



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

TRANSICIONES DE FASE EN PELÍCULAS DE LANGMUIR:
SIMULACIONES MOLECULARES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

CARLOS ALBERTO GOZÁLEZ CASTRO

TUTOR

DR. GUILLERMO RAMIREZ SANTIAGO

2008





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.

Agradecimientos

Esta tesis esta dedicada a mis padres que me enseñaron a ir siempre hacia delante con su energía inagotable.

A mis hermanos que son un apoyo y mis mejores amigos.

A la hormiga que siempre me acompaña.

Al Dr. Guillermo Ramírez Santiago por su apoyo por ser una gran guía en la elaboración de este trabajo y por la gran amistad que me brinda.

Al financiamiento de los proyectos IN110103 de la Dirección General de Asuntos de Personal Académico de la UNAM y 43596-F del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

Índice general

1. Introducción	9
1.1. Formación de las películas de Langmiur	11
1.2. Descripción general de las isothermas	13
1.3. Diagrama de Fases	16
2. Modelo de Simulación Molecular	19
2.1. Potenciales intermoleculares	20
2.1.1. Interacción entre monómeros vecinos contiguos en la misma molécula	21
2.1.2. Interacción angular entre monómeros vecinos contiguos en la misma molécula	22
2.1.3. Interacción entre monómeros vecinos no contiguos en una molécula o primeros vecinos en diferentes moléculas	23
2.1.4. Interacción entre monómeros y cabezas moleculares . .	24
2.1.5. Interacción entre cabezas moleculares	25
2.1.6. Interacción cabeza-sustrato	26
2.1.7. Interacción monómero-sustrato	27
2.2. Algoritmo de simulación numérica	28
2.2.1. Algoritmo de Monte Carlo	29
2.3. Parámetros de la simulación	32

2.4.	Cantidades termodinámicas	35
2.5.	Parámetros de orden	36
2.5.1.	Parámetro de orden hexagonal Ψ_6	37
2.5.2.	Correlación de las inclinaciones moleculares.	37
2.5.3.	Promedio de la inclinación molecular	38
3.	Resultados	40
3.1.	Fases termodinámicas	41
3.1.1.	Fase LE	41
3.1.2.	Fase LC-NN	44
3.1.3.	Fase LC-NNN	45
3.1.4.	Fase LC-U	47
3.2.	Transición de fase LC-LE	48
3.2.1.	Parámetro de orden hexagonal Ψ_6	49
3.2.2.	Correlación de las orientaciones de los enlaces entre monómeros	50
3.2.3.	Inclinación colectiva	52
3.2.4.	Promedio de la inclinación molecular	54
3.2.5.	Densidad superficial molecular	55
3.3.	Transición de fase LC-NN(N)/LC-U	56
3.3.1.	Inclinación molecular colectiva	56
3.3.2.	Promedio de la inclinación molecular	57
3.3.3.	Densidad superficial molecular	59
3.3.4.	Comportamiento de R_{xy} para dos tamaños diferentes de las cabezas moleculares	59
3.4.	Diagrama de fases	61
3.4.1.	Diagrama de fases presión versus temperatura	62

	4
3.4.2. Diagrama de fases temperatura versus densidad superficial molecular	64
4. Conclusiones	67

Índice de figuras

1.1. Arreglo de moléculas anfifílicas en un medio acuoso.	10
1.2. Diagrama esquemático de una isoterma representativa de una monocapa de Langmuir. Se indican las fases principales que se observan en las diferentes regiones del diagrama de fases presión superficial versus área por molécula. Este diagrama se tomó de la referencia [8].	13
1.3. Representación esquemática de la estructura microscópica de una monocapa en las fases (a) Gas, (b) Líquido Expandido y (c) Líquido Condensado.	14
1.4. Diagrama de fases teórico de una monocapa de ácidos grasos donde se indican las simetrías específicas de cada fase. Este diagrama se tomó de la referencia [8].	17
2.1. Potencial FENE (en unidades de ϵ_{LJ}).	21
2.2. Potencial angular (en unidades de ϵ_{LJ}) definido en los enlaces que unen dos monómeros.	22
2.3. Potencial de Lennard-Jones (en unidades de ϵ_{LJ}).	23
2.4. Potencial de “Lennard-Jones”, en interacción entre monómeros cabeza-cola (en unidades de ϵ_{LJ}).	25
2.5. Potencial de “esfera suave” (en unidades de ϵ_{LJ}).	26

2.6. Potenciales de interacción monómero-sustrato líquido (línea roja), cabeza-sustrato líquido (línea azul) en unidades de ϵ_{LJ} . Observe que el punto de intersección de ambos potenciales $z = 3$ corresponde a la posición del sustrato líquido.	28
2.7. Molécula anfifílica	38
3.1. Vista superior de una configuración molecular típica en la fase de líquido expandido.	43
3.2. Vista superior de una configuración instantánea con parámetros termodinámicos, $\Pi = 10$, $T = 0,5$ en la fase líquido condensado inclinado hacia el vecino más cercano	45
3.3. Vista superior de una configuración instantánea con parámetros termodinámicos, $\Pi = 5$, $T = 0.5$ y $\sigma = 1.06$ en la fase líquido condensado con inclinación hacia el segundo vecino más cercano (LC-NNN).	46
3.4. Vista superior de una configuración instantánea con parámetros termodinámicos, $P = 18$, $T = 0.5$ en la fase líquido condensado no inclinado.	48
3.5. Parámetro de orden hexagonal Ψ_6 versus temperatura	49
3.6. Correlación de la inclinación del vecino más cercano versus temperatura	51
3.7. Racimos moleculares que indican la existencia de orden orientacional local en los enlaces.	52
3.8. parámetro de orden R_{xy} versus temperatura	53
3.9. Parámetro de orden $\langle \cos \theta \rangle$ versus temperatura	54
3.10. Densidad superficial molecular versus temperatura para diferentes presiones.	55

3.11. Parámetro de orden de la inclinación molecular, R_{xy} versus presión para $T = 0,5$ y $T = 1,0$	57
3.12. Promedio de la inclinación molecular ($q = \langle \cos \theta_i \rangle$) versus presión para las isothermas $T = 0,5$ (●) y $T=1.0$ (■).	58
3.13. Densidad superficial molecular versus presión	59
3.14. Parámetro de inclinación molecular, R_{xy} , versus presión a la temperatura $T = 0,5$	60
3.15. Parámetro de inclinación molecular, R_{xy} versus presión a la temperatura $T = 1,0$	61
3.16. Diagrama de fases presión versus temperatura.	63
3.17. Diagrama de fases presión versus temperatura obtenido en la referencia [9]	64
3.18. Diagrama de fases temperatura <i>versus</i> densidad superficial molecular	65
3.19. Diagrama de fases temperatura <i>versus</i> densidad superficial molecular obtenido en la referencia [9]	66

Resumen

En esta tesis se presentan resultados de extensas simulaciones moleculares mediante el método de Monte Carlo de un modelo simple de moléculas anfífilas depositadas en forma de una monocapa, en una interface aire-agua. El objetivo es estudiar algunas de las transiciones de fase que se presentan en este sistema, así como calcular los diagramas de fase presión superficial *versus* temperatura y densidad molecular superficial *versus* temperatura. Los términos presión y densidad superficiales se refieren a la presión y densidad de las moléculas anfífilas que se depositan sobre la monocapa. Este modelo lo introdujo C. Standler [9] y posteriormente Dominik consideró un grado de libertad más en las moléculas, así como un comportamiento de carácter anfífilo en la monocapa [1], hace aproximadamente una década. Uno de los objetivos de esta tesis es entender con más detalle el algoritmo y el código de las simulaciones moleculares para desarrollar un algoritmo que incorpore otras variables como dipolos en las “cabezas” moleculares así como un modelo molecular del agua sobre la que están depositadas las moléculas. A pesar de la simplicidad del modelo éste reproduce cualitativamente muchas de las características de los diagramas de fases que se observan en los sistemas experimentales.

Capítulo 1

Introducción

La dispersión de aceites en la superficie del agua es un fenómeno que se conoce desde el siglo XVIII y ha sido tema de amplias investigaciones científicas por más de cien años. Este fenómeno fué estudiado por primera vez con un enfoque científico por Benjamin Franklin. Otras personalidades que contribuyeron en forma importante en el inicio del estudio sistemático de películas en la superficie de un líquido fueron [2]: Shields, Aitken, Rayleigh y por Agnes Pockels y Lord Rayleigh y Langmuir, entre otros.

Por casi más de un siglo la fuente principal de datos termodinámicos relacionados con monocapas fué la medición de isothermas, presión superficial *versus* área. La presión superficial, Π , que es el análogo bidimensional de la presión hidrostática, es la diferencia entre la tensión superficial de agua pura y la tensión superficial del agua cubierta con la monocapa. El área de la monocapa se varía desplazando una barrera a través de la superficie. La primera *isoterma experimental* fué determinada por Agnes Pocket en 1891 [3]. Su isoterma de ácido esteárico (ácido octadecanoico) obtenida en su cocina usando un tazón como contenedor del agua y un botón para medir la pre-

sión superficial se reconoce en la actualidad como esencialmente correcta. Inspirado en estos experimentos caseros, Lord Rayleigh realizó sus propios experimentos de los que concluyó que las capas tenían un espesor del tamaño de una molécula [4]. También descubrió que las isothermas se podían obtener mediante la disminución de la tensión superficial o bien, cambiando el área de la superficie del agua [5].

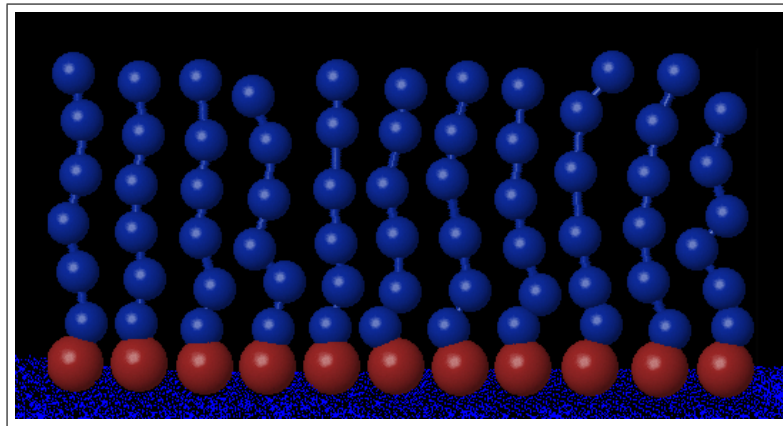


Figura 1.1: Arreglo de moléculas anfifílicas en un medio acuoso.

Irving Langmuir fué el primero en proponer un enfoque molecular de la estructura de las monocapas. En particular, sugirió que las moléculas tienen una orientación preferencial [6]. Langmuir y Harkins [7] observaron que tanto la formación de la monocapa así como su estructura estaban relacionadas con el carácter anfifílico de las moléculas de aceite [5]. Las moléculas anfifílicas tienen un extremo hidrofílico (compatible con agua) –usualmente polar– que comúnmente se denomina “cabeza” (esferas rojas en la figura 1.1), mientras que el extremo opuesto es hidrofóbico, (incompatible con agua) comúnmente denominada “cola” (esferas azules figura 1.1). Por ejemplo, en los ácidos grasos, la cola puede estar conformada por un arreglo en forma de cadena que

contiene entre 12 y 30 carbonos. Ejemplos típicos de moléculas anfifílicas son los ácidos grasos, los alcoholes, los ésteres, entre muchos otros.

1.1. Formación de las películas de Langmuir

Existe una amplia variedad de lípidos, polímeros, y otras moléculas orgánicas que tienen naturaleza anfifílica, y que disminuyen drásticamente la tensión superficial del agua. Muchas de estas moléculas anfifílicas insolubles en agua, pueden con la ayuda de un disolvente, –también insoluble en agua y volátil– extenderse sobre la superficie de agua y formar una monocapa en la interface agua–aire. Ver figura 1.1. Estas monocapas, también denominadas películas de Langmuir representan el caso extremo del fenómeno de adsorción, debido a que todas las moléculas se concentran justo en la interface formando una capa de espesor del tamaño de una molécula. La naturaleza anfifílica de las moléculas dicta su orientación en la interfase agua–aire o agua–aceite en forma tal que las cabezas de los grupos polares están inmersas en el agua, y las cadenas suficientemente largas de hidrocarburos –colas– apuntan hacia el aire, gas o aceite. No obstante, la cadena de hidrocarburos de la monocapa debe ser lo suficientemente larga para poder formar una monocapa insoluble. Se ha encontrado que debe haber al menos 12 hidrocarburos o grupos en la cadena $\left((CH_2)_n\right)$ con $n > 12$. Cuando $n < 12$, la cadena de hidrocarburos es ciertamente insoluble en agua, sin embargo, las moléculas anfifílicas tienden a formar micelas. Estas micelas son solubles en agua y previenen la formación de la monocapa en la interfase. Una micela es un agregado molecular tridimensional formado con pocas moléculas anfifílicas con las cabezas expuestas al agua mientras sus colas apolares no se exhiben al entorno acuoso, es decir,

quedan encerradas por las cabezas moleculares. Por otra parte, si la longitud de la cadena es muy grande, las moléculas anfífilas tienden a cristalizarse en la superficie del agua, y consecuentemente no forman la monocapa. Es difícil determinar la longitud óptima de las cadenas de hidrocarburos porque su habilidad para formar monocapas también depende de la parte polar de la molécula anfífila. Además, la molécula anfífila debe ser soluble en algún disolvente orgánico que sea altamente volátil e insoluble en agua (los disolventes más comunes son cloroformo o hexano). Generalmente se forma una película de Langmuir cuando se tiene un balance entre la solubilidad del grupo hidrofílico y el grupo hidrofóbico. [8].

En la última década el concepto de película de Langmuir también se ha usado en la preparación y estudio de monocapas de partículas coloidales y nano-partículas en la interfase agua-aire con un alto grado de organización. Las películas de Langmuir ocurren en una gran variedad de sistemas físico-químicos, y son de gran utilidad en diversas aplicaciones tecnológicas, por ejemplo: como biosensores, en óptica no lineal, o bien cuando poseen momentos dipolares se pueden usar sus propiedades piroeléctricas y piezoeléctricas en el desarrollo de aparatos térmicos y acústicos, respectivamente. En particular, las películas de Langmuir pueden considerarse como un modelo básico de diversos sistemas biológicos. Por ejemplo, la estructura de las membranas biológicas se puede considerar como la unión de dos monocapas de fosfolípidos acopladas [9, 10].

1.2. Descripción general de las isotermas

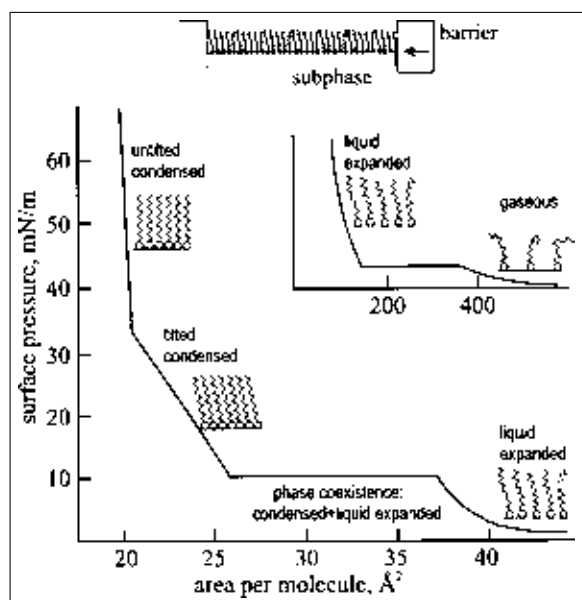


Figura 1.2: Diagrama esquemático de una isoterma representativa de una monocapa de Langmuir. Se indican las fases principales que se observan en las diferentes regiones del diagrama de fases presión superficial versus área por molécula. Este diagrama se tomó de la referencia [8].

