



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**SIMULACION MOLECULAR DE SURFACTANTES
ETOXILADOS EN LA INTERFASE AIRE-AGUA**

Tesis que presenta

Francisco Noé Mendoza Ambrosio

para obtener el grado de

Maestría en Química

Director de tesis: Dr. José Reyes Alejandro Ramírez

México, Distrito Federal

Diciembre del 2004

Contenido

Contenido	1
Objetivos	3
Introducción	4
Motivación	8
1. Metodología	9
1.1. Planteamiento del problema	9
1.2. Condiciones iniciales	11
1.2.1. Posiciones a $t - \Delta t$	12
1.3. Algoritmo de movimiento	12
1.4. Condiciones periódicas	13
2. Potenciales de interacción	15
2.1. Potencial intramolecular	15
2.1.1. Algoritmo shake	15
2.1.2. Angulo de Enlace	16
2.1.3. Ángulo de torsión	16
2.1.4. Potencial 1-5	17
2.2. Potencial intermolecular	18
2.2.1. Potencial de Lennard-Jones	18
2.2.2. Potencial de un sistema pseudo surfactante-solvente	19
2.2.3. Potencial de Coulomb	20
3. Propiedades	23
3.1. Perfil de densidad	23
3.2. Tensión Superficial	24
3.3. Distancia end to end	25
3.4. Perfil de presiones	25
3.5. Función de Ditrribución Radial	26

4. Resultados	27
4.1. Validación del Programa de simulación y de los Potenciales	27
4.1.1. Líquido-vapor de los componentes puros	28
4.1.2. Líquido-líquido de agua-octano	30
4.2. Surfactantes en la interfase agua-aire	31
4.2.1. Surfactante c3y1	32
4.2.2. surfactante c3y6	33
4.2.3. Surfactante c13y1	37
4.2.4. Surfactante c13y6	39
4.3. Anomalías en la tensión superficial	40
4.3.1. Surfactante c3y6	40
4.3.2. Surfactante c13y1	42
4.3.3. Perfil de presiones átomo-átomo	46
4.4. γ de un surfactante modelo	51
Conclusiones y trabajo futuro	53
A. Algoritmo SHAKE	57
B. Fuerza de Angulos de Enlace	60
C. Parámetros del potencial	66
D. Cálculo de la presión	69
Bibliografía	74

Objetivos

Aplicar y desarrollar metodología de simulación molecular para obtener propiedades termodinámicas en la interfase surfactante-agua.

Entender el papel que juegan las fuerzas intermoleculares en la interfase líquido -vapor del agua en presencia de surfactantes.

Obtener información a nivel molecular que ayude a entender los efectos que suceden en la interfase *líquido – vapor* cuando se acerca un surfactante.

Introducción

El estudio de la estructura y la dinámica de interfases líquidas es un problema de gran interés para físicos, químicos y biólogos, por ejemplo los electroquímicos están interesados en las reacciones químicas que toman lugar en la superficie de un electrodo, los químicos que sintetizan catalizadores quieren saber cuáles son los mecanismos que hacen que una reacción se catalice en una superficie sólida, los bioquímicos desean saber cómo una proteína se inserta en una membrana. Algunos de estos problemas que tienen que ver con la interfase líquida han sido investigados con simulación molecular. Simulaciones con Dinámica Molecular es una de las herramientas más efectivas para estudiar fenómenos interfaciales ya que esta puede dar información detallada de la estructura molecular en una interfase si es dado el potencial intermolecular apropiado y delimitado los problemas de tamaño finito. En el presente trabajo estudiaremos el efecto de algunos surfactantes etoxilados no iónicos sobre la interfase líquido-vapor del agua, en concentraciones por debajo de la concentración micelar crítica CMC.

Algunos investigadores han propuesto ciertos métodos para el estudio de las interfases de un líquido. Wong, Park, Lukes and Tien[1], investigaron el efecto que tiene el ancho del líquido (en la dirección perpendicular a la interfase *líquido – vapor*) en propiedades interfaciales. Al decrecer el ancho del líquido las interfases comienzan a traslapar, lo que incrementa la tensión local en el centro de la película, hasta un valor máximo en donde ocurre la ruptura de la película. Chen[2] encontró para un fluido Lennard-Jones que existe una dependencia de la tensión superficial con el área superficial (tamaño del sistema), en condiciones en las que el área superficial es pequeña, especialmente en casos de sistemas que tienen dimensiones de $L_x = L_y < 10\sigma$ a 86.3K. Encontró que este comportamiento se ajusta a un modelo gaussiano de ondas de capilaridad, esto es la corrección al tamaño finito para la tensión superficial varía como $1/L^2$. La figura **0.1** muestra la gráfica de la tensión superficial reducida γ^* como una función del tamaño del sistema L

Aguado, Scott y Madden[4], estudiaron la interfase *líquido – vapor* de sales fundidas

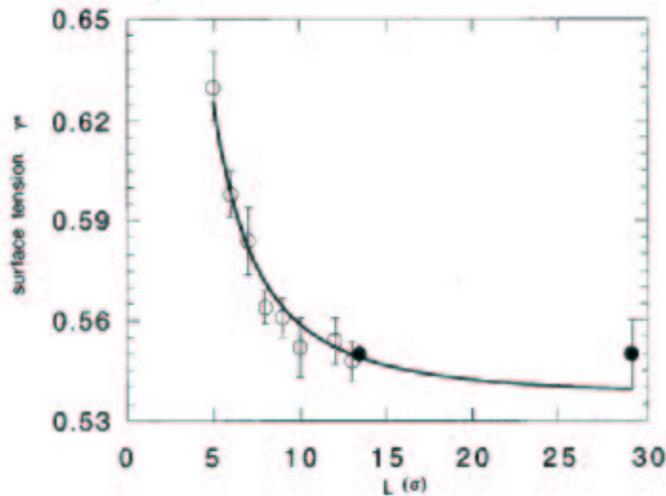


Figura 0.1: foto de la gráfica de tensión superficial contra el tamaño del sistema. \circ : Li Chen[2]; \bullet : referencia[3].

ellos mostraron también que la dependencia de la tensión superficial con el área interfacial es predicha por el modelo Gaussiano de ondas de capilaridad, que tiene un decaimiento como el inverso cuadrado de la longitud lateral (L_x), para sistemas de tamaño pequeño. Sus valores de tensión superficial tienen una desviación del 11 % con respecto a los valores experimentales. Ellos lo justifican diciendo que subestimar la densidad del líquido en bulto es una limitación característica del potencial interiónico, el cual es parametrizado en el estado sólido. Zhang, Feller, Brooks and Pastor[5], discuten sobre la simulación de la interfase *líquido – líquido*, y de los métodos generales para simularla, estos métodos los aplican a un sistema como el octano-agua para el cálculo de la tensión superficial. El valor que obtienen es el promedio de 3 simulaciones con diferente ensamble, el error fue del 19 % mayor al del experimento. Para los componentes puros las simulaciones en la interfase *líquido – vapor* tuvieron 6 % y 3.5 % de error, para el octano y el agua respectivamente.

Los autores anteriores[6] hicieron otro estudio sobre la dependencia de la tensión superficial con el área superficial por molécula para bicapas y monocapas de fosfolípidos en agua. Para ellos una bicapa consiste en dos bloques de moléculas DPPC (de las siglas en inglés para el dipalmitoilfosfatidilcolina) con las partes no polar encontradas y las partes polar apuntando al agua. La monocapa son dos bloques de DPPC separados por un cierto tamaño de agua con aire del otro lado de las moléculas, al igual que para la bicapa la parte polar apunta hacia el agua. Ellos encontraron para el sistema de bicapas que para áreas por molécula menores a $65.0 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ la tensión superficial promedio fue negativa. Para los sistemas de monocapas con áreas de $60.0 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, la tensión

promedio fué positiva. Para encontrar el área por molécula adecuada proponen un método que fija la tensión superficial, la presión normal, la energía y el número de partículas ($NP\gamma H$), variando las dimensiones de la celda de simulación, obtienen cuatro puntos para la gráfica de la tensión superficial contra el área por molécula que no reproduce bien el comportamiento experimental.

Feller y Pastor[7] hacen simulaciones moleculares de bicapas de lípidos a tensión superficial constante $NP_N\gamma T$ y área superficial constante $NPAT$, encuentran que para el caso de tensión superficial constante la fluctuación del área superficial es muy grande y requiere mucho tiempo de cálculo para alcanzar el equilibrio, para este caso no es clara la manera de elegir la tensión superficial. Cuando se comparan los dos métodos $NP_N\gamma T$ y $NPAT$ en cálculos de tensión superficial contra área superficial por molécula, los resultados son menos dispersos cuando se calculan con el segundo método que con el primero.

Tomando como base los estudios anteriores, decidimos usar el método de área superficial constante, y utilizamos la metodología de dinámica molecular en el ensamble NVT que mantiene fija el área superficial. Teniendo como hipótesis que el error que cometemos se puede escalar para todos los sistemas a la misma área por molécula como se podría hacer con la figura 0.2

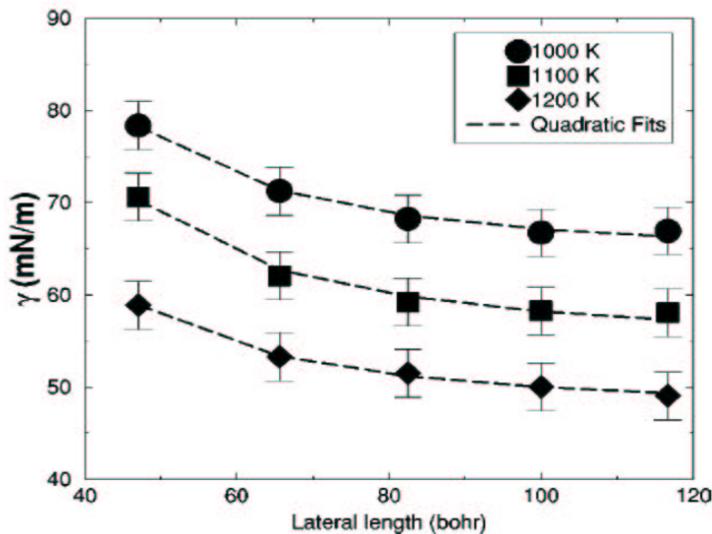


Figura 0.2: foto de la gráfica de tensión superficial contra la longitud lateral a diferentes temperaturas para sales fundidas, tomada de la referencia[4]

estamos convencidos que al tomar un área por molécula no tan grande podemos obtener una tendencia en la tensión superficial de la monocapa con el agua cuando cambiamos el surfactante.

Al realizar las dinámicas obtuvimos el valor de la tensión superficial en la interfase

líquido-vapor con el surfactante, para cuatro surfactantes diferentes. También obtuvimos los perfiles de densidad para todos los componentes. Además hicimos la gráfica de la distancia *end to end*. No contamos con datos experimentales para poder comparar. Inicialmente comprobamos la metodología con una mezcla que sí tiene datos experimentales reportados. Encontramos una contribución adicional a la tensión superficial debido a la parte no polar de los surfactantes para cadenas con más de 13 carbonos. Calculamos el perfil de la tensión superficial para los sistemas surfactante-agua donde se ve la contribución de la cadena no polar a la tensión superficial. Investigamos el efecto del tamaño finito del sistema en los valores de tensión superficial para un modelo surfactante-solvente y encontramos un comportamiento oscilatorio que nos aclara muchas dudas del modelo.

La tesis está organizada de la siguiente manera, en el primer capítulo se hace el planteamiento del problema y se describe la metodología, el capítulo 2 se dedica al potencial de interacción intramolecular e intermolecular. el capítulo 3 es referido a las propiedades que se miden en la dinámica, los resultados de los sistemas estudiados se revisan en el capítulo 4, finalmente hay un capítulo de conclusiones y perspectivas sobre la investigación realizada.

Motivación

Un problema de importancia en la industria de la pintura, y en particular en las pinturas que tienen como solvente el agua, es mantener estable por mas tiempo la suspensión coloidal, los coloides que se agregan a las pinturas no se disuelven con el agua es necesario agregar otros componentes, es sabido que a las pinturas (base agua) se les agrega un número grande de componentes para mantener su estabilidad. Algunos de los componentes que se adicionan a la pintura son los llamados surfactantes que son moléculas que permiten bajar la tensión superficial del agua. Este proyecto se realizo en colaboración con el Centro de Investigación en Polímeros (CIP) de la industria de pinturas Comex.

Con la dinámica molecular lo que pretendemos es dar información para el entendimiento a nivel molecular de las interacciones de los surfactantes con la interfase *líquido – vapor* del agua. La contribución de este trabajo es tratar de dar una explicación al fenomeno de disminución de la tensión superficial inducida por los surfactantes, desde un punto de vista atómico usando herramientas de la dinámica molecular y algunos parámetros reportados en la literatura.

CAPITULO 1

Metodología

1.1. Planteamiento del problema

Usamos la metodología de la dinámica molecular para calcular las propiedades interfaciales de la interfase líquido-vapor del agua modificada por la presencia de surfactantes. Se obtienen propiedades como los perfiles de densidad, la distancia *end to end*, la presión y la tensión superficial entre otras. Como se mencionó antes, el solvente es agua y el surfactante tiene la siguiente estructura molecular que se muestra en la figura 1.1

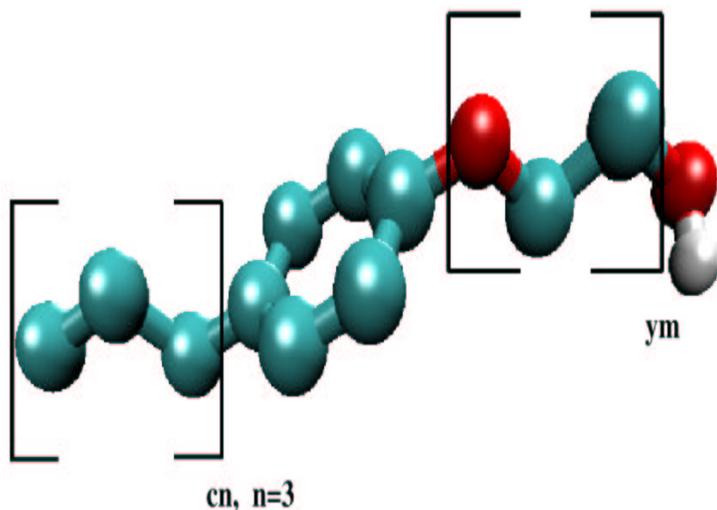


Figura 1.1: Molécula de surfactante etoxilado no iónico empleada para las desarrollar las simulaciones. Los subindices c y y se refieren a la longitud de la cadena no polar y polar, respectivamente.

