cadenas formadas por diez segmentos a 300 K.

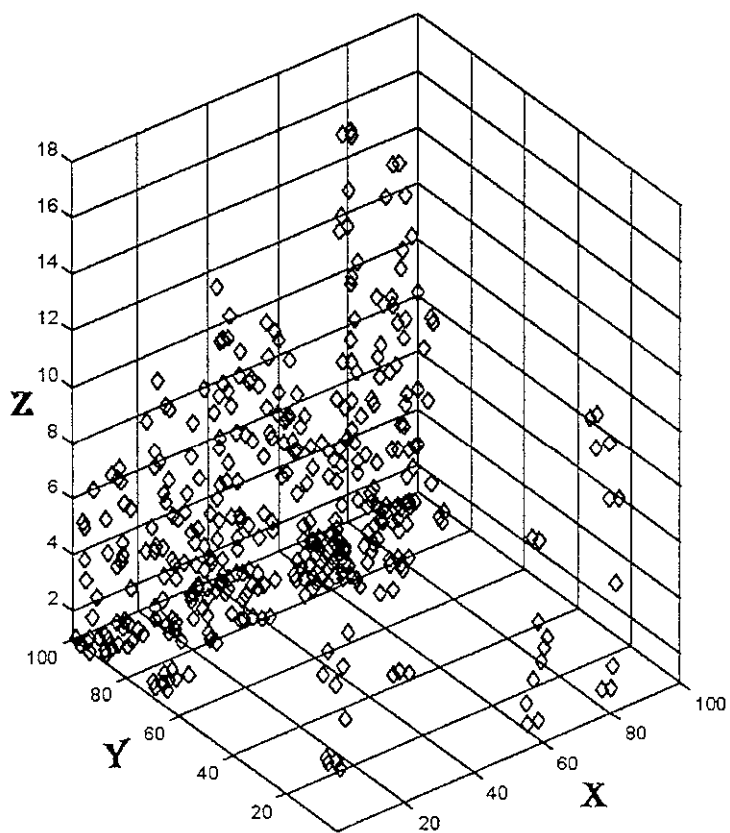


Figura 3.2 Sistema de veinte cadenas formadas por diez segmentos a 400 K.

Para demostrar en forma cuantitativa la conformación de los sistemas es necesario monitorear el ángulo que adoptan los segmentos con referencia al eje z y medir la cantidad siguiente:

$$P_2(\cos\theta) \equiv \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \quad (3.8)$$

$\langle P_2\cos\theta \rangle$ tomara los valores de $-1/2$, 0 y 1 para segmentos que se encuentren perpendiculares, orientados al azar y paralelos a la dirección z, respectivamente. El ángulo de orientación de los segmentos con respecto al eje $-z$ está directamente relacionado con las dimensiones de la cadena, ya que como puede verse en la figura 3.3, los segmentos cercanos a la superficie tienen una alineación paralela, por lo cual forman una estructura casi plana, conforme se alejan va adquiriendo una orientación al azar, esto se da principalmente a altas temperaturas.

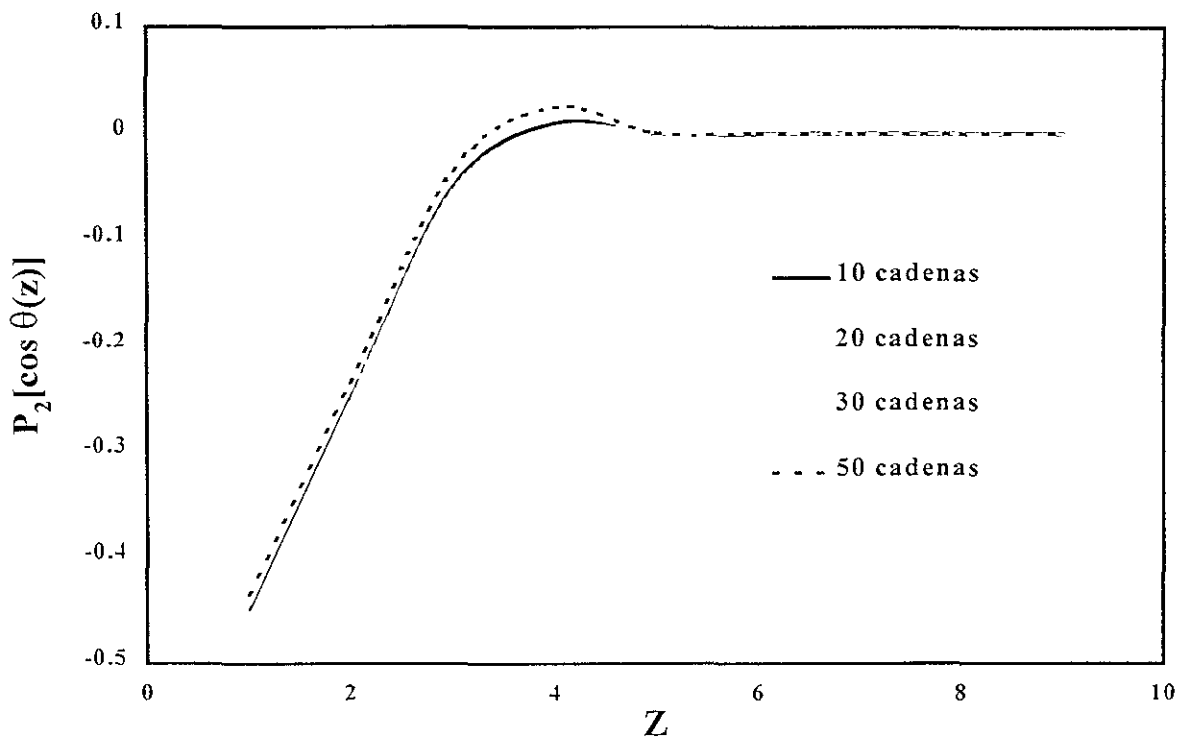


Figura 3.3. Orientación de los segmentos en función de la distancia a la pared adsorbente.

3.3.2) Dimensiones de las Cadenas de homopolímeros.

Las dimensiones de una cadena se caracterizan por el valor promedio en el radio de giro paralelo y perpendicular a la dirección z, definido como:

$$\langle R_{gz}^2 \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - z_{c.m.})^2 \right\rangle \quad (3.9)$$

$$\langle R_{gxy}^2 \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - x_{c.m.})^2 + (y_i - y_{c.m.})^2 \right\rangle \quad (3.10)$$

$$\langle R_g^2 \rangle = \langle R_{gxy}^2 \rangle + \langle R_{gz}^2 \rangle \quad (3.11)$$

Donde (x_i, y_i, z_i) son las coordenadas de *i-ésimo* monómero en la cadena y $(x_{c.m.}, y_{c.m.}, z_{c.m.})$ es la posición del centro de masas de la cadena. El paréntesis $\langle \rangle$ indica un promedio termodinámico.

En la figura 3.4 se muestra la dependencia del radio de giro global y la distancia de extremo a extremo, con respecto al grado de polimerización para un sistema de diez cadenas. De acuerdo a la teoría presentada por Flory [3.2, 3.3] $\langle R^2(N) \rangle = (N-1)^\nu$ para sistemas diluidos, ν es el exponente de Flory y el valor teórico reportado para este parámetro es 0.588. Un análisis de las curvas de la figura 3.4, mostró que el valor del exponente de Flory es 0.5865 ± 0.003 , para la distancia de extremo a extremo y 0.594 ± 0.0029 para el radio de giro, dichos valores son muy cercanos al valor teórico reportado.

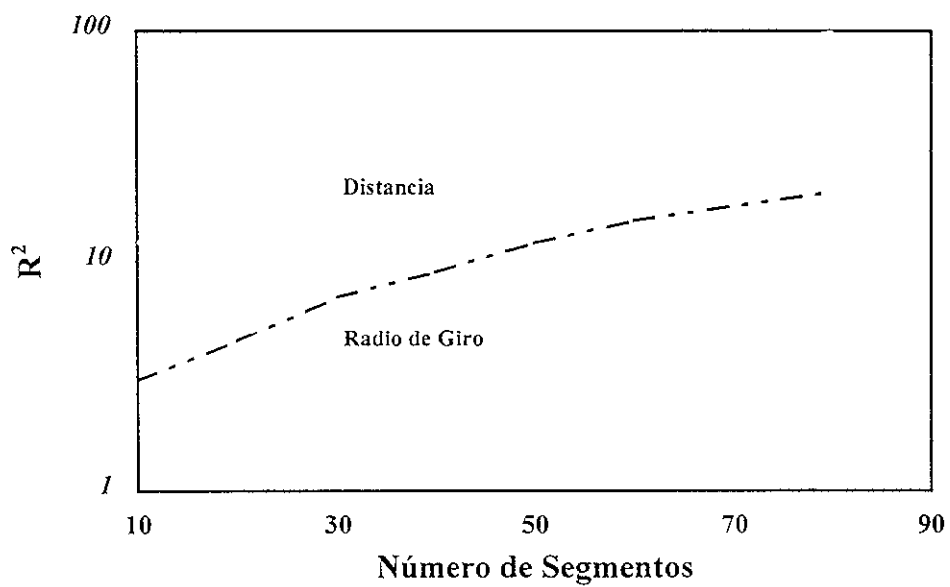


Figura 3.4 Dependencia del radio de giro global y la distancia de extremo a extremo con respecto al grado de polimerización para un sistema de diez cadenas.

En las figuras 3.5 y 3.6 se muestran las variaciones de los valores de los radios de giro, paralelo y perpendicular con respecto a la temperatura. El incremento en el radio de giro en la dirección perpendicular implica que la molécula incrementa sus grados de libertad de movimiento al incrementar la temperatura. Este comportamiento está de acuerdo con los estudios conformacionales de las cadenas, las cuales tienen una forma casi plana cuando se encuentran adsorbidos en la superficie, mientras que al alejarse su configuración cambia a una más expandida en la dirección-z, por esta misma razón el radio de giro en la dirección paralela tiende a disminuir. La figura 3.7 muestra el comportamiento del cuadrado de la longitud del enlace promedio con respecto a la temperatura. Conforme se incrementa la temperatura, la longitud de enlace incrementa hasta alcanzar un valor estacionario, este comportamiento se debe a que las cadenas dejan de expandirse. Simulaciones realizadas anteriormente mostraron este mismo comportamiento [3.6, 3.7].

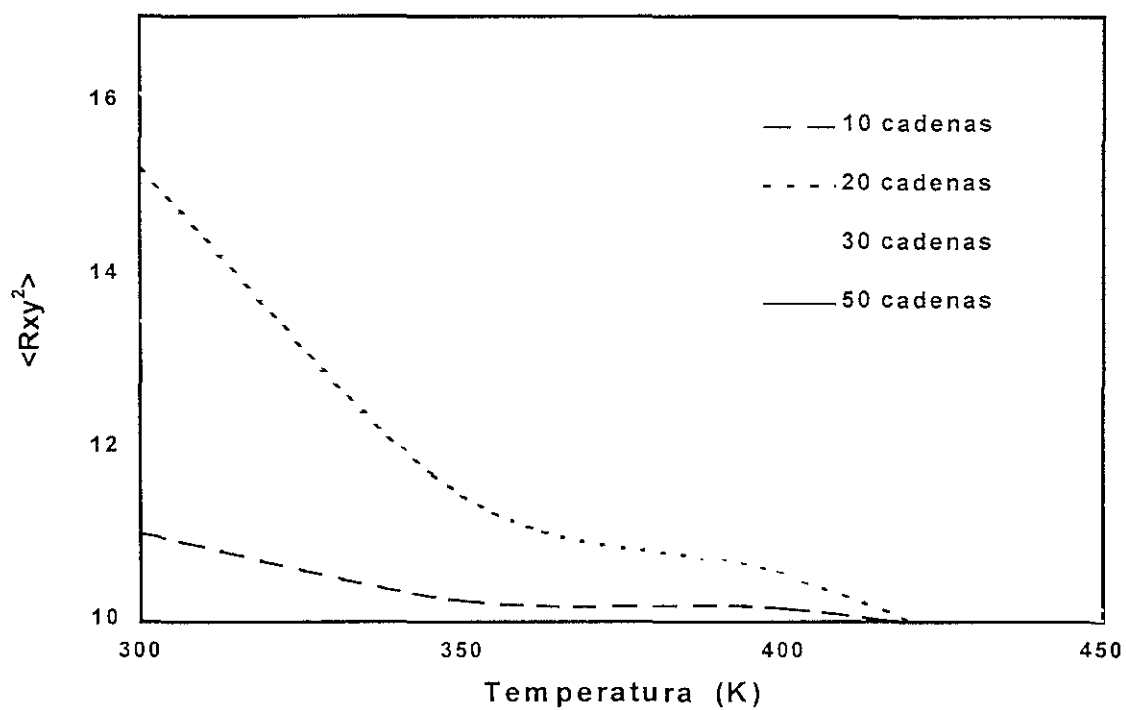


Figura 3.5. Variación del radio de giro en dirección paralela a la superficie adsorbente con respecto a la temperatura.

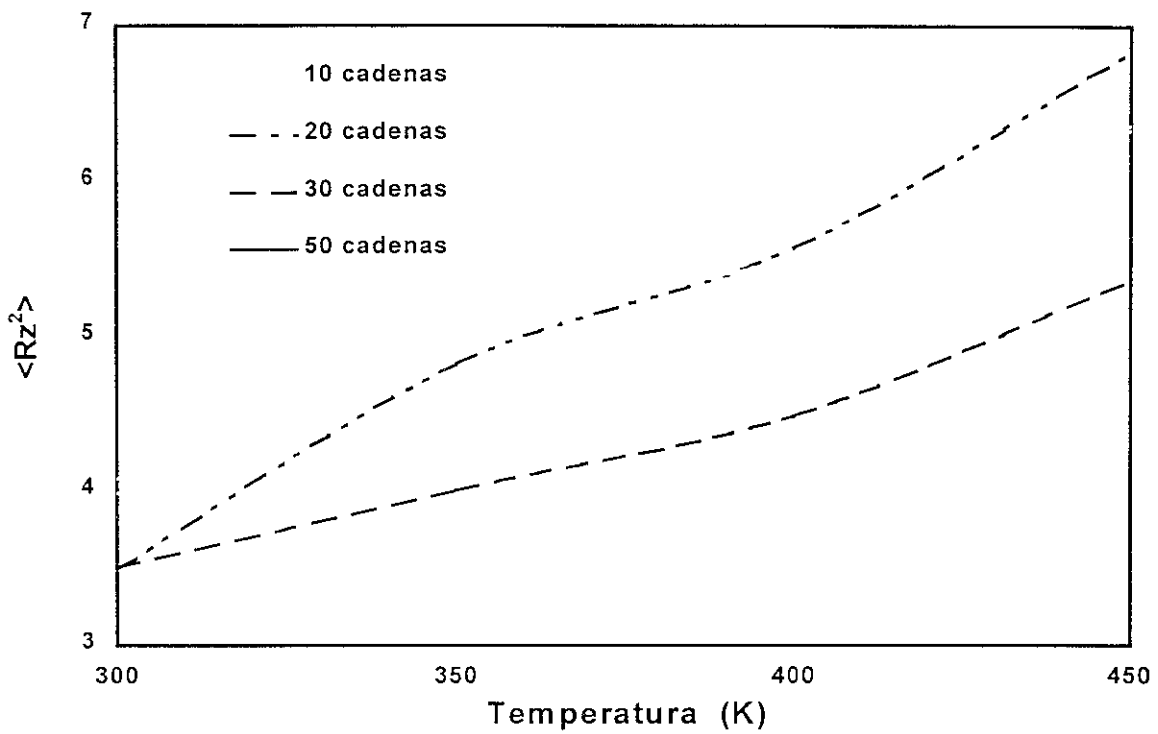


Figura 3.6 Variación del radio de giro en dirección perpendicular a la superficie adsorbente con respecto a la temperatura.

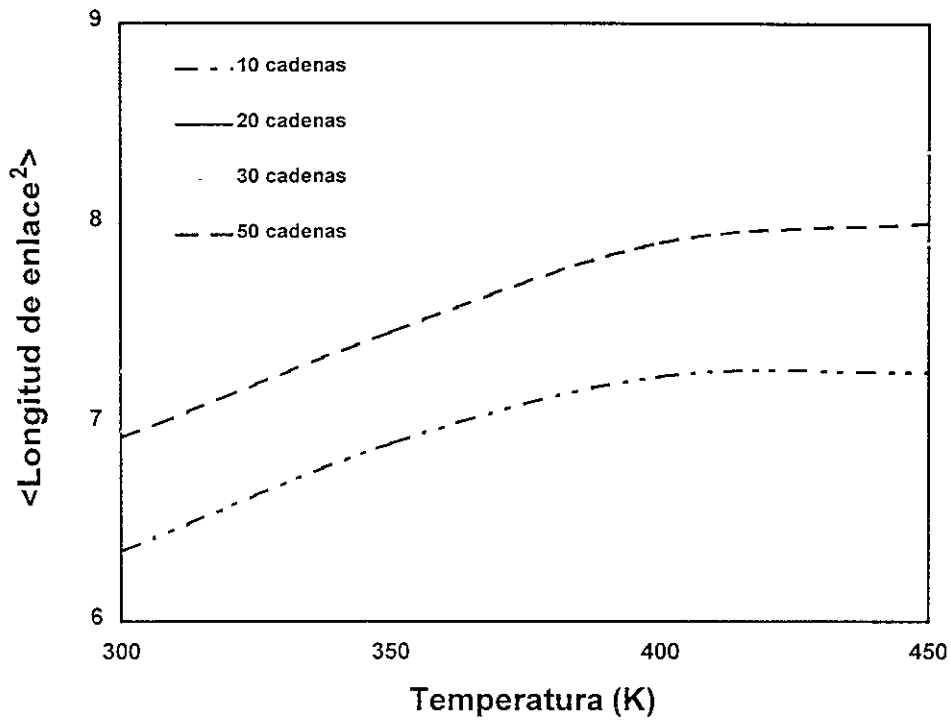


Figura 3.7 Variación del cuadrado de la longitud de enlace promedio con respecto a la temperatura.

3.3.3) Comportamiento Dinámico

Una vez generadas las configuraciones iniciales el reloj de simulación se reinicializa a $t=0$. Las simulaciones de Monte Carlo proceden con el algoritmo antes mencionado durante el transcurso se lleva a cabo un seguimiento y se registra la cantidad de segmentos adsorbidos $n(t)$ (segmentos que se encuentran en el plano de la red $z=1$) La dinámica de adsorción se caracteriza por una función de relajamiento como:

$$q(t) = \frac{n(t) - n_{eq}}{n(0) - n_{eq}} \quad (3.12)$$

Donde $n(0)$ es el número de segmentos adsorbidos al inicio de la simulación, n_{eq} es el número de segmentos adsorbidos en el equilibrio. La función de relajamiento $q(t)$ decae en forma exponencial durante un periodo largo de tiempo de simulación. El tiempo de relajamiento para adsorción τ definido como la constante de tiempo en el decaimiento exponencial de la función de relajamiento es:

$$q(t) = c \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.13)$$

Esta ecuación se aplica en una región específica donde el relajamiento obedece a un comportamiento exponencial durante todo el periodo de simulación. Un estudio sistemático del comportamiento dinámico de un conjunto de cadenas poliméricas en una disolución se lleva a cabo monitoreando la fracción de segmentos que llegan a la superficie, en un lapso de tiempo determinado. La función y el tiempo de

relajamiento fueron obtenidos. El tiempo de relajamiento comienza a ser significativo conforme se incrementa el número de cadenas en el sistema. Para tener una base cuantitativa con que comparar los resultados obtenidos de las simulaciones, se llevo a cabo una simulación para un sistema de 10 cadenas variando el grado de polimerización desde 10 hasta 80 segmentos, en dicha simulación se obtuvo la función de del tiempo de relajamiento con respecto al número de enlaces en la cadena.

$$\tau \approx (N-1)^\alpha \quad (3.14)$$

El valor obtenido del exponente $\alpha = 1.5866 \pm 0.05$, este valor es muy cercano al obtenido por Shaffer [1.8] para una cadena ($\alpha = 1.50 \pm 0.04$). La figura 3.8 muestra el incremento en los tiempos de relajamiento para una cadena polimérica con respecto al grado de polimerización. El tiempo de relajamiento se incrementa con el número de cadenas debido a que se da un cambio de régimen de diluido a semidiluido. La figura 3.9 muestra el comportamiento del tiempo de relajamiento para diferentes sistemas a diferentes temperaturas. El recubrimiento superficial, definido como la cantidad de sitios ocupados por segmentos en la superficie adsorbente, muestra una relación inversamente proporcional con referencia al número de cadenas en el sistema y a la temperatura, dicho efecto es mostrado en la figura 3.10.