La Fig. 1.2 muestra una isoterma representativa de una monocapa de Langmuir formada por un ácido graso. Esta es la clase de monocapas que se han estudiado extensivamente. La monocapa más diluida que se puede obtener tiene un área por molécula del orden de cientos de angstroms cuadrados y puede ser descrita con muy buena aproximación como un gas bidimensional, es decir, se puede considerar como una fase de gas (G). Conforme aumenta la presión superficial y en consecuencia disminuye el área por molécula la monocapa cambia a la fase de líquido expandido (LE). En esta fase las cabezas están traslacionalmente desordenadas y las colas presentan desorden confor-

macional que se manifiesta como una inclinación de los ángulos directores de las colas, respecto de la vertical, apuntando en direcciones aleatorias. Al comprimir aún más la monocapa, los ángulos directores de las colas tienden a alinearse con la vertical dando lugar a la fase de líquido condensado (LC). Esto último se manifiesta en la isoterma por una región plana indicando la existencia de una transición de fase de primer orden. A densidades aún más altas, –presiones mayores– el grupo de colas y el grupo de cabezas se pueden ordenar completamente dando lugar a una configuración molecular semejante a la de un sólido tridimensional [5]. Una representación esquemática de la conformación de las colas de una monocapa en sus tres fases principales se muestra en la figura 1.3.

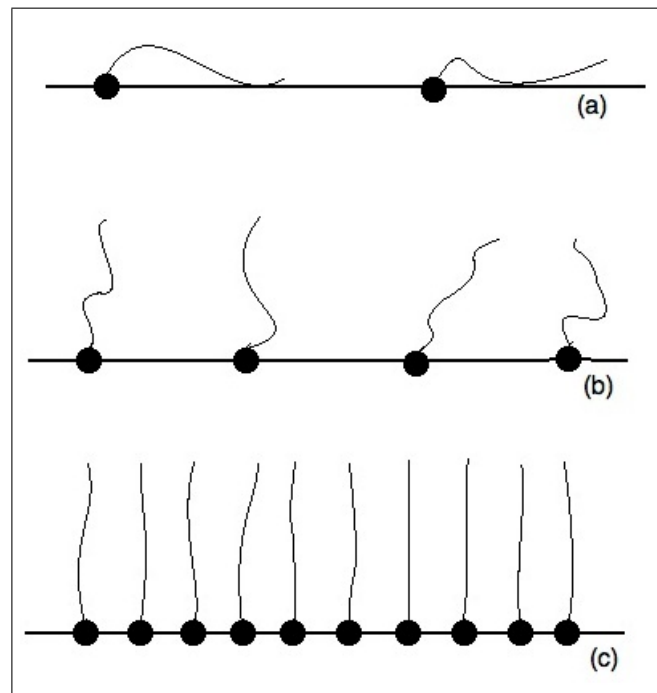


Figura 1.3: Representación esquemática de la estructura microscópica de una monocapa en las fases (a) Gas, (b) Líquido Expandido y (c) Líquido Condensado.

En muchos sistemas esta región plana no es perfectamente horizontal, esta inconsistencia aparente con la regla de fases de Gibbs, que dió lugar a una controversia que tardó mucho tiempo en resolverse. Esta controversia se relacionó con la existencia de una o más transiciones y el orden correspondiente. La observación óptica directa de la coexistencia de fases [11] dió por terminada tal controversia. Desde el punto de vista teórico estas isoterma se han relacionado con pequeños agregados moleculares o micelas superficiales [12, 13]. Las líneas de coexistencia G–LE y LE–LC se unen a altas temperaturas, dando lugar al punto triple G–LE–LC. Abajo del punto triple ocurre una transición directa de la fase de gas, a una fase condensada [14, 15]. Ciertamente, la monocapa es menos compresible en la fase LC que en la fase LE. Al aumentar más la presión se observa una protuberancia en la isoterma [16] con una disminución de la compresibilidad. Las regiones a ambos lados de la protuberancia usualmente se relacionan con dos fases, la fase líquido condensada y una fase sólida. No obstante, esta asignación de los nombres de estas fases, se hizo mucho tiempo antes de que se tuvieran datos sobre la estructura de las monocapas, y con el conocimiento que tenemos actualmente de las estructuras esta terminología resulta confusa. En realidad, en ambas regiones hay el mismo grado de orden traslacional con la diferencia de que dependiendo de la temperatura, este orden puede ser de largo alcance en la fase cristalina o de corto alcance en las mesofases. Estas últimas corresponden a estados en los que las colas tienen cierto grado de inclinación con respecto a la vertical mientras que en la fase cristalina (fase no inclinada) se encuentran alineadas verticalmente. Por supuesto, en las fases inclinadas la monocapa tiene una mayor compresibilidad que en la fase no inclinada.

Análisis experimentales con mayor resolución en las isotermas revelaron la existencia de singularidades más débiles que se interpretaron como transi-

ciones de primer orden, en el caso de secciones horizontales pequeñas, o bien transiciones de segundo orden, cuando se observó alguna pequeña protuberancia [17, 18, 19, 20]. Mediciones más precisas que permitieron la observación de singularidades mínimas en las isothermas fueron posibles debido a la Microscopia de Fluorescencia Polarizada (MFP) [21, 22, 23] y la Microscopía de Ángulo de Brewster (MAB) [24, 25, 26, 23]. La observación de transiciones de fase entre fases condensadas con microscopías MFP y MAB puede agruparse en tres categorías, a saber: (i) transiciones entre isotrópicas y anisotrópicas, (ii) transiciones entre una fase inclinada altamente anisotrópica y un fase no inclinada débilmente anisotrópica, y (iii) transiciones entre dos fases anisotrópicas con aproximadamente el mismo grado de anisotropía. A pesar de la gran variedad de fases observadas y descritas hasta aquí, los diagramas de fase están lejos de ser completos debido a que se han observado otras fases a bajas regiones del diagrama presión superficial *versus* área por molécula [27, 28, 29, 30, 31].

1.3. Diagrama de Fases

Una forma de caracterizar el ordenamiento de la estructura molecular de la monocapa es a través de las características de las isothermas de donde se construye el diagrama de fases correspondiente. En estos las fases pueden caracterizarse de acuerdo al orden posicional del grupo de cabezas, al orden de los enlaces de las colas, o bien el orden en la inclinación efectiva de las colas hacia las moléculas que son primeros o segundos vecinos. Muchos sistemas experimentales tienen asociados diagramas de fase presión *versus* temperatura con una topología genérica muy semejante a la que se muestra en la de la Fig. 1.4.

Se observa que en la región de bajas presiones superficiales hay varias fases en donde las “colas” muestran inclinación pero con distintas simetrías. La fase L_2 muestra una inclinación colectiva de las “colas” hacia el primer vecino (NN). Las fases L'_2 y Ov corresponden a una inclinación colectiva de las “colas” hacia los segundo vecinos (NNN). Por otra parte, en la región de altas presiones hay dos fases que no muestran inclinación alguna, la fase denominada superlíquida LS y la fase sólida S . En las fases L''_2 y CS , la conformación es similar a un cristal bidimensional, no obstante, en la primera las “colas” están inclinadas hacia el vecino más cercano (NN), mientras que en la segunda (U), las “colas” no muestran inclinación alguna [32].

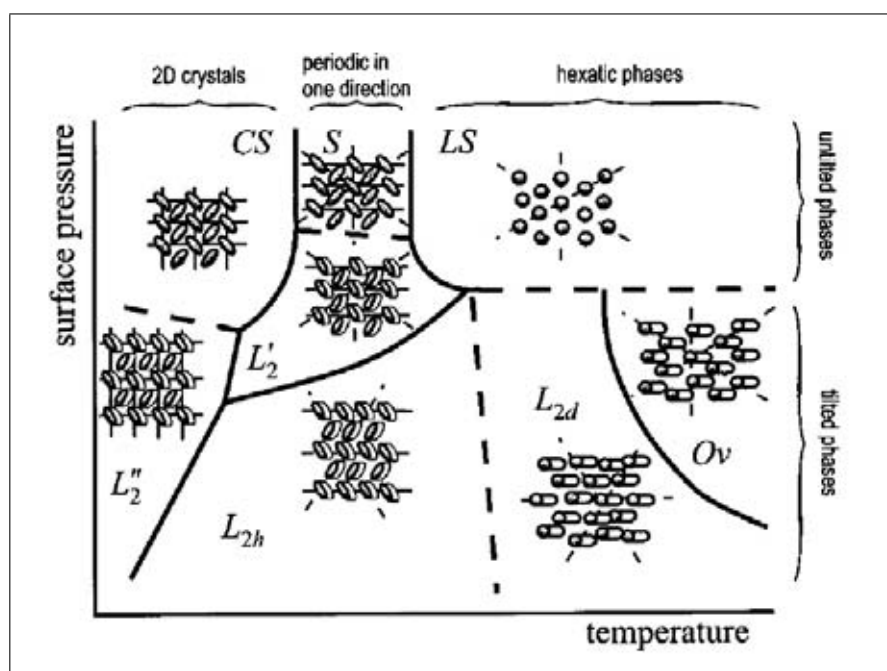


Figura 1.4: Diagrama de fases teórico de una monocapa de ácidos grasos donde se indican las simetrías específicas de cada fase. Este diagrama se tomó de la referencia [8].

En esta tesis seguiremos la clasificación de fases sugerida en la referencia [33]. Esta consiste de las cuatro fases ya descritas: Líquido Condensado (LC), Líquido Expandido (LE), Fase con inclinación hacia los primeros vecinos (NN) y Fase con inclinación hacia los segundos vecinos (NNN). En la región de temperaturas altas, la configuración de las moléculas anfífilas no presenta una inclinación colectiva y su comportamiento corresponde al de un líquido bidimensional esta fase se denomina fase de líquido extendido (LE). Conforme disminuye la temperatura se observan fases cuasi-cristalinas, denominadas fases de líquido condensado (LC). Están caracterizadas por una inclinación colectiva de las moléculas anfífilas hacia los primeros (LC-NN), o segundos vecinos (LC-NNN) o bien la fase donde no hay inclinación molecular alguna en donde la correlación en las inclinaciones es casi cero (LC-U). La fase gaseosa (G), se obtiene cuando la densidad es muy baja, pero esta no se estudiará en esta tesis [33].

Para entender mejor los diagramas de fase es importante conocer el orden de las posibles transiciones o cambios de fase que pueden ocurrir en los sistemas de interés en esta tesis. Para ello describiremos brevemente la clasificación de Ehrenfest de las transiciones de fase. Una transición de fase es de *primer orden* cuando existe un calor latente, lo que significa que la derivada de primer orden de la función de energía libre es discontinua. Por otra parte, en las transiciones de segundo orden la segunda derivada de la energía libre muestra una discontinuidad [34], no obstante, en este caso no existe un calor latente durante la transición.

Capítulo 2

Modelo de Simulación Molecular

El modelo molecular más simple para simular las moléculas anfífilas de las que están formadas las películas de Langmuir se describe en este capítulo. A pesar de las diferencias microscópicas y químicas que pudieran existir en las monocapas formadas con ácidos grasos, fosfolípidos, alcoholes, y ésteres, éstas exhiben un diagrama de fases muy similares [35, 36, 37]. Este hecho por sí solo sugiere que las similitudes estructurales entre moléculas anfífilas son las responsables de las similitudes observadas en los diagramas de fases. Es muy difícil conocer las características esenciales que debe tener un modelo molecular de los anfífilos para reproducir la mayoría de las fases observables en una monocapa o película de Langmuir. No obstante, se intuye que las interacciones atractivas entre los anfífilos juegan un papel importante en la mayoría de las transiciones de fases en una monocapa. En particular, se ha encontrado que para obtener la transición entre las fases LC–LE los grados de libertad conformacionales de las “colas” juegan un papel importante [38, 39, 40]. Por lo tanto, un modelo apropiado, aunque idealizado,

para las monocapas de Langmuir puede construirse con cadenas flexibles de monómeros esféricos hidrofóbicos que se atraen mutuamente a distancias cortas, –colas– las que a su vez están sujetas por uno de sus extremos, –cabezas hidrofílicas– a una superficie. El grupo de “cabezas” también se puede representar mediante monómeros esféricos (con un diámetro ligeramente mayor que los que forman las colas) y que interactúan con las demás cabezas y colas a través de potenciales efectivos cuyas características específicas se describirán en los siguientes párrafos. Este modelo trata de incorporar el mayor número de propiedades esenciales de una molécula anfifílica, esperando obtener una *aproximación mesoscópica razonable* que describa al menos cualitativamente el comportamiento experimental de una película de Langmuir.

2.1. Potenciales intermoleculares

En esta sección describiremos los siete potenciales intermoleculares que se usan en esta tesis para modelar el comportamiento de un grupo de moléculas anfifílicas depositadas sobre un sustrato líquido. En el modelo **no consideraremos** explícitamente el momento dipolar asociado a cada una de las cabezas de las moléculas anfifílicas. Este es un tema que se deja para un estudio futuro. Los siete potenciales intermoleculares corresponden a las interacciones: (i) monómero–monómero vecinos contiguos en la misma molécula; (ii) interacción angular que controla el doblamiento de los enlaces en las moléculas alrededor de cada monómero; (iii) monómero–monómero no contiguos en la misma molécula o bien primeros vecinos en moléculas distintas –dentro del rango de alcance del potencial–; (iv) monómero–cabeza; (v) cabeza–cabeza; (vi) monómero–sustrato; y (vii) cabeza–sustrato, donde el término monómero

lo especificamos como una molécula de CO_2 .

2.1.1. Interacción entre monómeros vecinos contiguos en la misma molécula

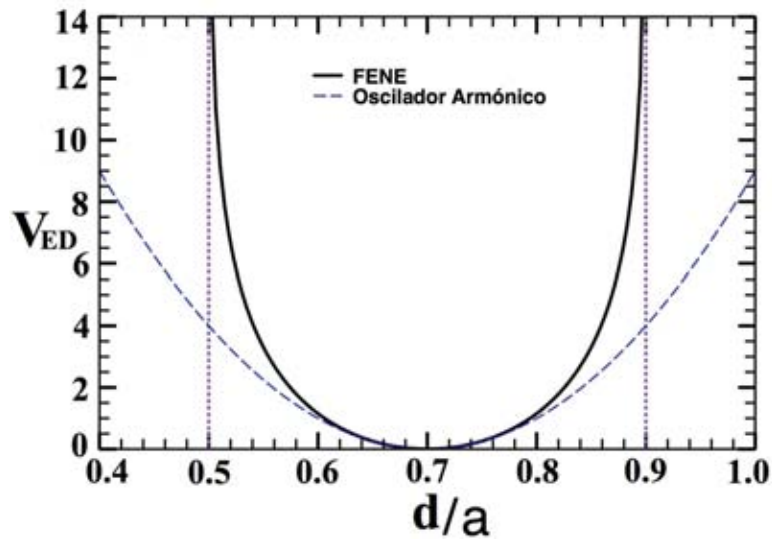


Figura 2.1: Potencial FENE (en unidades de ϵ_{LJ}).

De acuerdo con modelos moleculares previos [41, 42] esta interacción puede modelarse con un potencial “*elástico no lineal de extensión finita*” (FENE por sus siglas en inglés). La ecuación que define este potencial es,

$$V_{ED}(d) = -\frac{\epsilon_{ED}}{2} d_{ED}^2 \ln \left(1 - \left(\frac{d - d_0}{d_{ED}} \right)^2 \right) \quad \text{donde } |d - d_0| < d_{ED}.$$

Este es un potencial armónico alrededor de la posición de equilibrio d_0 , mientras que cuando $|d - d_0| \approx d_{ED}$, con d_{ED} la distancia de separación máxima, la interacción es fuertemente repulsiva y diverge como $\lim_{z \rightarrow 0} (-\log z)$. Esta última característica mantiene a los monómeros ligados a la molécula

dentro de una distancia d_{ED} . Una gráfica que muestra el comportamiento de este potencial se presenta en la figura 2.1.