Su formula química es, $(CH_3 - CH_2 - CH_2)_{c3} - C_6H_4 - (CH_2 - CH_2 - O)_{ym} - OH$. En la molécula de surfactante se usa el modelo de pseudo-atomo para representar grupos de átomos por un sólo sitio. Por ejemplo el CH_3- que tiene tres hidrógenos lo representamos

por un sitio, al CH_2- también lo representamos por un sitio y el $CH-$ también se representa por un sitio. Como se puede ver de la figura 1.1 cada esfera representa un sitio de interacción que puede ser un CH_3- , CH_2- , $CH-$ u $-O-$ dependiendo de sus parámetros de potencial. El único hidrógeno en la molécula está enlazado al oxígeno terminal. De aquí en adelante, cuando hablemos de átomos nos referiremos a sitios o usaremos las dos palabras por igual. Cuando hablemos de molécula surfactante nos referiremos a la molécula de la figura 1.1. Para denotar la longitud del surfactante usaremos la notación $cnym$, donde n y m son números enteros que indican la longitud de la parte no polar y polar, por ejemplo, $c3y1$, significa que la cadena no polar contiene 3 sitios con carbonos y un grupo etoxilado (O-C-C).

La molécula tiene una parte polar cuya estructura básica es un etóxido con un grupo alcohol terminal, el número de grupos etóxido lo representamos con la variable y . La otra parte de la molécula es una cadena lineal alifática que puede tener diferentes tamaños que representamos por la letra c , las dos partes de la molécula se unen a través de un grupo bencílico $-C_6H_4-$. Este grupo y la cadena alifática le llamamos la parte no polar o no cargada de la molécula.

Tabla 1.1: Sistemas que se simularon de la molécula surfactante

Sistema	C	Y
Agua	-	-
1	3	1
2	3	6
3	13	1
4	13	6

Para validar nuestra metodología de dinámica molecular se simuló una mezcla líquido-líquido de *octano* – *agua*. Primero se simuló el líquido-vapor de los componentes puros y después la mezcla. Al simular el *agua* [8] pretendemos validar la parte electrostática del potencial. Con el *octano* [5] validamos la parte sin cargas. Los parámetros para la simulación de estos sistemas se encuentran en el apéndice D. Los datos de la dinámica y los resultados se muestran en el capítulo 5. Una vez validada la metodología estudiamos

la interfase *surfactante – agua*. Para ello se formaron diferentes sistemas variando el tamaño de la cadena polar y no polar como lo muestra la siguiente tabla.

Para el agua usamos el modelo de tres sitios cargados dados por el potencial **SPC/E** [8] (simple point charge/extended por sus siglas en ingles). Este modelo nos permite tener puentes de hidrógeno y nos da un buen resultado en el cálculo de la tensión superficial del agua. Para el surfactante no hay un potencial de interacción conocido. Como punto de partida usamos los parámetros de hidrocarburos lineales [9] para modelar la cadena no polar, la de alcoholes [10] para la cadena polar y las del benceno para el C_6H_4 [11].

Simulamos sistemas con dos interfases en las cuales cada interfase puede o no tener surfactante. El sistema que simulamos tiene dos interfases. La longitud del agua en la dirección z es al menos de 10σ , donde la σ es el diámetro de referencia usado en la dinámica. La figura 1.2 muestra el sistema de simulación, el cual es periódico en las tres direcciones.

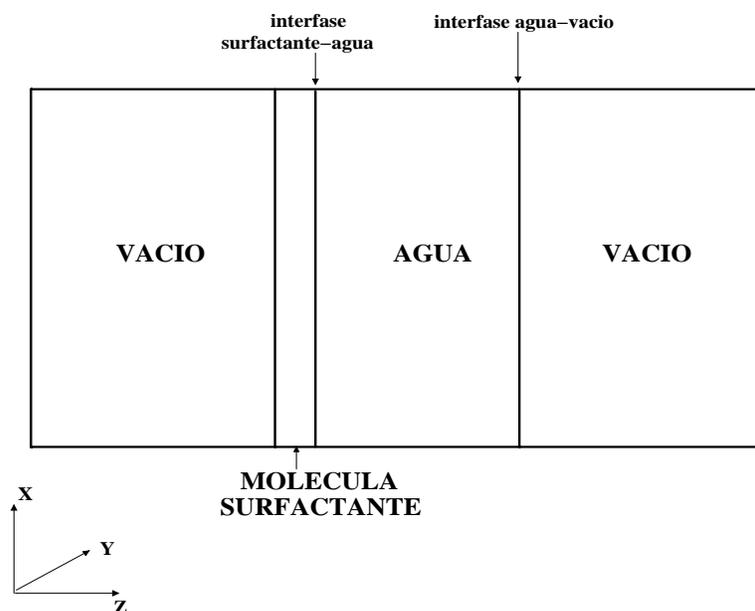


Figura 1.2: Un esquema típico de la disposición de los componentes simulados con una monocapa. En la interfase del lado izquierdo contiene moléculas de surfactante, la del lado derecho corresponde a la interfase líquido-vapor del agua.

El potencial empleado está descrito en el capítulo 3. Los resultados que se obtuvieron de los sistemas se encuentran en el capítulo 5.

Calculamos las distancias *end to end* en todos los sistemas.

1.2. Condiciones iniciales

En esta subsección indicamos brevemente las condiciones típicas de como se distribuyeron las moléculas en la celda de simulación. Al inicio de la dinámica se construyeron

por separado las moléculas de los distintos componentes. El agua se construyó pegando dos celdas rectangulares con arreglo fcc (cúbico centrado en las caras) a una densidad de 1.0 gr/cm^3 para tener una longitud en z de 10σ y área interfacial de 900\AA^2 . Con los surfactantes se construyó una monocapa de 25 moléculas que cubrían toda el área interfacial. A esta monocapa se le quitaron 12 moléculas en forma regular y se quedaron sólo 13. Las 13 moléculas en el área interfacial dan $69.0 \text{ \AA}^2/\text{molecula}$. Las moléculas se acercaron al agua con la parte polar orientada hacia ella.

1.2.1. Posiciones a $t - \Delta t$

Antes de comenzar la simulación debemos de conocer además del potencial de interacción las posiciones de las partículas a un tiempo t y las posiciones a un tiempo $(t - \Delta t)$. Para encontrar estas últimas usamos la siguiente ecuación que es una expansión en series de Taylor de la posición alrededor de un tiempo t

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \dot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \frac{\ddot{\mathbf{r}}_i(t)}{2!}\Delta t^2 - \frac{\dddot{\mathbf{r}}_i(t)}{3!}\Delta t^3 + \frac{\text{''''}\mathbf{r}_i(t)}{4!}\Delta t^4 - \dots \quad (1.1)$$

truncando hasta el segundo término tenemos

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t)\Delta t \quad (1.2)$$

donde \mathbf{v}_i son las velocidades de los átomos que se asignan con una función gaussiana [12] y las posiciones al tiempo t se toman de un arreglo fcc.

1.3. Algoritmo de movimiento

La descripción del sistema en Dinámica Molecular se hace de manera clásica y en este caso, no actúan fuerzas externas sobre el sistema ni hay disipación de energía, por tanto, el sistema conserva el momento lineal y la energía total. La única fuerza que actúa entre las partículas es la que viene del potencial de interacción por pares.

Para hacer la Dinámica Molecular se necesita resolver la ecuación diferencial de movimiento de Newton para un número N de átomos con respecto al tiempo. Esto implica integrar en el tiempo la fuerza que se deriva del potencial intra e intermolecular, donde hacemos la aproximación de que la fuerza es constante en cada intervalo de tiempo.

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i}^N \vec{F}_{ij} \quad \vec{F}_{ij} = -\frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (1.3)$$

donde \vec{F}_i es la fuerza sobre el átomo i debida a las interacciones con los demás átomos del sistema y \vec{F}_{ij} es la derivada negativa del potencial de interacción por pares.

Usando algoritmos de integración en el tiempo basados en métodos de diferencias finitas[13], se puede encontrar la posición a un tiempo $t + \Delta t$ y seguir su trayectoria. El algoritmo que usamos en la dinámica es el denominado Verlet o Verlet de posiciones. Este se deriva de tomar la expansión truncada de las series de Taylor de la posición de los átomos alrededor de un tiempo t .

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \frac{\ddot{\mathbf{r}}_i(t)}{2!}\Delta t^2 + \frac{\dddot{\mathbf{r}}_i(t)}{3!}\Delta t^3 + \frac{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\mathbf{r}}_i(t)}{4!}\Delta t^4 + \dots \quad (1.4)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \dot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \frac{\ddot{\mathbf{r}}_i(t)}{2!}\Delta t^2 - \frac{\dddot{\mathbf{r}}_i(t)}{3!}\Delta t^3 + \frac{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\mathbf{r}}_i(t)}{4!}\Delta t^4 - \dots \quad (1.5)$$

sumando las ecuaciones anteriores resulta

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t^2 + \frac{2\overset{\cdot\cdot\cdot}{\mathbf{r}}_i(t)}{4!}\Delta t^4 + \dots \quad (1.6)$$

truncando hasta el segundo término la ecuación anterior y sustituyendo que $\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i$ tenemos la expresión para la posición de las partículas a un tiempo $t + \Delta t$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \approx 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}\Delta t^2. \quad (1.7)$$

Esta es la ecuación que se usa en nuestra dinámica para predecir la posición de todos los átomos después de un Δt . Para calcular la velocidad de las partículas al tiempo t usamos las ecuaciones 1.4 y 1.5, truncando hasta el tercer término las ecuaciones y restando la segunda ecuación a la primera tenemos la expresión para la velocidad.

$$v_i(t) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (1.8)$$

1.4. Condiciones periódicas

Las condiciones periódicas (PBC) son una herramienta importante que se ocupa en la dinámica molecular para superar los problemas de efectos de superficie[13]. Al inicio

de la dinámica uno sabe que todas las moléculas del sistema están dentro de la caja de simulación. Para que las moléculas que se encuentran en los bordes de la caja no se sientan como moléculas superficiales, se replica en todas las direcciones la caja central,

Para determinar la interacción entre partículas se usa la condición de mínima imagen[13], CMI. La CMI nos permite determinar la interacción de una partícula dentro de la celda de simulación con otra que podría estar dentro de la celda central o en algunas de sus celdas imagen. Las condiciones periódicas nos sirven para hacer simulaciones con unas cuantas moléculas, ya que cualquier molécula que sale de la celda de simulación es repuesta con otra molécula que entra en el lado contrario donde salió la primera manteniendo el número de moléculas constante dentro de la celda de simulación.

CAPITULO 2

Potenciales de interacción

2.1. Potencial intramolecular

El potencial intramolecular se refiere a las contribuciones dentro de una molécula que se toman en cuenta para hacer una dinámica, como son, la distancia de enlace que se puede modelar armónica o rígida, el ángulo de enlace que se forma entre tres átomos adyacentes, el ángulo de torsión que se forma entre los planos de cuatro átomos consecutivos de la molécula y el potencial a distancias 1-5 para átomos que se hallan a más de 4 enlaces dentro de la molécula.

2.1.1. Algoritmo shake

Las distancias de enlace dentro de la Dinámica se mantienen fijas, para lograrlo hacemos uso del algoritmo SHAKE, para más detalle ver apéndice A. Este algoritmo lo que hace es usar multiplicadores de Lagrange y las restricciones en forma iterada para obtener las nuevas posiciones que cumplan con las restricciones,

$$\vec{r}_i^{NEW} = \vec{r}_i^{OLD} - \frac{\Delta t^2}{m_i} \sum_{k=1}^l \lambda_k \frac{\partial \sigma_k}{\partial r_i} \quad (2.1)$$

$$\sigma_k(\vec{r}_{ij}) = r_{ij}^2 - d_{ij}^2 = 0 \quad (2.2)$$

Lo que se resuelve son básicamente las ecuaciones 2.1 y 2.2 para todas las distancias de enlace del sistema, en donde \vec{r}_i^{NEW} son las nuevas posiciones de los átomos, \vec{r}_i^{OLD} son las posiciones de la dinámica después de un Δt , λ_k es el multiplicador de Lagrange y σ_k es la restricción.

2.1.2. Ángulo de Enlace

Los ángulos de enlace están relacionados con la estructura de la molécula que a su vez está relacionada con la disposición de los pares de electrones en las moléculas [14]. Estos ángulos de enlace no varían mucho del ángulo de equilibrio a temperatura ambiente. Para simularlos usamos un potencial armónico que depende del ángulo que forman los enlaces en los átomos figura 2.1

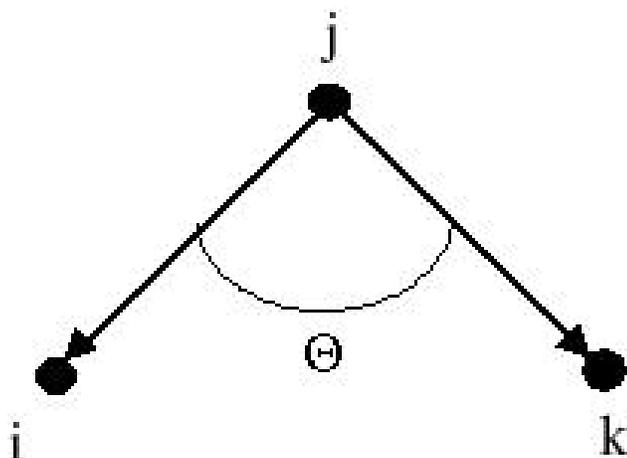


Figura 2.1: Ángulo de enlace que se obtiene de las posiciones de los átomos

$$U(\theta_{ijk}) = \frac{k_{\theta}}{2} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (2.3)$$

donde θ_{ijk} es el ángulo de enlace que forman los átomos i, j y k , θ_0 es el ángulo de equilibrio y k_{θ} es la constante de enlace, que se obtiene experimentalmente o con metodología de la química cuántica. Nosotros necesitamos encontrar la fuerza debida a este potencial usando las posiciones de los átomos [15], para mayor detalle ver apéndice B.