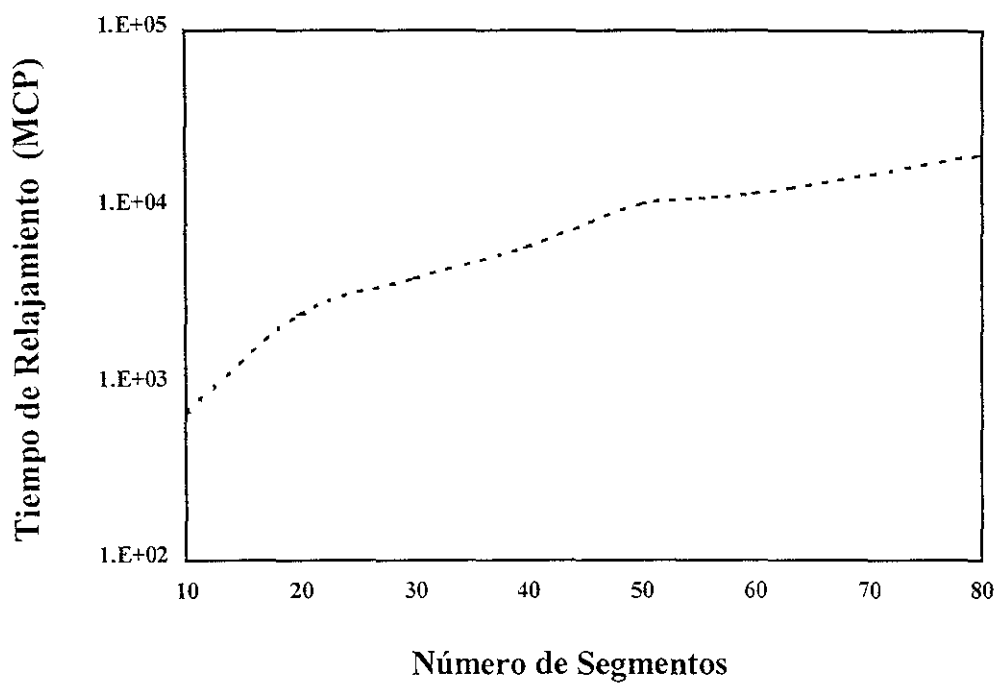


Figura 3.8. Función de relajamiento para un sistema de 10 cadenas con diez segmentos.

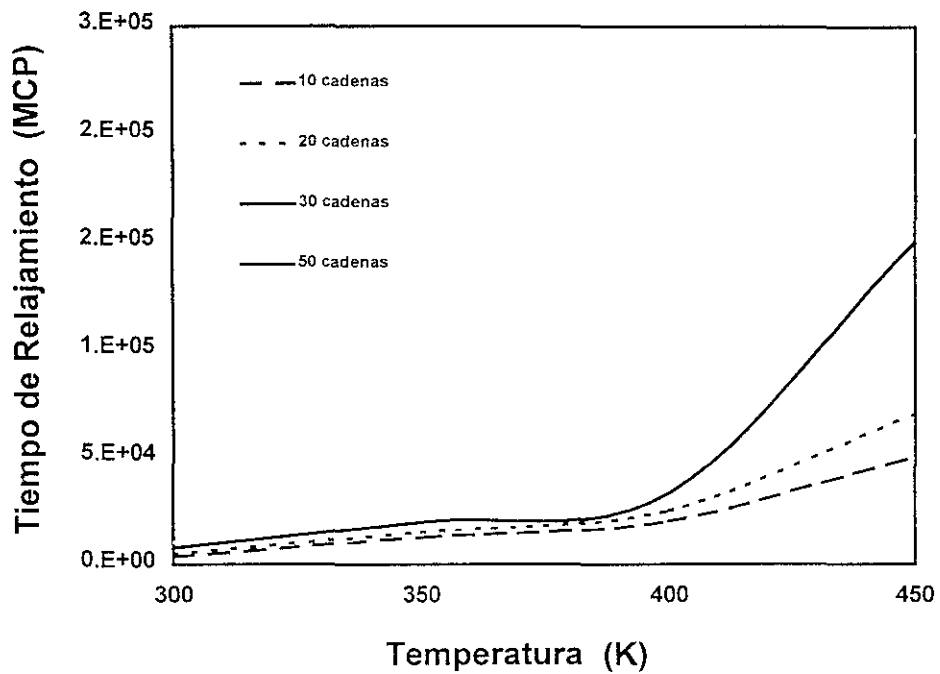


Figura 3.9 Comportamiento del tiempo de relajamiento con respecto a la temperatura para diferentes sistemas de cadenas.

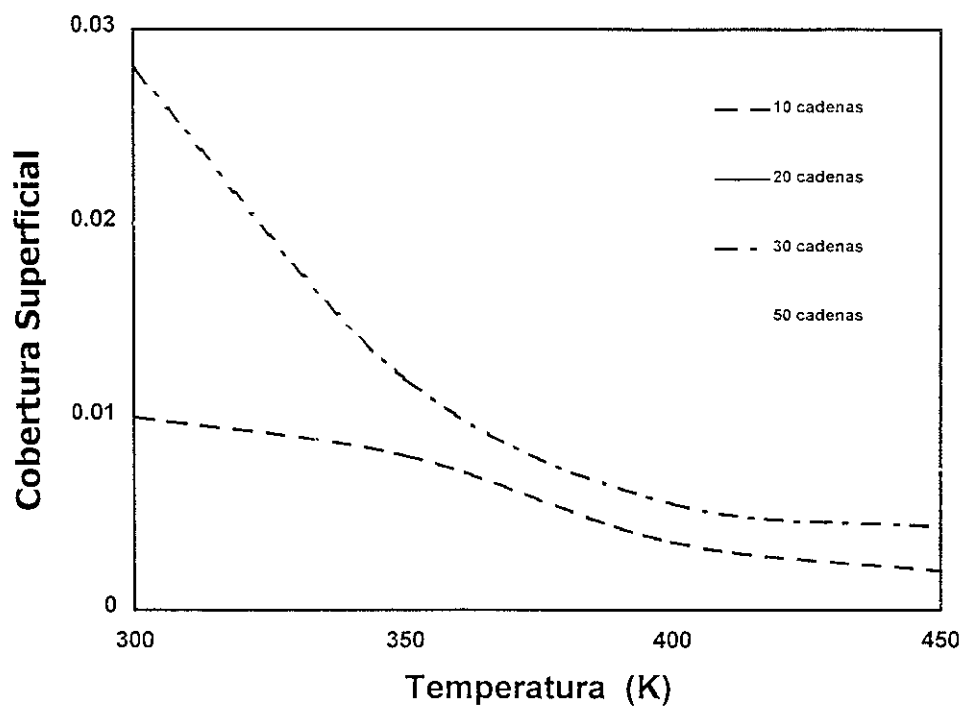


Figura 3.10 Variación de la cobertura superficial con respecto a la temperatura.

Para probar el comportamiento dinámico global del sistema, se estudió la dependencia con respecto al tiempo del cuadrado del desplazamiento del centro de masas de las cadenas de polímeros en las direcciones paralela y perpendicular a la superficie, mostrados en la figura 3.11, estos parámetros son muy importantes ya que a partir de estas coordenadas se calcularon los coeficientes de difusión en ambas direcciones, dichos coeficientes están definidos de la siguiente manera:

$$D_z = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} g_{c.m.}^z(t) \quad (3.15)$$

$$D_{xy} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{4t} g_{c.m.}^\perp(t) \quad (3.16)$$

La figura 3.12 muestra la tendencia de los coeficientes de difusión en la dirección paralela a la superficie adsorbente como función de la temperatura y a la cantidad de cadenas en el sistema. El coeficiente de difusión en dicha dirección tiende a decrecer conforme se incrementa la temperatura, esto se debe a que cuando las moléculas se encuentran adsorbidas tienen mayor libertad de difundirse en las direcciones-xy, con el incremento de la temperatura las cadenas tienden a emigrar al núcleo de la disolución, adquiriendo por lo tanto mayor libertad de movimiento en la dirección perpendicular a la superficie. En el núcleo de la disolución las moléculas tienen la misma probabilidad de difundirse en cualquiera de las tres direcciones (x, y, ó z) La figura 3.13 muestra el comportamiento del coeficiente de difusión en la dirección perpendicular a la superficie adsorbente.

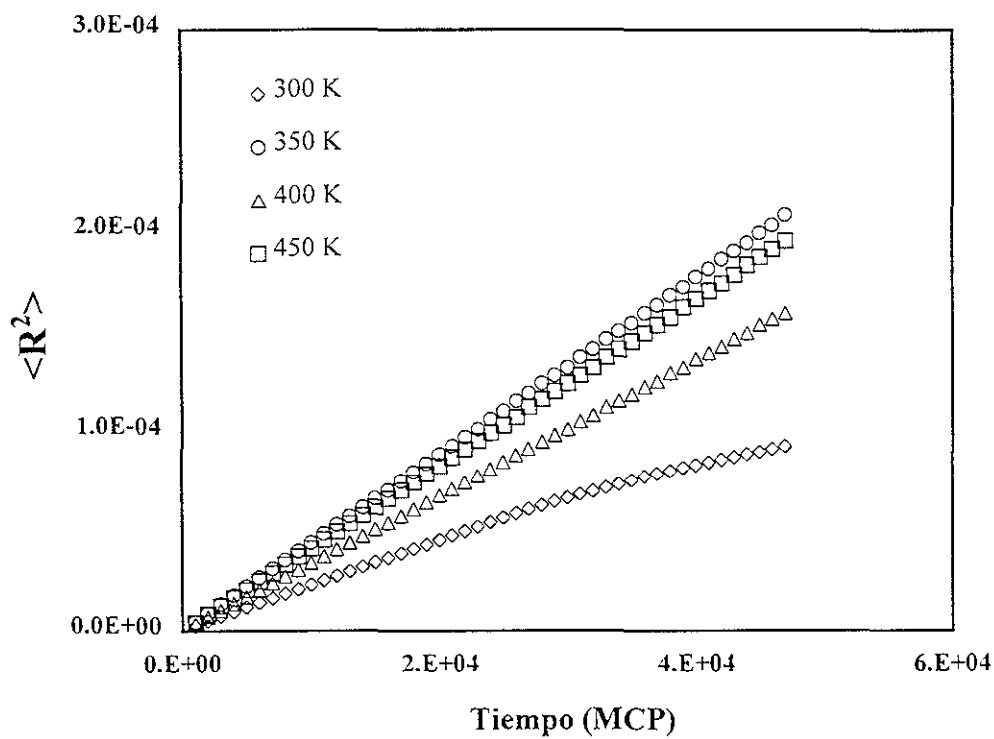


Figura 3.11 Cuadrado del Desplazamiento Global del Centro de Masas con Respecto al Tiempo.

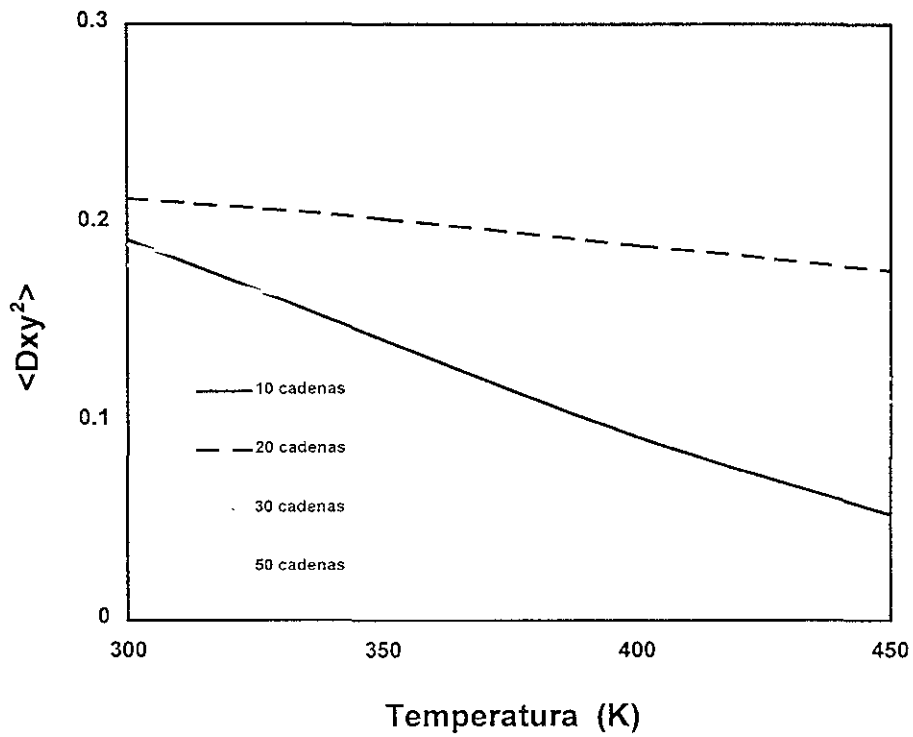


Figura 3.12 Tendencia de los coeficientes de difusión en la dirección paralela a la superficie adsorbente como función de la temperatura y la cantidad de cadenas en el sistema.

3.4) Conclusiones

Los estudios de los comportamientos estático y dinámico para sistemas de cadenas de homopolímeros están enfocados básicamente a la determinación de propiedades fisicoquímicas. La potencialidad del método de Monte Carlo para la realización de dichos estudios está ampliamente demostrada, ya que a partir de un modelo en el cual se considera que cada segmento representa a un grupo funcional en una cadena de moléculas de hidrocarburos se pueden obtener detalles físicos tan importantes como las dimensiones y la distribución de las cadenas, así como los coeficientes de difusión, los perfiles de adsorción y parámetros que están relacionados directamente con la dinámica dentro del sistema. En el presente estudio se diseñó un modelo utilizando el método de Monte Carlo para el modelo de fluctuación de enlaces con el objetivo de estudiar los comportamientos estático y dinámico en el proceso de adsorción de cadenas de homopolímeros en una superficie. El estudio se efectuó variando la concentración de cadenas dentro del sistema de una hasta cincuenta, para un rango de temperaturas de 300 K a 450 K. Con el modelo fue posible la determinación de las estructuras que pueden adoptar los sistemas en estudio a diferentes etapas de tiempo y a diferentes temperaturas. Los resultados obtenidos son el promedio de cien simulaciones efectuadas a diferentes condiciones iniciales. Los valores de los parámetros determinados están de acuerdo con simulaciones realizadas anteriormente con el método de Monte Carlo aplicando otros modelos como el de reptación y el del pivote; también con resultados obtenidos por medio de simulación computacional utilizando el método de dinámica molecular. La dinámica del sistema mostró que conforme se incrementa la temperatura la cantidad de segmentos que se encuentran en la superficie se reduce drásticamente, lo cual se explica físicamente con el hecho de que la energía que adquiere el sistema está directamente

relacionada con la misma. Conforme se incrementa el número de cadenas en las simulaciones, la dinámica del sistema se hace un poco más lenta, los periodos de tiempo a los cuales se obtiene el relajamiento del sistema son más largos y la fracción de segmentos que se encuentran adsorbidos en la superficie es menor. Una prueba de ello está en la disminución del coeficiente de difusión en la dirección perpendicular a la superficie adsorbente, así como en el incremento del mismo en la dirección paralela, los cuales son un indicativo de que la movilidad del sistema total es reducida. Este comportamiento puede atribuirse a las condiciones de exclusividad de volumen y al rango de longitudes de enlace a los que están restringidas las cadenas en las simulaciones. Este mismo comportamiento se obtuvo en estudios experimentales llevados a cabo por P. Frantz y S. Granick [3.8]. En la tabla 3.2 se presenta una comparación de los valores obtenidos para algunos parámetros con respecto a resultados obtenidos en estudios tomados como referencia para el presente trabajo [3.9].

SISTEMA SIMULADO	SISTEMA DE REFERENCIA	PARÁMETRO	VALOR OBTENIDO	VALOR DE REFERENCIA
10-cadenas 10-segmentos	Sistema Diluido	Exponente de Flory ν	0.5865±0.003 (Radio de Giro) 0.594±0.002 (Distancia de Extremo a Extremo)	0.588
10-cadenas 10-segmentos	Una cadena	Exponente α	1.5866±0.005	1.50±0.004
10-80 Cadenas 10 segmentos	6-48 Cadenas 40 segmentos	Longitud de Enlace Promedio	Mínimo-6.3 Máximo-8.2	Mínimo-6.5 Máximo-7.5

Tabla 3.2 Comparación de valores obtenidos para algunos parámetros con respecto a resultados obtenidos en los estudios tomados como base para el presente estudio.

Capítulo IV

ALGORITMO DE MONTE CARLO PARA LA SIMULACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE CADENAS DE COPOLÍMEROS DIBLOQUE Y ALEATORIOS EN UNA SUPERFICIE.

4.1) Introducción

La mezcla de sustancias poliméricas es una forma sencilla y rápida para crear nuevos materiales con propiedades mecánicas mejoradas. El estudio de copolímeros ha fascinado a científicos e ingenieros desde hace algún tiempo debido a que las aplicaciones más importantes de dichos materiales están relacionadas con la elasticidad termoplástica creada por la separación de microfaces en tribloques y multibloques y al comportamiento superficial de polímeros dibloque y diversas incrustaciones de materiales poliméricos. Algunos ejemplos de materiales formados por mezclas de materiales homopoliméricos son los plásticos resistentes a grandes impactos, aditivos, sensores de presión, espumas y varias partes automotrices. La producción en el mercado de productos elaborados por medio de bloques de diversos materiales descansa en dos factores fundamentales que son la termodinámica que establece la asociación molecular y la dinámica que gobierna a los procesos y a las propiedades físicas del material acabado. El comportamiento de fases de los bloques de copolímeros está determinado primordialmente por tres parámetros que son: el grado de polimerización N , la magnitud del parámetro de interacción de segmento a segmento y la fracción de volumen de unidades del tipo A. Algunos estudios experimentales [4.1 - 4.4] y teóricos [4.5 - 4.7] han identificado dos factores adicionales que toman en cuenta a la asimetría conformacional y a los efectos de fluctuación, la combinación de estos parámetros controla el grado de segregación. Los bloques de copolímeros están formados

por dos o más tipos de homopolímeros. Algunos ejemplos de estructuras de copolímeros formadas por dos tipos de homopolímeros son: A-B, A-B-A. En un copolímero dibloque se forma una estructura en la cual las moléculas del tipo A tienden a estar unidas, lo mismo pasa con las moléculas de tipo B, esto trae consigo la formación de conglomerados de moléculas que tienen una longitud menor que un micrómetro, a la formación de estas fases se le conoce como separación microscópica de fases, el tipo de estructura producida por una separación microscópica de fases depende de la estructura lineal y de la longitud de las cadenas de los polímeros que constituyen la mezcla. Para copolímeros dibloque del tipo A-B la estructura está determinada por la razón del número de monómeros del tipo A (N_A) al número de monómeros del tipo B (N_B). Si N_A es más pequeño que N_B las cadenas tipo B forman una fase continua que contiene pequeñas esferas de cadenas del tipo A. Si la concentración de cadenas del tipo A se incrementa, las pequeñas esferas se convierten en cilindros. Si la razón de N_A a N_B es muy cercana a 1, se forma una estructura laminar con capas alternadas de cadenas del tipo A y B. Si la razón de N_A a N_B se incrementa se forma una estructura de fases continuas con cadenas de tipo B en forma cilíndrica o esférica dependiendo de la concentración. La figura 4.1 es una representación esquemática de dichas estructuras. La conformación que presentan los sistemas de cadenas una vez que están adsorbidas en la superficie es la de tipo cepillo, en donde una porción de la cadena se encuentra totalmente adsorbida en la superficie, mientras la otra se encuentra flotando en el núcleo de la disolución.