2.1.2. Interacción angular entre monómeros vecinos contiguos en la misma molécula

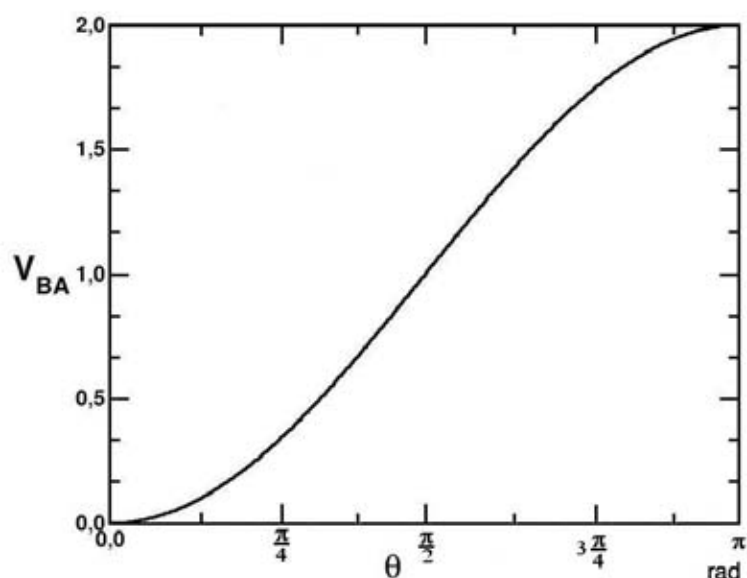


Figura 2.2: Potencial angular (en unidades de ϵ_{LJ}) definido en los enlaces que unen dos monómeros.

Se define un enlace como la línea recta que une los centros de dos monómeros contiguos en la molécula. Si θ es el ángulo que forma un enlace con respecto a la vertical entonces el potencial de interacción angular que regula el doblamiento de los enlaces entre dos monómeros contiguos se define por la ecuación:

$$V_{BA}(\theta) = \epsilon_{BA} (1 - \cos \theta).$$

Observemos que cuando el ángulo θ es pequeño, el potencial V_{BA} corresponde al de un oscilador armónico de constante elástica ϵ_{BA} . Este potencial como función de θ se muestra en la figura 2.2 y está relacionado con el trabajo necesario para “doblar” la molécula alrededor de uno de sus monómeros. Nótese que cuando la molécula está completamente vertical, todos los ángulos θ_i de sus enlaces son cero y la energía de interacción angular de la molécula es mínima por lo que se tiene un estado de equilibrio.

2.1.3. Interacción entre monómeros vecinos no contiguos en una molécula o primeros vecinos en diferentes moléculas

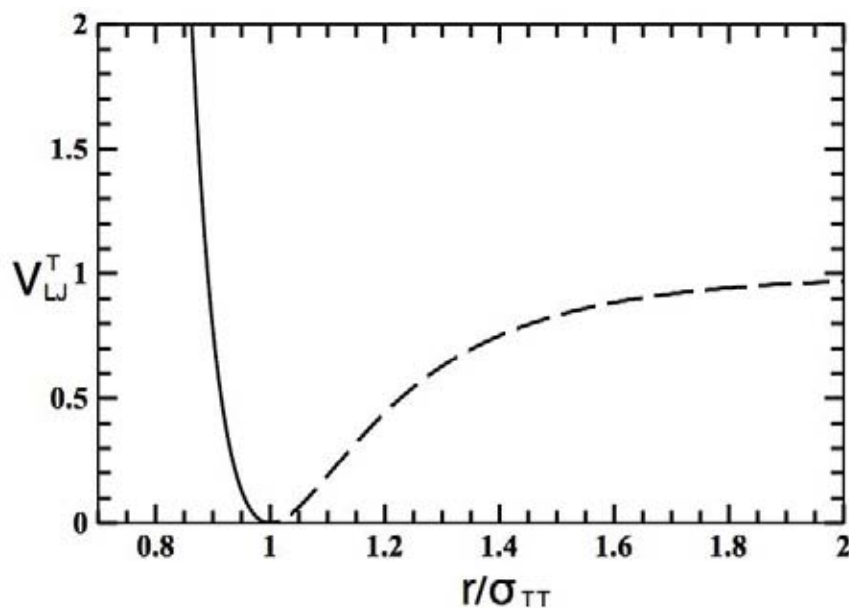


Figura 2.3: Potencial de Lennard-Jones (en unidades de ϵ_{LJ}).

La interacción entre monómeros vecinos no contiguos en cada molécula anfílica, o bien, monómeros primeros vecinos en dos moléculas diferentes,

pero localizados dentro del alcance de la interacción se modelan con un potencial del tipo Lennard-Jones. Este potencial tiene alcance $r = r_{cut}$ y se desplaza hacia arriba de tal forma que $V_{LJ}(r \geq r_{cut}) = 0$. Este potencial se define en la siguiente ecuación,

$$V_{LJ}(r) = \begin{cases} \epsilon_{LJ} \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} - V_{cut} & \text{para } r \leq r_{cut} = 2\sigma \\ 0 & \text{para } r > r_{cut}. \end{cases}$$

donde,

$$V_{cut} = \epsilon_{LJ} \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{cut}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r_{cut}} \right)^6 \right\}$$

La figura 2.3 corresponde a la gráfica del potencial de Lennard-Jones modificado definido en la ecuación 2.1.3, en donde la parte repulsiva se representa por una línea sólida mientras que la parte atractiva se representa por una línea segmentada.

2.1.4. Interacción entre monómeros y cabezas moleculares

La interacción molecular entre cada uno de los monómeros que constituyen las colas y cada una de las cabezas de de las moléculas anfífilas se modela también con un Potencial del tipo Lennard-Jones cortado y desplazado como se definió en la ecuación 2.3. En este caso los parámetros moleculares efectivos son, $\epsilon_{LJ} = 1$ y $\sigma = (\sigma_H + \sigma_T)/2$, con σ_T el diámetro de los monómeros que conforman las colas moleculares y σ_H el diámetro de las cabezas moleculares. Los valores específicos de éstos parámetros se definen explícitamente en la sección 2.3.

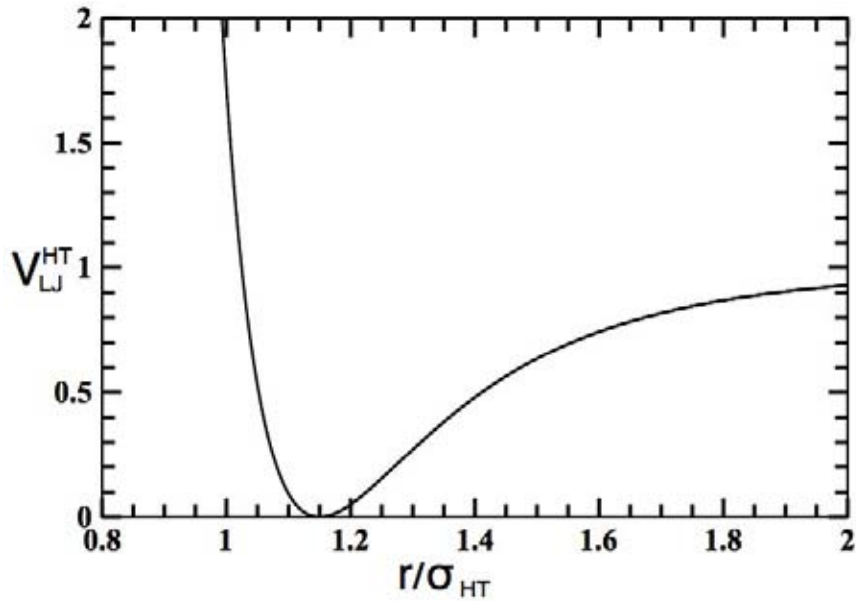


Figura 2.4: Potencial de “Lennard-Jones”, en interacción entre monómeros cabeza-cola (en unidades de ϵ_{LJ}).

2.1.5. Interacción entre cabezas moleculares

Para simular la interacción entre cabezas moleculares usaremos el potencial del tipo Lennard-Jones definido por la siguiente ecuación:

$$V_{SC}(r) = \begin{cases} \epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma_H}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma_H}{r} \right)^6 + 1 \right\} & \text{para } r < \sigma \\ 0 & \text{para } r \geq \sigma \end{cases}$$

donde σ_H representa el diámetro de las cabezas moleculares. Nótese que este potencial es cero para $r \geq \sigma_H$ –línea continua– y es netamente repulsivo debido a que se incrementa “suavemente” como una potencia algebraica conforme σ_H/r aumenta. Debido a esta característica se le asignará el nombre de potencial de “esfera suave”, $V_{SC}(r)$. La gráfica de este potencial se muestra en la Fig. 2.5.

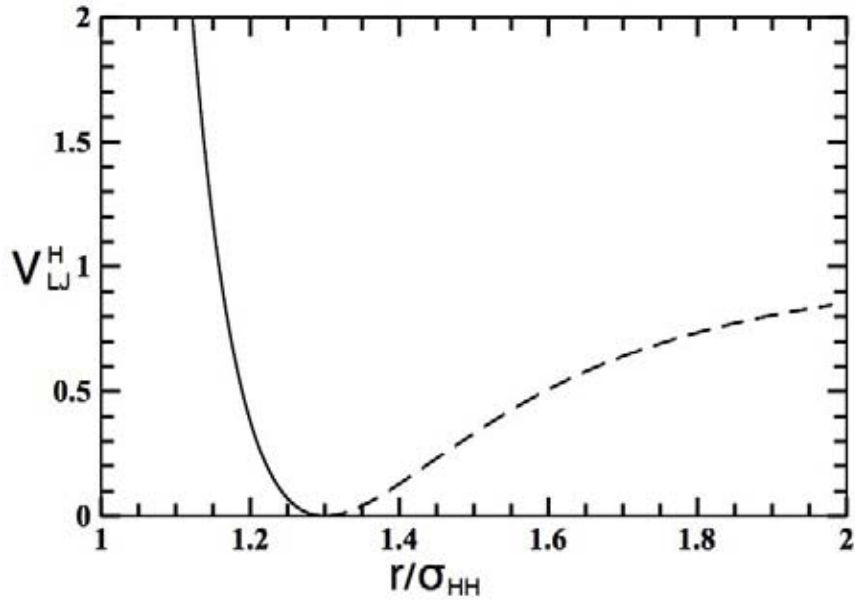


Figura 2.5: Potencial de “esfera suave” (en unidades de ϵ_{LJ}).

2.1.6. Interacción cabeza-sustrato

En simulaciones moleculares previas las cabezas moleculares que como se sabe son de carácter hidrofílico se localizaban fijas en el plano $z = 0$, mientras que la posición vertical de las colas, de carácter hidrofóbico, estaba restringida a tomar valores con $z \geq 0$. En esta tesis se abandona este comportamiento totalmente rígido de las cabezas en favor de un potencial que adicione un grado de libertad más al sistema. Específicamente a las cabezas moleculares se les permite un movimiento vertical sobre la superficie del sustrato. Este movimiento está limitado por un potencial intermolecular del tipo FENE definido por la ecuación,

$$V_H(z) = \begin{cases} 0 & \text{para } z < 2,5 \\ -\frac{\epsilon_H}{2} \ln \left[1 - \left(\frac{z-2,5}{1} \right)^2 \right] & \text{para } 2,5 \leq z < 3,5 \end{cases}$$

Este potencial es cero cuando $z < 2,5$ y obliga al grupo de cabezas a mantener siempre su posición vertical tal que $z < 3,5$. Cuando $z \approx 3,5$ las cabezas son repelidas fuertemente hacia la superficie del sustrato enfatizando de esta forma su carácter hidrofílico. Por conveniencia computacional la superficie del sustrato líquido se ha posicionado en $z = 3$. En la figura 2.6 se muestra con una línea azul la gráfica de este potencial.

Es importante considerar que los grados de libertad de las cabezas moleculares están fuertemente ligados a los movimientos de la parte hidrofóbica de las moléculas. Por lo tanto se espera que los grados de libertad de las colas también tengan influencia sobre el movimiento de las cabezas. En la siguiente subsección se introduce el potencial de interacción entre las colas y el sustrato líquido. Veremos que la elección de este potencial es un complemento del potencial de interacción entre las cabezas y el sustrato líquido.

2.1.7. Interacción monómero-sustrato

Para modelar el carácter hidrofóbico de los monómeros que forman las colas moleculares se introduce el potencial de interacción que es totalmente repulsivo cuando $z \lesssim 2,5$ y es cero si $z > 3,5$. Es decir, los monómeros en las colas de las moléculas anfifílicas sienten una fuerza repulsión solamente cuando se localizan a una distancia vertical cercana a el sustrato líquido. Justo en la superficie del sustrato líquido, $z = 3$ las colas sienten una fuerza de repulsión intensa. El potencial que emula estas características es del tipo

FENE y está definido por la ecuación,

$$V_T(z) = \begin{cases} -\frac{\epsilon_T}{2} \ln \left[1 - \left(\frac{3,5-z}{1} \right)^2 \right] & \text{para } 2,5 < z \leq 3,5 \\ 0 & \text{para } z > 3,5 \end{cases}$$

La gráfica de este potencial se muestra en la figura. 2.6 con una línea roja.

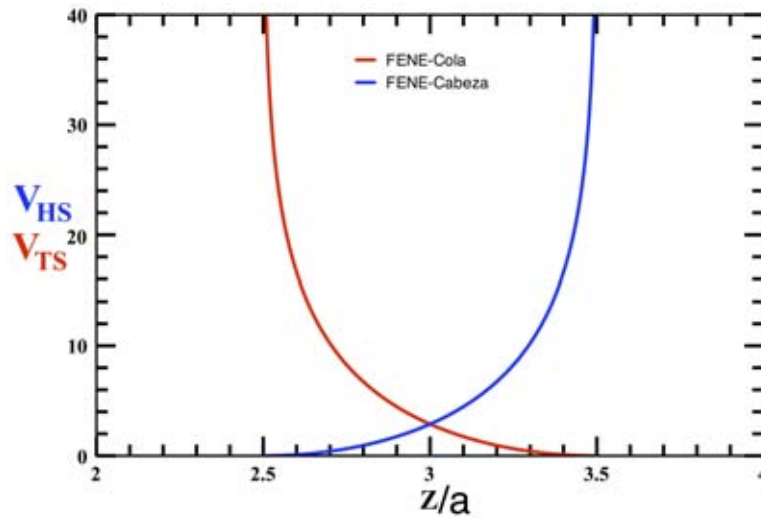


Figura 2.6: Potenciales de interacción monómero-sustrato líquido (línea roja), cabeza-sustrato líquido (línea azul) en unidades de ϵ_{LJ} . Observe que el punto de intersección de ambos potenciales $z = 3$ corresponde a la posición del sustrato líquido.

2.2. Algoritmo de simulación numérica

Existen varios algoritmos numéricos para simular sistemas físicos en una computadora. Los algoritmos clásicos de simulación computacional son: (i) Algoritmo de Monte Carlo (MC) y (ii) Dinámica Molecular (DM). El algoritmo de MC es de carácter probabilístico, y la evolución del sistema se

representa mediante una serie de eventos aleatorios independientes dando lugar a una cadena de Markov. Por otra parte, en el algoritmo de DM, que es de carácter determinista, el sistema evoluciona de acuerdo con las ecuaciones de movimiento de Newton para cada partícula. Ambos métodos generan diferentes configuraciones y trayectorias en el espacio fase compatibles con las condiciones macroscópicas del sistema. En esta tesis se usa extensivamente el método de Monte Carlo que se describe con cierto detalle en la siguiente sección.

2.2.1. Algoritmo de Monte Carlo

El Método de Monte Carlo genera configuraciones aleatorias que tienden a minimizar la energía total del sistema de interés. Este método es de carácter estocástico y genera una cadena de Markov con diferentes configuraciones independientes del sistema. Para ello hace uso intensivo de sucesiones de números pseudo-aleatorios generados en la computadora mediante la aplicación de un algoritmo apropiado.