2.1.3. Ángulo de torsión

Las torsiones tienen que ver con los cambios de energía que se presentan en una molécula cuando los átomos giran al rededor de los enlaces sencillos, hay rotaciones que son de baja energía o permitidas y otras de alta energía [14]. La manera en que se puede ver esta torsión es usando el ángulo diedro, figura 2.2

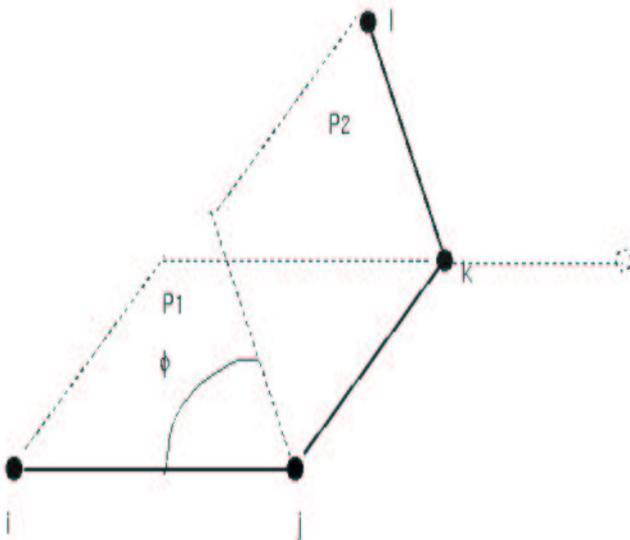


Figura 2.2: Ángulo diedro ϕ formado por la intersección de dos planos conformados por tres átomos, la torsión es referida a los átomos j y k

Para representar las torsiones en la dinámica usamos el potencial de Ryckaert y Bellemans [16] que es una expansión en series de Taylor del coseno del ángulo diedro, truncada hasta su sexto termino.

$$U(\phi_{ijkl}) = \sum_{n=0}^5 C_n \cos^n(\phi_{ijkl}) \quad (2.4)$$

donde ϕ_{ijkl} es el ángulo de torsión, C_n son las constantes reportadas en la literatura [16]. Como se hizo para el potencial del ángulo de enlace, este potencial se pone en terminos de la posición de los átomos y el ángulo ϕ , ver apéndice C.

Otro potencial de torsión usado para éteres en moléculas orgánicas es el propuesto por Jorgensen [17], lo usamos para la torsión de la parte polar y tiene la siguiente forma

$$V(\phi) = \frac{1}{2}V_1(1 + \cos\phi) + \frac{1}{2}V_2(1 - \cos 2\phi) + \frac{1}{2}V_3(1 + \cos 3\phi) \quad (2.5)$$

donde V_1 , V_2 y V_3 son las constantes del potencial [17], la figura 2.3 muestra la forma de los potenciales de torsión.

2.1.4. Potencial 1-5

Este potencial se refiere a la interacción entre los átomos que se encuentran a mas de tres enlaces en la misma molécula, su forma es la del potencial 12-6 de Lennard-Jones [18].

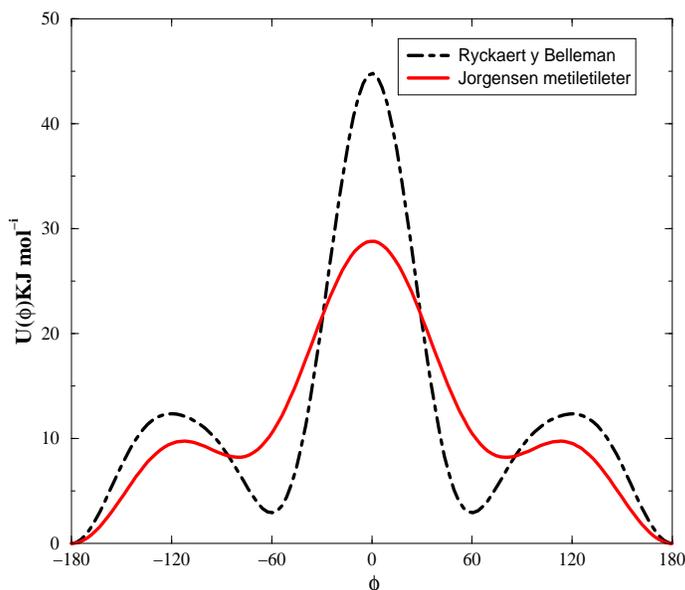


Figura 2.3: Graficamos el potencial de torsión vs el ángulo diedro, las figuras están defasadas entre sí 180° .

$$U(r_{ab}) = 4\varepsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^6 \right] \quad (2.6)$$

donde a y b se refiere a los átomos que interactúan a distancias de más de tres enlaces.

2.2. Potencial intermolecular

Como su nombre lo sugiere el potencial intermolecular se refiere al potencial entre moléculas, cada átomo de una molécula interactúa con los átomos de otra molécula, con un potencial de dos contribuciones uno de largo alcance y otro de corto alcance. En este trabajo usamos el potencial de Lennard-Jones y el electrostático

2.2.1. Potencial de Lennard-Jones

Dentro de la dinámica usamos el potencial 12-6 de Lennard-Jones para la parte de corto alcance este potencial es muy usado en dinámica molecular para moléculas no polares [19–21]. El uso muy frecuente del potencial de Lennard-Jones se debe a su sencillez, ya que con dos parámetros se puede obtener con cierto grado de error en el diagrama de fases de un componente o de mezclas [22, 23]. Para moléculas usamos la siguiente forma del potencial

$$U(r_{iajb}) = 4\varepsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{iajb}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{iajb}} \right)^6 \right] \quad (2.7)$$

donde ε_{ab} es la profundidad del pozo que representa la atracción entre sitios, σ_{ab} es el diámetro del sitio, r_{iajb} es la distancia entre el sitio a en la molécula i y el sitio b en la molécula j . Para interacciones entre sitios cruzados se usaron las reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot.

$$\sigma_{ab} = \frac{\sigma_{aa} + \sigma_{bb}}{2} \quad (2.8)$$

$$\varepsilon_{ab} = (\varepsilon_{aa}\varepsilon_{bb})^{1/2} \quad (2.9)$$

En realidad lo que en la dinámica usamos para calcular las posiciones son las fuerzas que se obtienen con los potenciales

$$\vec{F}_{ia} = \sum_{j=1}^M \sum_{\alpha=1}^N \vec{f}_{iaj\alpha} \quad (2.10)$$

$$\vec{f}_{iajb} = -\frac{\vec{r}_{iajb}}{r_{iajb}} \left[\frac{dU(r_{iajb})}{dr_{iajb}} \right] \quad (2.11)$$

en la ecuación anterior \vec{F}_{ia} es la suma de todas las fuerzas por pares de los demás átomos en el átomo a de la molécula i , M son moléculas, N son átomos o sitios y como en el potencial \vec{f}_{iajb} es la fuerza en el átomo a de la molécula i debida al átomo b de la molécula j .

2.2.2. Potencial de un sistema pseudo surfactante-solvente

Para la parte del sistema pseudo surfactante-solvente con Lennard-Jones [24] se uso la siguiente forma del potencial con los parámetros que se describen abajo,

$$U(r_{iajb}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \alpha(a, b) \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.12)$$

la $\sigma = 3.9 \times 10^{-10}$ m y $\varepsilon = 114.0$ K fué la misma para los tres tipos de átomos. Sólo se cambio la parte atractiva del potencial con el parámetro $\alpha(a, b)$, para cada uno de los 3 sitios en la molécula. La distancia de enlace, los ángulos de enlace y los parámetros de las

torsiones fueron los mismos que se usaron para la cadena no polar [9]. Se uso SHAKE para mantener la distancia de enlace constante, la temperatura fué de 64K, el radio de corte fué de 9.75 Å, con un tiempo de integración de 1.5×10^{-15} s. La siguiente figura muestra el pseudo surfactante con sus parámetros empleados en la dinámica, en unidades reducidas.

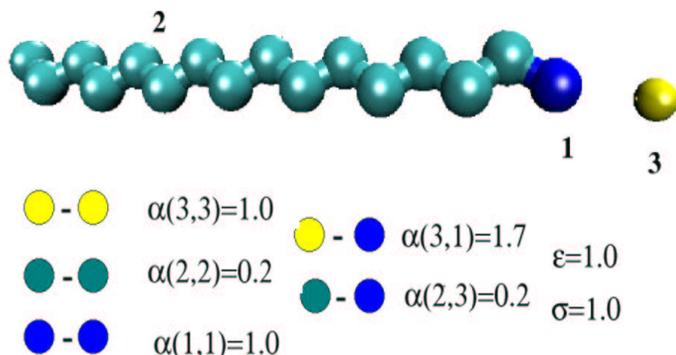


Figura 2.4: Pseudo surfactante usado en el modelo de Lennard-Jones con los valores de $\alpha(a, b)$

2.2.3. Potencial de Coulomb

El potencial de Coulomb es un potencial de largo alcance al cual se le puede aplicar la técnica de las sumas de Ewald para sistemas periódicos y eléctricamente neutros. El método fue introducido en 1921 [25] para sumar eficientemente las interacciones de largo alcance entre partículas y todas sus imágenes periódicas infinitas.

La idea del método de las sumas de Ewald es transformar la energía potencial electrostática de largo alcance en sumas de series que convergen rápidamente. Una interpretación física de esta descomposición es que, cada punto con carga en el sistema se ve como apantallado por una distribución de carga gaussiana de igual magnitud pero de signo opuesto, figura 2.5,

esto hace que la suma sobre todas las cargas y sus imágenes en el espacio real converga rápidamente. Para contrarrestar esta distribución gaussiana inducida, una segunda distribución de carga gaussiana del mismo signo y magnitud que la distribución original es agregada a cada carga.

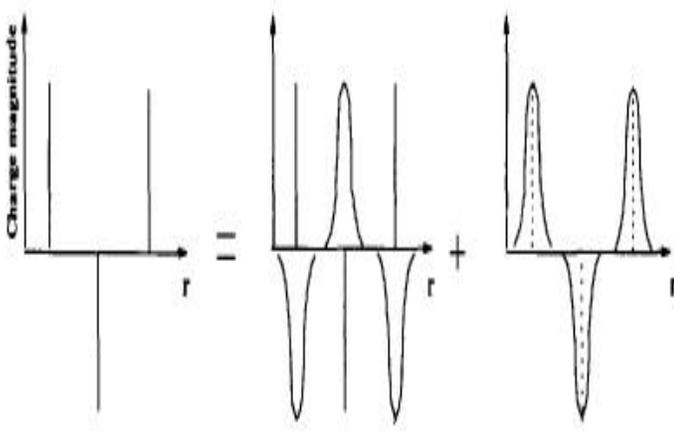


Figura 2.5: Distancia end to end para el sistema c13y6-agua, la longitud de la molécula es de 40.17 Å, se compara con el sistema c13y1-agua

$$\frac{1}{r} = \frac{G(r)}{r} + \frac{1 - G(r)}{r} \quad (2.13)$$

$$\frac{G(r)}{r} \quad \longrightarrow \text{Espacio real (r)} \quad (2.14)$$

$$(2.15)$$

$$\frac{1 - G(r)}{r} \quad \longrightarrow \text{Espacio de Fourier (k)} \quad (2.16)$$

La energía total electrostática usando sumas de Ewald para una caja ortogonal se escribe como [8, 26]

$$U = \frac{2\pi}{V} \sum_{h \neq 0} Q(h) S(\mathbf{h}) S(-\mathbf{h}) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_a \sum_{j \neq i} q_{ia} \sum_b q_{jb} \operatorname{erfc}(\kappa r_{iajb}) / r_{iajb} - \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \sum_i \sum_a q_{ia}^2 - \frac{1}{2} \sum_i \sum_a \sum_{b \neq a} q_{ia} q_{ib} \operatorname{erf}(\kappa r_{iaib}) / r_{iaib}, \quad (2.17)$$

donde $\operatorname{erfc}(x)$ es la función error complementaria, $\operatorname{erf}(x)$ es la función error, κ es el parámetro de convergencia arbitrario,

$$S(\mathbf{h}) = \sum_i \sum_a q_{ia} e^{i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ia}}, \quad (2.18)$$

$$Q(\mathbf{h}) = e^{(-h^2/4\kappa^2)}/h^2, \quad (2.19)$$

$$\mathbf{r}_{iajb} = \mathbf{r}_{ia} - \mathbf{r}_{jb}, \quad (2.20)$$

donde el vector recíproco \mathbf{h} se define como

$$\mathbf{h} = 2\pi(l/L_x, m/L_y, n/L_z), \quad (2.21)$$

donde l, m y n toman valores enteros.

CAPITULO 3

Propiedades

3.1. Perfil de densidad

Podemos obtener el perfil de densidades de la siguiente manera

$$\langle \rho^* \rangle = \frac{1}{nc} \sum_{j=1}^{nc} \sum_{i=1}^{nr} \rho_i^*(z) \quad (3.1)$$

donde se define la $\rho_i^*(z)$ como

$$\rho_i^*(z) = \frac{M(z, z + \Delta z)}{A\Delta z} \quad (3.2)$$

finalmente podemos escribir

$$\langle \rho^* \rangle = \frac{1}{nc(\Delta z)A} \sum_{j=1}^{nc} \sum_{i=1}^{nr} M(z, z + \Delta z) \quad (3.3)$$

donde $\rho_i^*(z)$ es el perfil de densidad en la dirección z en unidades reducidas, A es el área transversal $L_x L_y$, $M(z, z + \Delta z)$ es el número de moléculas entre z y $z + \Delta z$ con área transversal constante, Δz es el incremento constante en z , nc y nr son el número de configuraciones y el número de rebanadas respectivamente.

La relación entre la densidad reducida y la densidad en unidades de g/cm^3 esta dada por

$$\rho(z) = \rho^*(z) \frac{Mm}{N_A \sigma^3} \quad (3.4)$$

donde Mm es la masa molecular, N_A es el número de Avogadro y σ es el diámetro molecular de referencia.