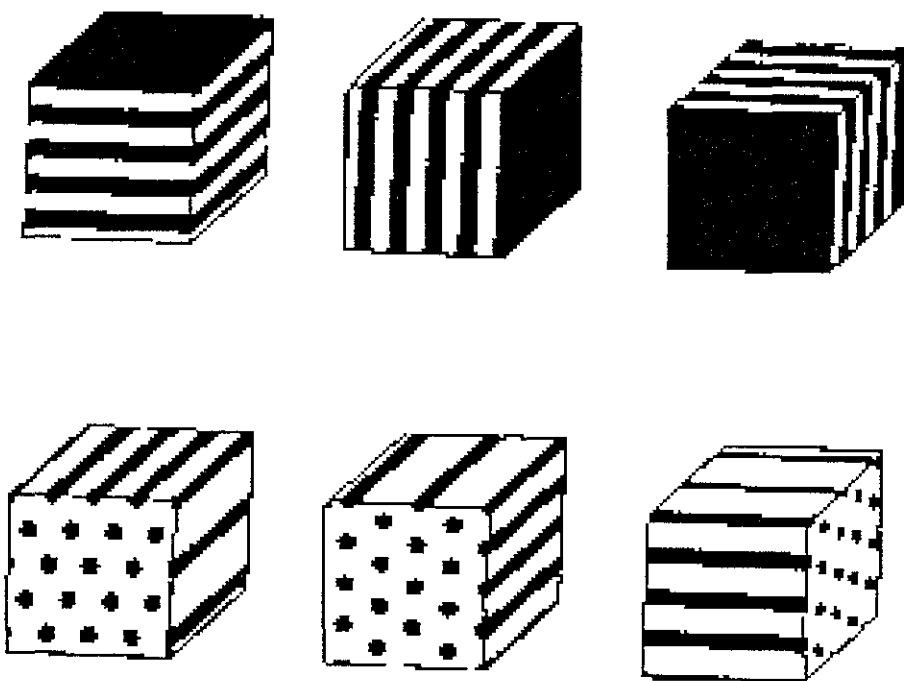


Figura 4.1 Estructuras de fases continuas de copolímeros dibloque con cadenas de tipo B en forma cilíndrica o esférica.

En la figura 4.2 se presentan algunos patrones de segregaciones formados por copolímeros dibloque, cuando la fracción de segmentos del tipo A y la del tipo B son $\frac{1}{2}$. Los patrones formados de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo de la ilustración son: esferas, cilindros, continuos, capas perforadas, capas moduladas y capas continuas.

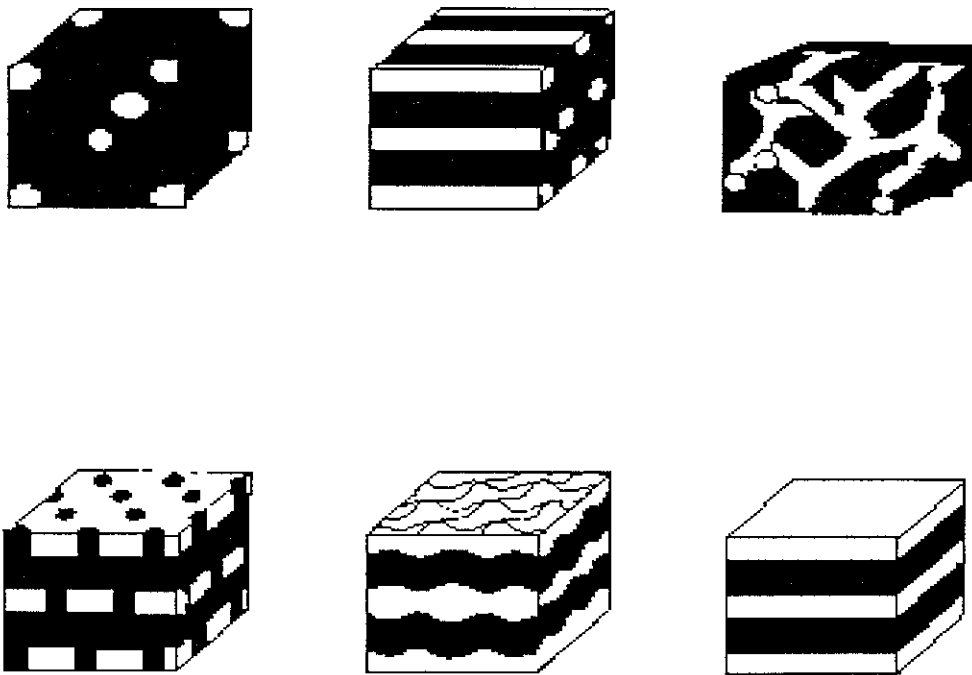


Figura 4.2. Patrones de segregación formados por copolímeros dibloque cuando las fracciones de segmentos del tipo A y la del tipo B son iguales.

En el caso de copolímeros aleatorios los segmentos tipo B, se encuentran localizados en posiciones aleatorias a lo largo de toda la cadena de segmentos del tipo A. Un ejemplo de estructura para este tipo de compuestos es: A-B-B-A-A-A-B-A-B-B. El interés en el estudio del comportamiento de copolímeros aleatorios en una superficie es debido a la gran utilidad que tienen como promotores de la adhesión en interfases poliméricas. La adición de copolímeros aleatorios AB a la interfase de dos homopolímeros inmiscibles A y B puede mejorar la adhesión entre las fases de homopolímeros. Los copolímeros aleatorios también se pueden utilizar para mejorar la adhesión entre materiales no poliméricos como metales y cerámicas [4.8] Con el fin de llevar a cabo el proceso de mejoramiento de la adhesión en forma óptima se necesita un conocimiento detallado de la estructura interfacial de los materiales que se van a combinar, de esta manera se controlan las propiedades de los sistemas de materiales. En el caso de copolímeros AB en una interfase polimérica A/B, los copolímeros aleatorios se adsorben en la superficie debido a que varios segmentos de los copolímeros pueden residir en las fases de homopolímeros. Cuando uno de los componentes del copolímeros es atraído hacia la superficie y el otro es repelido ocurre una transición de adsorción-desorción, dicha transición está en función de la cantidad de segmentos que son atraídos hacia la superficie y de la fuerza de interacción de los mismos. Cuando ocurre el proceso de adsorción induce a la formación de una microfase de los segmentos del copolímero, ahí se pueden encontrar regiones en donde residen la mayoría de los segmentos del tipo A, y regiones ricas en segmentos del tipo B. Este tipo de segregaciones tienen una fuerte influencia tanto en la termodinámica de adhesión como en la energía disipada durante una falla del adhesivo. En la figura 4.3 se presentan algunas de las estructuras encontradas en copolímeros aleatorios. Los estados de segregación que se presentan están directamente relacionados con la fracción de segmentos tipo B contenida en la muestra.

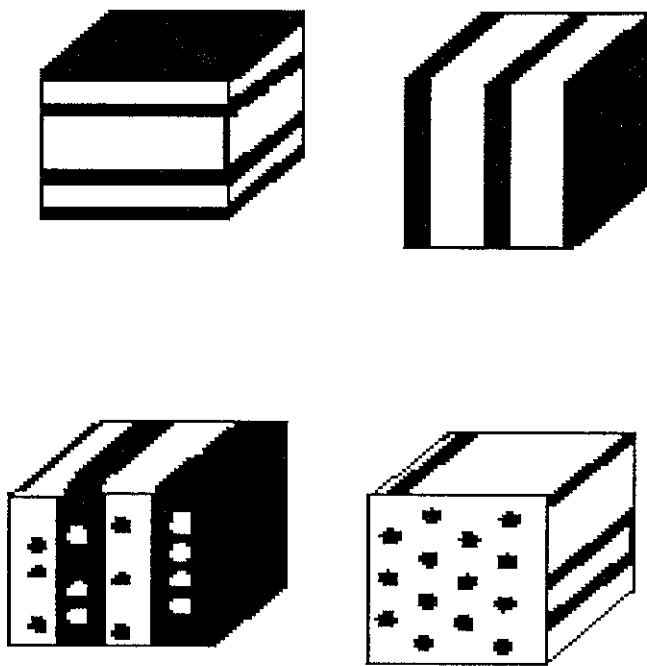


Figura 4.3. Patrones de segregaciones formados por copolímeros aleatorios.

En el presente capítulo se exponen los resultados obtenidos de las simulaciones con el método de Monte Carlo para el modelo de fluctuación de enlaces para la estática y la dinámica en sistemas de cadenas de copolímeros (dibloque y aleatorios) confinados entre dos superficies. Los estudios se efectuaron para sistemas de cadenas de diez segmentos, variando la concentración, la temperatura del sistema y la fracción de segmentos del tipo B; esto con el fin de determinar la influencia que tienen dichos segmentos en el fenómeno en estudio. Los segmentos del tipo A se atraen con una energía ϵ mientras los segmentos del tipo B se repelen con esta misma energía. En el estudio de la estática de los sistemas se determinaron parámetros relacionados directamente con la estructura adoptada por las cadenas de copolímeros (orientación de los enlaces, valor promedio de la longitud de enlace y variación en la distancia de extremo a extremo y en los radios de giro en las direcciones paralela y perpendicular), en la dinámica se determinaron las trayectorias seguidas por las cadenas monitoreando las coordenadas del centro de masas en las tres direcciones. Con estos datos fue posible la determinación de los coeficientes de difusión en las direcciones paralela y perpendicular. También se determinaron los perfiles de adsorción a las diferentes condiciones del sistema. Los estudios realizados demostraron que los sistemas de cadenas son muy sensibles a la longitud de los bloques de segmentos del tipo B para copolímeros dibloque y a la concentración de los mismos en copolímeros aleatorios.

4.2) Método Computacional.

La simulación del proceso de adsorción de cadenas de copolímeros en una superficie rígida, se realizó siguiendo una serie de pasos que a continuación se detallan:

1. Formación de una cadena en una red cúbica simple de $(100 \times 100 \times 250)$
2. Después de formar la cadena se sujeta al algoritmo de Monte Carlo (sin superficie) por un periodo de τ_{bulto} (periodo en el cual se equilibran las cadenas de polímeros)
3. Una vez generadas las primeras configuraciones se reinicializa el reloj de simulación a $t=0$.
4. Antes de llevar a cabo la simulación para la adsorción se asigna una identidad a los monómeros tipo A o B

El proceso difiere para copolímeros aleatorios y dibloque, las diferencias se detallan a continuación.

Copolímeros dibloque

- Elegir aleatoriamente el bloque de segmentos tipo B en cada una de las cadenas.

Copolímeros aleatorios

- Elegir aleatoriamente los monómeros del tipo B en cada una de las cadenas. (De acuerdo a la concentración establecida).

Los pasos siguientes se encuentran detallados en el capítulo tercero. Los lineamientos que siguen son los mismos que para el caso de homopolímeros. Durante la simulación de la adsorción de cadenas de copolímeros, a cada cien etapas de Monte Carlo se registran datos de interés como: fracción de segmentos adsorbidos, longitud promedio de los enlaces, radios de giro en ambas direcciones, ángulo de orientación de los enlaces con respecto al eje z, posición del centro de masas, tiempo transcurrido y configuraciones adoptadas por los sistemas de cadenas.

4.3) Resultados y Discusión

En el presente trabajo se realizaron estudios de los comportamientos estático y dinámico de cadenas de copolímeros dibloque y aleatorios en el proceso de adsorción. Se realizó un promedio de cien simulaciones para cada uno de los casos presentados, esto con el objetivo de obtener valores estadísticamente aceptables de los parámetros considerados en el estudio. En la mayoría de los casos se estudiaron cadenas de diez segmentos a diferentes fracciones de segmentos del tipo B (no adsorbentes), salvo en casos muy específicos como lo es el estudio de la variación del tiempo de relajamiento con respecto al número de enlaces presentes en las cadenas. Las simulaciones se realizaron hasta un millón de pasos de Monte Carlo para asegurar que se alcanzara el equilibrio en los sistemas estudiados. En la tabla 4.1 se detallan los parámetros que fueron utilizados en las simulaciones así como el rango de variación.

PARAMETROS DE SIMULACION	
DIBLOQUE Y ALEATORIOS	
Fracción de Segmentos no Adsorbentes	0.1 – 0.5
Máximo Número de Segmentos	80
Temperatura	300 – 450 (K)
Número de Cadenas	10 – 50
E_z/E_y	0.3
Tiempo	1×10^6 (MCP)
Volumen de la Red Cúbica	100x100x250 (Espacios de Red)

Tabla 4.1. Parámetros de Simulación Utilizados en los Modelos.

4.3.1) Comportamiento Estático de las Cadenas de Copolímeros.

Un esquema de la conformación y distribución de las cadenas de copolímeros dibloque y aleatorios es presentado en las figuras 4.4 a) y b) respectivamente. En la figura a) se representa a un sistema de copolímeros dibloque de 30 cadenas con una fracción de 0.5 segmentos del tipo B y a una temperatura de 320 K. Como puede observarse en la figura, el sistema de cadenas forma una estructura tipo cepillo en la cual una parte de ellas se encuentra adsorbida completamente en la superficie, mientras que la otra parte se encuentra totalmente en el núcleo de la disolución. En el caso de copolímeros aleatorios, representados en la figura b), se forman una serie de lazos y en algunos casos los extremos de la cadena se encuentran en el núcleo de la disolución. Los estados de segregación que se dan en los copolímeros aleatorios se representan por la aglomeración de segmentos del mismo tipo en la superficie o en el núcleo de la disolución.

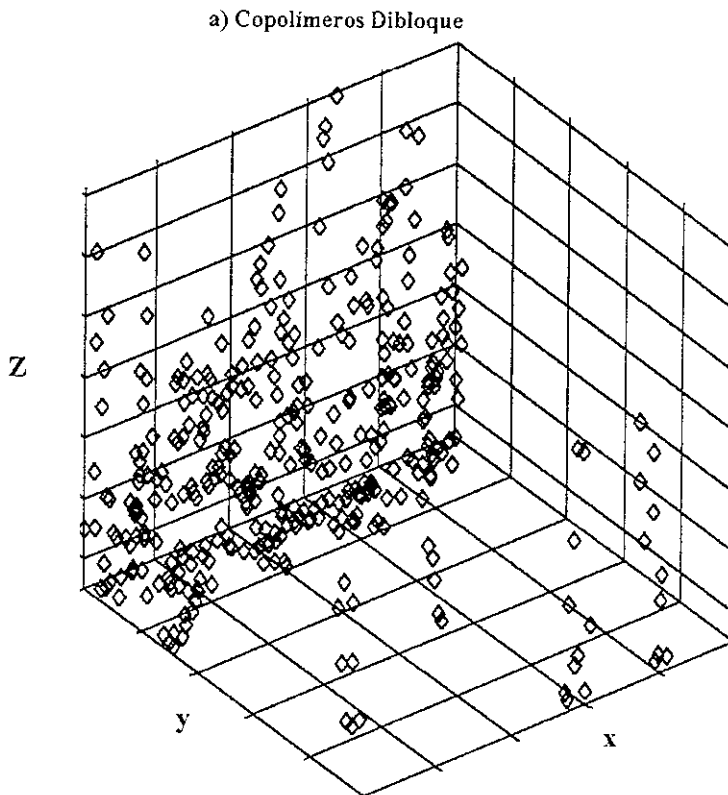


Figura 4.4 a) Sistema de 30 cadenas de copolímeros dibloque con una fracción de 0.5 segmentos tipo B a 320 K.

b) Copolímeros Aleatorios

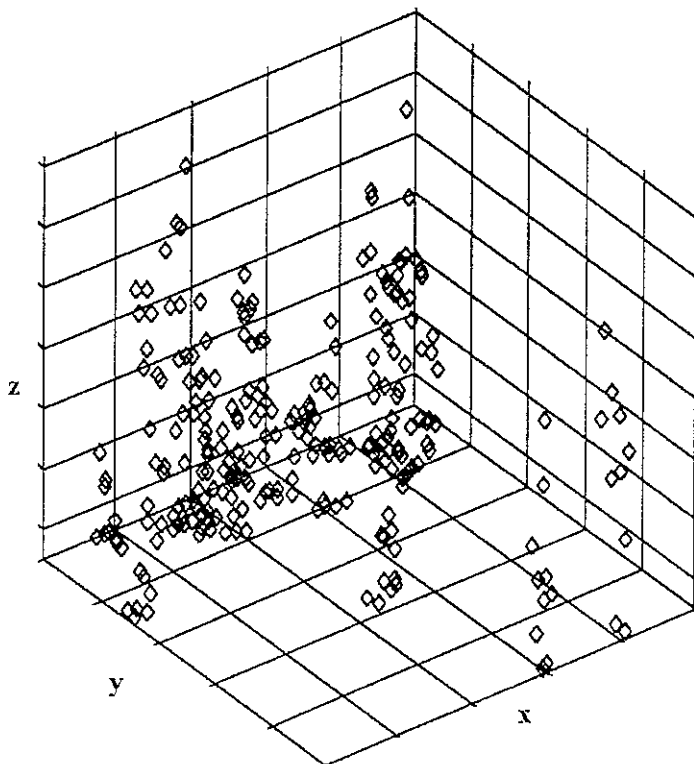


Figura 4.4 b) Sistema de 30 cadenas de copolímeros aleatorios con una fracción de 0.5 segmentos tipo B a 320 K.

Los segmentos cercanos a la superficie tienen una alineación paralela, conforme se alejan van adquiriendo una orientación al azar. El comportamiento es básicamente el mismo que para homopolímeros. La figura 4.5 muestra la orientación de los segmentos en función de la distancia a la pared adsorbente, se representa a los dos sistemas de copolímeros (dibloque y aleatorios) para dos diferentes conjuntos de cadenas (10 y 20)

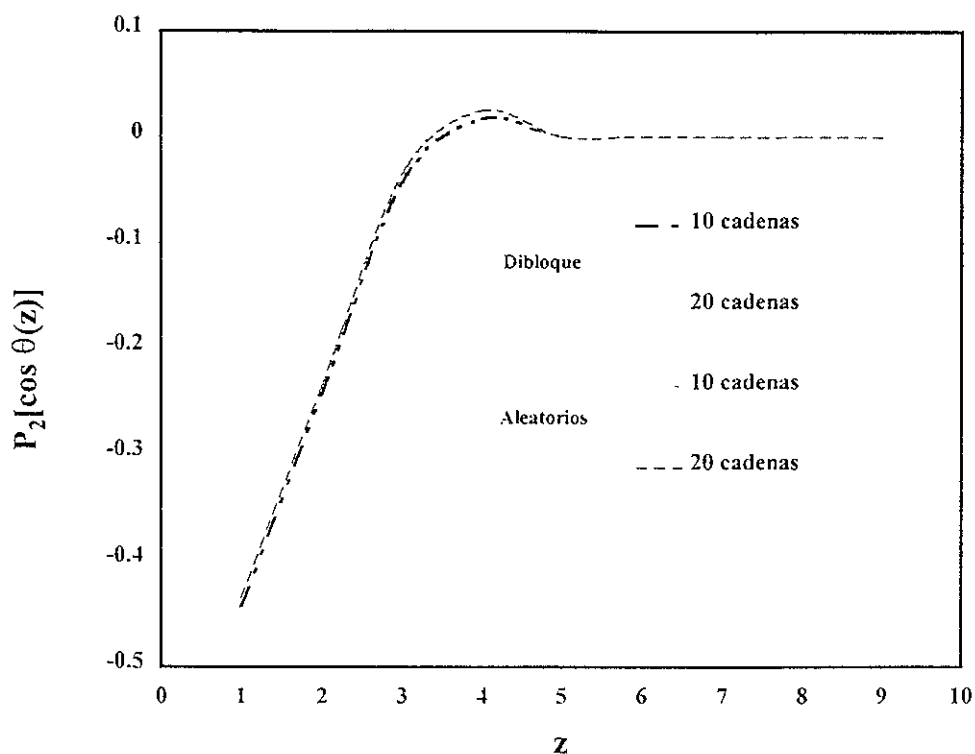


Figura 4.5 Orientación de los segmentos en función de la distancia a la pared adsorbente.