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

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

donde $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ representa la energía potencial del sistema y es una función de las coordenadas de todas las partículas, k_B es la constante de

Boltzmann y T es la temperatura. El valor promedio de una observable física, \mathcal{A} que depende explícitamente de las coordenadas de las partículas se escribe como:

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

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

1. Se calcula la energía potencial de interacción $U_{\text{inicial}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ de la configuración inicial del sistema.
2. Se selecciona aleatoriamente una partícula y se desplaza la cantidad $\Delta\vec{r}$. La magnitud y dirección del desplazamiento se efectúan aleatoriamente, obteniendo la nueva posición, $\vec{r}' = \vec{r} + \Delta\vec{r}$. Con la nueva configuración se calcula la nueva energía del sistema, $U_{\text{final}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}', \dots, \vec{r}_N)$.
3.
 - i Si $\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}} < 0$, entonces se acepta el desplazamiento de la partícula elegida. Después se elige al azar otra partícula del sistema y se realiza el desplazamiento aleatorio correspondiente. Se verifica si se cumple la condición de aceptación de la movida.
 - ii Si $\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}} > 0$, esto es, la energía del sistema aumentó al realizar el desplazamiento de la partícula, entonces se elige un número aleatorio α , distribuido uniformemente en el intervalo $[0, 1]$ y se realiza el siguiente procedimiento:
 - Si $\alpha < \exp(-\beta\Delta U)$ entonces, se acepta el desplazamiento y se vuelve al paso inicial.
 - Si $\alpha > \exp(-\beta\Delta U)$ entonces, se rechaza el desplazamiento, regresando la partícula a su posición original y se vuelve al paso inicial.

4. Después de repetir iterativamente el procedimiento anterior un número, $M = \mathcal{M}_0 N$, de veces con \mathcal{M}_0 un entero, se miden las observables físicas de interés, $\mathcal{A}_k(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$. Con la finalidad de minimizar las correlaciones entre configuraciones sucesivas del sistema, las mediciones se realizan cada N desplazamientos de Monte Carlo aceptados. A este conjunto de N desplazamientos de Monte Carlo, le llamaremos *un ciclo de Monte Carlo*. Además, para minimizar posibles correlaciones entre el conjunto de valores de la observable \mathcal{A} , se construyen M'_0 bloques de tamaño M_0 y se obtiene el promedio parcial para cada uno de ellos,

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

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

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

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

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

En los párrafos pasados se describió el algoritmo de MC cuando el sistema de interés se estudia en el ensamble N, V, T . No obstante, cuando las simulaciones se realizan en el ensamble *isotérmico-isobárico* (N, Π, T), el número de moléculas, la temperatura y la presión superficial son constantes, mientras que el volumen fluctúa de tal forma que Π sea constante. Por tal razón en

las simulaciones se realizan tres movimientos adicionales que manipulan las dimensiones del área de la base de la caja de simulación: dos que cambian los lados del paralelogramo en el plano $x - y$, y una deformación de cizalla que permite modificar el ángulo de las esquinas de la base de la caja de simulación. Esta deformación facilita el rearrreglo de las moléculas permitiendo alcanzar eficientemente estados de equilibrio que de otra forma no serían accesibles.

2.3. Parámetros de la simulación

Los valores de los parámetros usados en las simulaciones moleculares que reporta esta tesis son: $N = 144$, que corresponde al total de moléculas anfífilas, $M_0 = 500$, que representa el número de mediciones en cada bloque, y $M'_0 = 600$, el número de bloques sobre el que se realiza el promedio y la evaluación de las fluctuaciones. Las observables físicas que se midieron en las simulaciones son las siguientes: la energía potencial total, la energía del potencial de LJ, la energía del potencial angular, la energía potencial de los enlaces, la entalpía, la energía de interacción entre las cabezas, y la energía de interacción de los monómeros de la cola con las cabezas. Así también se tienen archivos con las coordenadas de las configuraciones de la monocapa al iniciar y finalizar la simulación, los ángulos formados por los enlaces entre monómeros vecinos cercanos en cada una de las moléculas, la inclinación efectiva de cada molécula, las componentes del tensor de presiones, el parámetro de orden de la inclinación así como el parámetro de orden posicional de las cabezas. Algunos otros se explicaran mas adelante.

La especificación de las posiciones y orientaciones iniciales, puede reali-

zar en una variedad de formas. Dependiendo de la región de temperaturas de interés y de las características del sistema, se elige una configuración desordenada (altas temperaturas) o bien una configuración ordenada (bajas temperaturas). Desde un punto de vista operacional, es recomendable expresar todas las cantidades de interés en términos de las escalas características del sistema. Por ejemplo, las distancias se expresan en términos del diámetro característico de los monómeros, σ_T , la energía en términos de la profundidad del potencial de LJ, ϵ_{LJ} , la temperatura en unidades de ϵ_{LJ}/k_B , la presión en unidades de $\Pi_0 = \frac{\epsilon_{LJ}}{\sigma_T^2}$, etc. En lo que sigue, se usarán unidades en las que $k_B = 1$. Los intervalos de valores de la presión y la temperatura en los que se realizarán las simulaciones son: $0 \leq \Pi \leq 70mN/m$ y $0 \leq T \leq 100^\circ C$. En unidades reducidas, los intervalos correspondientes son $0 \leq \Pi \leq 40$ y $0 \leq T \leq 3$, respectivamente.

El código lee un archivo de entrada que contiene los valores específicos de los parámetros de la simulación, esto es, definen cada uno de los parámetros de los potenciales de interacción considerados en el modelo. También contiene otros parámetros, como son: el número de monómeros, el número de moléculas anfífilas, la temperatura, y la presión. Este archivo también define las dimensiones de la caja de simulación en el plano $x - y$. Es importante notar que la dimensión de la caja en la dirección del eje z no está definida ya que no es un parámetro relevante debido a que el interés es estudiar los efectos de semi-confinamiento bidimensional de las cabezas en el plano $x - y$. En la siguiente tabla se muestra un resumen de los parámetros relevantes del sistema y de las simulaciones.

Variable	Valor reducido
N° de moléculas	144
N° de monómeros por molécula	7
Longitud X de la caja	13.52
Longitud Y de la caja	11.71
ángulo de los vértices de la caja	60°
Temperatura	0-3.0
Presión	0-40
ϵ_{LJ}	1.0
σ	1.00
r_{cut}^{LJ}	2.00
ϵ_{LJ}^{HH}	1.0
σ_{HH}	1.20
r_{cut}^{HH}	1.20
ϵ_{LJ}^{HT}	1.0
σ_{HT}	1.10
r_{cut}^{HT}	1.10
ϵ_{ed}	100
ϵ_{BA}	10
ϵ_{FENE}^H y ϵ_{FENE}^T	$10\epsilon_{LJ}$
Desplazamiento de cada monómero en una movida de MC	0,05
Deformación de los lados de la caja de simulación	0.07
Deformación del ángulo de inclinación de la base	0,8
Alcance mínimo del potencial de interacción (en unidades de una celda)	0.5
Alcance máximo del potencial de interacción (en unidades de una celda)	0.9

Cuadro 2.1: Parámetros de las simulaciones moleculares

2.4. Cantidades termodinámicas

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

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

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

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

debido a que las simulaciones que se reportan en esta tesis se realizarán en el ensamble N, Π, T , es necesario escribir la función de partición en esta representación. Para ello se realiza una transformación de Laplace de $\mathcal{Z}_{N,V,T}$ [44, 58]. De esta forma se obtiene la función Hamiltoniana efectiva \mathcal{H} , que define al sistema de interés en la representación N, Π, T ,

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

donde $V(r)$ representa la energía interna, Π es la presión superficial aplicada, N es el número de partículas en el modelo y $A = L_x L_y \sin(\alpha)$ es el área de la base de la caja de simulación. La función de partición correspondiente se escribe como,

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

El valor promedio de una observable X en este ensamble está dado por la siguiente relación

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

Debido a que el tensor de presiones se calcula en las simulaciones escribiremos la expresión explícita para su evaluación, utilizando el teorema del virial:

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

aquí F_i denota la fuerza sobre la partícula i -ésima.

2.5. Parámetros de orden

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

2.5.1. Parámetro de orden hexagonal Ψ_6

Este parámetro está asociado con el orden de los enlaces entre las cabezas de las moléculas anfífilas. Se define como:

$$\Psi_6 = \left\langle \left| \frac{1}{6n} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^6 \exp \{i 6 \phi_{jk}\} \right|^2 \right\rangle.$$

La primera suma corre sobre el índice j que numera las cabezas del sistema, el índice k numera los seis vecinos más cercanos, el ángulo ϕ_{jk} se mide entre el vector que conecta las dos cabezas y el eje x positivo de un sistema de referencia en el plano $z = 3$. De acuerdo con su definición algebraica, este parámetro tiene valores complejos; no obstante, su parte real es la que tiene relevancia física. Este es diferente de cero en la fase hexagonal cuasi cristalina y en la fase hexática; el arreglo hexagonal es característico de la fase condensada (LC), así nos resulta de gran ayuda para identificar los límites entre las fases líquido expandido y líquido condensado [9].

2.5.2. Correlación de las inclinaciones moleculares.

Este parámetro nos da una medida de la correlación de las inclinaciones de los monómeros en cada una de las moléculas. La correlación K_{NN} , se define de la siguiente manera,

$$K_{NN} := \left\langle \frac{1}{6n} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^6 \frac{3}{2} \cos^2(\theta_{jk}) - \frac{1}{2} \right\rangle$$

Los subíndices numeran los monómeros de igual manera que en la evaluación de Ψ_6 . No obstante, aquí el ángulo θ_{jk} es el ángulo de inclinación entre los vectores directores Fig. 2.7 de los monómeros vecinos cercanos en cada molécula.

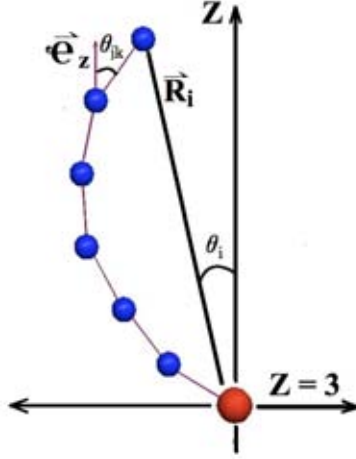


Figura 2.7: Molécula anfifílica

2.5.3. Promedio de la inclinación molecular

Para medir el orden orientacional de las moléculas, se calcula el promedio de inclinación de las moléculas, $\langle \cos(\theta_i) \rangle$, donde θ_i representa el ángulo de inclinación respecto de la vertical del vector director, \vec{R}_i , que va del centro de la cabeza al centro del último monómero de cada molécula. Este promedio se obtiene mediante la expresión

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

donde la notación, $[\cdot]$ indica el promedio en el ensamble, es decir, el promedio en la monocapa en un ciclo de Monte Carlo, mientras que la notación, $\langle \cdot \rangle$ indica el promedio termodinámico el cual se obtiene cuando se finaliza la simulación.

No obstante, esta cantidad por sí sola no proporciona información comple-

ta en relación a si en las moléculas existe una correlación en las inclinaciones o bien si hay una inclinación efectiva. Es decir, si los enlaces de los monómeros en cada molécula tienden a orientarse en la misma dirección o bien si el último o penúltimo enlace de la cola forman un ángulo mayor que cero con el resto de la molécula. Por lo tanto, para completar la información sobre las inclinaciones de las moléculas, es necesario considerar la longitud de la proyección, \vec{R}_{xy} , del vector \vec{R}_i , Fig. 2.7, sobre el plano $x - y$, esto es,

$$R_{xy} = \sqrt{\langle [x]^2 + [y]^2 \rangle}.$$

El parametro R_{xy} es cero cuando las moléculas están ordenadas verticalmente, es decir, en la fase ordenada no inclinada (LC-U). No obstante, R_{xy} es diferente de cero, en el caso de una correlación perfecta, como en el caso de la fase inclinada hacia sus vecinos más cercanos (LC-NN) y aumenta ligeramente cuando la inclinación es hacia sus segundos vecinos (LC-NNN). Sin embargo, R_{xy} , al igual que en la fase (LC-U), decrece en forma importante cuando las moléculas muestran desorden orientacional total, es decir, cuando están en la fase de líquido expandido (LE).

Por otro lado el parametro $\langle \cos \theta_i \rangle$ tiene valor de uno, cuando las moléculas están ordenadas verticalmente (LC-U), y decrece cuando las cadenas sufren una inclinación (LC-NN y LC-NNN).

Capítulo 3

Resultados

Los resultados que se presentan y describen en este capítulo se obtuvieron mediante extensas simulaciones usando el método de Monte Carlo en el ensamble (N, Π, T) . El intervalo de temperaturas, en unidades reducidas, en que se realizaron las simulaciones numéricas fué $0,1 \leq T^* \leq 3$, mientras que el intervalo de presiones, también en unidades reducidas, fué $1 \leq \Pi^* \leq 40$. Los parámetros relevantes del sistema y de las simulaciones se indican en la tabla que se muestra en el capítulo 2.

La configuración inicial del sistema se eligió de dos configuraciones ordenadas de las moléculas. La primera corresponde a un arreglo en el que las cabezas se localizan en los nodos de una red cuadrada y las colas están completamente verticales. En la segunda configuración las cabezas se posicionan en los nodos de una red hexagonal bidimensional con las colas totalmente verticales.

Se encontró que para equilibrar el sistema es necesario realizar del orden de 10^6 ciclos de Monte Carlo, para cada una de las temperaturas y presiones

estudiadas. Una vez equilibrado el sistema, cada corrida consistió típicamente de 3×10^5 ciclos de Monte Carlo. Los promedios termodinámicos de las observables físicas de interés se calcularon formando 600 bloques cada uno con 500 valores de las observables medidas en cada ciclo de Monte Carlo. Se obtuvo el promedio de las observables en cada uno de los 600 bloques. Esto último ayuda a reducir posibles correlaciones entre los valores de las mediciones. Las fluctuaciones estadísticas de las observables se obtuvieron calculando la desviación estándar de los promedios de cada uno de los bloques.

3.1. Fases termodinámicas

Estudiaremos solamente la caracterización de las cuatro fases siguientes, LE, LC-NN, LC-NNN y LC-U. Calcularemos los diagramas de fases de la presión superficial *versus* la temperatura (Π -T) y el de la presión superficial *versus* el área de la monocapa (Π -a). Para cada una de las fase se presentará una fotografía instantánea de una configuración molecular típica. En las configuraciones las cabezas de las moléculas están representadas con una molécula de color rojo mientras que los monómeros que componen las colas se representan con moléculas de color azul.

3.1.1. Fase LE

La fase LE se presenta en la región de altas temperaturas y presiones bajas. Las simulaciones moleculares indican que en esta fase termodinámica las cabezas de las moléculas están desordenadas posicionalmente, mientras que las colas de las moléculas presentan desorden orientacional debido a la conformación de las colas. En la figura 3.1 se muestra una configuración típica de esta fase. Debido al desorden posicional y orientacional el área efectiva

que ocupa el sistema como un todo es máxima y ésta es la razón por la que se le denomina la fase de líquido expandido (LE).