3.2. Tensión Superficial

La tensión superficial se calcula de las simulaciones en la interfase del equilibrio *líquido – vapor* [19, 27] con la ecuación

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_0^L [P_N(z) - P_T(z)] dz \quad (3.5)$$

donde $P_N(z)$ es la presión normal y $P_T(z)$ es la presión tangencial. Si usamos la definición de valor promedio a la interfase tenemos

$$\langle X \rangle = \frac{1}{L_z} \int_0^L X(z) dz \quad (3.6)$$

$$\gamma = L_z \left[\langle P_{zz} \rangle - \frac{1}{2} \{ \langle P_{xx} \rangle + \langle P_{yy} \rangle \} \right] \quad (3.7)$$

Durante la simulación se calculan las componentes normal y tangencial de la presión en función de z , como los promedios temporales de las componentes de la presión atómica. En nuestro caso se uso una celda de simulación como la de la figura **1.2**, donde sólo hay una interfase *surfactante – agua* por tal razón calculamos la tensión superficial total del sistema y restamos la tensión superficial de la interfase *líquido – vapor* del agua

$$\gamma_{monocapa} = \gamma_{total} - \gamma_{agua} \quad (3.8)$$

donde $\gamma_{monocapa}$ se refiere a la tensión superficial del agua afectada por las moléculas surfactantes, γ_{agua} es la tensión superficial del agua en nuestra simulación, γ_{total} se refiere a la suma de todas las tensiones superficiales del sistema, suponemos que la cadena no polar de las moléculas surfactantes no tiene efecto sobre la tensión superficial total.

Las componentes de la presión las calculamos con una contribución cinética y una contribución de las fuerzas desde un formalismo atómico, se calcula para cada componente, para la componente en x tenemos

$$VP_{xx} = \sum m_i V_{ix} V_{ix} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N X_{ij} F_{ijx} \quad (3.9)$$

donde V_{ix} es la velocidad del átomo i en la componente x , X_{ij} es la distancia entre el átomo i y el átomo j , en la dirección x y F_{ijx} es la componente de la fuerza en la dirección x .

Otra forma de calcular la presión es usando la definición del centro de masas que usa sólo la contribución que viene de la interacción intermolecular, se conoce como la forma molecular de la presión [28] se ha mostrado que las dos maneras de calcular la presión, la atómica y la molecular son equivalentes en promedio [29]

$$P = \frac{1}{3V} \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha} P_{\alpha}}{M_{\alpha}} + \frac{1}{3V} \sum_{\alpha} R_{\alpha} \sum_i F_{i\alpha} \quad (3.10)$$

donde α representa moléculas, P_{α} es el momento del centro de masas de la molécula α , M_{α} es la masa del centro de masas de la molécula P_{α} , R_{α} es la posición del centro de masas de la molécula α y $F_{i\alpha}$ es la fuerza del centro de masas de una molécula con todos los átomos de otra molécula, i se usa para átomos.

3.3. Distancia end to end

La distancia *end to end* se refiere a la distancia que hay entre el primer átomo de una molécula y el último átomo de la misma molécula, osea entre los extremos de la molécula, esto lo usamos para saber si la molécula surfactante se pliega. Dentro de la dinámica calculamos la distancia de la siguiente manera,

$$\langle R_g \rangle = \frac{1}{Mnc} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N D_j \quad (3.11)$$

$$D_j = |\vec{r}_f - \vec{r}_i| \quad (3.12)$$

donde r_i es la posición del átomo inicial de la molécula j , r_f es la posición del átomo final de la misma molécula, nc es el número de configuraciones, M es el número de moléculas.

3.4. Perfil de presiones

Para el perfil de presiones usamos la convención de Irving-Kirkwood [30] donde la fuerza entre las partículas se distribuye uniformemente en cada rebanada. Las componentes en términos de z son de la forma

$$P_N(z) = \langle \rho(z) \rangle K_B T - \frac{1}{2A} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{z_{ij} z_{ij} du(r)}{r dr} \frac{1}{|z_{ij}|} \Theta \left(\frac{z - z_i}{z_{ij}} \right) \Theta \left(\frac{z_j - z}{z_{ij}} \right) \right\rangle, \quad (3.13)$$

$$P_T(z) = \langle \rho(z) \rangle K_B T - \frac{1}{4A} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{(x_{ij} x_{ij} + y_{ij} y_{ij}) du(r)}{r dr} \frac{1}{|z_{ij}|} \Theta \left(\frac{z - z_i}{z_{ij}} \right) \Theta \left(\frac{z_j - z}{z_{ij}} \right) \right\rangle \quad (3.14)$$

donde $\rho(z)$ es el perfil de densidad a lo largo de la dirección z , $\Theta(x)$ es la función de Heaviside que tiene dos valores, cuando $x < 0$, $\Theta(x) = 0$ y cuando $x > 0$, $\Theta(x) = 1$, $A = L_x L_y$ es el área interfacial, los brackets denotan promedios temporales.

3.5. Función de Distribución Radial

La función de distribución radial (fdr) indica la probabilidad de que un átomo este en un cascarón esférico de radio r y espesor Δr , con el cascaron centrado en otro átomo[30]. La expresión para la fdr es

$$g(r) = \frac{\langle N(r + \Delta r) - N(r) \rangle}{4/3\pi\rho[(r + \Delta r)^3 - r^3]} \quad (3.15)$$

donde $N(r + \Delta r) - N(r)$ es el número de átomos que se encuentran en un cascaron esférico de ancho Δr , ρ es la densidad del sistema, $(r + \Delta r)^3 - r^3$ es el volumen del cascarón.

CAPITULO 4

Resultados

En este trabajo se estudiaron surfactantes en la interfase líquido-vapor del agua. El surfactante contiene una cadena polar y otra no polar. En la primera sección se validan el programa de simulación y los potenciales de interacción que se usan para simular a estos sistemas. Los resultados de surfactantes en la interface con el agua se analizan en la sección 4.2. Finalmente, en la sección 4.3, se discute el efecto del area superficial y de la longitud de la cadena no-polar en la tension superficial.

4.1. Validación del Programa de simulación y de los Potenciales

Para validar la metodología de dinámica molecular se eligen los componentes puros *agua*[8] y *octano*[5] así como a la mezcla binaria *agua-octano*[5]. Estos sistemas tienen el mismo tipo de interacciones que el solvente y que la parte polar y no-polar de los surfactantes. Para los componentes puros se conoce el potencial de interacción y para simular la mezcla se usó la regla de Lorentz-Berthelot para describir la interacción entre átomos de distinto tipo. Por otro lado hay resultados de simulación molecular y datos experimentales en la interfase líquido-vapor y líquido-líquido reportados en la literatura. No es nuestro interés hacer un estudio exhaustivo de las propiedades interfaciales en estos sistemas, sólo nos interesa verificar el orden de magnitud de la tensión superficial. El objetivo de este trabajo es describir la eficiencia de distintos surfactantes en disminuir la tensión superficial del agua. Por tanto sólo se propone predecir la tendencia en la tensión superficial con respecto a la concentración y geometría molecular de los surfactantes

Para verificar que los parámetros del potencial modelaron correctamente el solvente

y las cadenas polar y no polar del surfactante, se simuló *agua* y *octano* en el equilibrio líquido-vapor y el sistema *octano-agua* en el equilibrio líquido- líquido. Se obtuvieron las densidades de coexistencia y la tensión superficial de la interfase.

4.1.1. Líquido-vapor de los componentes puros

Las simulaciones en la interfase líquido-vapor y líquido-líquido se hicieron a 293 K en una celda rectangular con lados L_x , L_y y L_z , volumen $V = L_x L_y L_z$, área interfacial $A = L_x L_y$ y con $L_x = L_y$ y $L_z > L_x$. La geometría molecular, los parámetros de interacción y demás cantidades para desarrollar la simulación se encuentran en el Apéndice D. Para simular el equilibrio líquido-vapor, las moléculas inicialmente se colocaron en el centro de la celda de simulación a una densidad inicial dentro de la región de dos fases y se deja un espacio vacío en la dirección Z.

Después de un cierto tiempo de haber iniciado la simulación el sistema llega al equilibrio y se calculan los promedios en las densidades de coexistencia y la tensión superficial.

El octano se simuló con 512 moléculas (4096 átomos) en una celda cuyas dimensiones fueron $L_x = 40.96 \text{ \AA}$ y $L_z = 234.0 \text{ \AA}$. El tiempo de simulación fue de 5.4 ns. El equilibrio se alcanzó después de 1 ns, las cantidades promedio se obtuvieron en bloques de 0.01 ns.

En la figura 4.1 se muestra el perfil de densidad para el octano. Se observa un perfil simétrico con una cantidad de líquido mayor a 70 \AA , suficiente para determinar en forma precisa la densidad del líquido que fue $\rho = 0.69 \text{ g/cm}^3$. Este valor fue 1.4% menor al experimental ($\rho = 0.7 \text{ g/cm}^3$) [9] es similar al reportado con dinámica molecular por Feller et al[5]. A esta temperatura prácticamente no hay vapor debido a que el equilibrio está muy por abajo de la temperatura crítica ($T_c = 560 \text{ K}$).

La tensión superficial promedio obtenida en la simulación molecular es $18.0 \pm 0.6 \text{ dina/cm}$, la cual es 17 % menor a la tensión experimental ($\gamma = 21.69 \text{ dina/cm}$) y también es menor al reportado por Feller et al[5]., $\gamma = 20.4 \pm 1.6$ con dinámica molecular. La diferencia con el resultado de Feller se debe a que en este trabajo usamos parámetros de potencial y distancia para truncar las fuerzas ligeramente distintos y también a que en el modelo de Feller se incluyeron explícitamente los hidrógenos.

Para desarrollar la dinámica molecular del agua en el equilibrio líquido-vapor se usó una celda de simulación de dimensiones $L_x = 30.0 \text{ \AA}$ y $L_z = 78.0 \text{ \AA}$. Para generar la configuración inicial de la fase líquida se usan dos sistemas con agua que se ponen en contacto uno con otro, ambos a la densidad de 1.0 g/cm^3 , y que se colocan en el centro de la celda de simulación. El primero contiene 864 y el segundo 500 moléculas para dar

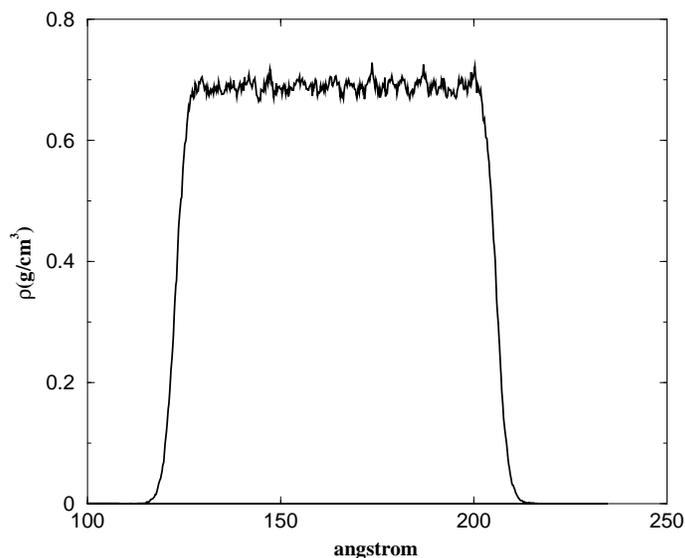


Figura 4.1: Perfil de densidad para el octano.

un total de 4092 átomos. El área superficial de los dos sistemas es la misma y debido a las dimensiones de la celda, el líquido inicialmente está rodeado de vacío en la dirección Z.

El tiempo total de simulación fué de 4.8 ns. Las propiedades promedio se obtuvieron durante los últimos 2.3 ns en bloques de 0.03 ns.

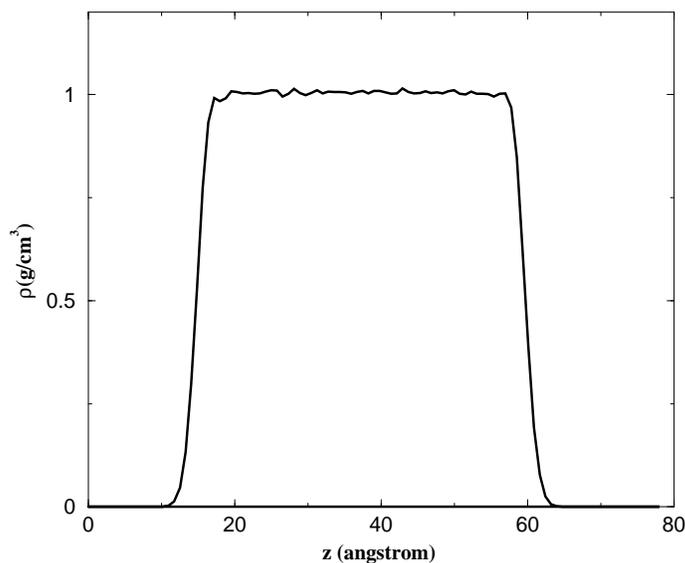


Figura 4.2: Perfil de densidad para el agua a 293 K.

La figura 4.2 muestra el perfil de densidad para el agua a 293 K. El perfil es simétrico con un tamaño de líquido de 40 Å cuya densidad es de 1.0 g/cm^3 . Comparada con el valor experimental a 300 K ($\rho=0.997 g/cm^3$) [31] tenemos un error de 0.3%. A esta temperatura

no existe vapor debido a que también el equilibrio está muy por abajo de la temperatura crítica ($T_c = 650$ K). La tensión superficial que en promedio se obtuvo es de 65.7 ± 0.9 dina/cm, que comparada con el valor experimental ($\gamma = 72.7$ dina/cm)[5] nos dió un error de 9.68 %. Feller et al [5] también calcularon la tensión superficial usando 500 moléculas de agua y obtuvieron $\gamma = 70.2, \pm 1.7$ dina/cm. Este valor se obtuvo después de haber promediado resultados calculados con simulaciones en distintos ensambles estadísticos. La diferencia entre nuestro valor y el de Feller también se debe a que usamos un potencial ligeramente distinto donde a diferencia de ellos, las interacciones electrostáticas son tratadas con las sumas de Ewald.

4.1.2. Líquido-líquido de agua-octano

En el caso de la interfase líquido-líquido la configuración inicial se obtuvo colocando las moléculas de octano en contacto con las moléculas de agua formando dos fases líquidas separadas. En este caso no existió inicialmente un espacio vacío.