Las dimensiones de una cadena se caracterizan por el valor promedio en el radio de giro paralelo y perpendicular a la dirección z, definido en por las ecuaciones 3.11 y 3.12. En las figuras 4.6 a) y b), y 4.7 a) y b) se muestran las variaciones de los valores de los radios de giro en dirección paralela y perpendicular a la superficie adsorbente, con respecto a la temperatura a diferentes densidades, para copolímeros dibloque y aleatorios respectivamente. Para los sistemas de copolímeros dibloque los valores en los radios de giro en la dirección paralela a la superficie adsorbente son un poco más bajos que para el caso de copolímeros aleatorios; este comportamiento se debe a que la porción de las cadenas que se encuentra adsorbida en la superficie es más estrecha y tiende a aplanarse en la superficie. El incremento en el radio de giro en la dirección perpendicular indica que la molécula incrementa sus grados de libertad de movimiento al incrementar la temperatura, por esta misma razón el radio de giro en la dirección paralela tiende a disminuir. Las figuras 4.8 a y b) muestran el comportamiento del cuadrado de la longitud del enlace promedio con respecto a la temperatura para copolímeros dibloque y aleatorios respectivamente. Conforme se incrementa la temperatura aumenta la longitud de enlace hasta alcanzar un valor estacionario; ambos sistemas de copolímeros presentan el mismo comportamiento, la diferencia fundamental estriba en el hecho de que para los copolímeros dibloque los valores de las longitudes de enlace promedio son menores, especialmente a bajas temperaturas; esto también se debe a la forma plana de la porción de la cadena que se encuentra en la superficie. En general las propiedades estáticas en ambos tipos de copolímeros son cualitativamente similares, las diferencias que se presentan se deben básicamente a la localización de los segmentos del tipo B dentro de las cadenas. En el caso de los copolímeros dibloque, las propiedades estáticas del bloque adsorbente están directamente relacionadas con la longitud total de la cadena y con la densidad de las mismas dentro del sistema. Sin embargo

dicha dependencia no puede ser muy explicita, debido a que tanto la longitud de las cadenas, como la densidad de las mismas no son lo suficientemente grandes como para evaluar con precisión dichos efectos.

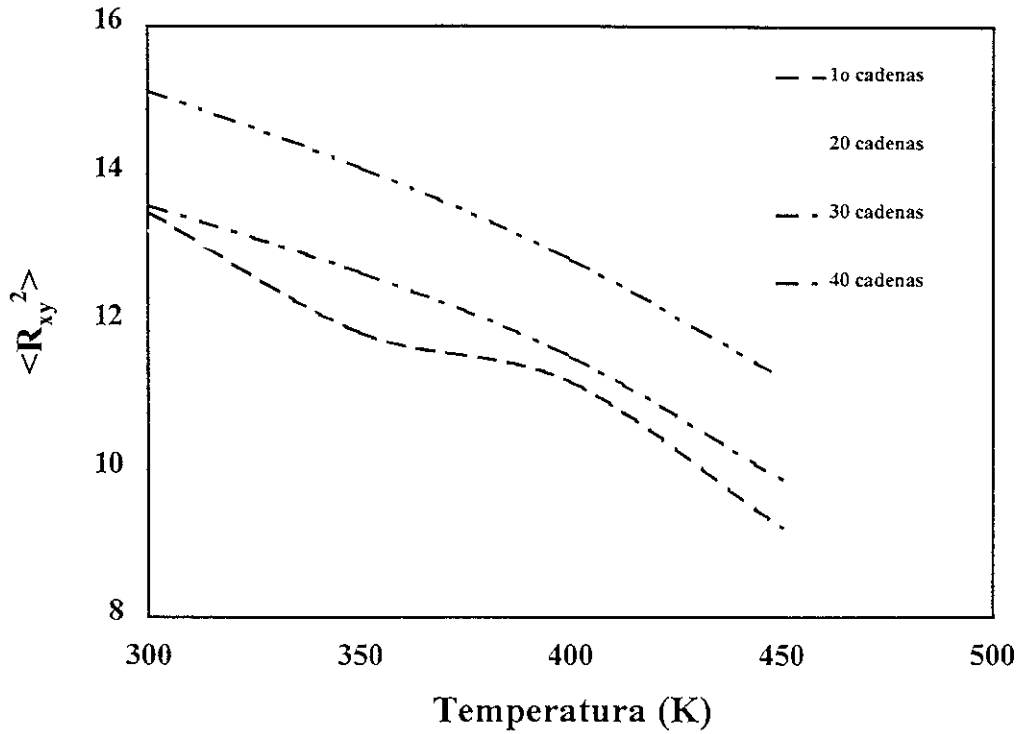


Figura 4.6 a) Variación del radio de giro en dirección paralela a la superficie adsorbente con respecto a la temperatura del sistema para copolímeros dibloque.

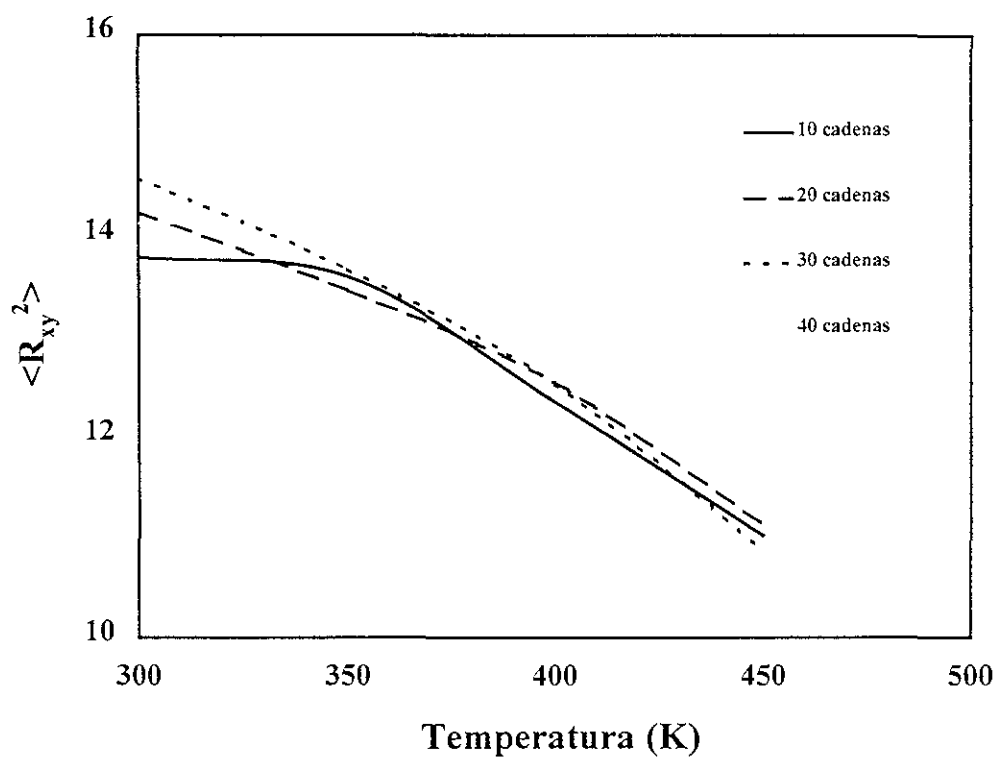


Figura 4.6 b) Variación del radio de giro en dirección paralela a la superficie adsorbente con respecto a la temperatura del sistema para copolímeros aleatorios.

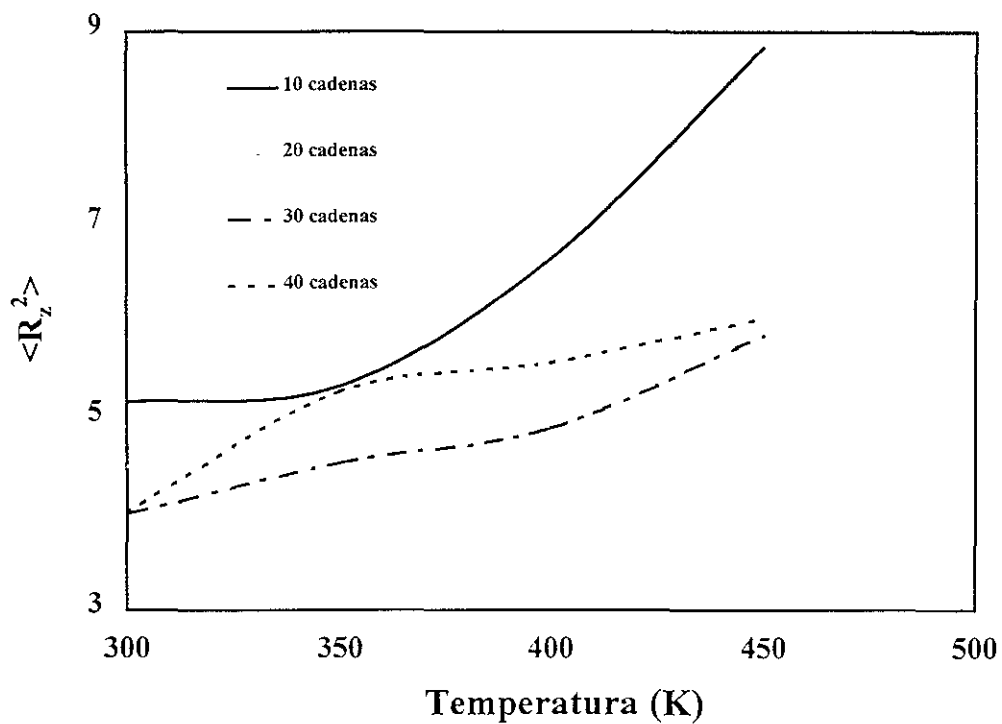


Figura 4.7 a) Variación del radio de giro en dirección perpendicular a la superficie adsorbente con respecto a la temperatura del sistema para copolímeros dibloque.

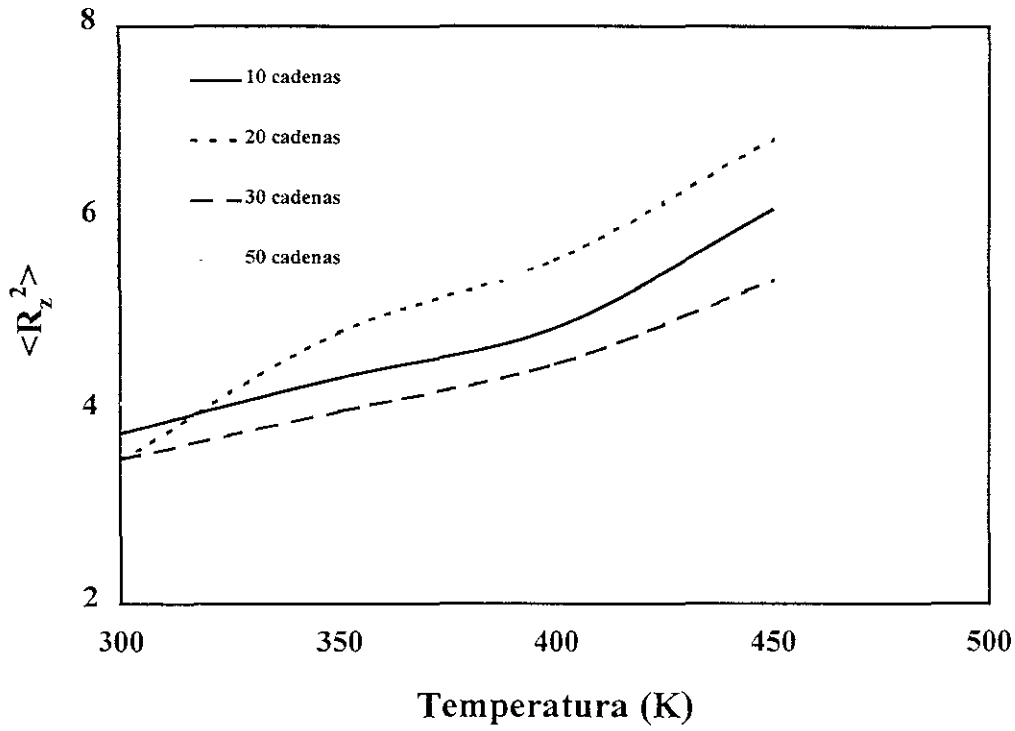


Figura 4.7 b) Variación del radio de giro en dirección perpendicular a la superficie adsorbente con respecto a la temperatura del sistema para copolímeros aleatorios.

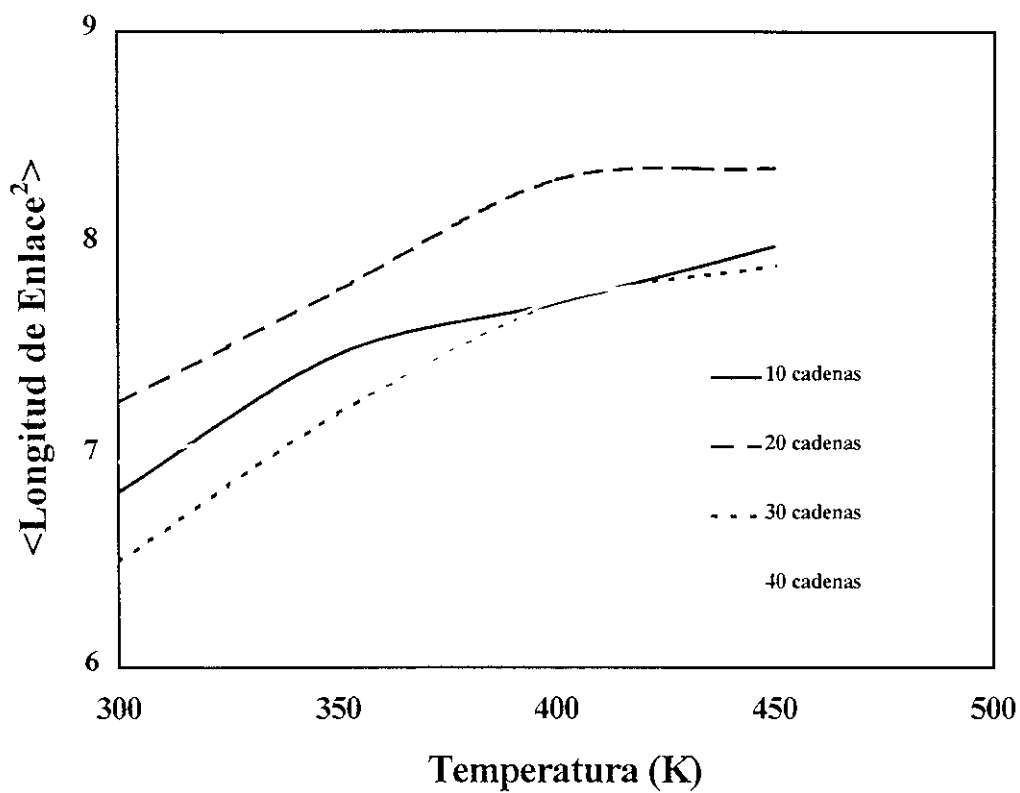


Figura 4.8 a) Variación del cuadrado del promedio de la longitud de enlace con respecto a la temperatura para copolímeros dibloque.

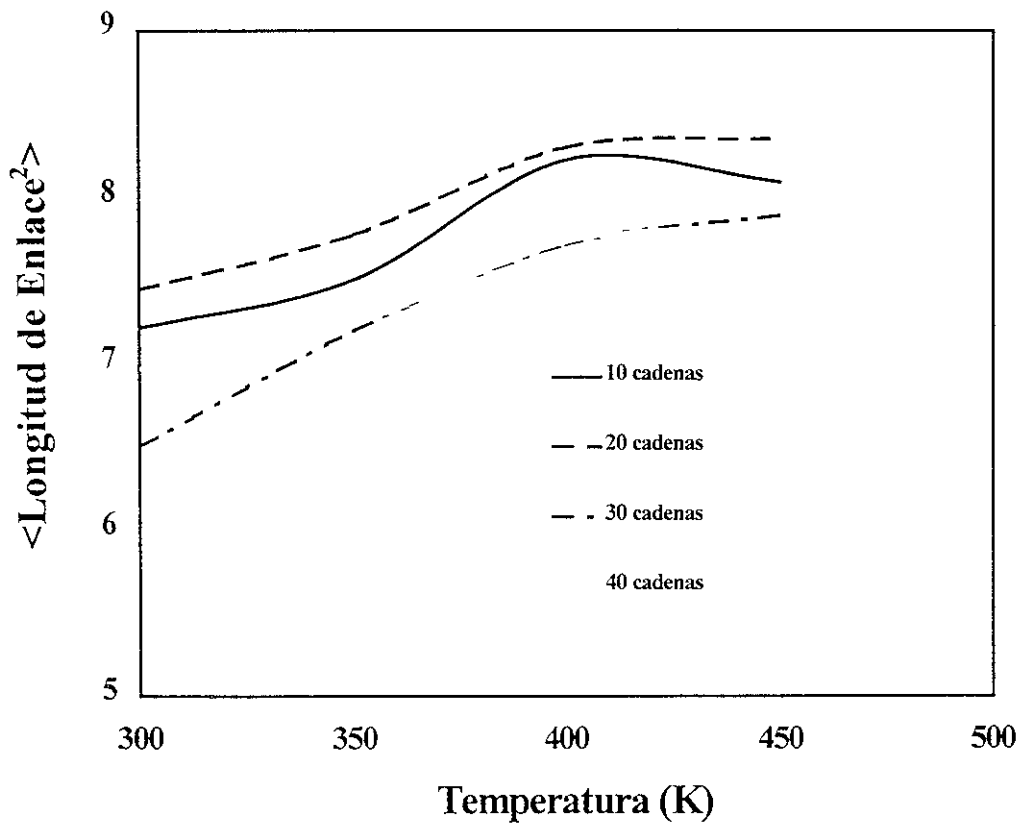


Figura 4.8 b) Variación del cuadrado del promedio de la longitud de enlace con respecto a la temperatura para copolímeros aleatorios.

4.3.2) Comportamiento Dinámico de los Sistemas de Copolímeros.