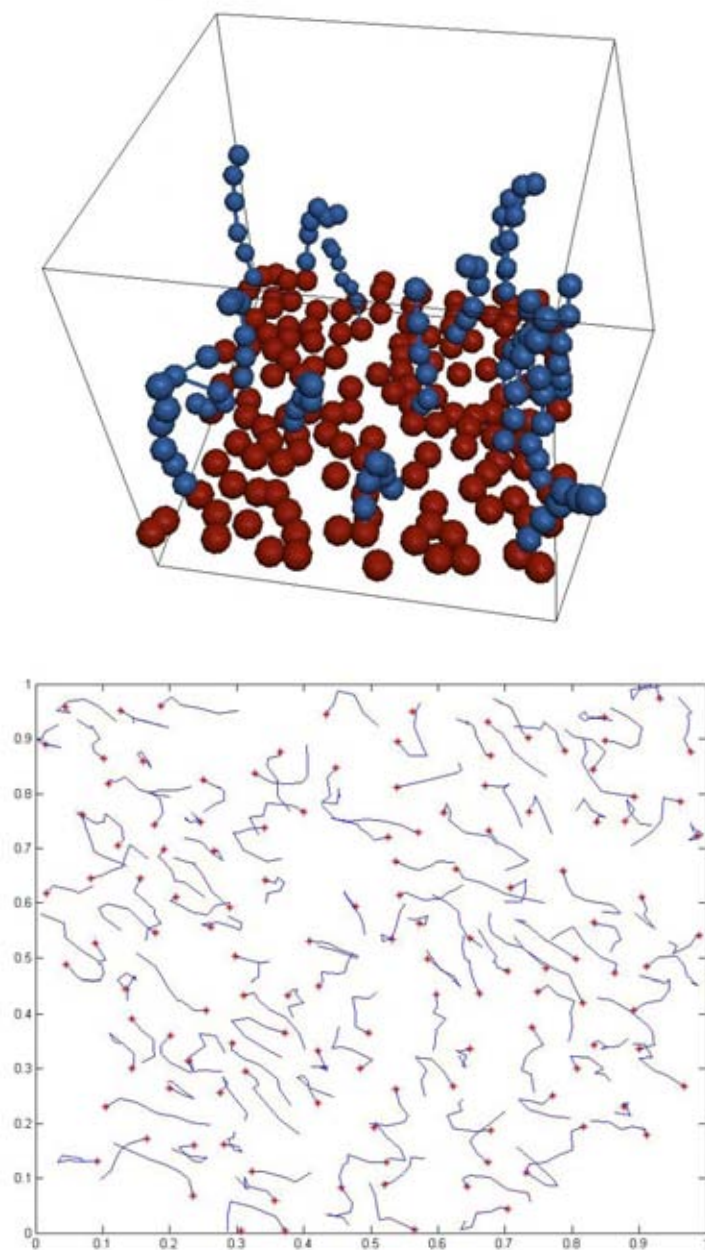
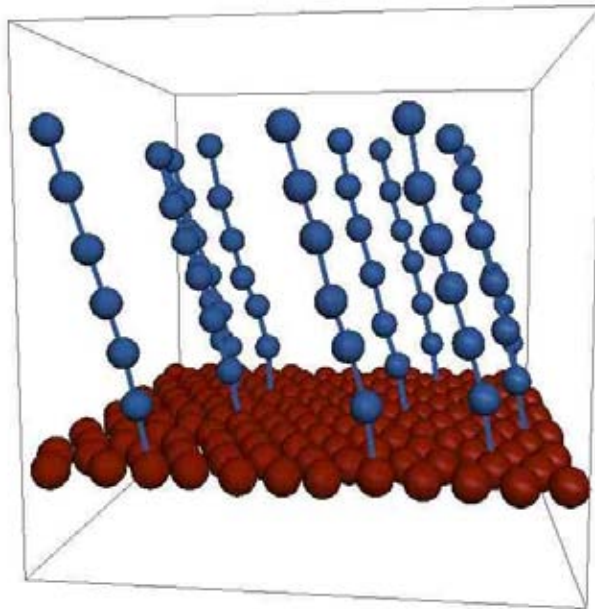


Figura 3.1: Vista superior de una configuración molecular típica en la fase de líquido expandido.

3.1.2. Fase LC-NN

La fase LC-NN se presenta típicamente en la región de temperaturas y presiones bajas. De las simulaciones moleculares se observa que el grupo de cabezas tienden a formar módulos hexagonales que minimizan la energía de interacción entre cabezas mientras que todas las colas de las moléculas tienden a orientarse con una ligera inclinación hacia una de las cabezas vecinas más cercanas. También se observa que es difícil distinguir entre ésta fase inclinada y la fase con inclinación hacia la molécula que es segundo vecino más cercano. En la figura 3.2, se muestra una configuración molecular típica de la fase con inclinación hacia las cabezas vecinas más cercanas en el arreglo hexagonal.



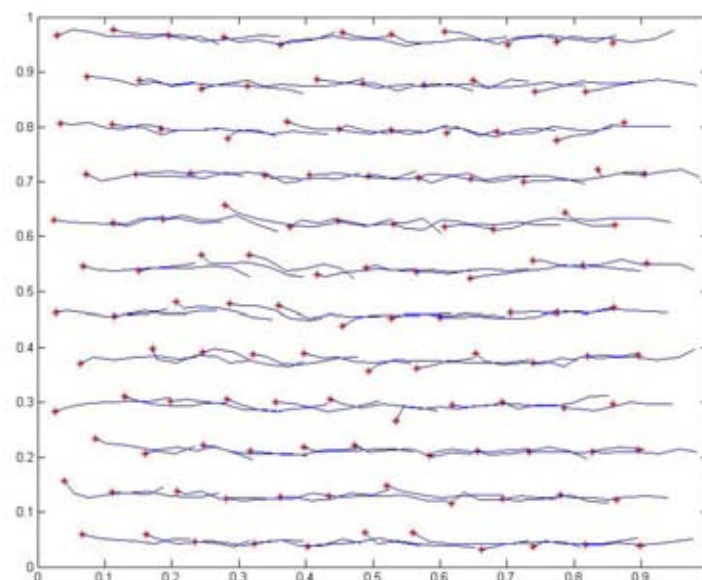


Figura 3.2: Vista superior de una configuración instantánea con parámetros termodinámicos, $\Pi = 10$, $T = 0,5$ en la fase líquido condensado inclinado hacia el vecino más cercano

3.1.3. Fase LC-NNN

El arreglo molecular de esta fase es similar al anterior, las cabezas se localizan en un arreglo hexagonal mientras que las colas están inclinadas hacia las cabezas moleculares que son segundos vecinos más cercanos. Esta fase se obtiene aumentando ligeramente la presión y disminuyendo la temperatura a partir de la fase LC-NN, y se puede observar con más facilidad cuando el tamaño de las cabezas es ligeramente mayor que el tamaño de los monómeros de las colas. En la figura 3.3 se muestra una configuración molecular típica de esta fase.

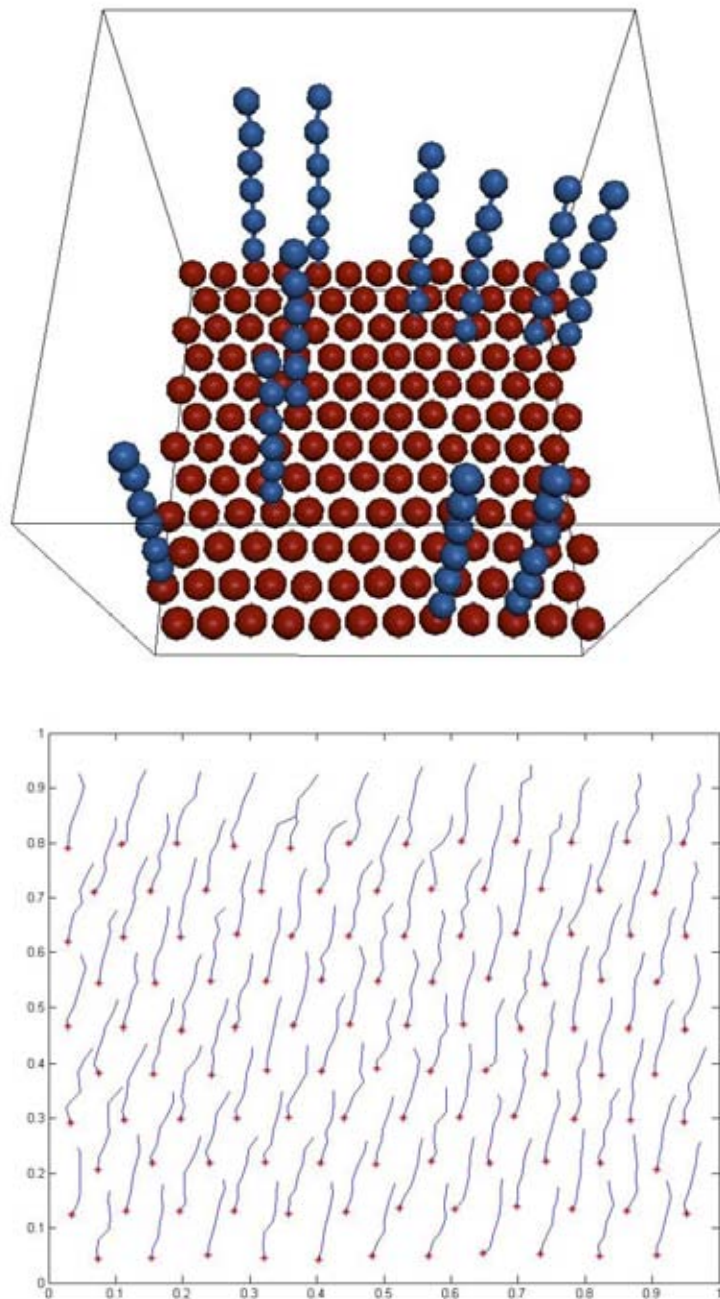
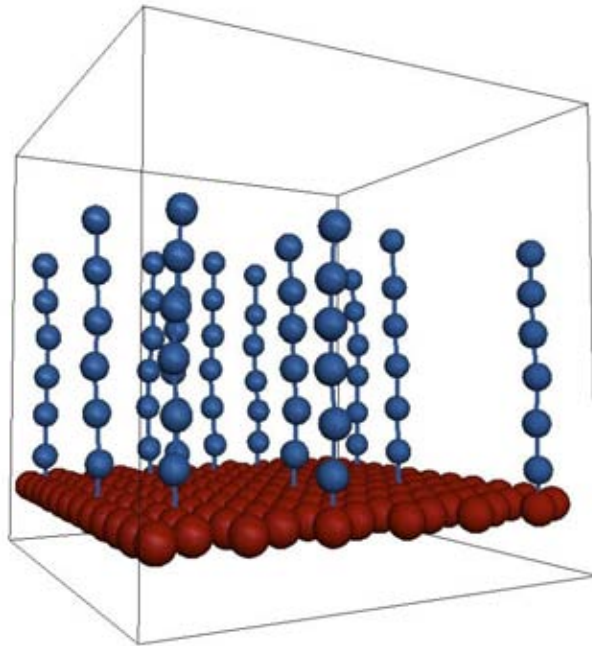


Figura 3.3: Vista superior de una configuración instantánea con parámetros termodinámicos, $\Pi = 5$, $T = 0.5$ y $\sigma = 1.06$ en la fase líquido condensado con inclinación hacia el segundo vecino más cercano (LC-NNN).

3.1.4. Fase LC-U

Al aumentar aún más la presión, se obtiene la fase de líquido condensado no inclinado, en la que las colas de las moléculas tienden a alinearse verticalmente. En esta fase también se mantiene el orden hexagonal de las cabezas de las moléculas. Este arreglo molecular se obtiene con más facilidad cuando los enlaces entre monómeros son rígidos. En la figura 3.4, se muestra una configuración molecular típica.



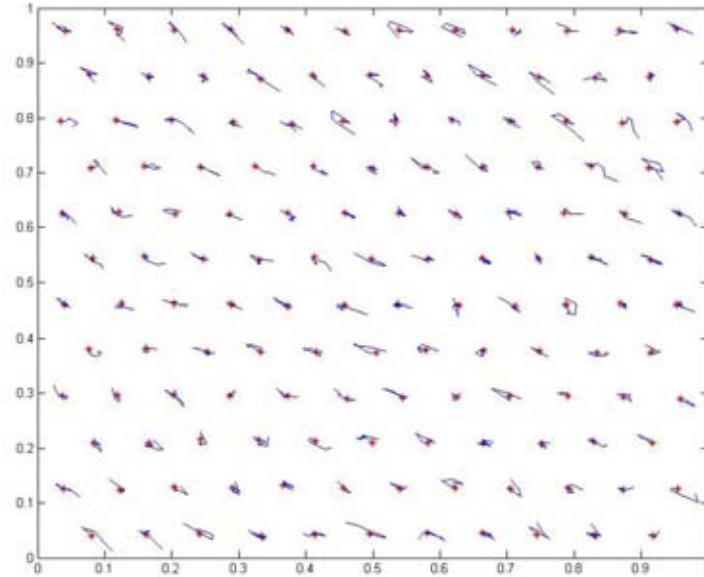


Figura 3.4: Vista superior de una configuración instantánea con parámetros termodinámicos, $P = 18$, $T = 0.5$ en la fase líquido condensado no inclinado.

3.2. Transición de fase LC-LE

La transición entre las fases LC y LE está caracterizada por el rompimiento del orden hexagonal en la estructura de las cabezas. Además, disminuyen las correlaciones de la orientación de las colas de las moléculas, tanto en los enlaces como en la inclinación molecular.

El parámetro de orden es una cantidad física que nos permite verificar cuando hay un rompimiento en alguna de sus simetrías y el sistema presenta una transición orden-desorden. En la fase desordenada el parámetro de orden es cero mientras que en la fase ordenada es positivo y se normaliza tal que

sea igual a la unidad. En los párrafos siguientes introduciremos los resultados de los parámetros de orden hexagonal y orientacional.

3.2.1. Parámetro de orden hexagonal Ψ_6

En la figura 3.5 se muestra el comportamiento del parámetro de orden Ψ_6 , como función de la temperatura. Esta cantidad se definió con detalle en la sección 2.5.1; y es una medida del orden posicional de las cabezas de las moléculas. Se observa que hay un intervalo de temperaturas en el que su valor es cercano o igual a la unidad. Esto es una indicación del ordenamiento colectivo de las cabezas en una red hexagonal. Conforme aumenta la temperatura hasta un valor T_c , Ψ_6 disminuye significativamente y va a cero justo alrededor de $T = T_c$ indicando que las posiciones de las cabezas se han desordenado, como una señal de que el sistema se ha pasado a la fase líquido expandido.

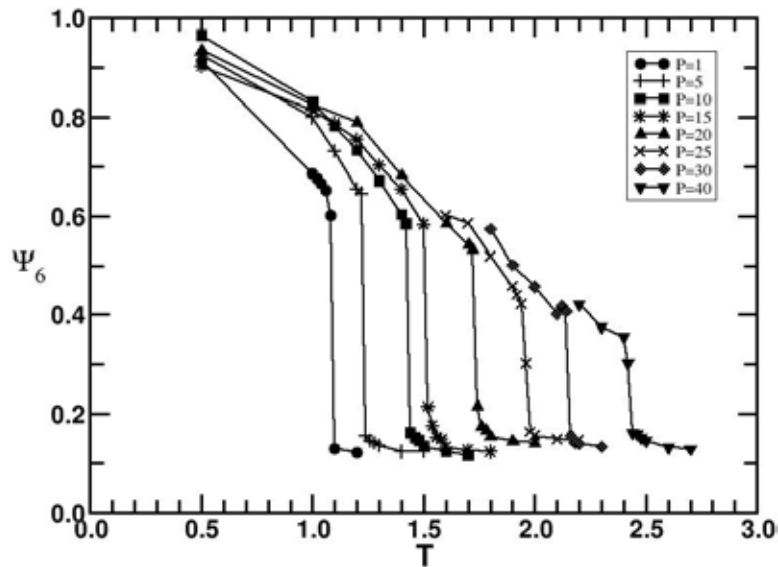


Figura 3.5: Parámetro de orden hexagonal Ψ_6 versus temperatura

Para determinar la línea de coexistencia entre las fases LC y LE, se realizaron simulaciones moleculares a lo largo de varias isóbaras. Para cada presión, se estudió el comportamiento de Ψ_6 como función de la temperatura. Se localizó la temperatura a la cual este parámetro disminuyó súbitamente a cero, y a esta temperatura se le denomina temperatura de transición, T_c . De esta forma, se obtiene el punto (Π, T_c) que forma parte de la línea de coexistencia. Se encontró que las temperaturas de transición aumentaron en la medida en que se aumentó la presión, como se muestra en la figura 3.5. Por otra parte, también se observa que la disminución del parámetro de orden ocurre súbitamente de uno a cero para presiones pequeñas. No obstante, para $\Pi > 15$ el decaimiento o disminución en Ψ_6 ya no es súbito, en lugar de ello Ψ_6 disminuye monotónicamente como se muestra en la figura 3.5.