Una vez validados el programa de simulación y los potenciales para los componentes puros procedimos a validarlos en la mezcla *agua – octano* para obtener la coexistencia líquido-líquido. Para desarrollar la simulación usamos una celda con $L_x = 30.0$ Å y $L_z = 78.2$ Å, la cual se consiguió uniendo 108 moléculas de octano a una densidad de 0.6382 g/cm³ con 864 de agua a una densidad de 1.0 g/cm³. En total el sistema contiene 3456 átomos que ocupan toda la celda de simulación. El tiempo de simulación fué de 4.8 ns. Las cantidades promedio al igual que para el agua se obtuvieron en bloques de 0.03 ns durante los últimos 3.0 ns.

La figura 4.3 muestra el perfil de densidades para la mezcla.

En la figura 4.3 se puede ver que hay una coexistencia de dos líquidos que son inmiscibles, cerca de la interfase se nota que tanto el agua como el octano se compenentran muy poco. Por el tamaño de la molécula de octano la cantidad del líquido (40Å) es mayor que la del agua (11 Å). Se puede notar que la densidad del agua es de 1.0 g/cm³ comparada con el experimento a 300K [31] nos da un error de 0.3 %. La densidad del octano es de 0.63 g/cm³ el error cometido al comparar con el experimento ($\rho = 0.719$ g/cm³ a 279.52 K)[32] es de 12.3 %. Feller et al reportaron un valor de $\rho = 0.70$ g/cm³ [5]. La diferencia se debe al valor distinto de presión normal utilizado. Ellos hacen la simulación en el ensamble isotérmico-isobárico y nosotros lo hacemos en el ensamble canónico. Esto nos lleva a tener distinta densidad en el octano donde las interacciones atractivas son más débiles que en el agua. La tensión superficial que se obtuvo con la dinámica fué de 54.0 ± 0.5 dina/cm.

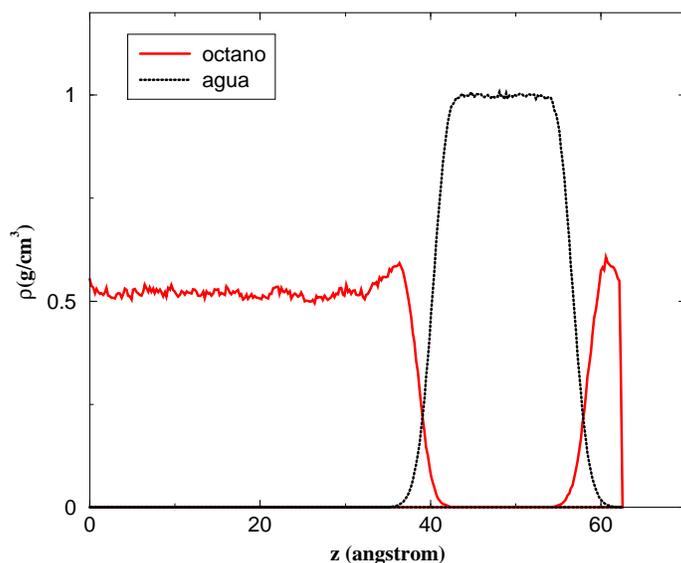


Figura 4.3: Perfil de densidad para la mezcla líquido-líquido agua-octano.

El valor experimental[5] es de 51.68 dina/cm , el error es de 4.3 %. El valor reportado por Feller et al con simulación molecular fué $\gamma = 61.5 \pm 1.9$.

Es importante hacer notar que con los parámetros del potencial de los componentes puros y con el uso de la regla de Lorentz-Berthelot para determinar las interacciones entre distintas especies atómicas es posible obtener el equilibrio líquido-líquido, sin necesidad de usar parámetros adicionales para describir la interacción entre agua y octano.

Este estudio nos permite concluir que el programa y los potenciales de interacción usados para el agua, octano y agua-octano son adecuados para simular los surfactantes en la interfase agua-aire. Con estos parámetros es posible prever que la parte no polar del surfactante no se mezclará con el agua.

4.2. Surfactantes en la interfase agua-aire

Una vez validado el programa de simulación molecular y los potenciales de interacción, nuestro siguiente objetivo estará encaminado a determinar el efecto que distintos surfactantes tienen sobre la tensión superficial del agua en la interfase *líquido-vapor*. En todos los casos la temperatura se fijó a 298 K. Para generar la configuración inicial (posiciones y velocidades) los componentes puros se construyeron por separado. Para ello se desarrolló un programa que permite unir los componentes del sistema. La distancia inicial de separación entre la monocapa (formada por el surfactante) y el agua fué de 2 a 4 Å para todos los sistemas estudiados en este trabajo. Los surfactantes se colocan de tal forma que

la cadena polar está cercana al agua con la geometría mas alargada posible, esto se logra colocando las moléculas en configuración *trans*. (Una configuración *trans* se obtiene cuando el ángulo diedro entre cuatro átomos consecutivos es de 180°). La geometría de la molécula, los parámetros del potencial y demás cantidades para desarrollar la simulación se encuentran en el Apéndice D. No contamos con valores experimentales de densidades ni de tensión superficial para estos surfactantes modelo. El estudio lo hacemos para cuatro diferentes surfactantes, que se distinguen en el tamaño de los grupos polar y no polar. La nomenclatura usada se explica en el capítulo 2.

4.2.1. Surfactante c3y1

Este es el sistema más pequeño que estudiamos, la cadena polar tiene un grupo etoxilado y la cadena no polar tiene 3 átomos de carbono además del benceno que une a las dos cadenas. La celda de simulación se formó uniendo 1364 moléculas de agua con una monocapa de 13 moléculas del surfactante c3y1 que en total dan 4274 átomos. Este procedimiento es similar al usado en el equilibrio entre el agua y el octano. Las dimensiones de la caja fueron $L_x = 30.0 \text{ \AA}$ y $L_z = 195.0 \text{ \AA}$. Esto nos define un área por molécula de $69.23 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$. Este valor es comparable al reportado en datos experimentales para otro tipo de surfactantes. El tiempo de simulación fué de 3.75 ns. El equilibrio se alcanzó durante 1.0 ns, las propiedades promedio se obtienen en bloques de 0.015 ns. La figura 4.4 muestra el perfil de densidades para este sistema.

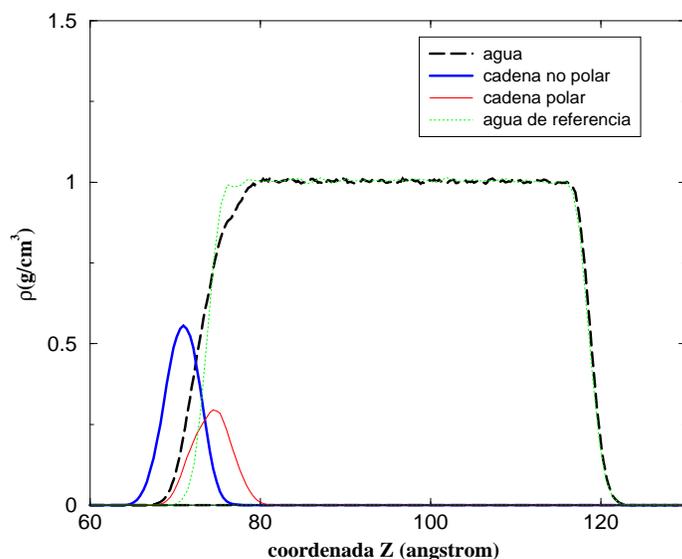


Figura 4.4: Perfil de densidad del agua con una monocapa del surfactante c3y1 con sus dos regiones polar y no polar.

Podemos ver de la figura 4.4 que la densidad del agua es 1.0 g/cm^3 . El ancho del

líquido es de 36 \AA , se redujo un 10% del tamaño del agua sin monocapa. En la figura también se muestra el perfil de densidad del agua sin surfactante. Se observa que el ancho de la interfase del agua es un mayor cuando está presente la monocapa. La parte polar del surfactante en promedio está dentro del agua, lo que hace más ancha la interfase, debilitando la tensión que existía en las moléculas superficiales. La parte no polar está en promedio fuera de la región del agua. La tensión superficial de la monocapa con el agua fue de $63.9 \pm 0.96 \text{ dina/cm}$ que es menor 2.7% a la que se alcanzó sin la monocapa ($\gamma = 65.7 \text{ dina/cm}^3$). Este resultado era de esperarse debido a que la parte polar es pequeña y la superficie del agua no está muy concentrada.

Para este sistema también determinamos la distancia que hay entre el primer y último átomos del surfactante y los resultados se muestran en la figura 4.5.

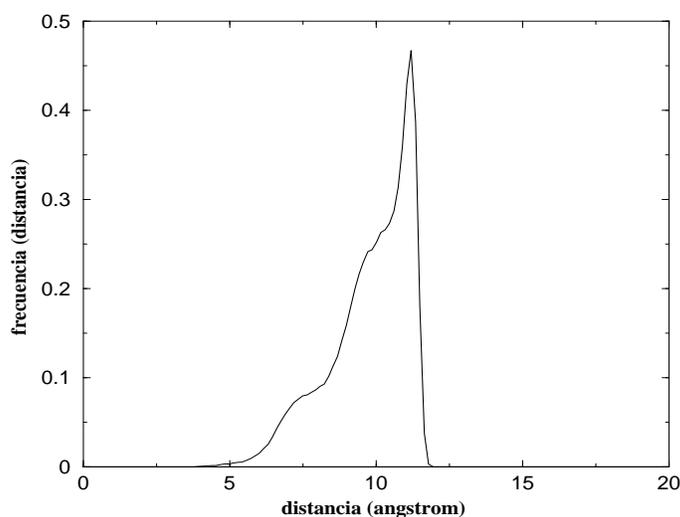


Figura 4.5: Distancia end to end para el sistema c3y1, la longitud de la molécula en configuración *trans* (la geometría en equilibrio más alargada) es de 11.2 \AA .

Se observa que la molécula tiene una una distribución de distancias que van desde 5 \AA hasta 11.2 \AA . La distancia promedio es 11.2 \AA , similar a la que tiene la molécula en la configuración *trans*. Debido a las fluctuaciones en la distancia concluimos que la molécula se pliega poco.

4.2.2. surfactante c3y6

El surfactante c3y6 tiene una cadena polar 5 veces más grande que la del c3y1. Para generar la configuración inicial de este sistema se colocaron 1364 moléculas de agua a una densidad de 1.0 g/cm^3 junto a una monocapa de 13 surfactantes c3y6 que dan un total

de 4469 átomos. La cantidad inicial de agua líquida fué de 40 Å en la dirección Z de la celda de simulación. Las longitudes de la caja fueron $L_x = 30.0$ Å y $L_z = 195.0$ Å. Al igual que en el sistema c3y1 el área por molécula fué de 69.23 Å²/ molécula. El tiempo total de la dinámica fué de 3.75 ns. Los promedios de las propiedades se tomaron en bloques de 0.015 ns. Se alcanzó el equilibrio después de 0.75 ns y posteriormente se obtuvo el promedio de la tensión superficial y los perfiles de densidad. La figura 4.6 muestra el perfil de densidades para este sistema.

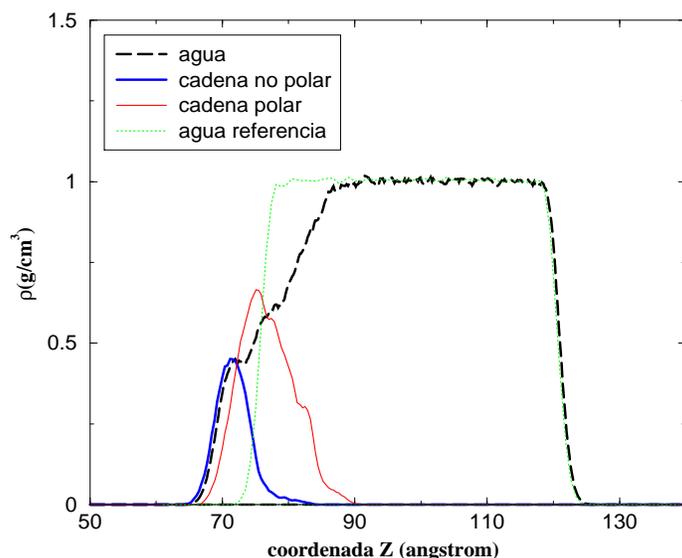


Figura 4.6: Perfil de densidades para el sistema c3y6-agua, se muestra el perfil del agua sin monocapa para comparar el efecto de la monocapa en la interfase

De la figura podemos notar que en el equilibrio la densidad del agua es de 1.0 g/cm³. El ancho del líquido fué de 30.0 Å, 25 % menor de su tamaño original. En el perfil del agua se ve que la interfase *vapor* – *agua* cercana al surfactante se deformó y se hizo más ancho, mojando prácticamente toda la molécula de surfactante. El perfil de densidad para la cadena polar es mayor y más ancho que la del surfactante C3Y1. En la interfase hay una correlación entre el perfil de densidad del agua y el de la cadena polar. Esto se debe, como veremos más adelante, a la formación de puentes de hidrógeno entre el agua y la cadena polar.

El perfil para la región no polar es muy parecido al de la molécula c3y1 sólo que ahora nos da evidencia de que es mojada por el agua casi en su totalidad. La tensión superficial de la monocapa con el agua para este sistema fue de 43.5 ± 2.8 dina/cm³ que disminuyó en 33.8 % del valor de la tensión que calculamos para el agua. Como lo esperábamos la tensión superficial bajó, al hacer más grande la región polar en la molécula surfactante. El aumento en la cadena polar se traduce en un aumento en las interacciones

con el agua, que vence la tensión sobre las moléculas superficiales aumentando el ancho de la interfase. En la figura 4.7 se muestra la distancia *end to end* para este sistema.