Un estudio sistemático del comportamiento dinámico de un conjunto de cadenas poliméricas en una disolución se lleva a cabo monitoreando la fracción de segmentos que llegan a la superficie en un lapso de tiempo determinado. El comportamiento dinámico está directamente relacionado con la magnitud de segmentos del tipo B en los copolímeros dibloque y con la concentración de los mismos en los copolímeros aleatorios, cuando estos son muy pequeños con respecto a la longitud de la cadena, la dinámica de adsorción es muy similar a la que se presenta en homopolímeros, sin embargo al incrementar dichos parámetros la dinámica se ve seriamente afectada. El tiempo de relajamiento comienza a ser significativo conforme se incrementa el número de segmentos en el sistema. La figura 4.9 muestra el incremento en los tiempos de relajamiento para una cadena de copolímero a diferentes grados de polimerización. Las funciones de relajamiento obedecen a las ecuaciones:

$$\tau_{cD} = (N_A - 1)^\beta \quad (4.1)$$

$$\tau_{cA} = (N - 1)^\gamma \quad (4.2)$$

La ecuación 4.1 representa la dependencia del tiempo de relajamiento con respecto a la cantidad de segmentos adsorbidos cuando la cantidad total de segmentos se mantiene constante. El valor del exponente β es igual a 1.139 ± 0.12 . Si se compara esta ecuación con la de la dinámica de adsorción de homopolímeros ($\alpha=1.5866$), se esperaría que el valor de ambos exponentes sea muy similar, sin embargo existen ciertos fenómenos que cambian el proceso de adsorción. Cuando se

tiene un conjunto de segmentos que no se adsorben en la superficie, la conformación del bloque adsorbente se ve alterada y la dinámica depende explícitamente de la magnitud del bloque adsorbente y no de la cantidad total de segmentos dentro de la cadena. Las magnitudes del radio de giro y la distancia de extremo a extremo se ven disminuidos con respecto a las de homopolímeros por esta misma razón. La adsorción en copolímeros aleatorios es cualitativamente diferente de la adsorción de copolímeros dibloque y homopolímeros, la ecuación 4.2 representa al tiempo de relajamiento con respecto al número total de segmentos que se encuentran en la cadena para copolímeros aleatorios. En contraste con los copolímeros dibloque el tiempo de adsorción para copolímeros aleatorios se ve fuertemente influenciado por la cantidad de segmentos adsorbentes dentro de la cadena. Cuando se mantiene la cantidad de segmentos constante el tiempo de relajamiento disminuye al incrementar el número de segmentos adsorbentes dentro de la cadena, ya que conforme se incrementa dicha cantidad las secuencias de segmentos del tipo N_A son mayores dentro de la cadena, acelerando por lo tanto el proceso de adsorción. En los copolímeros estudiados se obtuvo un valor para el exponente γ de 2.3126 ± 0.1 . En las estructuras de copolímeros aleatorios, los conjuntos de segmentos adsorbentes están separados por lazos de segmentos del tipo B dentro de la cadena, por lo tanto el proceso de adsorción de la cadena en general, se ve limitado por los movimientos de difusión que tienen dichos lazos dentro de la cadena.

Capítulo V

ALGORITMO DE MONTE CARLO PARA LA SIMULACIÓN DEL PROCESO DE DESORCIÓN DE CADENAS DE HOMOPOLÍMEROS DE UNA SUPERFICIE.

5.1) Introducción

La desorción con un régimen de incremento de temperatura programado (TPD) ha sido muy utilizada en las dos últimas décadas para determinar parámetros cinéticos tales como la energía de interacción entre las especies adsorbentes y las superficies[5.1 – 5.5], mecanismos y cinética de reacciones heterogéneas[5.6 – 5.10], así como en transiciones de fase en las capas adsorbidas[5.11 – 5.13] Este método resulta atractivo debido a la valiosa información obtenida a través de él, el relativo bajo costo de operación y la simplicidad del equipo. Los métodos clásicos de análisis de espectros han hecho posible la estimación de parámetros cinéticos tales como las energías de activación, factores pre exponenciales y ordenes de reacción. La interpretación de los espectros obtenidos con el método de TPD ha sido llevada a cabo utilizando la ecuación de Polanyi-Wigner[5.14 – 5.20] (ecuación 5.1) para determinar la velocidad de desorción.

$$R_d = v_n(\theta) \exp\left(-\frac{E_d(\theta)}{k_B T}\right) \theta^n \quad (5.1)$$

Donde R_d , es la velocidad de desorción, $v_n(\theta)$ es el factor pre exponencial, $E_d(\theta)$ es la energía de activación para la desorción, T es la temperatura de la superficie, θ es la fracción de la superficie que esta ocupada por segmentos del polímero y n es el orden de reacción. Considerando un incremento lineal de la temperatura con respecto al tiempo de simulación, se

tiene que $T = T_0 + \beta t$ (donde β es la velocidad de calentamiento en k/sec) y bajo la implicación de que la energía de desorción es independiente del recubrimiento para una reacción de primer orden, es necesario resolver la ecuación (5.2) para encontrar la temperatura pico (temperatura a la cual la velocidad de desorción alcanza su máximo valor)

$$\frac{-dN}{dT} = \frac{N^n v_n}{\beta} \exp^{-E_d/k_B T} \quad (5.2)$$

por lo tanto para una desorción de primer orden

$$\frac{v_n}{\beta} \exp^{-E_d/k_B T} = \frac{E_d}{RT_p^2} \quad (5.3)$$

y para una desorción de segundo orden

$$\frac{2Nv_n}{\beta} \exp^{-E_d/k_B T} = \frac{E_d}{RT_p^2} \quad (5.4)$$

arreglando términos para analizar

$$\log\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E_d}{RT_p} + \log\left(\frac{E_d}{v_n R}\right) \text{ primer orden} \quad (5.5)$$

$$\log\left(\frac{T_p^2 N}{\beta}\right) = \frac{E_d}{RT_p} + \log\left(\frac{E_d}{2v_n R}\right) \text{ segundo orden} \quad (5.6)$$

La ecuación (5.3) muestra la independencia de la temperatura pico (T_p), con respecto al recubrimiento inicial para una desorción de primer orden. Asumiendo un valor de 10^{13} sec^{-1} para el parámetro ν_n la energía de desorción puede ser determinada a partir de los valores de T_p . En la aproximación dada por Redhead [5.14] se asume que la relación entre la energía de desorción y la temperatura pico es lineal para el rango de valores del factor pre exponencial de $10^{13} > \nu_1/\beta > 10^8$ (K^{-1}), por lo tanto la ecuación para la desorción de primer orden (ecuación 5.5), se reduce a,

$$\frac{E}{RT_p} = \ln \frac{\nu_1 T_p}{\beta} - 3.64 \quad (5.7)$$

Algunas simulaciones de desorción llevadas a cabo anteriormente con la aplicación de métodos de Monte Carlo para superficies monocristalinas ilustran las limitaciones de las aproximaciones de la teoría del campo promedio aplicada a redes en donde se considera a los segmentos como moléculas gaseosas para el análisis de espectros de desorción [5.15 – 5.21-5.22] A.S. Mcleod y L.F. Gladen [5.23] desarrollaron un modelo para desorción de segundo orden de una superficie metálica catalítica, ellos demostraron que los múltiples picos de desorción, así como sus amplitudes pueden ser atribuidos tanto al derrame como a la difusión superficial y que el tamaño y la geometría de los cristales metálicos no tiene influencia significativa en los espectros de desorción. En las últimas décadas las simulaciones de Monte Carlo han llegado a ser una herramienta poderosa para el análisis de sistemas de multicadenas, esto se debe principalmente a que hacen posible la determinación de características físicas y estructurales del sistema, incluyendo tanto la descripción exacta de correlaciones espaciales entre las especies adsorbidas así como propiedades dinámicas [5.9 – 5.23] La desorción térmica de moléculas en superficies es un paso cinético fundamental que es importante en el ensamble de superficies. La desorción de

moléculas de n-alcenos de superficies, ha sido analizada experimentalmente asumiendo desorción de primer orden. Sin embargo este análisis produce una cierta incongruencia en los valores de las energías de activación y de los factores pre exponenciales [5.24] Para investigar este fenómeno se llevo a cabo la simulación de la desorción de moléculas de homopolímeros utilizando el método de Monte Carlo para el modelo de fluctuación de enlaces. Una posible causa de esta incongruencia es la aplicación de la aproximación de Redhead en el análisis de los resultados. Para investigar este fenómeno, se elaboró un modelo que simula la desorción de moléculas de homopolímeros a un régimen de temperatura programado que incrementa linealmente con respecto al tiempo. Los resultados se analizaron utilizando las ecuaciones de Polanyi-Wigner (ecuación 5.5) y la aproximación de Redhead (ecuación 5.7) Dentro de los principales factores que se estudiaron se encuentran el comportamiento de la energía de activación y del factor pre exponencial con respecto a las interacciones entre segmentos y la longitud de los enlaces. Se encontró que ambos parámetros son muy sensibles a estos factores. Los resultados obtenidos se compararon con resultados obtenidos experimentalmente y también con mecanismos observados en simulaciones de dinámica molecular para la desorción de n-alcenos.

5.2) Método Computacional.

La simulación del proceso de desorción de cadenas de homopolímeros de una superficie, se realizó siguiendo una serie de pasos que a continuación se detallan:

1. Se cubre la superficie con cadenas de polímeros, siguiendo el algoritmo descrito en el capítulo tercero. Hasta alcanzar el recubrimiento inicial fijado por:

$$\theta_0 = (N_0/L^2)$$

La superficie adsorbente es el plano formado por las coordenadas xy, del cubo cuyo volumen es 100x100x250 (x,y,z respectivamente) en unidades medidas en espacios de red.

2. Después de poblar la superficie, las cadenas de homopolímeros se sujetan al algoritmo de Monte Carlo por un periodo de τ_{bulto} (periodo en el cual las cadenas alcanzan el equilibrio termodinámico)
3. Los pasos posteriores son los mismos que se encuentran detallados en el capítulo tercero, en la sección del método computacional, a partir del paso número 2. La diferencia fundamental entre ambos algoritmos es que en que cuando se incrementa el tiempo en la simulación también el valor de la temperatura se incrementa de acuerdo a la velocidad de calentamiento que se haya establecido, es decir si β es igual a 10, la temperatura aumentará diez grados kelvin cada segundo de simulación.

5.3) Resultados y Discusión

Se elaboró un modelo que simula la desorción de moléculas de homopolímeros a un régimen de temperatura programado que incrementa linealmente con respecto al tiempo. En dichas simulaciones se mantuvo constante la cantidad de segmentos en la superficie y se fijó la temperatura inicial a 230 K. Se realizó un análisis del comportamiento estático de las cadenas de homopolímeros, registrando a cada 100 etapas de Monte Carlo las coordenadas de todos los segmentos. Posteriormente se realizó un análisis del comportamiento cinético de los sistemas utilizando la ecuación de Polanyi-Wigner (5.1) y la aproximación de Redhead (5.7); En dicho análisis se determinaron las temperaturas pico con el fin de realizar el cálculo de las energías de activación para la desorción y los factores pre- exponenciales en los regímenes flexible y semiflexible. Los resultados obtenidos se compararon con resultados experimentales y con valores teóricos de los calores de sublimación para hidrocarburos. En la tabla 5.1 se muestran los parámetros involucrados en las simulaciones, especificando el rango de variación de ser el caso.

PARÁMETROS DE SIMULACIÓN	
DESORCIÓN DE CADENAS HOMOPOLIMÉRICAS	
Grado de Polimerización	2 - 10 (segmentos)
Velocidad de Calentamiento β	10 - 500 (K/seg).
Rangos de las Longitudes de Enlace	2 - $10^{1/2}$ (flexible) 2 - $6^{1/2}$ (Semiflexible)
E_z/E_{xy}	0.3
Tiempo de Simulación	1×10^6 (MCP)
Volumen de la Red Cúbica	100x100x250 (Espacios de Red)

Tabla 5.1 Parámetros utilizados en la simulación de la desorción de cadenas de homopolímeros.

5.3.1) Conformación y Distribución de Las Cadenas de Homopolímeros.

Un esquema de seguimiento de las diferentes configuraciones que adopta una cadena a lo largo del proceso de desorción, para cadenas con cinco, ocho y diez segmentos es presentado en las figuras 5.1 a), b) y c) respectivamente. Los diamantes representan las configuraciones iniciales y finales de las cadenas. Como puede verse en las figuras, las cadenas poseen una estructura casi plana cuando se encuentran adsorbidas en la superficie, conforme transcurre el tiempo de simulación y las cadenas tienen más segmentos en el núcleo de la disolución y la estructura se expande.

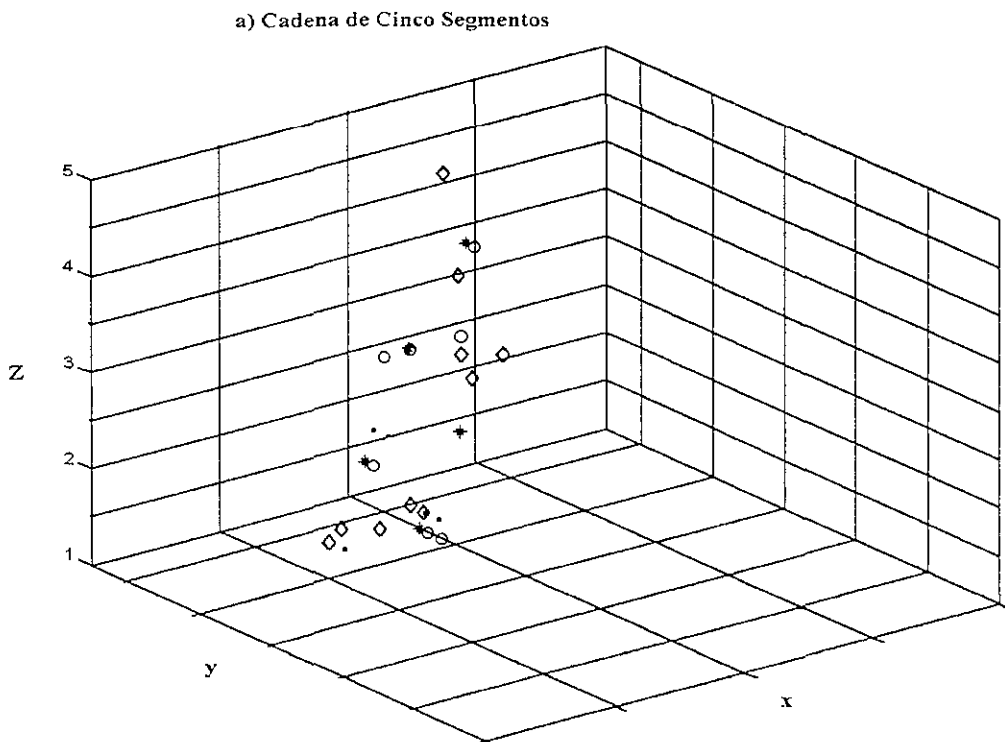


Figura 5.1 a) Configuraciones adoptadas por una cadena de cinco segmentos.

b) Cadena de Ocho Segmentos

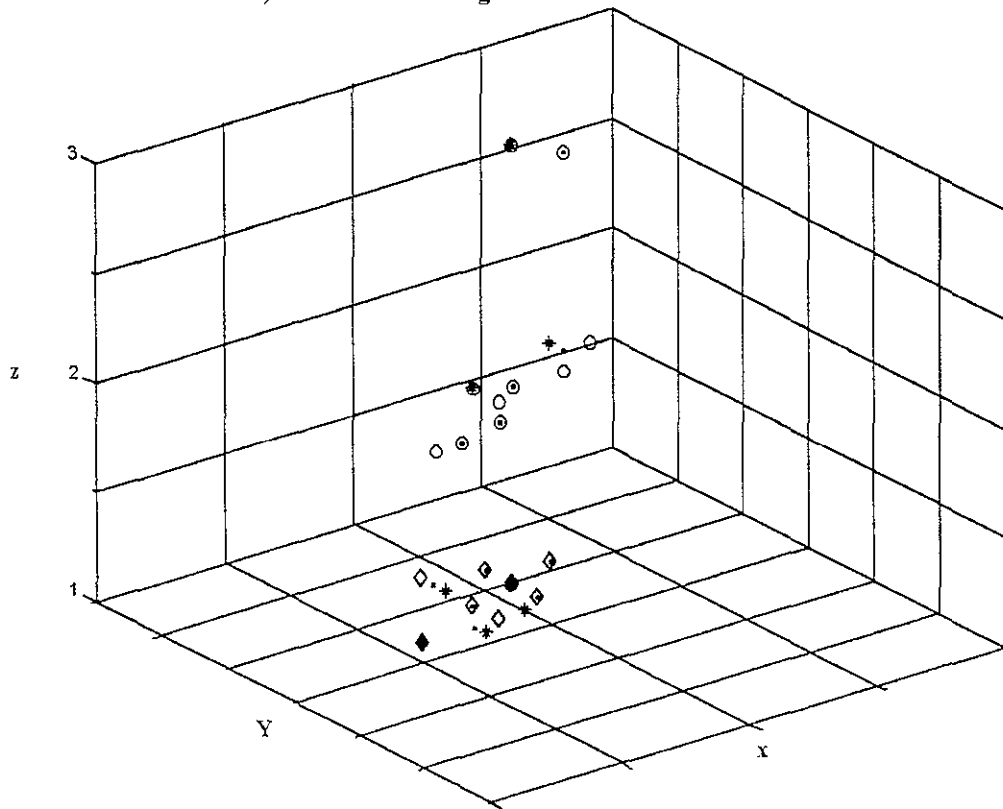


Figura 5.1 b) Configuraciones adoptadas por una cadena de ocho segmentos.

c) Cadena de Diez Segmentos

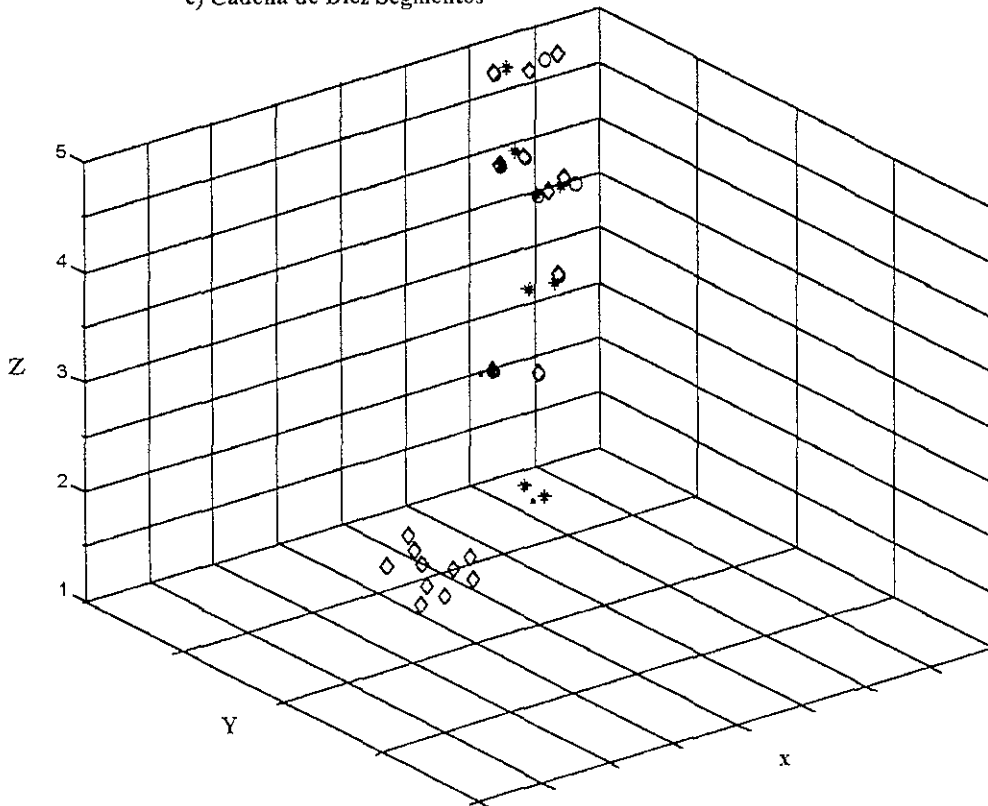


Figura 5.1 c) Configuraciones adoptadas por una cadena de diez segmentos.

5.3.2) Comportamiento Cinético en la Desorción de Cadenas de Homopolímeros.