3.2.2. Correlación de las orientaciones de los enlaces entre monómeros

En la figura 3.6 se muestran las correlaciones de las orientaciones K_{NN} , de los enlaces entre monómeros que constituyen las colas de las moléculas del sistema. Esta cantidad se definió en la sección 2.5.2 y es una medida del orden orientacional de los enlaces entre monómeros. Cuando K_{NN} es cercana a uno significa que la gran mayoría de los monómeros apuntan en una dirección determinada, es decir, ocurre orden orientacional en los enlaces.

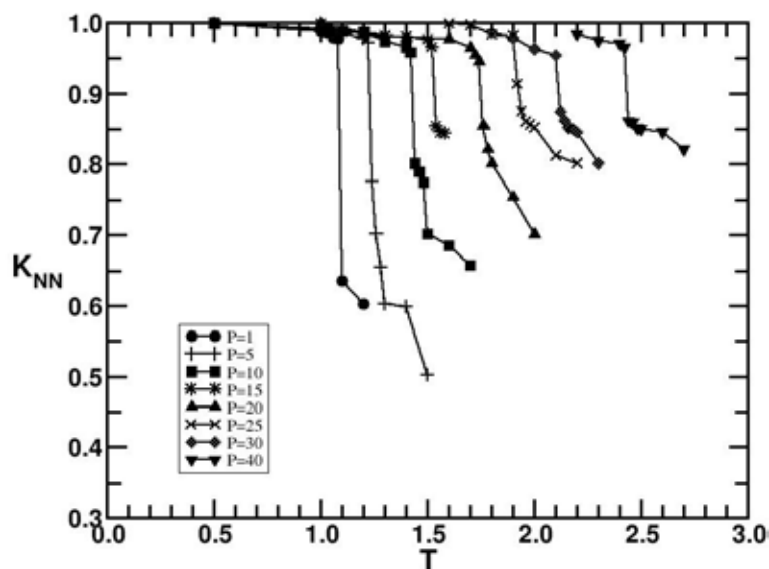


Figura 3.6: Correlación de la inclinación del vecino más cercano versus temperatura

Por otra parte, cuando es pequeña, cercana a cero, los enlaces de los monómeros están desordenados orientacionalmente. Como se esperaría, los resultados de las simulaciones moleculares muestran que al aumentar la temperatura, hay una disminución de estas correlaciones, debido a que las fluctuaciones térmicas introducen desorden en las orientaciones de los enlaces. Por otra parte, también se observa que en la región de bajas presiones, $\Pi < 15$, es más fácil producir desorden orientacional en los enlaces que en la región de altas presiones, $\Pi > 15$, en donde resulta más difícil *doblar* los enlaces entre monómeros.

De lo anterior, se tiene que en la fase líquido expandido, el grupo de monómeros en su mayoría está desordenado orientacionalmente, mientras que en la fase de líquido condensado se tiene orden orientacional de largo

alcance en los enlaces moleculares.

Las simulaciones moleculares sugieren que aún en la fase de líquido expandido, siempre hay una región de temperaturas alrededor de la transición en donde convergen las líneas LC-U, LC-(N)NN y LE, *punto triple*, donde se forman pequeñas acumulaciones de moléculas cuyos enlaces están localmente correlacionados, como se muestra en el arreglo molecular de la Fig. 3.7.

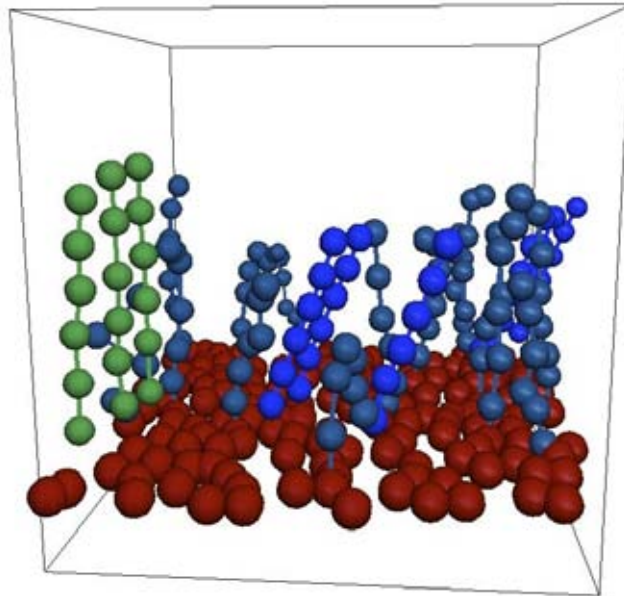


Figura 3.7: Racimos moleculares que indican la existencia de orden orientacional local en los enlaces.

3.2.3. Inclinación colectiva

El parámetro de orden R_{xy} , que se definió en la sección 2.5.3, permite obtener información más completa de la inclinación colectiva de las moléculas. En la región cercana a las fronteras de las fases LC-(N)NN, LE y LC-U/LE

esta cantidad tiene un comportamiento diferente. Cuando las orientaciones de las moléculas son aleatorias se obtiene $R_{xy} \approx 0,25$, mientras que cuando se tiene orden orientacional, $R_{xy} > 0,25$. En la fase no inclinada, cuando las moléculas están completamente verticales, –región de altas presiones–, $R_{xy} \simeq 0$. Por otra parte, en la región de pequeñas presiones y bajas temperaturas, donde se presentan las fases LC–NN(N), $R_{XY} > 0,25$ debido a que en esta región existe una correlación en la inclinación de las moléculas. Al aumentar la temperatura, la correlación de las inclinaciones disminuye, y el sistema pasa a la fase LE. En la figura (3.8). se observa que cuando $\Pi \leq 10$, los valores de R_{xy} disminuyen repentinamente como función de la temperatura. No obstante, para presiones mayores R_{xy} es prácticamente cero indicando el inicio de la fase LU. De acuerdo con las características descritas en esta subsección podemos inferir que la frontera de las fases LC–(N)NN/LC–U se localiza en la región de presiones $\Pi > 10$.

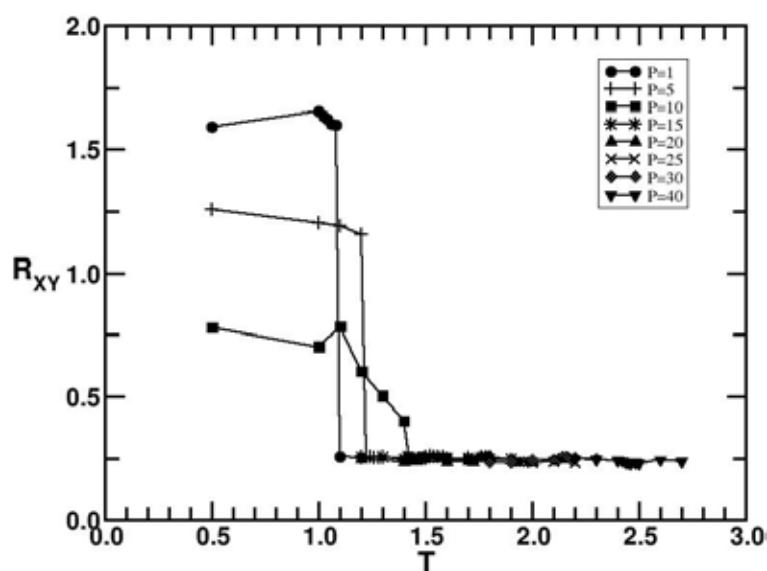


Figura 3.8: parámetro de orden R_{xy} versus temperatura

3.2.4. Promedio de la inclinación molecular

El promedio de la inclinación molecular es un poco más sutil y permite caracterizar mejor la frontera de las fases LC-U/LE. La figura 3.9, muestra el comportamiento del promedio de la inclinación molecular, $\langle \cos \theta \rangle$ como función de la temperatura. En la región $\Pi \geq 10$ y $T \geq 1,4$ se observan discontinuidades en $\langle \cos \theta \rangle$ al aumentar la temperatura. Esto indica que ocurre una transición de una fase donde hay poco ordenamiento orientacional de los enlaces a otra en donde el ordenamiento orientacional de los enlaces es mayor. La temperatura a la que ocurre ésta transición, $T^*(\Pi)$, aumenta conforme la presión aumenta. Este aumento en el orden orientacional se debe a que a altas temperaturas el área por molécula se incrementa ligeramente, dando mayor espacio a las moléculas para que puedan inclinarse más.

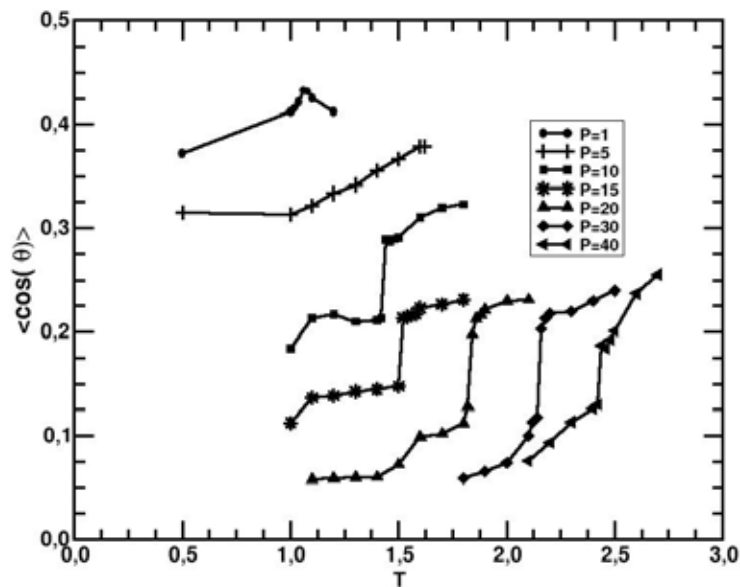


Figura 3.9: Parámetro de orden $\langle \cos \theta \rangle$ versus temperatura

3.2.5. Densidad superficial molecular

Se define la densidad superficial molecular como la razón del número de moléculas, dividido por el área que ocupan en la monocapa. Esta cantidad como función de la presión y de la temperatura presenta también discontinuidades, ver figura 3.10. Esta es una cantidad importante debido a que puede medirse con relativa facilidad en el laboratorio. Las temperaturas a las que ocurren las discontinuidades como función de la presión son las mismas temperaturas T' s en las que se observan también discontinuidades en el comportamiento de $\langle \cos \theta \rangle$, K_{NN} , y Φ_6 , delimitando así la frontera entre las fases LC y LE.

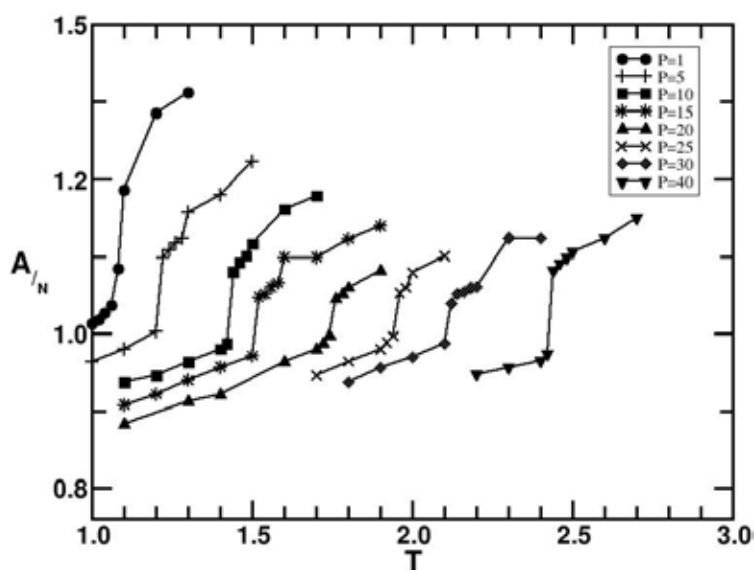


Figura 3.10: Densidad superficial molecular versus temperatura para diferentes presiones.

En la figura 3.10, también se observa que el punto medio de las disconti-

nidades fluctúa poco alrededor del valor promedio, $A/n \approx 1,03$. C.Standler [9], observó un comportamiento similar en sus simulaciones.

3.3. Transición de fase LC–NN(N)/LC–U

La transición de fase LC–(N)NN/LC–U está caracterizada por la pérdida de inclinación molecular hacia una de las cabezas moleculares que es vecino más cercano, o bien hacia una de las cabezas moleculares que es segundo vecino más cercano. En ambos casos ocurre un alineamiento completo de los enlaces entre monómeros a lo largo de la vertical, esto es, $\langle \cos \theta \rangle \approx 1$ y $R_{xy} \approx 0$. Esta transición se presenta al aumentar la presión del sistema incrementando así la densidad superficial molecular, que a su vez, causa un realineamiento hacia la posición vertical de las moléculas.

3.3.1. Inclinación molecular colectiva

La cantidad que da información en relación a la transición LC–(N)NN/LC–U, es el parámetro de inclinación colectiva, R_{xy} . En la figura (3.11), se muestra el comportamiento de R_{xy} como una función de la presión a largo de las isothermas, $T = 0,5$ y $T = 1,0$. Se observa que R_{XY} decrece monótonicamente conforme aumenta la presión. La isoterma correspondiente a $T = 0,5$ muestra un cambio en la tendencia de R_{xy} a disminuir cuando $15 < \Pi < 17$. No obstante, al aumentar la temperatura, como se ve en la isoterma $T = 1$, el cambio de tendencia en el comportamiento de R_{xy} ocurre cuando $12 < \Pi < 15$. Para presiones mayores que 20, $R_{xy} \gtrsim 0,2$ y su comportamiento es casi constante como función de la presión. Este cambio de tendencia permite identificar la región de transición de fase entre LC–NN(N) y LC–U. Otra característica importante en el comportamiento de R_{xy} es que para presiones, $P < 5$, ve-

mos que $R_{xy}(T = 0,5) < R_{xy}(T = 1,0)$. Esto parecería indicar que la fase de mayor temperatura está más ordenada que la fase de menor temperatura. Sin embargo, esta aparente contradicción se explica observando que en la isoterma, $T = 1,0$ las moléculas se orientan hacia uno de sus segundos vecinos más cercanos presentando una inclinación mayor lo que da origen a que R_{xy} aumente. En la isoterma, $T = 0,5$, las moléculas se orientan hacia uno de los vecinos más cercanos presentando una menor inclinación. Debido a lo anterior, se tiene $R_{xy}(T = 0,5) < R_{xy}(T = 1,0)$.

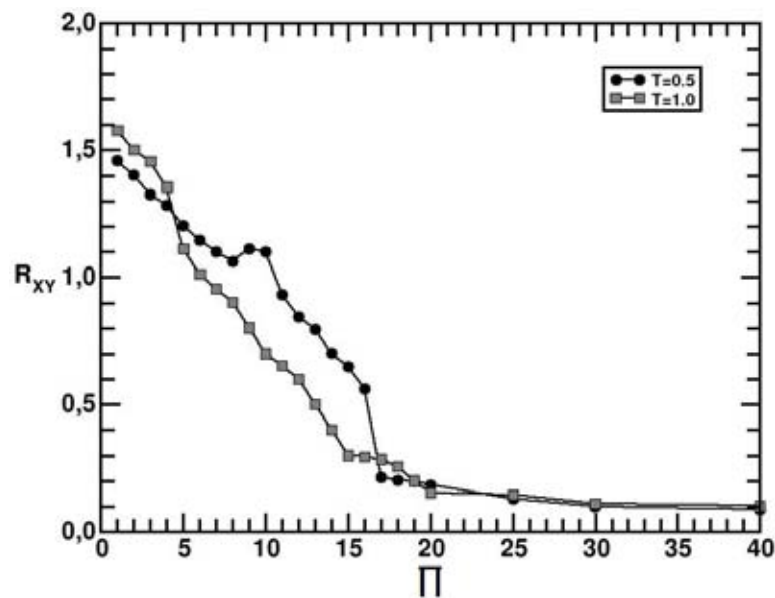


Figura 3.11: Parámetro de orden de la inclinación molecular, R_{xy} versus presión para $T = 0,5$ y $T = 1,0$.