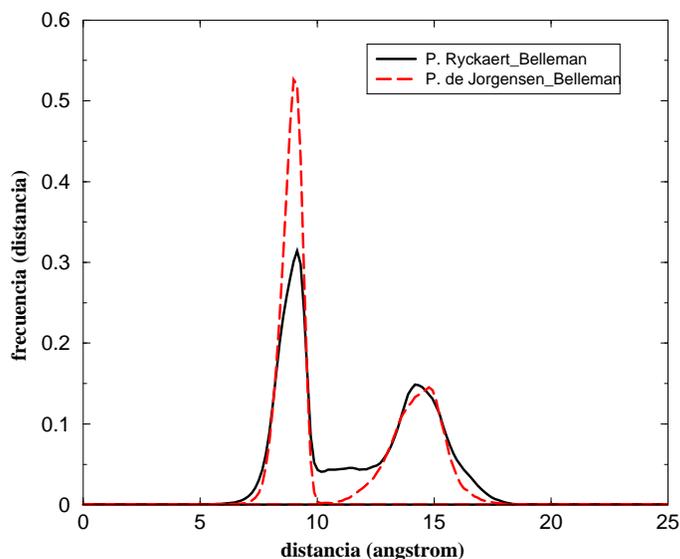


Figura 4.7: Distancia end to end para el sistema c3y6, la longitud de la molécula en la configuración más alargada es de 28.47 Å

Encontramos que hay diferencias con respecto al surfactante C3Y1 mostrado en la figura 4.5, como se puede ver hay dos máximos, uno a 9.12 Å y otro a 14.25 Å con diferentes frecuencias. La mayor frecuencia le corresponde al pico localizado en 9.12 Å. La molécula alargada mide 28.47 Å por lo que en promedio las moléculas del surfactante no se encuentran en la configuración más alargada sino que están plegadas con dos geometrías estables distintas. Para analizar el efecto de los parámetros del potencial en la geometría molecular se hicieron simulaciones usando el potencial de Jorgensen-Bellemans, ecuación (2.5), en los enlaces O-C de la cadena polar. En este potencial las conformaciones con ángulos de torsión $\pm 60^\circ$ tienen menor energía que el potencial de Ryckaert-Bellemans. En la figura se muestran los resultados de los dos tipos de potenciales de torsión utilizados para la cadena polar. Ambos modelos de potencial producen las mismas geometrías más estables, los máximos se encuentran en la misma posición. Sin embargo, como era de esperarse, el modelo de Jorgensen genera una población mayor en las conformaciones con ángulos de torsión $\pm 60^\circ$. Los dos modelos de potencial producen básicamente los mismos resultados, por tanto en todas las simulaciones que se presentan a continuación se usará el potencial de Ryckaert y Bellemans.

La figura 4.8 muestra fotos de las dos geometrías más estables en que se encuentra el surfactante en contacto con el agua.

En esta figura se muestra una foto de cómo se disponen las moléculas cerca de la

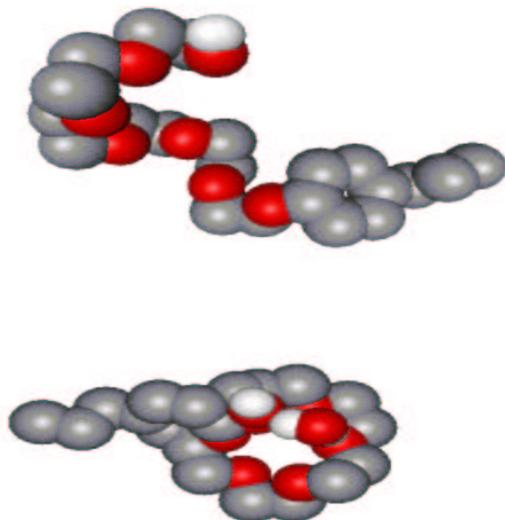


Figura 4.8: Fotos de las dos formas en que se pliega la molécula c3y6, arriba la forma abierta, abajo la forma cerrada. la longitud de la molécula es de 28.47 Å.

interfase con el agua, en la foto se alcanzan a ver algunas moléculas de agua que están interaccionando con la región polar del surfactante. Consideramos que la causa de que la molécula surfactante tenga estas dos geometrías estables se debe a la interacción del tipo puentes de hidrógeno, que es básicamente electrostática, donde los oxígenos de las moléculas surfactantes atraen a los hidrógenos de las moléculas de agua. Para comprobar nuestra hipótesis calculamos la función de distribución radial, ecuación (3.15), para encontrar la distribución de la formación de los puentes de hidrógeno entre el agua y la cadena polar del surfactante. En la figura 4.9 se muestra la función de distribución radial para las interacciones entre el hidrógeno del agua con el oxígeno del surfactante y entre el oxígeno del agua con el oxígeno de la cadena polar del surfactante.

En la figura, los subíndices se refieren a la molécula surfactante (S) y al agua (W), los superíndices se refieren a los dos tipos de oxígenos en el surfactante. El tipo 1 es el oxígeno terminal de la molécula, el tipo 2 son los oxígenos que no son terminales. Del inciso a) de la figura 4.9 podemos ver que hay un pico a una distancia de 1.7 Å que es muy parecido al valor del primer pico en la correlación O-H para el agua líquida (1.85 Å) experimental [33]. Las 2 figuras son muy parecidas, en nuestro caso sólo nos interesa la distancia del primer pico que nos da la distancia del puente de hidrógeno. El inciso b) de esta figura muestra la función de distribución radial para la correlación O-O, obtenida con simulación y comparada con la experimental para el agua líquida. Igual que para el inciso anterior la gráfica obtenida con simulación se normalizó a 1 para poder comparar. Se puede ver de la figura que las gráficas son parecidas. Los otros dos picos a una distancia de 2.7 Å los

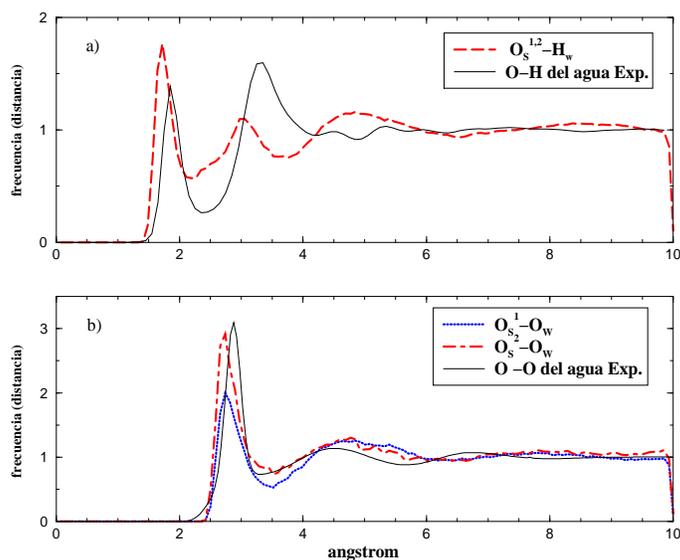


Figura 4.9: Funciones de distribución radial simuladas comparadas con datos experimentales para el agua. a) Los oxígenos del surfactante con los hidrógenos del agua y b) los oxígenos del surfactante con los oxígenos del agua.

asociamos con la correlación entre los dos tipos de oxígeno del surfactante y los oxígenos del agua.

4.2.3. Surfactante c13y1

Para este sistema tenemos 5 veces replicada la parte alifática de la molécula surfactante c3y1 para tener un total de 29 átomos o sitios, el sistema se formó colocando 1364 moléculas de agua junto a una monocapa de 13 surfactantes de la molécula c13y1 con las mismas características que para el sistema anterior. La longitud en z se agrandó para dar las siguientes dimensiones, $30 \times 30 \times 195 \text{ \AA}^3$, también la temperatura se fijó a 298 K .

Igual que para la otra molécula los parámetros para construir este sistema se encuentran en el apéndice D. Los datos de entrada para la dinámica se encuentran en el apéndice 1. La figura 4.10 muestra los perfiles de densidad para este sistema.

Podemos ver del perfil de densidades que la interfase *líquido – vapor* del agua se ve poco afectada por la presencia de la monocapa, ya que el perfil para el agua del sistema y el de referencia son muy parecidos. Para este caso la parte polar de la molécula es pequeña comparada con la contraparte no polar. Como se puede apreciar en los perfiles de densidad, esto provoca que el surfactante no penetre tanto en la interfase del agua y la parte no polar de la molécula permanece fuera del agua. La tensión superficial de esta monocapa con el agua fué de 75.7 ± 1.7 , este resultado es mayor al del agua pura. Para explicar este comportamiento anómalo en la tensión superficial se hicieron estudios adicionales y su análisis se muestra en la sección 4.3. Otro resultado para este sistema

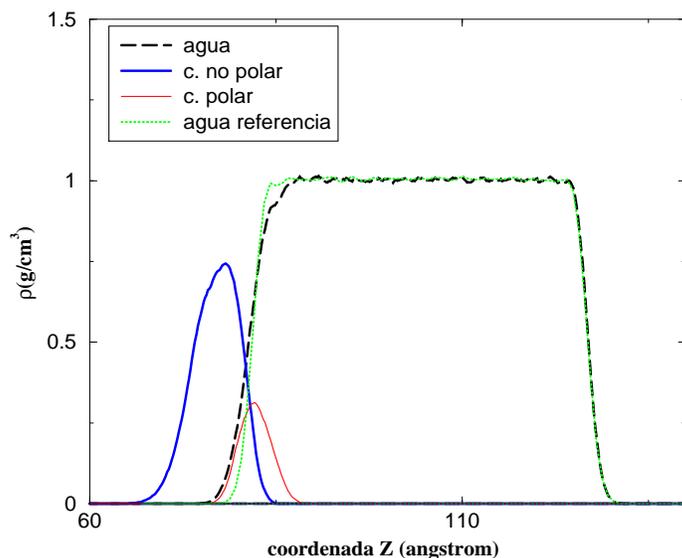


Figura 4.10: Perfil de densidades para el sistema c13y1-agua, se compara el efecto de la monocapa en la interfase comparando con el perfil del *líquido - vapor* del agua.

fueron las distancias *end to end* para la molécula simulada, la figura 4.11 muestra este gráfico.

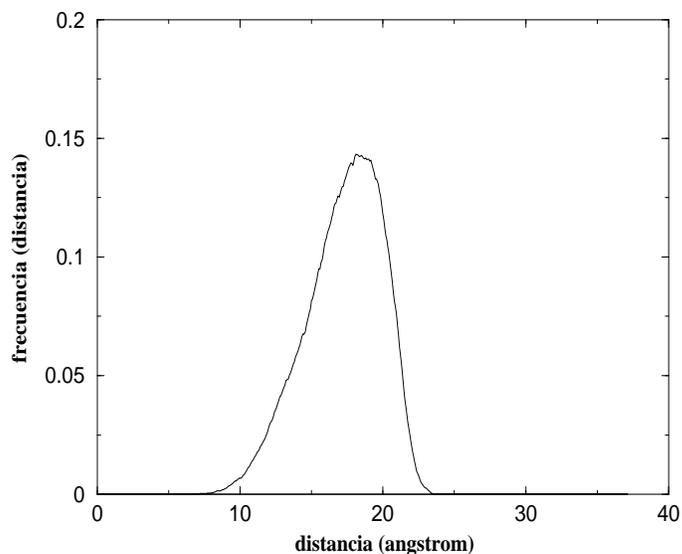


Figura 4.11: Distancia end to end para el sistema c13y1, la longitud de la molécula es de 23.28 Å

Para esta molécula sólo existe una distancia de mayor frecuencia que se encuentra a 18.2 Å, lo que sugiere que las moléculas surfactantes no se pliegan tanto como en el caso del sistema c3y6, esto se debe a que la parte no polar del surfactante no está en contacto con el agua y no tiene grupos cargados que atraigan las moléculas de agua.

4.2.4. Surfactante c13y6

Para esta molécula tenemos 5 veces replicada la parte no polar y 5 veces replicada la parte polar de la molécula c3y1, esta es la molécula más grande con 39 sitios con la mitad de su longitud de cadena polar y la otra mitad de cadena no polar, La construcción de la molécula se hizo de la misma manera que en los otros casos con una monocapa de 13 moléculas surfactantes y 900 \AA^2 de área interfacial para dar un área por molécula de $69.23 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$. En el apéndice D están los parámetros para construir la molécula y hacer la dinámica, los datos de las dinámicas se encuentran en el apéndice 1. La figura 4.12 muestra el perfil de densidades de este sistema.

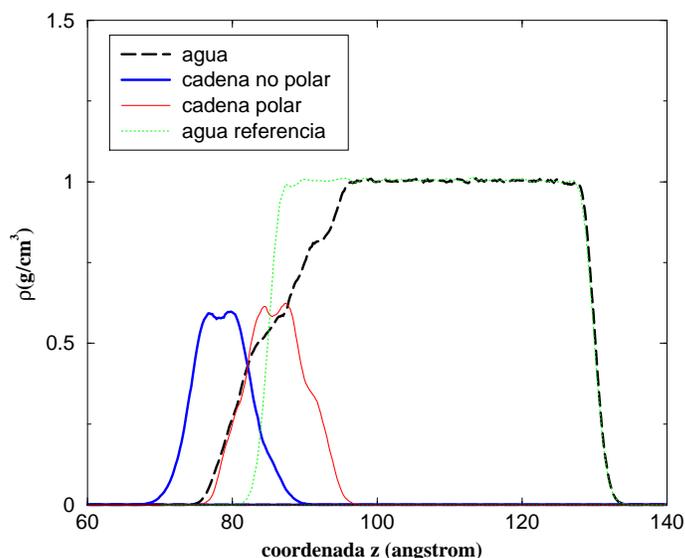


Figura 4.12: Perfiles de densidad para el sistema C13Y6-agua. Esta molécula con 39 sitios es la más larga de los sistemas simulados.

Podemos ver de los perfiles de densidad que la región polar de la molécula está dentro del agua haciendo que la interfase se vuelva más ancha y se estructure el agua que está cerca de ella. Debido a la fuerte interacción de puentes de hidrógeno entre el agua y la cadena polar, la región no polar del surfactante está un poco metida en la región del agua. Notamos que la interacción de la molécula surfactante con la interfase del agua sólo afecta a las moléculas más cercanas, la otra interfase *líquido – vapor* del agua no se ve afectada. La tensión superficial para este sistema es $55,8 \pm 2,8 \text{ dina/cm}$. Este resultado es menor al del agua pero es mayor al calculado para el sistema con C3Y1. La figura 4.13 muestra la distancia *end to end* para este sistema.