Se realizaron un gran número de simulaciones, variando la longitud de las cadenas y la velocidad de calentamiento para cada caso. Los valores de la energía de activación se determinaron utilizando las ecuaciones de Polanyi-Wigner (5.5) y la aproximación de Redhead (5.7) En el primer análisis se graficó el inverso de la temperatura pico versus el $\log(T_p^2/\beta)$ de ello se obtuvo una línea recta con pendiente E_d/R . Los valores de las energías de activación fueron obtenidos asumiendo un valor de $1 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ para el factor pre exponencial. Con el fin de obtener un cálculo más preciso de dicho valor se llevaron a cabo simulaciones para series de polímeros variando el grado de polimerización desde 2 hasta 10 segmentos y la velocidad de calentamiento β desde 10 a 500 K/s. Para poder examinar el efecto que tiene la flexibilidad de los enlaces se llevaron a cabo estudios variando la longitud de los mismos. En los primeros análisis la longitud del enlace tomó valores desde 2 hasta $10^{1/2}$, mientras que en los estudios posteriores la longitud de enlace se restringió a los valores de 2 hasta $6^{1/2}$. Considerando este tipo de análisis, se clasificó a las cadenas de polímeros en flexibles, para las cadenas que pueden alcanzar una longitud de enlace de $10^{1/2}$ y semiflexibles a las que puede alcanzar una longitud de enlace hasta $6^{1/2}$ El segundo análisis se llevó a cabo utilizando la aproximación de Redhead (ecuación 5.7) En este caso se obtuvo un gráfico del inverso de la temperatura pico contra el $\ln(v T_p/\beta)$ de donde se obtuvo una línea recta con pendiente E/R . Este segundo análisis también se realizó variando las longitudes de los enlaces en las mismas condiciones que en el análisis anterior. Las temperaturas pico (temperaturas a la cual se alcanza la máxima velocidad de desorción) fueron obtenidas a partir de los espectros de desorción.

En las figuras 5.2 a) y b) se ilustran los espectros obtenidos para cadenas homopoliméricas a diferentes grados de polimerización (indicados en las series) y en los dos rangos de longitudes de enlace establecidos. Para determinar las temperaturas pico, se varió la velocidad de calentamiento en un amplio rango desde 10 K/seg a 500 K/seg. La diferencia en los valores de las temperaturas pico no es muy grande para los dos sistemas, la velocidad máxima de desorción disminuye considerablemente al aumentar la longitud de las cadenas, esto se debe a que entre menor sea la longitud de las cadenas de dentro de los sistemas, la energía que se necesita para que salgan de la superficie es menor, ya que dicha energía esta directamente relacionada con el grado de polimerización.

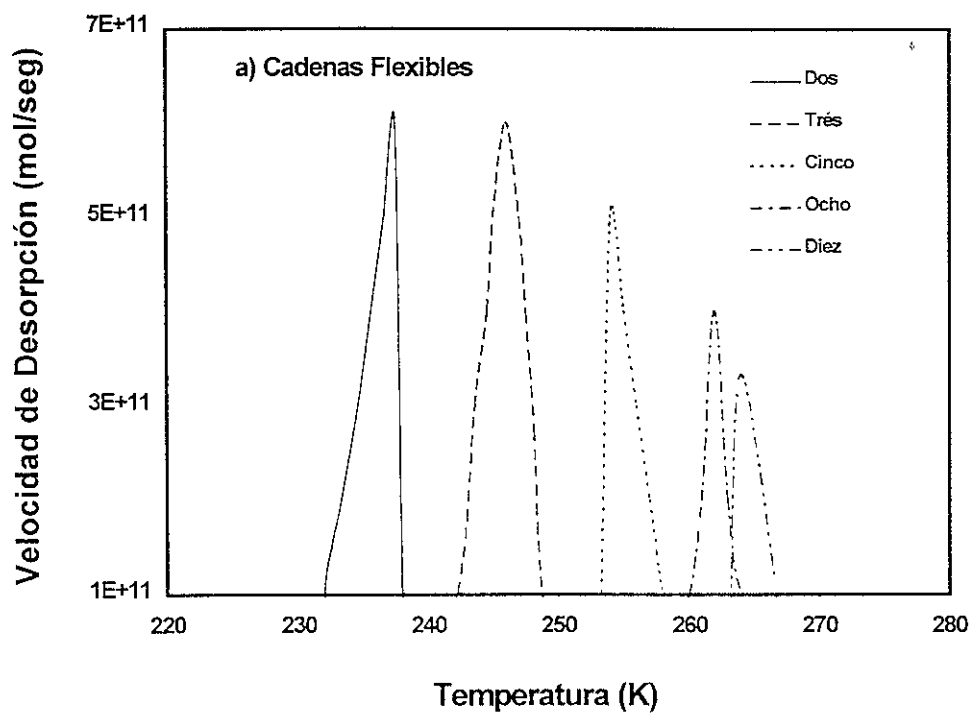


Figura 5.2 a) Espectro de desorción para cadenas homopoliméricas flexibles a una velocidad de calentamiento de 10 K/seg.

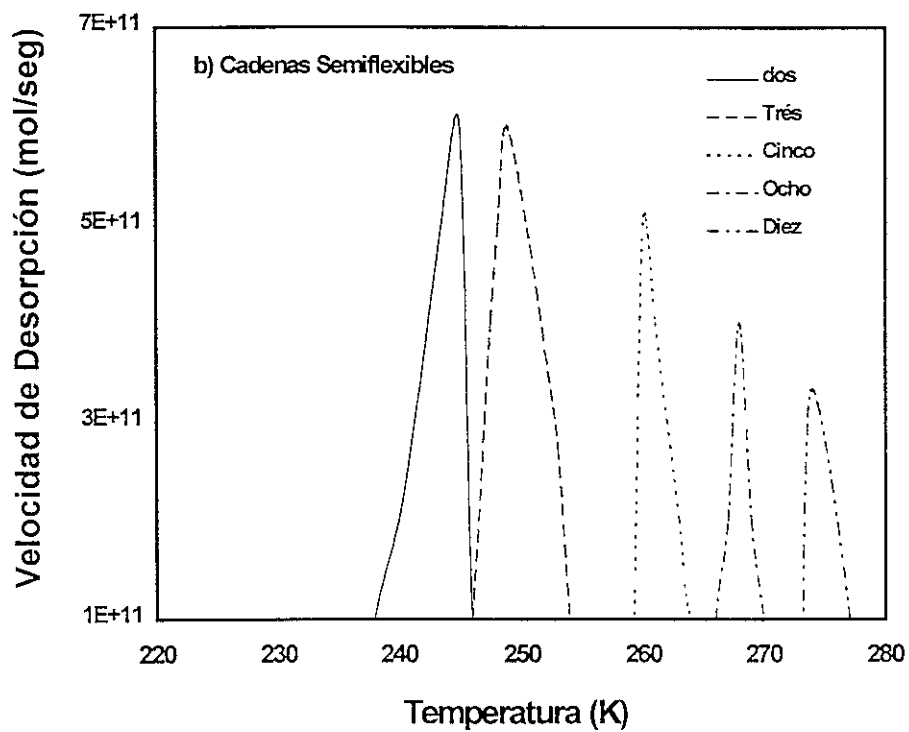


Figura 5.2 b) Espectro de desorción para cadenas homopoliméricas semiflexibles a una velocidad de calentamiento de 10 K/seg.

La variación de la temperatura pico con respecto a la velocidad de calentamiento esta representada en las figuras 5.3. En la figura a) se presenta el sistema de cadenas en el régimen flexibles, y en la figura b) se presenta al sistema de cadenas para el régimen semiflexible. Debido al incremento lineal de la temperatura con el tiempo, la velocidad de calentamiento es muy determinante en el valor de la temperatura pico, a mayor velocidad de calentamiento, las moléculas adquieren más energía y el sistema alcanza mayores temperaturas. En ambos sistemas se obtuvo básicamente el mismo comportamiento, la diferencia fundamental es cuantitativa, ya que las temperaturas pico son mayores para los sistemas de cadenas semiflexibles. El tiempo de desorción también es mayor en estos sistemas debido a que las longitudes de los enlaces establecidas son menores, por lo tanto la cantidad de movimientos que son aceptados disminuye. Las figuras 5.4 a) y b), puede observarse que las velocidades de desorción son mayores para el sistema de cadenas flexibles, este fenómeno está relacionado físicamente con las restricciones a las que están sujetos los conjuntos de cadenas, que obviamente son mucho mayores conforme son más rígidas. Conforme se incrementa la flexibilidad de las cadenas la probabilidad de aceptación de un movimiento se incrementa.

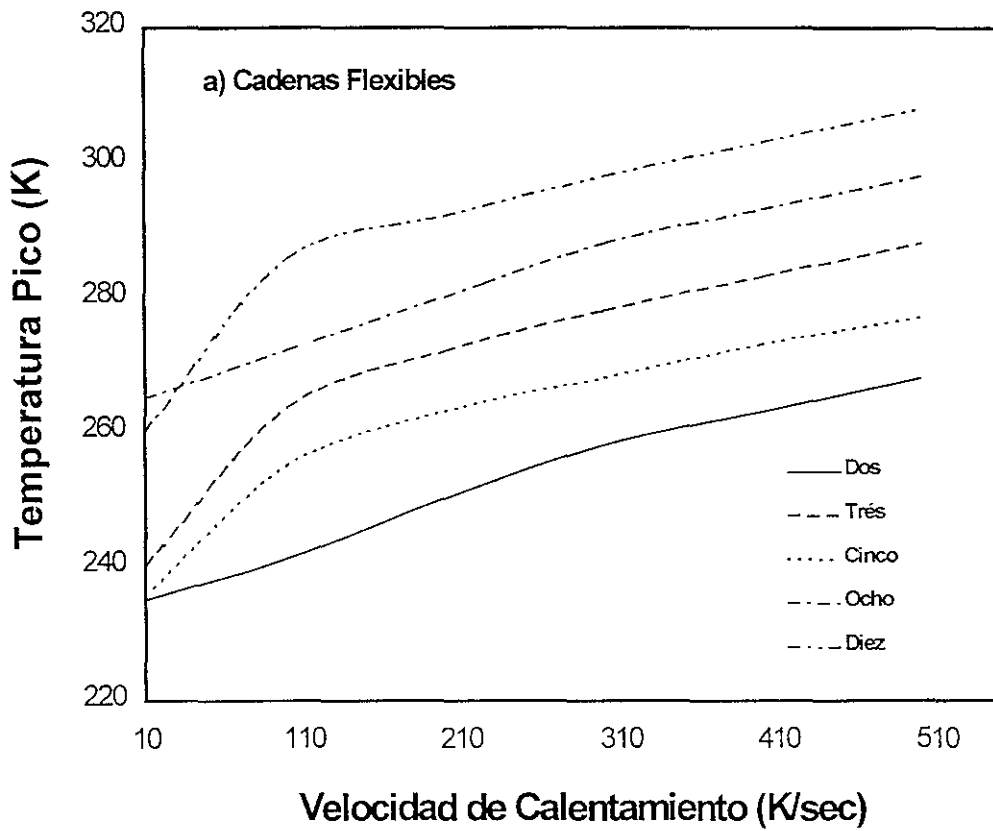


Figura 5.3 a) Variación de la temperatura pico con respecto a la velocidad de calentamiento para cadenas flexibles.

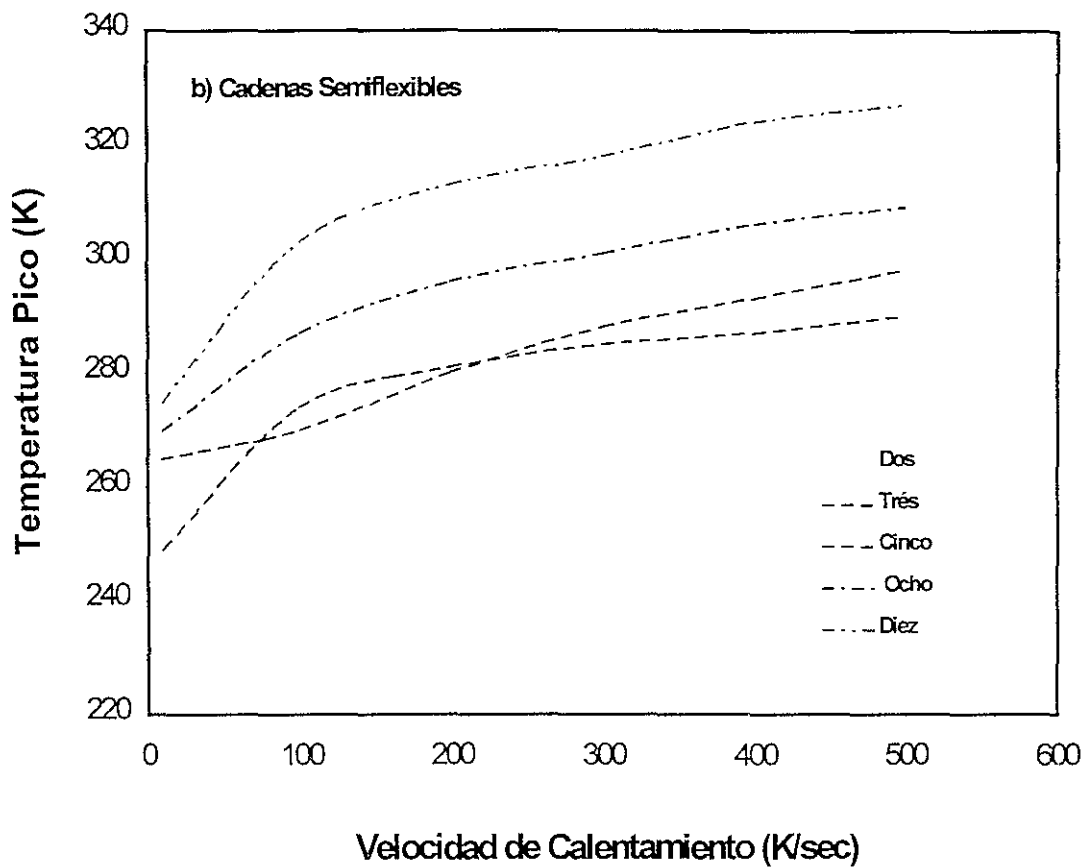


Figura 5.3 b) Variación de la temperatura pico con respecto a la velocidad de calentamiento para cadenas semiflexibles.

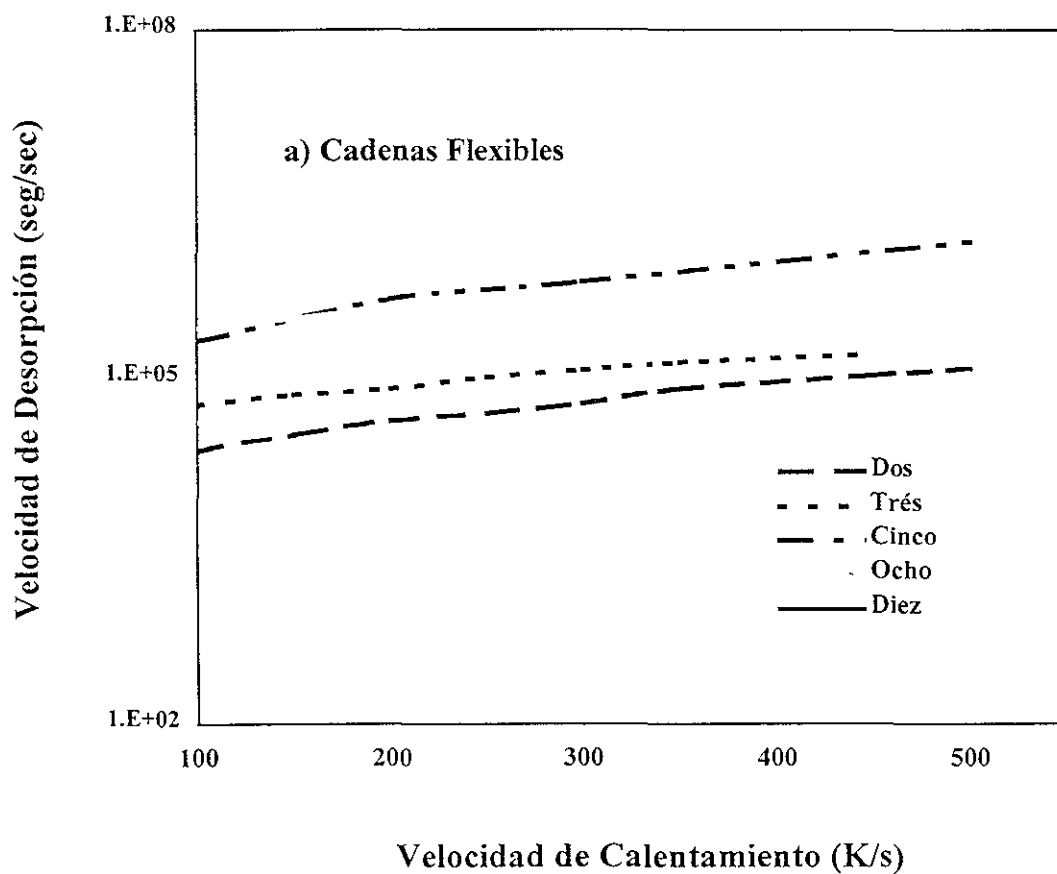


Figura 5.4 a) Variación de la máxima velocidad de desorción con respecto a la velocidad de calentamiento para cadenas flexibles a diferentes grados de polimerización.

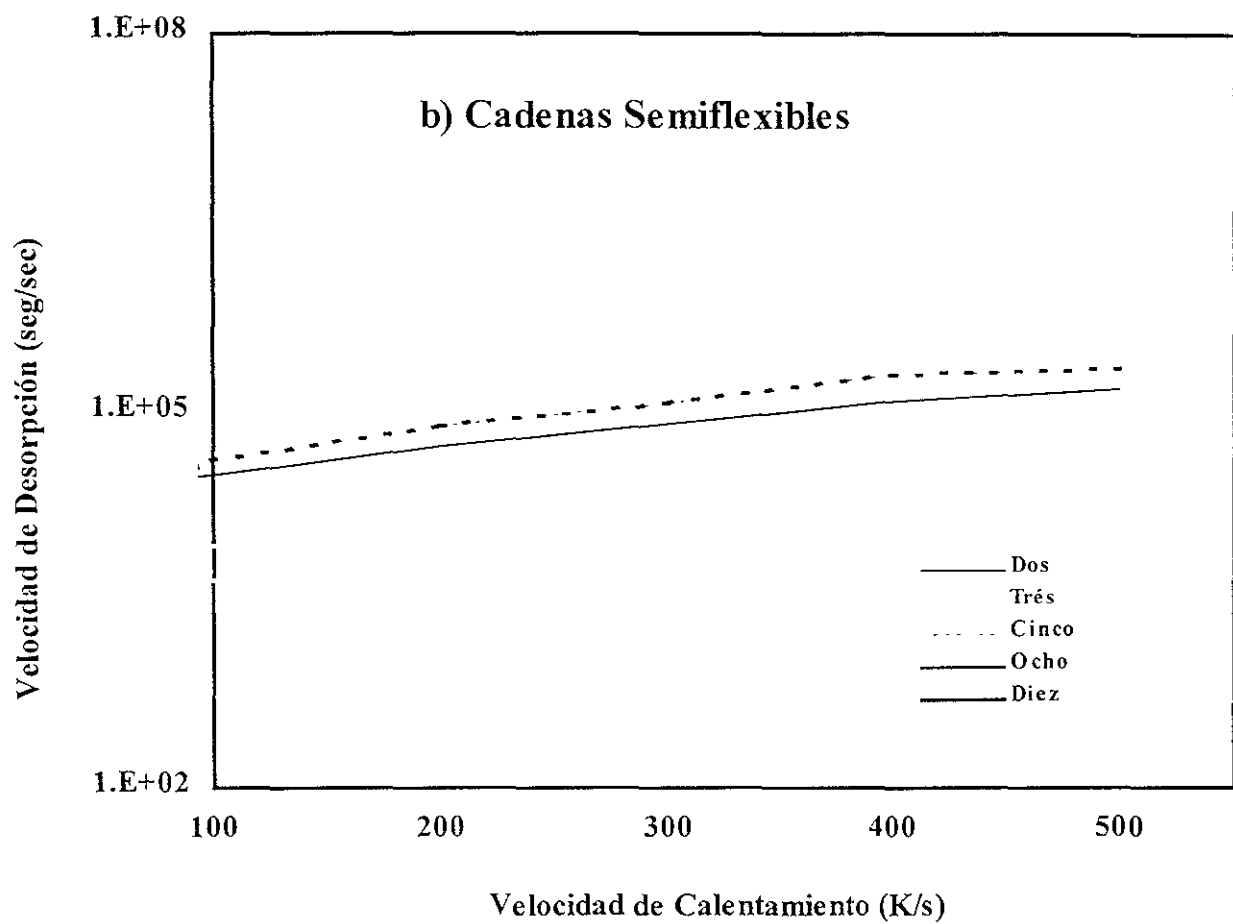


Figura 5.4 b) Variación de la máxima velocidad de desorción con respecto a la velocidad de calentamiento para cadenas semiflexibles a diferentes grados de polimerización.