3.3.2. Promedio de la inclinación molecular

El promedio del ángulo de inclinación molecular $q = \langle \cos \theta_i \rangle$ se muestra en la figura 3.12 como una función de la presión para las temperaturas $T = 0,5$ y $T = 1,0$. Como ya se explicó en la sección 2.5.3, este parámetro es

una medida de la inclinación molecular colectiva. No obstante, esta cantidad no permite una estimación precisa de la frontera entre las fases LC–NN(N) y LC–U. Esto se debe a que los ángulos de inclinación moleculares son pequeños respecto de la vertical cuando el sistema está en una vecindad de la frontera de fases pero del lado de la fase LC–NN(N).

En la figura 3.12, se observa que como función de la presión las isotermas de q decrecen monótonicamente sin que exista un cambio súbito en su comportamiento. Debido a esto no es fácil detectar la existencia de una transición de fases. Por lo tanto, es necesario recurrir al comportamiento del parámetro de orden R_{xy} que se estudió en la sección anterior.

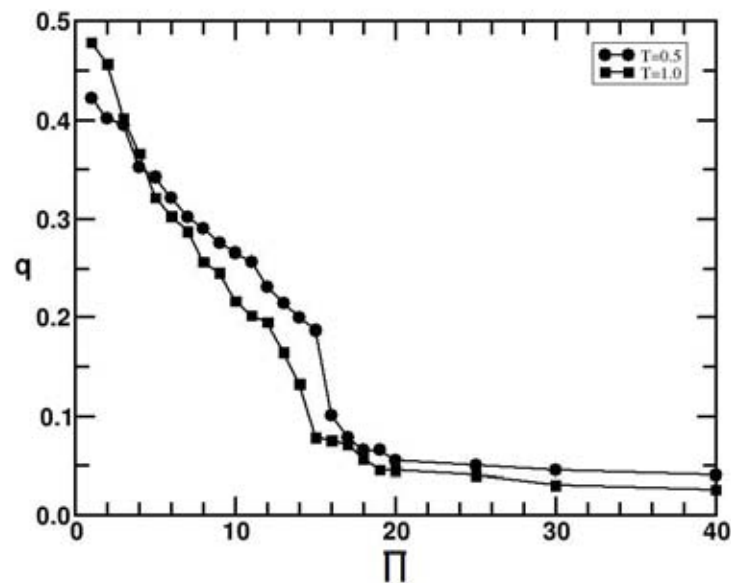


Figura 3.12: Promedio de la inclinación molecular ($q = \langle \cos \theta_i \rangle$) versus presión para las isotermas $T = 0,5$ (●) y $T=1.0$ (■).

3.3.3. Densidad superficial molecular

En la figura 3.13 se muestran dos isotermas, $T = 0,5$ (●) y $T=1.0$ (■), como funciones de la presión. Se observa que la densidad superficial molecular decrece monótonicamente conforme aumenta presión. También podemos notar que la densidad superficial molecular se incrementa al aumentar la temperatura. Sin embargo, no se observa comportamiento alguno que indique la existencia de un cambio de fases.

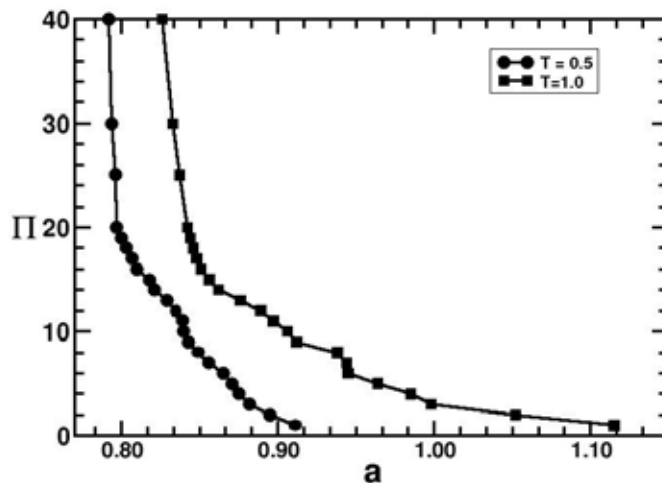


Figura 3.13: Densidad superficial molecular versus presión

3.3.4. Comportamiento de R_{xy} para dos tamaños diferentes de las cabezas moleculares

Con la intención de analizar cómo afecta la densidad superficial de las cabezas en la monocapa la transición de la fase LC–NN(N) a la fase LC–U se realizaron simulaciones para estudiar el comportamiento de R_{xy} como

función de la presión considerando dos tamaños de la parte repulsiva, σ_{HH} , del potencial de LJ entre las cabezas moleculares, $\sigma_{HH} = 1$ (●) y $\sigma_{HH} = 2$ (■). Observamos que, la fracción de llenado de las cabezas $\phi(\sigma_{HH} = 1)$ es menor que $\phi(\sigma_{HH} = 2)$. Los resultados se muestran en las isotermas de las figuras 3.14 ($T = 0,5$) y 3.15 ($T = 1,0$). Se observa que el comportamiento de R_{xy} es similar para los dos valores de σ_{HH} . Es decir, R_{xy} decrece monótonicamente al aumentar la presión y es igual a cero cuando $\Pi \gtrsim 18$ indicando la presencia de la fase LC-U. No obstante se tiene que sistemáticamente $R_{xy}(\sigma_{HH} = 1) > R_{xy}(\sigma_{HH} = 2)$. Esto es de esperarse debido a que cuando la fracción de llenado de las cabezas moleculares el resto de la molécula (colas) quedan con un espacio menor para inclinarse.

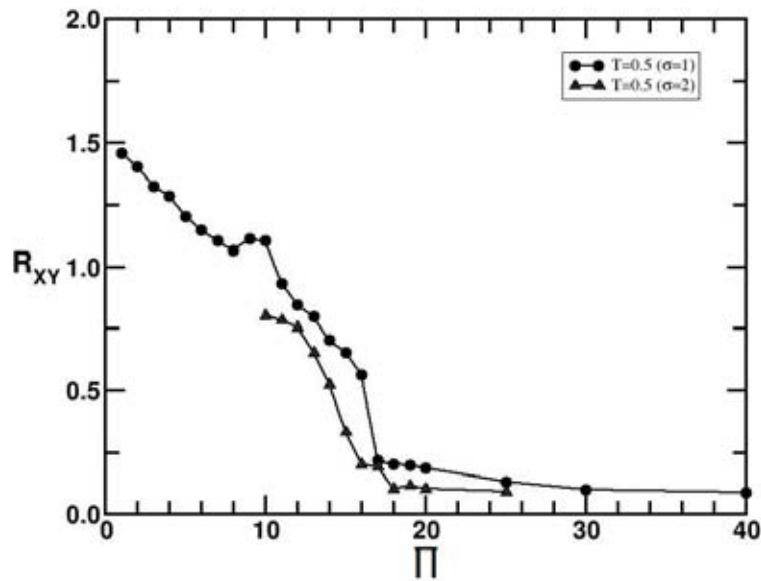


Figura 3.14: Parámetro de inclinación molecular, R_{xy} , versus presión a la temperatura $T = 0,5$.

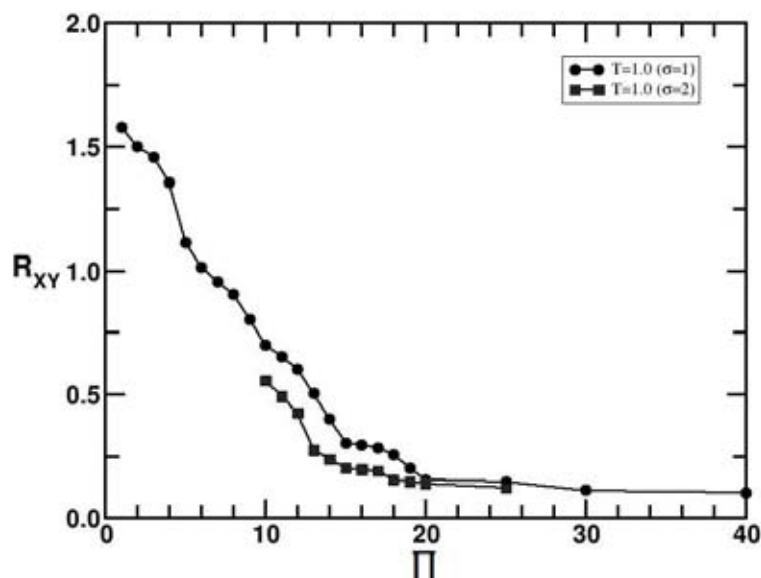


Figura 3.15: Parámetro de inclinación molecular, R_{xy} versus presión a la temperatura $T = 1,0$.

3.4. Diagrama de fases

Finalmente en esta sección se estudian los diagramas de fases Π versus T y T versus A del sistema. Estos se obtienen analizando el comportamiento de los diferentes parámetros de orden y correlaciones que se calcularon en las secciones anteriores. Recordamos que el comportamiento de un parámetro de orden es tal que es mayor que cero en la fase ordenada –bajas temperaturas– y adquiere valores muy pequeños o es cero en la fase desordenada –altas temperaturas–. Entre estos dos regímenes de temperatura hay un intervalo pequeño de temperaturas en el que el parámetro de orden decrece abruptamente. El punto medio de este intervalo se considera como la temperatura de transición, T' . Es importante notar que el tamaño de este intervalo se hace

muy pequeño y eventualmente tiende a cero conforme el tamaño del sistema aumenta y tiende a infinito, en cuyo caso la temperatura de transición queda perfectamente definida. Las barras de error de las temperaturas de transición se estimaron considerando la magnitud del intervalo de variación ΔT de la temperatura que se le asignó el valor típico de $\Delta T = 0,1$. En el caso de las presiones de transición se siguió un procedimiento análogo, tanto en su valor estimado como en la barra de error correspondiente.

3.4.1. Diagrama de fases presión versus temperatura

El diagrama de fases $\Pi(T)$, se estimó el diagrama de fases en los siguientes intervalos de temperatura y presión, $0 < T < 3$ y $1 \leq \Pi \leq 40$, en unidades reducidas. Para ello, se usaron los resultados obtenidos de las simulaciones. El diagrama obtenido en esta tesis difiere del obtenido por Standler [9], en dos puntos. Primero, la frontera de fases LC/LE que aquí se presenta esta recorrida ligeramente hacia la región de bajas temperaturas. Segundo, la frontera de fases LC-(N)NN/LC-U que aquí se presenta tiene una pendiente negativa y de valor absoluto pequeño, mientras que la de Standler esta frontera tiene una pendiente también negativa pero con valor absoluto mucho mayor. Estas diferencias se pueden entender debido a que el modelo de Standler no considera las posibles ondulaciones de la monocapa en la dirección vertical. No obstante, el modelo estudiado en esta tesis produce diagramas de fases más parecidos a los datos experimentales [62]. Por lo tanto, podemos concluir que la existencia de un grado de libertad de las cabezas perpendicular a la monocapa mejora los resultados de las simulaciones moleculares.

No es posible una localización precisa de la frontera LC-(N)NN / LC-U debido a que las fluctuaciones en la presión son grandes. Además la esti-

mación de ésta frontera de fases se dificulta en la región donde convergen las líneas de coexistencia LE, LC-NN(N) y LC-U, punto triple, debido a que el comportamiento de los parámetros de orden estudiados no permite definir con claridad la fase en que se encuentra el sistema. Al estudiar el comportamiento del parámetro de orden, R_{xy} como función de la presión (a las temperaturas $T = 0,5$ y 1) se observa una discontinuidad en la forma en que R_{xy} decae a cero, sugiriendo que la transición, LC-NN(N)/LC-U es de primer orden.

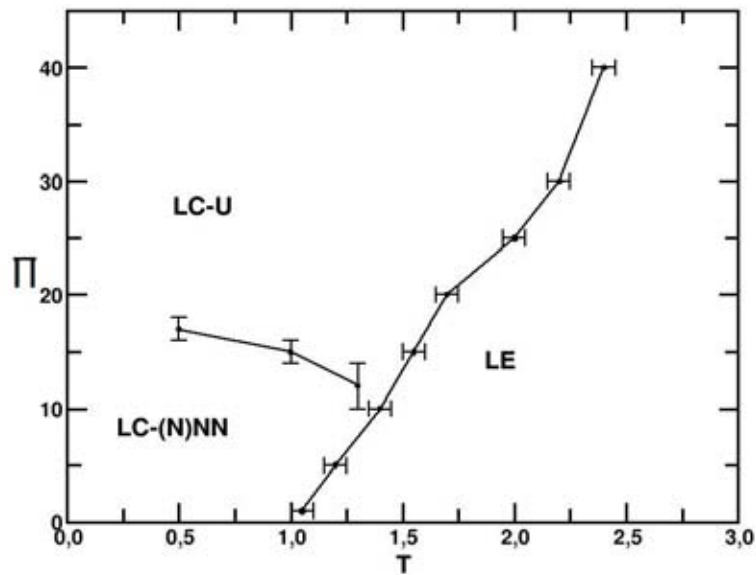


Figura 3.16: Diagrama de fases presión versus temperatura.

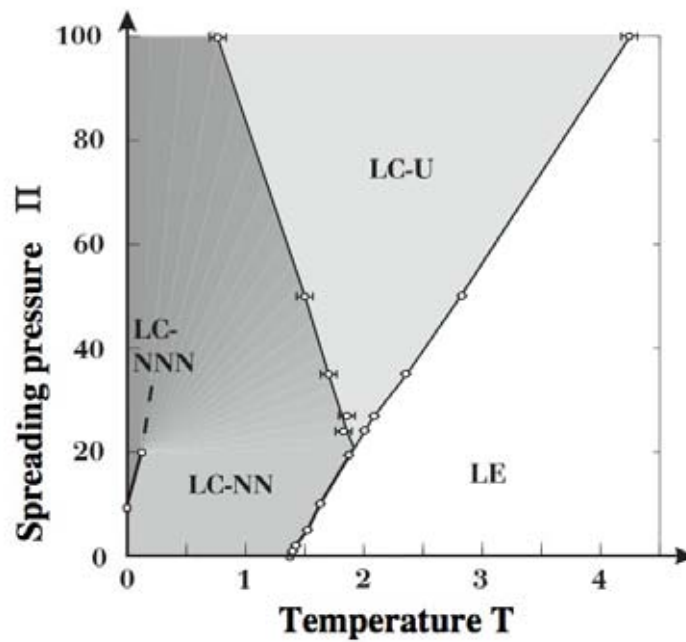


Figura 3.17: Diagrama de fases presión versus temperatura obtenido en la referencia [9]

3.4.2. Diagrama de fases temperatura versus densidad superficial molecular

Para construir el diagrama de fases temperatura versus densidad superficial molecular usaremos los resultados de las secciones 3.2.5 y 3.3.3 en donde se estudio el comportamiento de la densidad superficial molecular como función de la temperatura y de la presión, respectivamente. Encontramos que la densidad superficial molecular presenta discontinuidades al cambiar la temperatura. En la figura 3.18, se grafican las temperaturas T' , a las que ocurren cada una de estas discontinuidades para un valor de la presión, como una función de la densidad superficial molecular, a . Se observa que la fase LE esta relacionada con densidades superficiales grandes mientras que la fase LC esta

relacionada con densidades superficiales pequeñas. La estimación de la frontera de fases LC–NN(N)/LC–U se basa en el análisis del comportamiento de A como función de Π y el diagrama de fase presión versus temperatura. Como la gráfica de A versus Π muestra un comportamiento suave y continuo es necesario recurrir al diagrama de fases Π versus T para localizar las presiones de transición. La estimación de las barras de error se hizo de la misma forma que en los diagramas de fase anteriores.

Se encontró que las líneas de coexistencia entre las fases LC/LE de esta tesis son similares a los resultados obtenidos en la referencia [9]. No obstante, las líneas de coexistencia del diagrama de fases muestran un corrimiento sistemático hacia la región de bajas temperaturas. Con la finalidad de comparar los diagramas de fases obtenidos en esta tesis se ha incluido en la figura 3.19 el diagrama de fases de la referencia [9].