Los dos picos que se formaban en el sistema c3y6 (figura 4.7) se perdieron en este sistema y sólo se ve un pico a una distancia de mayor probabilidad que está a 18.03 \AA que

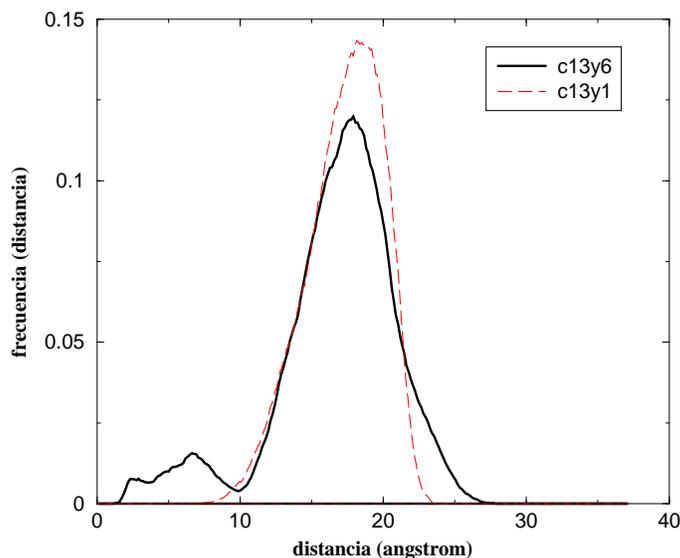


Figura 4.13: Distancia end to end para el sistema c13y6-agua. la longitud de la molécula en su configuración más alargada es de 40.17 Å. Los resultados se comparan con el sistema c13y1-agua.

es muy parecida a la distancia más probable del sistema c13y1, esto se explica porque la cadena alifática no interacciona con el agua y se mantiene alargada. Hay también una pequeña región con distancias menores a 10.0 Å que nos indica que en algunos casos los dos extremos de la cadena se acercan aunque es poco probable que ocurra, es decir, la cantidad de moléculas que están en esta configuración son pocas.

En la tabla 4.1 se encuentran los valores de tensión superficial para los sistemas estudiados.

4.3. Anomalías en la tensión superficial

Para el surfactante c3y6 a altas concentraciones encontramos valores negativos de la tensión superficial y para el c13y1 a concentraciones moderadas el valor es mayor al del solvente. Para entender estos resultados realizamos un estudio sistemático con estos surfactantes. A continuación se describe lo que hicimos y se discuten los resultados.

4.3.1. Surfactante c3y6

Para este sistema comenzamos en una celda rectangular con área superficial de 900 \AA^2 y 50 moléculas de surfactante, 25 de cada lado de la interfase *líquido – vapor* del agua. El área por molécula para este sistema fué de $36.0 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$. El valor promedio de la tensión superficial fué $-88 \pm 5 \text{ dina/cm}$. Es sorprendente que en la interfase con el agua un surfactante con una cadena polar grande tenga tensión superficial negativa. Se muestran

Tabla 4.1: Resultados de tensión superficial para sistemas que se simularon de la molécula surfactante en la interfase *líquido – vapor* del agua. En todos los casos el área por molécula fué $69.23 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$

Sistema	$\gamma_{monocapa}(\text{dina}/\text{cm})$	área por molécula($\text{\AA}^2/\text{molécula}$)
Agua	66.0 ± 1.0	69.23
c3y1	63.9 ± 1.0	69.23
c3y6	43.0 ± 3.0	69.23
c6y6	56.0 ± 3.0	69.23
c6y1	76.0 ± 2.0	69.23

los valores de la tensión superficial por bloques de dinámica en la figura 4.14. Pensando en que el sistema podría estar en una región meta-estable del diagrama de fases decidimos aumentar el área por molécula. Quitamos 12 moléculas de surfactante para quedarnos con 13 en cada lado de la interfase *líquido – vapor* del agua cuya área por molécula fué de $62.9 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$. Con esta nueva área superficial obtuvimos una tensión superficial promedio de $69 \pm 2 \text{ dina}/\text{cm}$. La figura 4.14 muestra la variación en la tensión superficial con los bloques de dinámica.

Hicimos otra prueba, en este caso aumentamos el área superficial de 900 \AA^2 a 1225 \AA^2 a la misma concentración de surfactante. El área por molécula en este caso fué de $49.0 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ con 25 moléculas de surfactante a cada lado de la interfase del agua. Esto dió como resultado en promedio una tensión superficial de $48 \pm 4 \text{ dina}/\text{cm}$. La figura 4.14 muestra los valores de tensión superficial por bloque. La figura también muestra los perfiles de densidad típico del solvente, la cadena polar y la cadena no polar del surfactante.

Como se puede ver en el perfil de densidad (parte d de la figura 4.14) de estos sistemas, el tener dos monocapas reduce la cantidad del líquido en la dirección z, lo que puede provocar interacción entre los átomos en distintas interfases.

De estos estudios concluimos que cuando la superficie del agua está muy saturada de surfactantes, la tensión superficial puede ser negativa y que el área superficial, como era

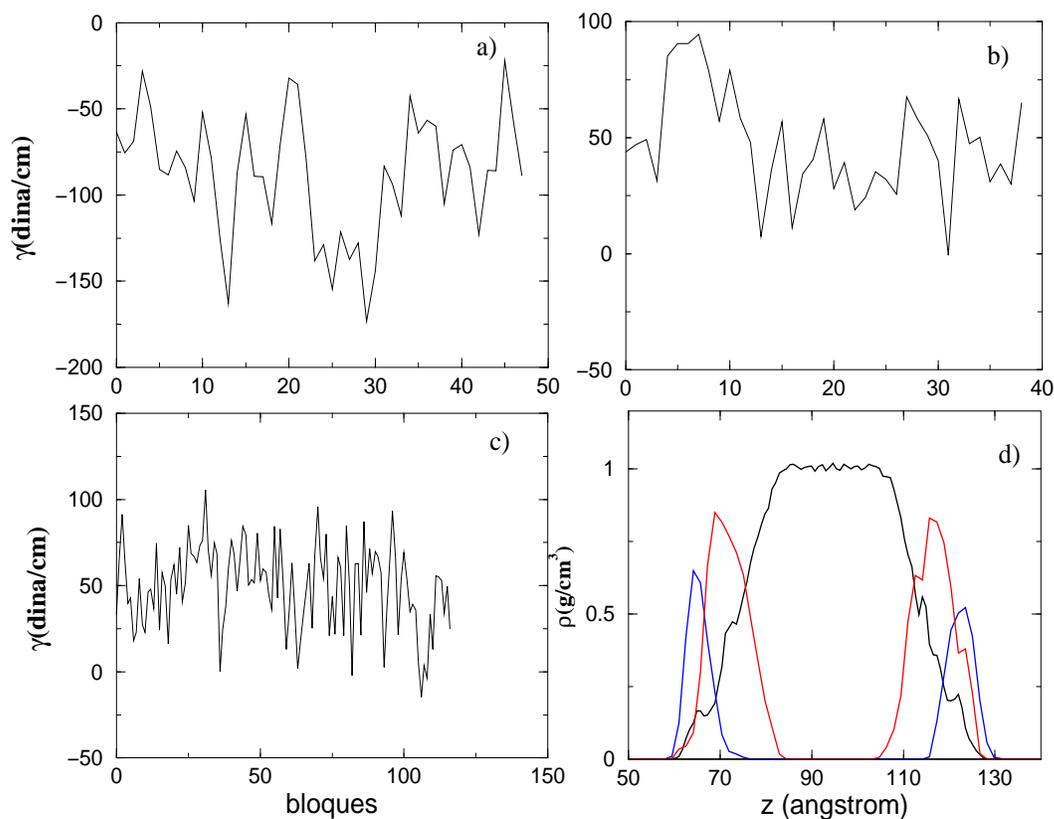


Figura 4.14: Mostramos los valores en la tensión superficial para diferentes áreas por molécula en función del número de bloques, a) con área por molécula de $36.0 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, b) $49.0 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, c) $69.0 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ y d) el perfil de densidades para el sistema con área de $49.0 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$. cada bloque tiene 10^4 pasos de integración.

de esperarse debido al tamaño finito, también afecta a la tensión superficial. Este último punto lo discutiremos con más detalle en la última sección.

4.3.2. Surfactante c13y1

En este sistema encontramos sistemáticamente que la tensión superficial en la monocapa era mayor que la del solvente, incluso para bajas concentraciones de surfactante y áreas superficiales grandes. Para tratar de entender el problema hicimos 5 simulaciones variando el número de monocapas y el área por molécula. En todos los casos el área interfacial fué de 900 \AA^2 .

Cuando nos referimos a dos monocapas el sistema tiene el mismo número de moléculas de surfactante en ambos lados de la interfase *líquido – vapor* del agua. La tensión

superficial del sistema se divide entre 2 para obtener la tensión de una monocapa. En el caso de sistemas con una monocapa, se eliminan todos los surfactantes en una de las interfases. En este caso la tensión superficial de la monocapa se obtiene restandole a la tensión del sistema la del agua.

Los sistemas estudiados son los siguientes:

1) Sistema con dos monocapas y área por molécula de $36.0 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$. En este caso hay 25 moléculas de surfactante a cada lado de la interfase *líquido – vapor* del agua, con la parte polar junto al agua.

2) Sistema con una monocapa a la misma área por molécula del sistema (1).

3) Sistema con dos monocapas con $69.23 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$. Al sistema (1) se le quitaron 12 moléculas a cada lado de la interfase, quedando sólo 13. Las moléculas se quitan de tal forma que las que quedan estén uniformemente distribuidas en toda la superficie interfacial.

4) Sistema con una monocapa con 13 moléculas surfactantes y $69.23 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$. Este sistema es similar al (2) pero con mayor área por molécula

5) Sistema con una monocapa y $128.57 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$. Este sistema se formó a partir del sistema (4) eliminando 6 surfactantes, quedando sólo 7.

La figura **4.15** muestra los valores de tensión superficial por bloque para los sistemas (1-5). Los resultados también se muestran en la tabla **4.4**. En la figura también se muestran los perfiles de densidad para el sistema con área por molécula de $128.57 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ que tiene la menor concentración de surfactante y cuyo valor de tensión superficial es el más cercano al del agua.

En la Figura **4.15** se muestran los valores de tensión superficial para los sistemas con una y dos monocapas. La parte (a) corresponde a resultados de los sistemas (1) y (2). En los dos casos, γ es positiva y mayor a la del agua. En la parte (b) se muestran los resultados para los sistemas (3) y(4). En estos casos las tensiones también son mayores a la del agua, sin embargo tanto con una como con dos monocapas el orden de magnitud en γ es el mismo. Al aumentar el área por molécula, como era de esperarse, la tensión disminuye y es cercana a la del agua, sin embargo todavía es ligeramente mayor.

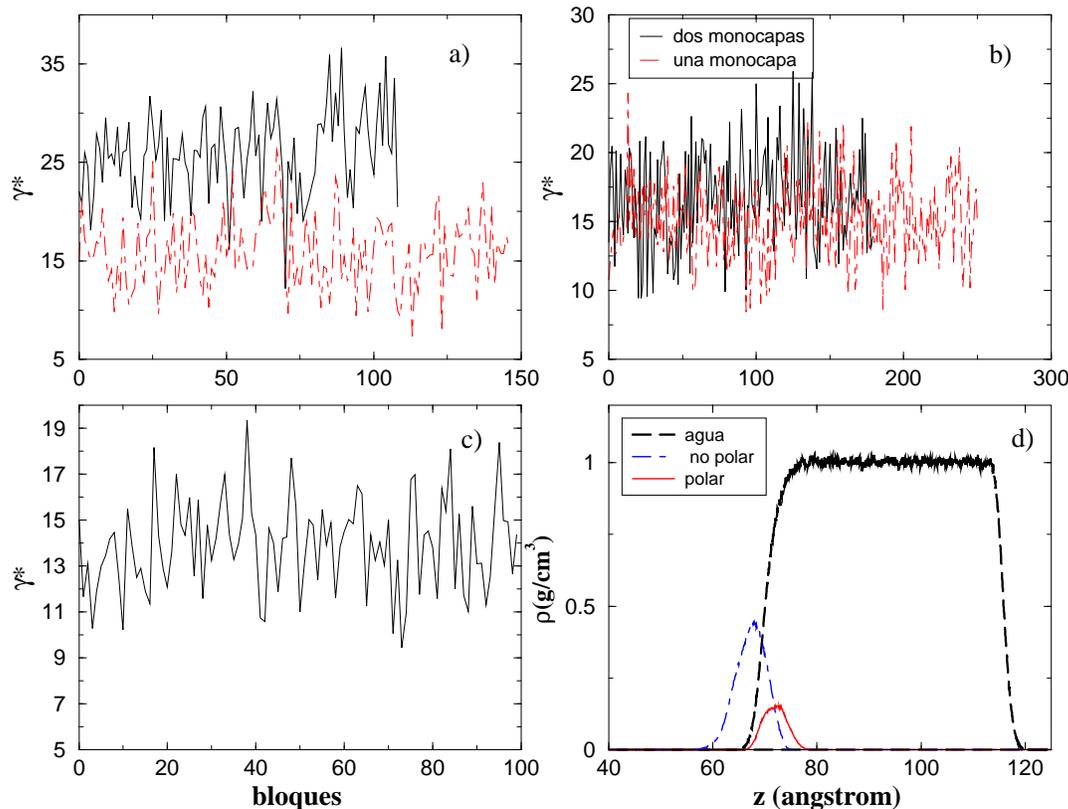


Figura 4.15: Tensión superficial para diferentes áreas por molécula en función del número de bloques para el sistema c13y1. a) Con área por molécula de $36.0 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, b) $69.23 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, c) $128.57 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ y d) el perfil de densidades para el sistema con área de $128.57 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$. cada bloque tiene 10^4 pasos de integración

Como explicar estos resultados?. Debido al gran tamaño de la cadena no polar es probable que se forme una interfase adicional entre el surfactante y la parte vacía del sistema. Una segunda posibilidad es que la fase formada por la monocapa no sea homogénea y por tanto las componentes de la presión en esa región no sean iguales y se introduzca una anisotropía artificial en el sistema. Esto explicaría el porqué estos sistemas tienen tensión superficial mayor a la del agua. El efecto es más notorio en los casos donde hay mayor concentración de surfactante, casos (1-2). Al aumentar el área por molécula la superficie del agua está menos saturada de surfactantes, es decir, si hubiera un efecto por el tamaño de la cadena se notaría menos en los sistemas (3) y (4). Esto es lo que se observa en los resultados entre los sistemas (1-3) y (2-4). La tendencia de γ a disminuir con la concentración de surfactante también se observa en el sistema (5). Como veremos más adelante, el tamaño de la cadena no polar introduce un efecto artificial en la tensión

Tabla 4.2: Resultados de tensión superficial para el sistema c13y1 a diferentes áreas por molécula, con 900 \AA^2 de área interfacial.