La figura 5.5 a) muestra la variación de la energía de activación para la desorción con respecto al número de segmentos en las cadenas. Los valores de las energías de activación fueron calculados utilizando las ecuaciones de Polanyi-Wigner (ecuación 5.5) y la de Redhead (5.7); Ambas ecuaciones muestran el mismo comportamiento en una forma cualitativa, conforme se incrementa la longitud de las cadenas el proceso de desorción es más largo y la energía tiende a incrementar. La figura 5.5 b) es una comparación entre los valores de las energías de activación y valores experimentales obtenidos para el análisis de una serie de n-alcenos. Las figuras 5.6 a) y b) es una representación de la variación del promedio de la energía de interacción entre segmentos, con respecto al grado de polimerización en los diferentes sistemas de cadenas (flexibles y semiflexibles) los valores obtenidos son comparados con valores experimentales obtenidos en el estudio de la desorción de sistemas de cadenas de n-alcenos. Un análisis cuidadoso de estas curvas, muestra que los valores de las energías de activación obtenidos por medio de la ecuación de Polanyi-Wigner (ecuación 5.5) son más cercanos a los valores teóricos reportados en la literatura. El valor promedio de la energía de interacción por segmento para cadenas flexibles es 1.8 kcal/mol, mientras que para el sistema de cadenas semiflexibles es 1.63kcal/mol. Los valores obtenidos de los análisis realizados con la ecuación de Redhead (ecuación 5.7) son mayores para ambos sistemas de cadenas el promedio de la energía de interacción por segmento es de 3.41 y 3.53 kcal/mol respectivamente. El valor del promedio de los calores de sublimación es de 1.78 kcal/mol. Los valores de la energía de activación obtenidos por los diferentes métodos y para los diferentes sistemas, fueron sustituidos en la ecuación de Polanyi-Wigner, con el objetivo de calcular los valores del factor pre-exponencial a estas diferentes condiciones, los valores promedio obtenidos fueron los siguientes: para el análisis de sistemas de cadenas flexibles y semiflexibles utilizando la ecuación de Polanyi-Wigner, se

obtuvieron los valores de $1 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ y $1 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ respectivamente. En el análisis llevado a cabo utilizando la ecuación de Redhead los valores obtenidos fueron de $1 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ y $1 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ respectivamente.

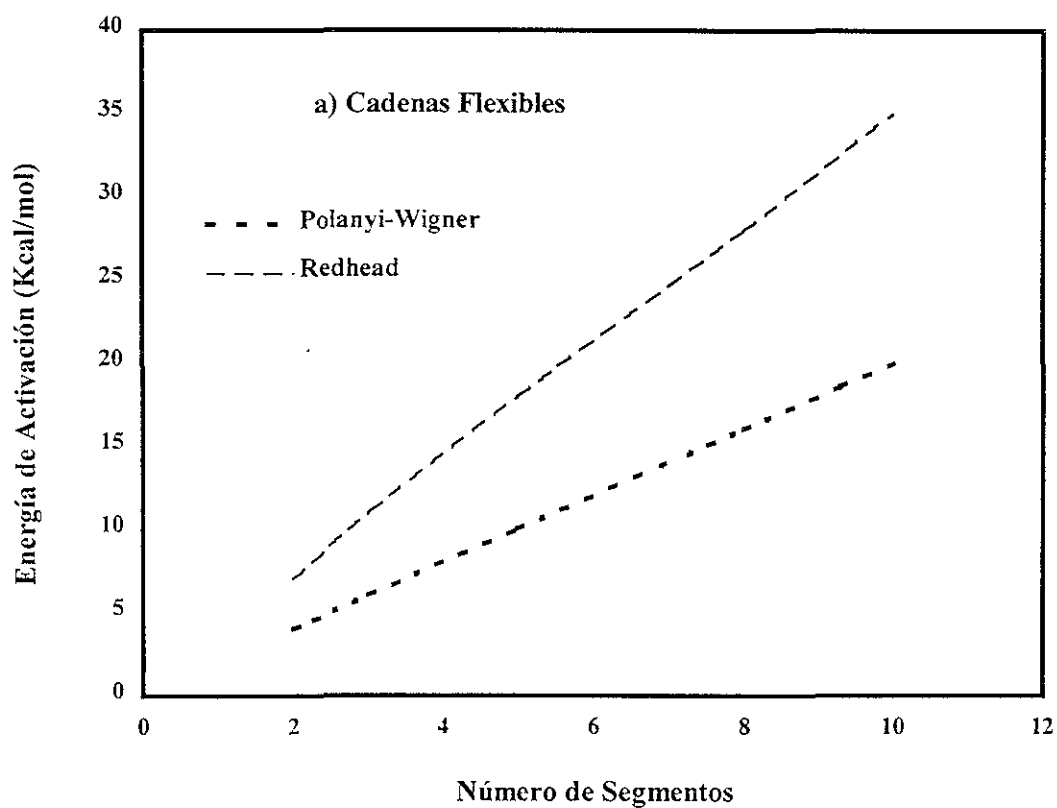


Figura 5.5 a) Variación de la energía de activación con respecto al grado de polimerización para cadenas flexibles.

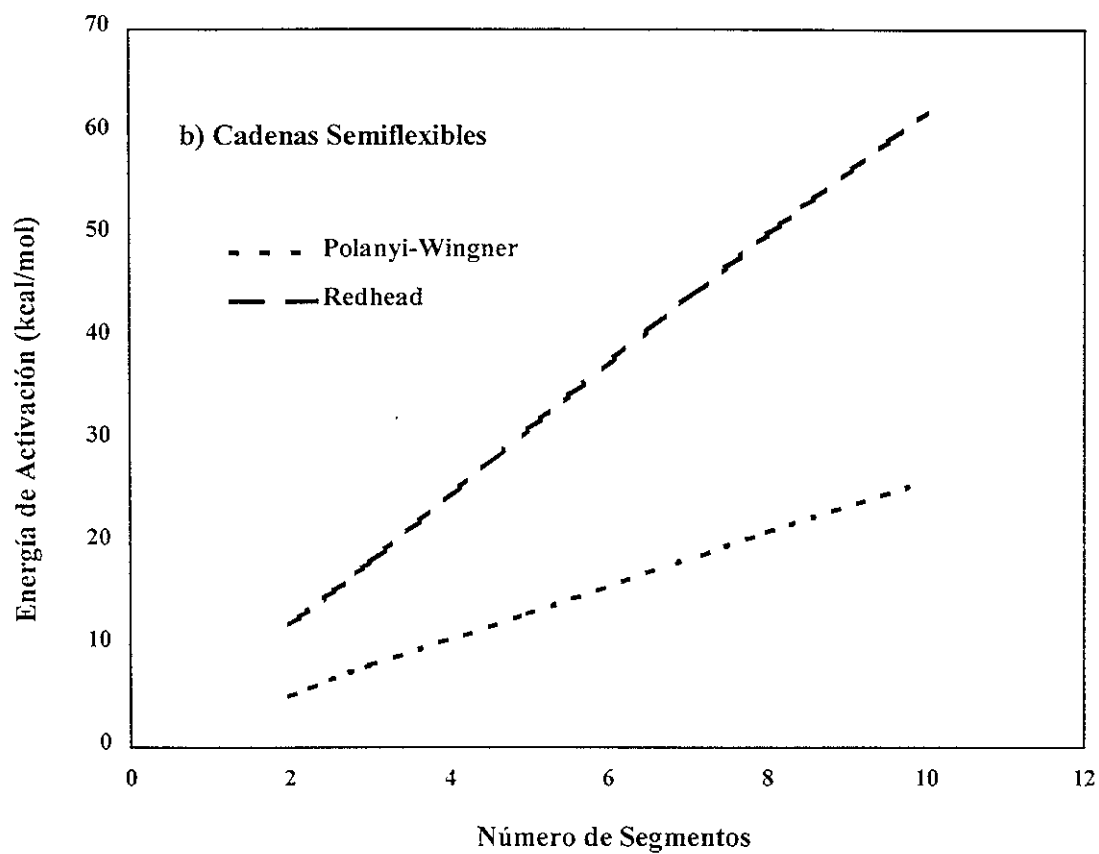


Figura 5.5 b) Variación de la energía de activación con respecto al grado de polimerización para cadenas semiflexibles.

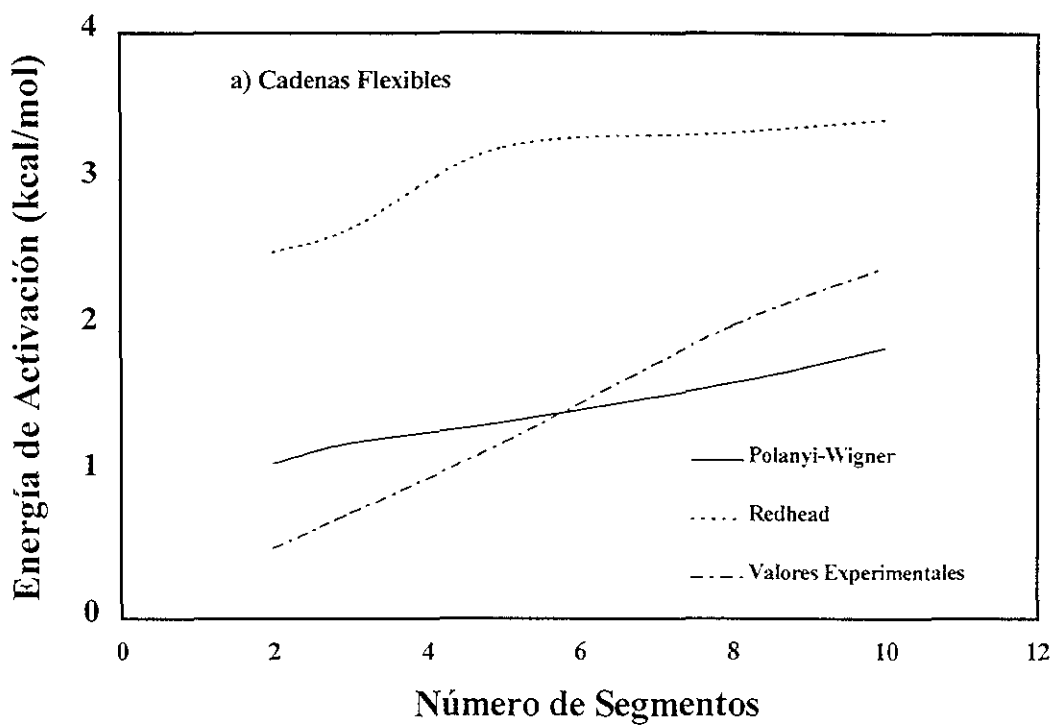


Figura 5.6 a) Variación del promedio de la energía de interacción entre segmentos con respecto al grado de polimerización para cadenas flexibles.

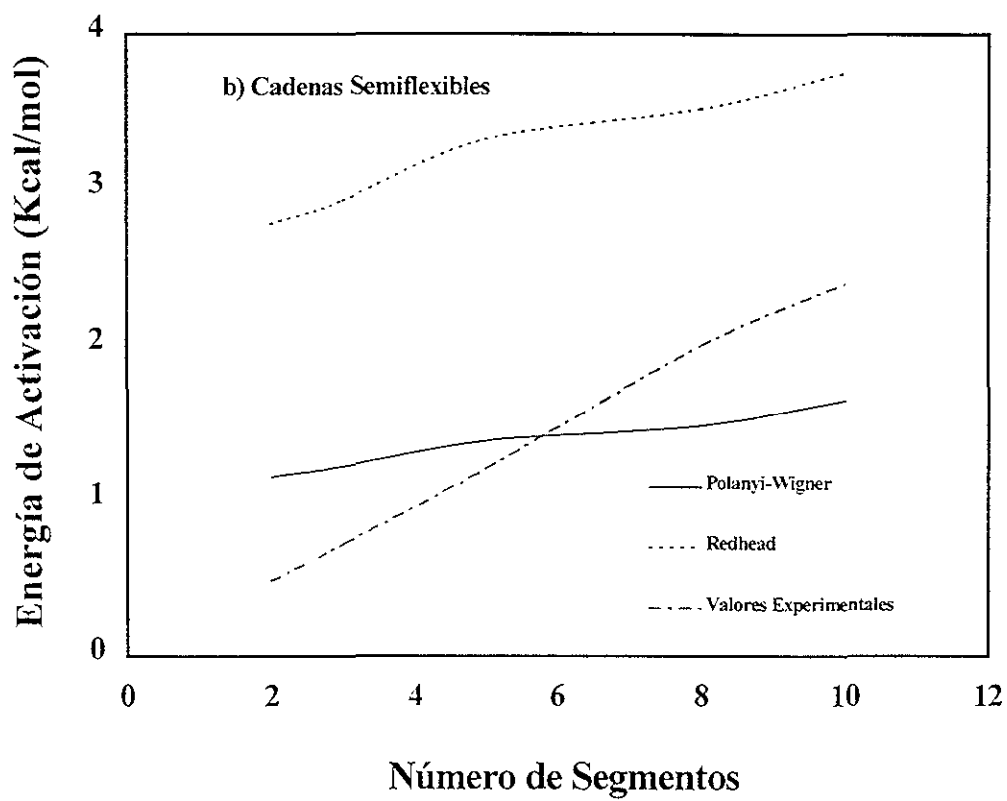


Figura 5.6 b) Variación del promedio de la energía de interacción entre segmentos con respecto al grado de polimerización para cadenas semiflexibles.

5.4) Conclusiones

Los resultados obtenidos nos permiten demostrar la potencialidad del método de Monte Carlo para la simulación del fenómeno de desorción de cadenas de homopolímeros de una superficie. En el estudio realizado se consideró la variación de las longitudes de enlace en la unión entre segmentos, se consideraron dos rangos, en el primer sistema de cadenas se estableció un rango de variación para la longitud de enlace de 2 a $10^{1/2}$, por lo tanto a este sistema se le considero como flexible, en el segundo sistema el rango de variaciones en la longitud de enlace fue de 2 a $6^{1/2}$, considerando al sistema como semiflexible. En ambos casos el objetivo fundamental fue el estudio del comportamiento cinético, dicho estudio se llevo a cabo utilizando las ecuaciones de Polanyi-Wigner (5.5), y la de Redhead (5.7), para el cálculo de los valores promedio de las energías de activación, los valores obtenidos son acordes cualitativamente con experimentos realizados. Los análisis efectuados utilizando la ecuación de Polanyi-Wigner, además de ser acordes cualitativamente son muy cercanos cuantitativamente. De acuerdo a estudios realizados por Raut, J.S. y K. Fichthorn [5.28], las energías de promedio de enlace por segmento, obtenidos mediante simulaciones de dinámica molecular y analizados por medio de la teoría de transición de estados, para una serie de n-alcános el valor promedio de la energía de enlace es 2.3 kcal/mol, el cual es muy cercano al obtenido en este estudio y a los valores experimentales reportados. La diferencia fundamental entre los análisis realizados con la ecuación de Polanyi-Wigner y la de Redhead estriba principalmente en la consideración de un valor constante para el factor pre exponencial. La ecuación de Redhead es una ecuación reducida de la ecuación de Polanyi-Wigner en donde se asume que la relación entre la energía de desorción y la temperatura pico es

lineal para el rango de valores del factor pre-exponencial de $10^{13} > \nu_1/\beta > 10^8$ (K^{-1}); Por medio de la ecuación de Polanyi-Wigner fue posible calcular valores para los factores pre- exponenciales. Dichos valores demuestran que el hecho de que los valores de las energías de activación por segmento sean mayores en los análisis realizados utilizando la ecuación de Redhead es una consecuencia directa del valor del factor pre-exponencial considerado en los cálculos, concluyendo por lo tanto que dicha ecuación no representa en una forma total a la física del sistema en estudio. Es necesario considerar algunos otros parámetros para un estudio más a fondo de dicho fenómeno, una consideración muy importante sería incluir factores relacionados con las interacciones laterales entre las cadenas, así como realizar estudios para otros sistemas de hidrocarburos. En la tabla 5.2 se presentan los valores de las energías de activación obtenidos por las dos ecuaciones en ambos regímenes, flexible y semiflexible, se incluyen los valores experimentales con los que fueron comparados dichos valores. En los estudios efectuados se llevaron a cabo un promedio de ciento cincuenta simulaciones variando las condiciones iniciales para cada caso. El error estadístico involucrado en la obtención de los resultados es aceptable, ya que es menor al 10 % en todos los casos considerados.

GRADO DE POLIMERIZACIÓN	POLANYI-WIGNER *	REDHEAD *	VALORES EXPERIMENTALES	POLANYI-WIGNER **	REDHEAD **
2	1.06	2.5	0.48	1.15	2.78
3	1.2	2.66	0.72	1.217	2.93
5	1.341	3.217	1.2	1.383	3.32
8	1.61	3.32	2	1.483	3.52
10	1.847	3.41	2.4	1.65	3.75

Tabla 5.2 Valores obtenidos para las energías de activación para cadenas *flexibles y

**semiflexibles.

Capítulo VI

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS A FUTURO.

6.1) Conclusiones

El objetivo fundamental del presente trabajo de investigación es el desarrollo de un modelo que permita simular a la dinámica de adsorción de cadenas de polímeros en una red utilizando como herramienta principal el método de Monte Carlo para el modelo de fluctuación de enlaces. En este estudio se enfatiza la importancia de utilizar un algoritmo de Monte Carlo en el cual se establezcan en una manera apropiada las probabilidades de transición, basándose en un modelo dinámico razonable que represente al fenómeno físico en estudio, además de satisfacer el criterio de equilibrio térmico. El no utilizar una probabilidad de transición apropiada, trae como consecuencia una incongruencia entre la relación de las etapas de tiempo, la de Monte Carlo y la etapa en tiempo real del sistema. Un algoritmo apropiado debe contener tres factores muy importantes que son:

1. La transición de probabilidad debe reflejar a la dinámica real, además de cumplir con el criterio de balance detallado dentro de los sistemas en estudio.
2. Los incrementos en las etapas de tiempo en las simulaciones deben ser calculados apropiadamente.
3. Debe existir una independencia efectiva entre los diferentes estados que alcanza el sistema.

Cumpliendo estos tres criterios el método de Monte Carlo puede ser utilizado para el estudio de las propiedades estáticas y dinámicas de sistemas Hamiltonianos, además de contar con una relación más aproximada entre el tiempo de simulación y el tiempo real.

Para calcular propiedades dinámicas de sistemas de polímeros densos, el modelo debe de satisfacer los siguientes criterios:

1. El movimiento elemental debe ser un movimiento aleatorio local (o un conjunto de tales movimientos), de tal manera que en escala de espacio y tiempo el modelo de Rouse para la dinámica del sistema sea reproducido.
2. Los segmentos no se deben de traslapar, para simular la condición de exclusión de volumen entre las cadenas.
3. Durante los movimientos no debe haber intersección entre los enlaces.
4. El algoritmo debe ser ergódico.