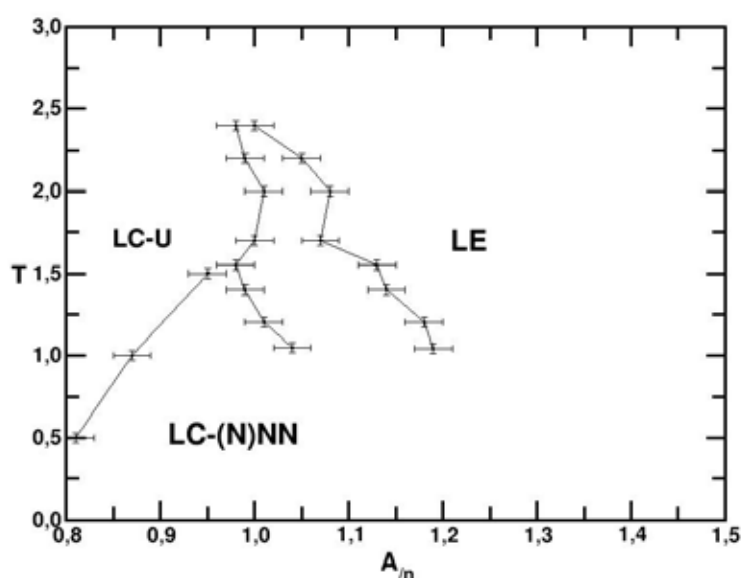


Figura 3.18: Diagrama de fases temperatura *versus* densidad superficial molecular

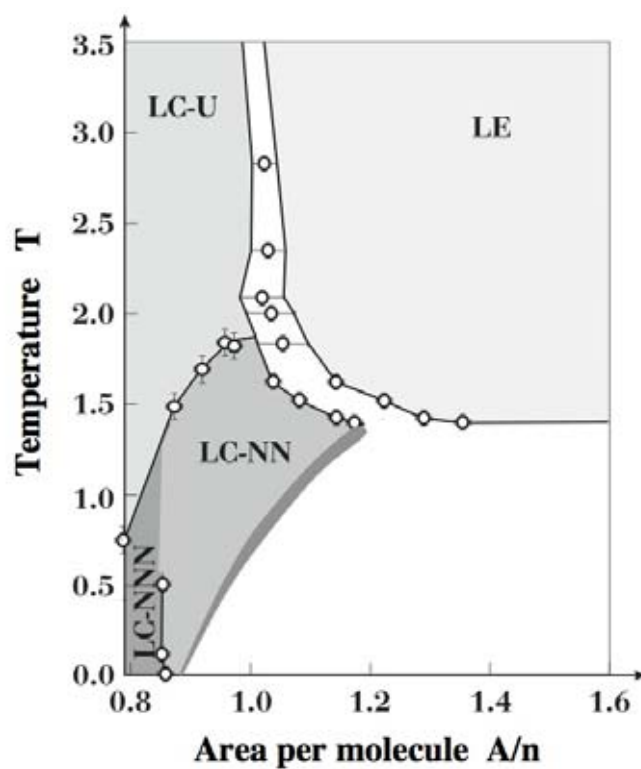


Figura 3.19: Diagrama de fases temperatura *versus* densidad superficial molecular obtenido en la referencia [9]

Capítulo 4

Conclusiones

En la presente tesis se estudiarán las transiciones de fase y los correspondientes diagramas de fases de un modelo molecular que simula el comportamiento de una monocapa de Langmuir. Para ello se estudió el comportamiento de diferentes parámetros de orden como función de la temperatura y la presión. Se estimaron los diagramas de fases, presión *versus* temperatura y densidad superficial molecular *versus* temperatura. Con la finalidad de investigar si la densidad superficial molecular afecta la transición de la fase LC-NN(N) a la fase LC-U, se realizaron simulaciones moleculares considerando dos valores de σ_H , esto es, $\sigma_H = 1$ y $\sigma_H = 2$.

El modelo molecular que se estudia introduce un potencial de interacción del tipo FENE para simular el carácter hidrofóbico de las cabezas moleculares. Esto introduce un grado de libertad que permite movimientos pequeños de las cabezas en la dirección perpendicular a la monocapa. Por otra parte, para simular el carácter hidrofóbico del grupo de las colas se introduce un potencial del tipo FENE entre los monómeros y el sustrato líquido. Estos dos potenciales emulan en cierta forma el carácter anfifílico de las moléculas.

En simulaciones moleculares previas [9, 43, 52], se observarán tres fases

en la región de LC, es decir, LC-NN, LC-NNN y LC-U, donde la transición LC-NN/LC-NNN ocurre en la región de bajas temperaturas, y una sola fase en la región de LE. Las simulaciones se realizaron en el intervalo de presiones $0 < \Pi^* \leq 100$ y temperaturas tales que $0 < T^* \leq 4$. En esta tesis encontramos las mismas fases, excepto que no fue posible distinguir con claridad la transición a bajas temperaturas entre las fases LC-NN/LC-NNN. Además, las simulaciones moleculares que se presentan aquí se realizaron en un intervalo de presiones y temperaturas menores, esto es, $0 < P \leq 40$ y $0 < T \leq 3$. No obstante se calcularon más puntos de los diagramas de fases.

Debido a la introducción del grado de libertad de las moléculas en la dirección perpendicular a la monocapa la línea de coexistencia entre las fases LC y LE se recorrió ligeramente hacia la región de altas temperaturas, en comparación con los resultados de la referencia A1. Sin embargo, la línea de coexistencia entre las fases LC-U y la fase inclinada LC se obtuvo a presiones menores que en [9]. Esto está relacionado nuevamente con el grado de libertad de las moléculas en la dirección perpendicular a la monocapa. Este grado de libertad permite que en promedio la distancia entre monómeros localizados en dos moléculas vecinas sea menor que cuando las moléculas son rígidas en la dirección perpendicular. Esta distancia promedio menor entre monómeros hace que la interacción entre moléculas sea más intensa. Lo que es más importante, la introducción de este grado de libertad molecular permite un mayor acercamiento al intervalo de valores de la presión y la temperatura en los que se observan las fases experimentalmente.

En un futuro, consideraremos incluir interacciones dipolares entre el grupo de cabezas. Otro proyecto futuro sería la simulación de una bicapa, siendo esta un modelo básico para la modelación de membranas biológicas, en donde el presente modelo molecular pruebe su relevancia.

Bibliografía

- [1] Duchs Dominik, Diplom–Thesis, “*The Influence of Head Group Potentials on the Phase Behavior of Langmuir Monolayers*”, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Germany (1999).
- [2] Roberts Gareth, *Langmuir–Blodgett Films*, Plenum Press, p. 425, (1990).
- [3] Pockels, A., Nature (London) **43**, 437 (1891).
- [4] Lord Rayleigh, Philos. Mag. **48**, 1 (1899).
- [5] Ize Ludlow Pablo Andrés, “*Estudio de Diagrama de Fases de la Monocapa de Langmuir de la Dioctadecil Amina por medio de la microscopia de ángulo de Brewster e Isotermas Presión Area*”. UNAM. (2000).
- [6] J. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917).
- [7] W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., **39**, 354 (1917); *ibid* J. Am. Chem. Soc., **39** 451 (1917).
- [8] Vladimir M. Kaganer, Helmuth Möhwald and Pulak Dutta, Rev. Mod. Phys., **71**, 779 (1999).
- [9] C. Stadler and F. Schmid, Journal of Chem. Phys., **110**, 9697 (1999).

- [10] Olaf Lenz, Friederike Schmid., *A Simple Computer model for Liquid Lipid Bilayers*, Bielefeld Universitat, Germany, (2005).
- [11] Lsche, M., E. Sackmann, and H. Mhwald, Ber. Bunsenges., Phys. Chem. **87**, 848 (1983).
- [12] Israelachvili, J., Langmuir **10**, 3774 (1994).
- [13] Fainerman, V. B., D. Vollhardt, and V. Melzer., J. Phys. Chem. **100**, 15478 (1996).
- [14] Moore, B. G., C. M. Knobler, S. Akamatsu, and F. Rondelez., J. Phys. Chem. **94**, 4588 (1990).
- [15] Knobler, C. M., Science **249**, 870 (1990).
- [16] Adam, N. K., Proc. R. Soc. London, Ser. A **101**, 516 (1922).
- [17] Stillberg-Stenhagen, S., and E. Stenhagen., Nature (London) **156**, 239 (1945).
- [18] Stenhagen, E., *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, edited by E. A. Braude and F. C. Nachod (Academic, New York), Chap. 8, p. 325 (1955).
- [19] Lundquist, M., Chem. Scr. **1**, 5 (1971).
- [20] Lundquist, M., Chem. Scr. **1**, 197. (1971).
- [21] Moy, V. T., D. J. Keller, H. E. Gaub, and H. M. McConnell., J. Phys. Chem. **90**, 3198 (1986).
- [22] Schwartz, D. K., J. Garnaes, R. Viswanathan, S. Chiruvolu, and J. A. N. Zasadzinski., Phys. Rev. E **47**, 452 (1993).

- [23] Rivire, S., S. Hnon, J. Meunier, D. K. Schwartz, M.-W. Tsao, and C. M. Knobler., J. Chem. Phys. **101**, 10045 (1994) .
- [24] Hnon, S., and J. Meunier., Rev. Sci. Instrum. **62**, 936 (1991).
- [25] Hnig, D., and D. Mbius., J. Phys. Chem.**95**, 4590 (1991).
- [26] Overbeck, G. A., D. Hnig, and D. Mbius., Langmuir **9**, 7999 (1993).
- [27] Lawrie, G. A., and G. T. Barnes., J. Colloid Interface Sci. **162**, 36 (1994).
- [28] Peterson, I. R., R. M. Kenn, A. Goudot, P. Fontaine, F. Rondelez, W. G. Bouwman, and K. Kjaer., Phys. Rev. E **53**, 667 (1996).
- [29] Foster, W. J., M. C. Shih, and P. S. Pershan, J. Chem. Phys. **105**, 3307 (1996).
- [30] Durbin, M. K., A. Malik, A. G. Richter, R. Ghaskadvi, T. Gog, and P. Dutta., J. Chem. Phys. **106**, 8216 (1997).
- [31] Sirota, E. B., *Langmuir*, Science, **13**, 3849 (1997).
- [32] Salvador Ramos, Rolando Castillo., *Langmuir monolayers of C₁₇, C₁₉, and C₂₁ fatty acids: Textures, phase transitions, and localized oscillations.*, J. Chem. Phys., **110**, 14 (1999).
- [33] C. Stadler, H. Lange, and F. Schmid., Phys. Rev E, **59** 4, 4248 (1999).
- [34] K.Binder., *Theory of first-order phase transitions*, Rep.Prog.Phys, **50**, 783-859, (1987).
- [35] D.Andelman, F.Brochard, C.Knobler and F.Rondelez., *in Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers*, edited by M.Gelbart, A.Ben-Saul, and D.Roux (Springer, Heidelberg, 1994).

- [36] A.Bibo and I.Peterson., Adv. Mater. **89**, 5898, (1988).
- [37] A.Bibo and I.Peterson., Adv. Mater. **2**, 309, (1990).
- [38] J.Harris and S.A.Rice., J. Chem. Phys. **89**, 5898 (1988); S. Shin, N.Collazo, and S.A.Rice., *ibid.* **96**, 1352 (1991); **98**, 3469 (1992); N.Collazo, S.Shin, and S.A.Rice., *ibid.* **96**, 4735 (1991); J.Gao and S.A.Rice., *ibid.* **99**, 7020 (1993); M.E. Schmidt, S.Shin, and S.A.Rice, *ibid.* **104**, 2101 (1996); **104**, 2114 (1996); K.- P.Bell and S.A.Rice., *ibid.* **99**, 4160 (1993); **104**, 1684 (1996).
- [39] S.W.Barton, A.Goudot, O.Bouloussa, F.Rondelez, B.Lin, F.Novak, A.Acero, and S.A.Rice., J. Chem. Phys. **96**, 1343 (1992).
- [40] F.Schmid and M.Schick., J. Chem. Phys. **102**, 2008 (1995); F.Schmid., Phys. Rev. E **55**, 5774 (1997).
- [41] F.Haas, P.Lai, and K.Binder., Macromol. Chem. Theory Simul. **2**, 889 (1993).
- [42] K.Binder., *in Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in polymer Science*, edited by K.Binder (Oxford University Press, New York, 1995), p.3.
- [43] F. Schmid and H. Lange., Journal of Chem Phys. **106**, 3757 (1997).
- [44] D. Frenkel, B. Smit., *Understanding molecular simulation*, New York: Academic Press, (1996).
- [45] Dutta, P., J. B. Peng, B. Lin, J. B. Ketterson, M. Prakash, P. Georgopoulos, and S. Ehrlich., Phys. Rev. Lett. **58**, 2228 (1987).
- [46] Lsche, M., and H. Mhwald., Rev. Sci. Instrum. **55**, 1968 (1984).

- [47] Hnig, D., and D. Mbius., J. Phys. Chem. **95**, 4590 (1991).
- [48] Als-Nielsen, J., and H. Mhwald., in *Handbook of Synchrotron Radiation*, edited by S. Ebashi, M. Koch, and E. Rubenstein (Elsevier Science, Amsterdam), Vol. 4, Chap. 1, p. 1.
- [49] Als-Nielsen, J., D. Jacquemain, K. Kjaer, F. Leveiller, M. Lahav, and L. Leiserowitz., Phys. Rep. **246**, 251 (1994).
- [50] Kaganer, V. M., and E. B. Loginov., Phys. Rev. Lett. **71**, 2599 (1993).
- [51] J. Werkman Peter., Ph.D.Thesis. "*Langmuir - Blodgett film formation of polymerisable amphiphilic metal complex (A structural Investigation)*", University of Gröninger. The Netherlands, January (1998).
- [52] F.M. Haas and R. Hilfer., Journal of Chem Phys. **105**, 9, 3859 (1996).
- [53] A. Flores, E. Corvera-Poire, C, Garza, and R. Castillo., J. Phys. Chem B, **10**, 110 (2006).
- [54] Scott W. Sides, Gary S. Grest, and Mark J. Stevens., Phys. Rev. E **64**, 050802 (2001).
- [55] Chee Wong, and Julian H. R. Clarke., J. Chem. Phys, **116**, 15, 6795 (2002).
- [56] Kurt Kremer, and Gary S. Grest., J. Chem. Phys, **92**, 8, 5057 (1990).
- [57] J.R. Lu et al., Phys. Chem., **99**, 8233 (1995); J.R. Lu, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **92**, 403 (1996).

- [58] Frenkel Daan, and Berend Schmit., *Understanding Molecular Simulation from Algorithms to Applications*, Academic Press, USA, p. 444, (1996).
- [59] Andelmant., Brochard F., Knobler C., Rondelez F., *Structures and Phase Transitions in Langmuir Monolayers*, Cap. 12, pp 519-603.
- [60] Menno A. Van Dijk, Wakker André., *Concepts of Polymer Thermodynamics* Vol. 2, Ed. Technomic Publishing Co., (1997) p. 209.
- [61] Gutiérrez Gonzalo., *Elementos de Simulación Computacional, Dinámica Molecular y Método de Monte Carlo*, ed Universidad de Santiago de Chile, (2001) p. 10-60.
- [62] K. Kiemer, and G. S. Grest., *J. Chem. Phys*, **92**, 4002 (1990).
- [63] Hagting Joke., Ph.D.Thesis, “*Langmuir–Blodgett of poly(p-phenylene-vinylene) precursor polymers*”, University of Gröninger. The Netherlands, July (1999).
- [64] J. Meulenhoff Pieter., Ph.D. Thesis, “*Interfacial action of phospholipase A₂ a molecular dynamics study*”, University of Gröninger. The Netherlands, July (1997).
- [65] Hess Berk., Ph.D.Thesis, “*Stochastic concepts in molecular simulation*”, University of Gröninger. The Netherlands, November (1998).
- [66] Dirk Tileman Peter., Ph.D.Thesis, “*Theoretical studies of membrane models –molecular dynamics of water, lipids and membrane proteins–*”, University of Gröninger. The Netherlands, Sep (2000).