La descripción más realista y detallada de la dinámica de adsorción de polímeros sería modelada idealmente utilizando la técnica de dinámica molecular, sin embargo la adsorción de cadenas de polímeros en una superficie ocurre a escalas de tiempo inaccesibles para esta técnica. Deben llevarse a cabo un gran número de simulaciones por grandes periodos de tiempo y a diferentes condiciones iniciales para obtener una estimación de los valores que sea estadísticamente aceptable. También debido a esto es necesario contar con modelos que capturen la esencia física de los sistemas con un nivel reducido de detalle. Los métodos dinámicos de Monte Carlo han demostrado cumplir con estas características. Existen varios algoritmos de Monte Carlo para simular la dinámica de moléculas en una solución. La elección del método apropiado depende

del sistema en estudio. Las características fundamentales para la elección del modelo de fluctuación de enlaces en este estudio son las siguientes:

1. La fluctuación de los enlaces permite modelar la evolución con el tiempo de segmentos y seguir manteniendo la conexión con el resto de la cadena.
2. El modelo de fluctuación de enlaces es computacionalmente eficiente para simular los constreñimientos de exclusividad de volumen y de no intersección de las cadenas dentro del sistema.
3. El modelo permite simular en una forma muy realista a la dinámica de polímeros flexibles, ya que las fluctuaciones en los enlaces corresponden a las fluctuaciones naturales de polímeros reales.
4. Posee un número de coordinación grande, ya que cada vector de enlace en el modelo tridimensional tiene 108 orientaciones posibles.
5. El número de coordinación y la flexibilidad de los enlaces permiten la generación de nuevas configuraciones en el interior de las cadenas, por lo tanto el modelo es ergódico.

El modelo de fluctuación de enlaces en tres dimensiones se implemento, incluyendo en la simulación a una superficie absorbente, en la cual se establecieron valores específicos para las energías de desorción, difusión y movimiento en el núcleo de la solución. Los resultados obtenidos concuerdan cualitativamente con simulaciones llevadas a cabo utilizando otros métodos tales como el de reptación o el del pivote, también con algunos estudios experimentales. La estática y dinámica de adsorción permiten conocer las posiciones adoptadas por las moléculas en el transcurso de la simulación, así como determinar parámetros de suma importancia como las

coordenadas del centro de masas de las moléculas (por medio de las cuales se pueden determinar los coeficientes de difusión), los valores promedio de las magnitudes de los radios de giro, las longitudes de enlace y la distancia de extremo a extremo de la cadena. En el presente trabajo de investigación se llevo a cabo una investigación exhaustiva de la dinámica de cadenas de polímeros en solución. La conformación de las cadenas y el perfil de la fracción de segmentos adsorbidos fueron medidos para sistemas con diferentes números de cadenas, sobre un amplio rango de temperaturas. Para la dinámica, la función de autocorrelación de tiempo puede describirse por una ecuación exponencial y el tiempo de relajación obtenido a partir de la misma comienza a incrementar drásticamente con la temperatura. Los coeficientes de difusión, paralelo y perpendicular también fueron obtenidos y analizados para los sistemas de multicadenas en los regímenes diluido y semidiluido. Para sistemas de cadenas homopoliméricas en el régimen diluido, la función de relajamiento obedece a la ecuación, $\tau_H = (N - 1)^\alpha$, en donde $\alpha=1.5866$. El tiempo de relajamiento esta directamente relacionado con la cantidad de segmentos en las cadenas. Conforme se alargan las cadenas o se incrementa la densidad de las mismas los tiempos de relajamiento son mayores. Las cadenas adsorbidas en la superficie tienen una forma plana, conforme se incrementa la temperatura, el número de segmentos adsorbidos disminuye notablemente, dando mayor libertad de movimiento a las moléculas, lo cual les permite extenderse en el núcleo de la solución. Una forma cuantitativa de demostrar que estos tipos de estructuras son adoptadas es el promedio de la longitud de los enlaces, el cual se incrementa con la temperatura. También los coeficientes de difusión en la dirección paralela a la superficie adsorbente aumentan con la temperatura, con lo cual también se demuestra que los movimientos de difusión en las moléculas se incrementan. En el caso de copolímeros dibloque a bajas temperaturas, la función de relajamiento esta representada por la ecuación $\tau_{LD} = (N_A - 1)^\beta$ en

donde el coeficiente β tiene un valor de 1.1359, representando por lo tanto una dinámica mas lenta con respecto a la de los homopolímeros. La razón de ello es que la presencia de los bloques no adsorbentes en los sistemas de cadenas tiene una influencia considerable en las propiedades globales del sistema. Cuando la concentración de las cadenas de copolímeros dibloque se incrementa se presentan estructuras tipo cepillo, si el incremento es considerable se llega a la formación de miselas, esto como consecuencia de la influencia del bloque no adsorbente en la adsorción de cadenas vecinas. A temperaturas superiores a los 350 K el tiempo de adsorción es casi independiente de los segmentos tipo B incluidos en la cadena, por lo que la dinámica de adsorción es muy similar a la que se presenta en homopolímeros. Los copolímeros aleatorios a bajas temperaturas presentan algunos estados de segregación en la superficie debido a que los monómeros tipo A tienden a aglutinarse en regiones específicas. La adsorción de copolímeros aleatorios difiere cuantitativamente con los homopolímeros y copolímeros dibloque, ya que en contraste con los copolímeros dibloque el tiempo de adsorción esta directamente relacionado con la cantidad total de segmentos en la cadena, obedeciendo a la ecuación, $\tau_{cA} = (N - 1)^\gamma$, en donde $\gamma = 2.3126$. El tiempo de adsorción para copolímeros aleatorios se ve fuertemente influenciado por la cantidad de segmentos adsorbentes dentro de la cadena cuando se mantiene la cantidad total de segmentos constante, el tiempo de relajamiento muestra un decremento al incrementar el número de segmentos adsorbentes dentro de la cadena, ya que conforme se incrementa dicha cantidad las secuencias de segmentos del tipo A son mayores dentro de la cadena, acelerando por lo tanto el proceso de adsorción. En las estructuras de copolímeros aleatorios, los conjuntos de segmentos adsorbentes están separados por lazos de segmentos del tipo B dentro de la cadena, por lo tanto el proceso de adsorción de la cadena en general, se rige principalmente por los movimientos de difusión que tienen dichos lazos dentro de la cadena. Como consecuencia de

este fenómeno la adsorción es más rápida, ya que se presenta un efecto como de 'zipper', en donde los segmentos del tipo A se adsorben en una forma secuencial. Este efecto se hace más pronunciado conforme la razón N/N_A se incrementa dentro del sistema. Debido a que en los copolímeros aleatorios el proceso de adsorción es más rápido, la dependencia de los tiempos de relajamiento con respecto a la longitud de las cadenas es más pronunciada que en los copolímeros dibloque y que en homopolímeros.

Con el objetivo de hacer una comparación cualitativa y cuantitativa del comportamiento cinético de cadenas de homopolímeros al desorberse de una superficie, se construyó un modelo en el cual se simuló dicho fenómeno siguiendo un régimen de incremento de temperatura lineal, se obtuvieron los espectros de desorción, los valores de las energías de activación, así como algunas de las diferentes configuraciones adoptadas por cadenas que varían en un rango de 2 a 10 segmentos. Los estudios se llevaron a cabo variando el conjunto de vectores de enlace, desde una magnitud de 2 a $\sqrt{6}$ y 2 a $\sqrt{10}$. Con estos resultados se efectuó una validación utilizando las ecuaciones de Polanyi-Wigner y la aproximación de Redhead. La energía de activación en el proceso de desorción mostró ser muy sensible al rango de longitudes de enlace aplicado en las simulaciones. También se llevó a cabo una estimación del valor del factor preexponencial. Ambos parámetros se compararon con resultados obtenidos experimentalmente y con valores obtenidos de la literatura para los calores de sublimación de hidrocarburos de longitudes similares. Los análisis efectuados utilizando la ecuación de Polanyi-Wigner, además de ser acordes cualitativamente son muy cercanos cuantitativamente, especialmente para el caso de cadenas flexibles, en donde hay un empate casi total entre ambos resultados. Por medio de la ecuación de Polanyi-Wigner fue posible calcular valores más aproximados para los factores preexponenciales. Dichos valores demuestran que las anomalías presentadas en los cálculos

realizados utilizando la ecuación de Redhead son una consecuencia directa del valor del factor preexponencial considerado en los cálculos, concluyendo por lo tanto que dicha ecuación no representa en una forma total a la física del sistema en estudio.

En síntesis, las aportaciones del presente trabajo de investigación a modelos desarrollados con anterioridad son:

1. Asociar la velocidad de ocurrencia de cada evento en el cálculo de las probabilidades para los tipos de movimientos involucrados en la simulación. Estableciendo con esto una conexión entre la dinámica y la cinética del sistema, además de lograr simulaciones en tiempo real.
2. La extensión del modelo de fluctuación de enlaces para el estudio del proceso de adsorción de sistemas de multicadenas de homopolímeros en una superficie.
3. Estudios de adsorción de copolímeros aleatorios y dibloque para sistemas de multicadenas.
4. Validación de datos experimentales obtenidos en estudios de desorción de cadenas de n-alcános, así como una hipótesis de las posibles causas de las anomalías presentadas en dichos estudios al utilizar la aproximación de Redhead.
5. Estudio de la cinética de desorción de cadenas de polímeros, obteniendo con ello valores de las energías de activación aplicables al proceso de adsorción, y la evaluación de la aproximación de Redhead para el análisis de los espectros de desorción.

6.2) SUGERENCIAS PARA TRABAJOS A FUTURO.

Para continuar con la investigación y llegar a obtener resultados cuantitativamente más cercanos a los resultados obtenidos experimentalmente es necesario el desarrollo de un código en donde se involucren algunos otros aspectos como son el estudio de cadenas de mayores longitudes, así como el incremento en la concentración de las mismas dentro del sistema en estudio. Para poder realizar una simulación que involucre los procesos de adsorción o desorción de multicapas, es necesario incluir interacciones entre las moléculas que se encuentran en las ultimas capas, con la capa anterior y así sucesivamente hasta llegar a la capa que esta adherida a la superficie. Para poder establecer una relación cuantitativa más sólida que represente a la dependencia de los tiempos de relajamiento con respecto a la longitud del bloque adsorbente en copolímeros dibloque, es necesario hacer análisis variando la longitud tanto del bloque no adsorbente como de las cadenas en un mayor rango. Para el caso de copolímeros aleatorios es necesario establecer una función de relajación en donde se represente a la dependencia del tiempo de relajamiento con respecto a la concentración de los segmentos no adsorbentes dentro del sistema, por lo tanto es necesario llevar a cabo un estudio en donde se mantenga constante la longitud de las cadenas, pero se varíe la concentración de los segmentos del tipo B, dichas cadenas tienen que ser lo suficientemente largas para que el análisis se lleve a cabo en un rango bastante amplio de concentraciones. Para continuar con el estudio de la desorción de cadenas de homopolímeros, es necesario realizar otros análisis para moléculas más largas y a mayores concentraciones, así como llevar a cabo un estudio en donde se establezca una relación entre la velocidad de desorción variando la concentración inicial de segmentos adsorbidos. Es necesario además, considerar algunos otros parámetros para un estudio más a fondo de dicho fenómeno, una estudio muy importante sería incluir factores relacionados con las interacciones laterales entre las cadenas, así como realizar estudios para otros sistemas de hidrocarburos.

Referencias.

- 1.1) K. Kremer and K. Binder, *Computer Physics Reports*, 259-310, (1988).
- 1.2) Isaac C. Sánchez, "Physics of Polymer Surfaces and Interfaces", Manning Publications Co. 1992.
- 1.3) J. Scott Shaffer, *Macromolecules*, 27, 2987, (1994).
- 1.4) P.A. Redhead, *Vacuum*, 203, (1962).
- 1.5) Herman F. Mark, "Giant Molecules", Life Science Library, (1966).
- 1.6) Fred W. Billmeyer, "Textbook in Polymer Science", J. Wiley and Sons, (1962)
- 1.7) M.P. Allen and D.J. Tildesley, "Computer Simulations of Liquids", Oxford Science Pub. 1990.
- 1.8) M. Doi and S.F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", Clarendon Oxford, 1986.
- 1.9) M. Doi, "Introduction to Polymer Physics", Clarendon Oxford, 1996.
- 1.10) K. Binder, "Topics in Current Physics (Monte Carlo Methods in Statistical Physics)", Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1986.
- 1.11) K. Kremer and G. Grest, *Physics World*, 39, (1995).
- 1.12) K.A. Fichtorn, *J. Chem. Phys.*, 95, 2, (1991).
- 2.1) E. W. Montroll, *J. Chem. Phys.* 18 734, (1950).
- 2.2) G.W. King, *Nt. Bur. Stand. Appl. Math. Ser.* 12, (1951).
- 2.3) K. Binder, "Topics in Current Physics (Monte Carlo Methods in Statistical Physics)", Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1987.
- 2.4) F.T. Wall, L.A. Hiller and W.F. Atchison, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 913, 23 (1955).
- 2.5) F. T. Wall and J. J. Erpenbeck. *J. Chem. Phys.* 30, 634, 637, (1959).
- 2.6) M.N. Rosenbluth and A.W. Rosenbluth, *J. Chem. Phys.* 23 356. (1955).

- 2.7) J. M. Hammersley and K. W. Morton, *J. Roy. Stat. Soc. (B)* 16, 23, (1954).
- 2.8) J. Batoulis and K. Kremer, *J. Phys. A* 21, 127 (1988).
- 2.9) T.M. Birshtein, S.U. Buldyrev and A.M. Elyaskevitch, 26,1815, (1985).
- 2.10) Z. Alexandrovicz, *J. Chem. Phys.* 51 561, (1969).
- 2.11) K. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan* 41, 538, (1968).
- 2.12) F.T. Wall and J.J. Erpenbeck, *J. Chem. Phys.* 30, 634-637, (1959).
- 2.13) P. H. Verdier and W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* 36, 327, (1959).
- 2.14) P. H. Verdier *J. Chem. Phys.* 45, 2122, (1966).
- 2.15) P. H. Verdier, *J. Chem. Phys.* 52, 5512, (1970).
- 2.16) P. H. Verdier, *J. Chem. Phys.* 59, 6119, (1973).
- 2.17) A.K. Kron, *Polymer Sci. USSR* 7 1361, (1965).
- 2.18) A.K. Kron and O.B. Ptitsyn, *Sci. USSR* 9, 847, (1967).
- 2.19) A.K. Kron et., *Molec. Biol.* 1, 487, (1967).
- 2.20) F. T. Wall and F. Mandel, *J. Chem. Phys.* 63, 4592, (1975)
- 2.21) M. Lal, *Molec. Phys.* 17, 57, (1969).
- 2.22) N. Madras and A. D. Sokal, *J. Stat. Phys.* 50, 109, (1988).
- 2.23) I. Carmesin and K. Kremer, *Macromolecules*, 21, 2819, (1988).
- 3.1) P. Hedvig, "Dielectric Spectroscopy of Polymers", Jhon Wiley and Sons, New York (1977).
- 3.2) D.J. Williams, "Polymer Science and Engineering", Prentice-Hall, Inc. (1971).
- 3.3) P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, (1953).
- 3.4) P.J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience, (1969).

- 3.5) P.G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymers Physics" Cornell University Press, (1979).
- 3.6) Pik-Yin Lai, J. Chem. Phys, 103,13, 5742, (1995).
- 3.7) Pik-Yin Lai, J. Chem. Phys, 33, 271, (1995).
- 3.8) P. Frantz y S. Granick, Phys. Rev. Lett. 66, 899 (1991).
- 3.9) A.Carlos Hernández y K.A. Fichthorn, International Journal of Hydrogen, 000 (2001).
- 4.1) Bates FS, Rosedale JH, etal, Faraday Discuss. 98, 7 (1994)
- 4.2) Bates FS, Rosedale JH, Friedrickson GH, Glinka, CH. J. Chem. Phys. 92,6 (1990).
- 4.3) Bates FS, Rosedale JH, Friedrickson GH, Glinka, CH. Phys. Rev. Lett. 61, 2229 (1988).
- 4.4) Rosedale JH, Bates FS, Almdal K, Mortensen K, Wignall Gd. Macromolecules, 28, 1429 (1995).
- 4.5) Brazovskii S. Sov. Phys. JETP. 41, 85 (1987).
- 4.6) Fredrickson GH, Helfand E. J. Chem. Phys. 95, 1281 (1987).
- 4.7) Barrat J-L, Fredickson GH. J. Chem. Phys. 95, 1281 (1991).
- 4.8) Gutman, L.; Chakraborty, A.K. J. Chem. Phys. 101, 10074 (1994).
- 4.9) A. Carlos Hernández y K. A. Fichthorn, International Conference on Advanced Materials ICAM 2001, Agosto 26-30, Cancún, Q.R., México.
- 5.1) Hood, S.E.; Toby, B.H.; Weinberg, W.H. Phys. Rev. Lett. 1985, 55, 2437
- 5.2) Evans, J.W.; Pak, H. Surf. Sci. 1988, 206,101.
- 5.3) Fichthorn, K.A.; Weinberg, W.H. Langmuir 1991, 7, 2539.
- 5.4) Kang, H.C. Weinberg, H. Chem. Res. 1992, 25, 253
- 5.5) Nieto, F.D.; Valladares, D.L.; Velasco, P.A.; Zgrablich, G.J.; Physc.: Condens. Matter 1993. 5. A147.

- 5.6) Fichthorn, K; Gulari, E.; Ziff, R. Phys. Rev. Lett. 1989, 63, 1527
- 5.7) Luque, J.J.; Jimenez Morales, F.; Lemos, C.J. Chem. Phys. 1992, 96, 8535
- 5.8) Albano, E.V.; Pereyra, V.D. J. Chem. Phys. 1993, a26, 4175.
- 5.9) J.L. Sales, R.O. Uñac, M.V. Garguilo; et al. Langmuir 1996, 12, 95.
- 5.10) Sales, J.L.; Uñac, R. Zhdanov, V.P.; Zgrablich, G. Surf. Sci. 1993, 290, 160.
- 5.11) Landau, D.P.; Binder, K. Phys.Rev. 1985, B31, 5946 Landau, D.P. Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics, 2nd ed; Binder, K.; Ed.; Springer: Berlin, 1987.
- 5.12) Lombardo, S.J.; Bell, A.T. Surf. Sci. Rep. 1991, 13, 1.
- 5.13) B.Meng and W.H. Weinberg. J. Chem. Phys. 1994, 100, 5280.
- 5.14) J.L. Taylor and W.H. Weinber. Surf. Sci. 1978, 78, 259.
- 5.15) B.A Sexton and A.E. Hughes. Surf. Sci. 1984, 140, 227.
- 5.16) G. Ehrlich, Advan. Catalysis 1963, 14, 255.
- 5.17) B.Meng and W.H. Weinberg. Surf. Sci. 1997, 374, 443.
- 5.18) B.Meng and W.H. Weinberg. J. Chem. Phys. 1995, 102, 1003.
- 5.19) J.L. Sales and V.P. Zhdanov, Surf. Sci. 1989, 208.
- 5.20) S.J. Lombardo, and A.T. Bell, Surf. Sci. 1988, 206, 101.
- 5.21) A.S. Mcleod and L.F. Gladden, J. Catal. 1998, 174,
- 5.22) H.P. Deutsch and K. Binder, J. Chem. Phys, 94. 3, 2294, (1991).
- 5.23) Lide, D.R. Handbook of Chemistry and Physics CRC Press: Boca Ratón, 1991.
- 5.24) Adeana R. Bishop, Gregory S. Girolami, and Ralph G. Nuzzo, J. Chem. Phys. (in press).
- 5.25) Raut, J.S.; Fichthorn, K.A. J. Chem. Phys. 4, 1626-1634, 1998.
- 5.26) A. Carlos y K.A. Fichthorn, (En preparación).

Simulación de Películas Delgadas de Polímeros por Métodos de Monte Carlo

Tesis que Para Obtener el Grado de:

Doctor en Ciencias Químicas

(Fisicoquímica)

Presenta:

M. E. S. Andrea Carlos Hernández.

Directora de Tesis: Dra. Kristen Ann Fichthorn

Co-director de Tesis: Dr. Carlos Amador Bedolla.