Sistema	$\gamma(\text{dina/cm})$	área por molécula($\text{\AA}^2/\text{molécula}$)
c13y1 dos monocapas	121 ± 2	36.0
c13y1 una monocapa	85 ± 3	36.0
c13y1 dos monocapas	79 ± 1	69.2
c13y1 una monocapa	76 ± 2	69.2
c13y1 una monocapa	66 ± 2	128.5

superficial de la interfase.

Los perfiles de densidad típicos para el solvente y las distintas partes del surfactante se muestran en la parte d de la figura 4.14. Los resultados son muy parecidos en los sistemas con una y dos monocapas, la parte polar está dentro de la interfase del agua. A mayor concentración de surfactante, los máximos en los perfiles de densidad aumentan.

La figura 4.16 muestra las distancias *end to end* para los sistemas (1-5). Como se puede ver, en los sistemas (1-2) se tiene mayor de población de moléculas en la configuración más alargada, con una distancia promedio alrededor de 21 o 22 \AA . Esto se debe al mayor empaquetamiento de surfactantes presentes en la interfase, que al saturarla no dejan mucho espacio para el movimiento de la región no polar. La diferencia en la altura de los picos se debe a la concentración de surfactantes en el sistema. Las frecuencias de los sistemas con dos monocapas no están normalizadas con el número de monocapas. Uno puede observar que conforme se disminuye la concentración de surfactante en la interfase, la flexibilidad de las moléculas aumenta.

Para tratar de identificar la posible formación de la interfase hidrocarburo-aire y la anisotropía en la región del surfactante, calculamos el perfil de presiones usando la definición atómica y la del centro de masa.

En el caso atómico se incluye el cálculo de las contribuciones intra e intermoleculares de las fuerzas, mientras que en la descripción molecular las contribuciones a la presión se calculan en términos del centro de masa. Los resultados deben ser equivalentes si la

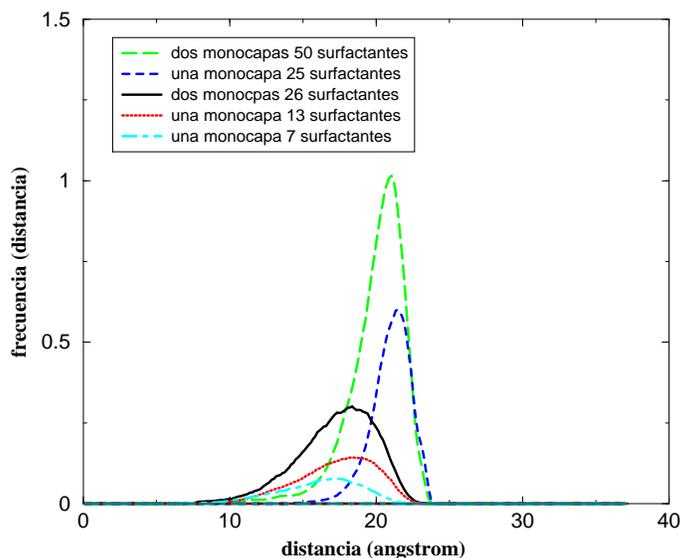


Figura 4.16: Distancia end to end para el surfactante c13y1 a diferentes áreas por molécula en sistemas con una y dos monocapas. La distancia de la molécula en su configuración mas alargada de 23.28 Å.

simulación se desarrolla en un tiempo suficientemente largo. Estos cálculos nos permitirán identificar que la tensión está calculada correctamente. Con los perfiles de presión es posible identificar también la contribución de cada región en el sistema.

4.3.3. Perfil de presiones átomo-átomo

El perfil de presiones primero se calculó en los sistemas agua, octano y agua-octano para validar el procedimiento. Las condiciones de simulación son las mismas que se usaron para validar los programas y los parámetros del potencial descritas en la sección 4.1. Posteriormente se calculó para los surfactantes c3y1 y c13y1 en una monocapa.

La Figura 4.17 muestra los perfiles de presión atómicos para agua, octano y agua-octano. También se muestran los perfiles de densidad y de tensión superficial.

Los perfiles de presión son simétricos, excepto en el agua donde hay una ligera asimetría, la cual está dentro del error en la simulación. La presión normal tiene el mismo valor que la tangencial en las fases homogéneas, la principal diferencia se encuentra en las interfases. Se puede ver de la figura 4.17 que la presión normal sólo contribuye en la interfase y fuera de ahí es prácticamente constante. Los picos con valores negativos que se ven en las figuras pertenecen a la contribución de la presión tangencial que sólo existen en la interfase. La tensión superficial es cero en las fases homogéneas. Para la mezcla del *octano* – *agua* se ve un perfil de tensión constante en la región con homogénea con agua, lo que significa que no hay contribución a la tensión superficial. Los valores de la tensión superficial calculados con el perfil de presiones y con los valores promedios de las dinámicas son iguales,

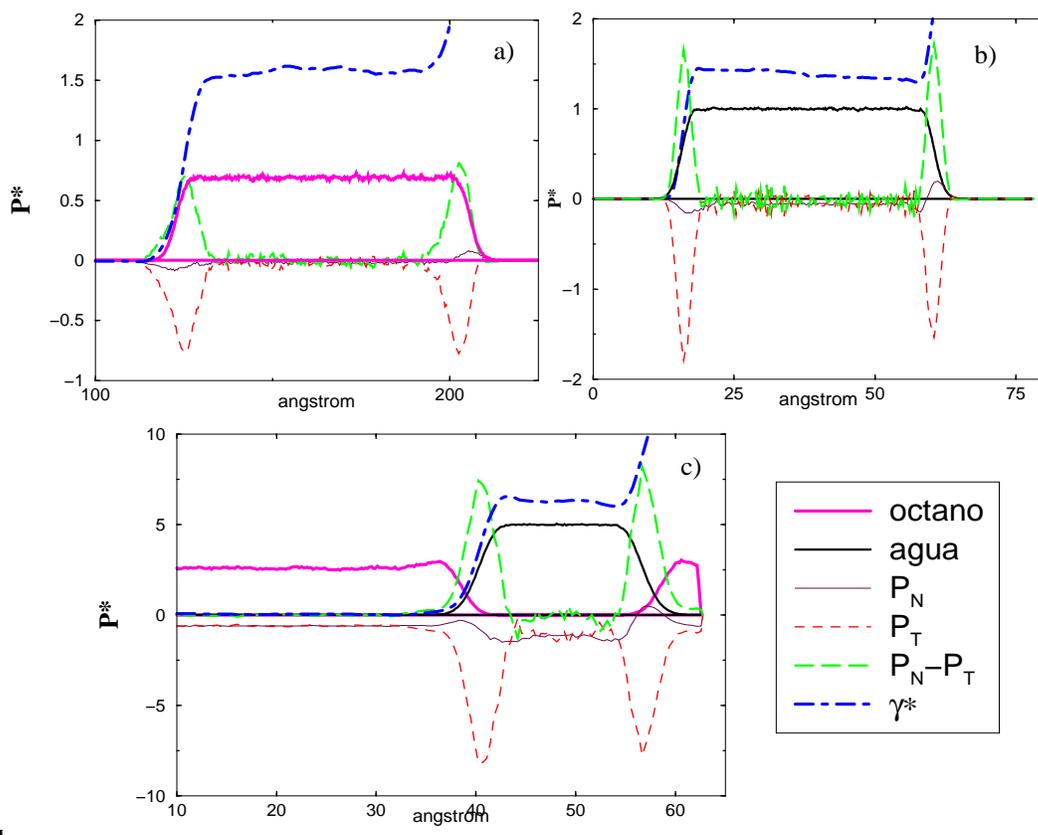


Figura 4.17: Perfiles de presión, de densidad y de tensión superficial. a) *octano* con su vapor, b) *agua* con su vapor y c) *octano – agua líquido – líquido*. El área interfacial es $900 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$

considerando el error en la simulación. Para el *octano*, γ con el perfil de presiones fué de 17.2 dina/cm , mientras que sin el perfil se obtuvo 17.8 dina/cm . Para el *agua* tenemos que con el perfil γ fué 63.0 dina/cm , similar al obtenido sin perfil que fué 62.3 dina/cm . Por último para la mezcla *octano – agua* la γ usando el perfil de presiones fue de 54.8 dina/cm en comparación con 54.0 dina/cm obtenida sin el perfil. La diferencia de estos resultados con los reportados en la sección 4.1 se debe a los distintos tiempos con los que se simularon estos sistemas con el programa que incluyó el perfil de presiones. Sin embargo se tuvo el mismo orden de magnitud.

Una vez probada la metodología se procedió a calcular los perfiles de presiones para los sistemas con surfactantes en la interfase con el *agua*. Como el efecto aparentemente sólo se debe al tamaño de la cadena no polar del surfactante, se decidió NO incluir, en los sistemas *c3y1* y *c13y1*, la parte que corresponde al espacio de Fourier de la contribución electrostática. Con ello se obtienen resultados en menor tiempo, ya que calcular el perfil de

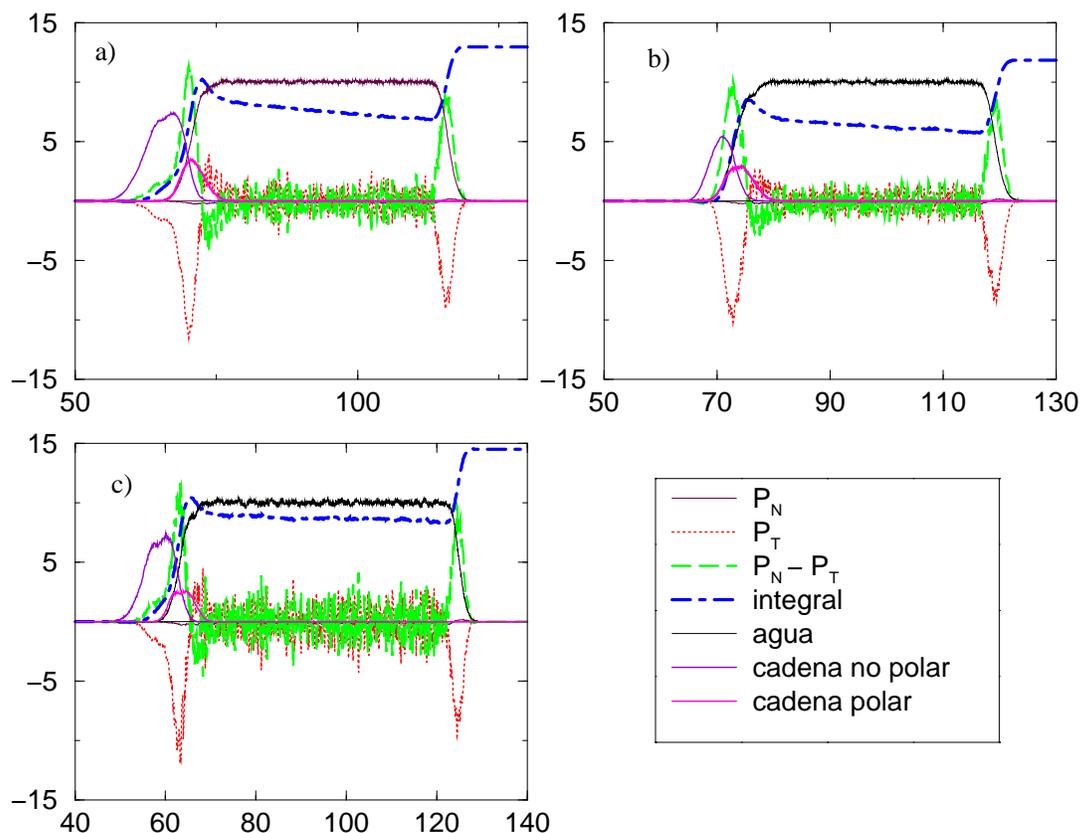


Figura 4.18: Perfiles de presión, de densidad y tensión superficial, a) c13y1 con 1364 moléculas de agua, b) c3y1 con 1364 moléculas de agua y c) c13y1 con 1864 moléculas de agua.

presiones de esta parte es muy costoso. Si el tamaño de la cadena no polar es el problema, las conclusiones obtenidas con y sin la parte de Fourier deberían ser las mismas.

La figura 4.18 muestra los perfiles de presión, de densidad y de tensión superficial para los surfactantes c13y1 (partes a y c) y c3y1 (parte b). La diferencia entre la gráfica del inciso a) y la del inciso c) es el tamaño del líquido, mientras en a) tenemos un ancho del líquido de 10σ , en c) tenemos un ancho del líquido de 15σ . Se observa en la parte a de la figura que el perfil de la tensión superficial no es constante, tiene una ligera pendiente. Dado que el perfil de la tensión en la parte c de la figura es constante, la pendiente se debe a la pequeña cantidad de agua en la fase líquida. Esta pendiente introduce un error en el cálculo de la tensión superficial cuando hay una monocapa de surfactante. Sin embargo la tensión superficial de la interfase con surfactante claramente es mayor a la del agua tanto en la parte a como en la c.

Las tensiones del agua en a y en c son esencialmente las mismas. El hecho de tener más

líquido no ocasiona que la tensión superficial de la interfase con surfactante sea menor que la del agua. Podemos observar de las partes a y c de la figura 4.18 que el perfil de presión tangencial en la región de la cadena no polar no es cero. En esa misma región la presión normal es constante, por tanto hay una contribución a la tensión superficial en una región distinta a la interface. Esto confirma que efectivamente hay una anisotropía en la región de la cadena no polar que hace que la tensión superficial de la monocapa sea mayor a la del agua. También observamos en estas figuras que no hay la formación de una nueva interfase entre la cadena no polar y la región vacía en la celda de simulación. La parte b de la figura corresponde al sistema c3y1. En este caso la presión tangencial es prácticamente cero fuera de la interface de la monocapa, es decir, no hay una contribución adicional a la tensión debida a la cadena no polar. La tensión superficial de la monocapa es similar a la del agua.

La principal diferencia entre los sistemas de las figuras (a-c) y b es el tamaño de la cadena, la cadena de mayor tamaño introduce un efecto artificial en la tensión superficial. Un análisis más detallado de este punto se da al final de este capítulo usando un surfactante modelo descrito con interacciones de corto alcance.

Para verificar que existe alguna contribución extra al valor de la tensión superficial mostramos la figura 4.19 con los gráficos de la tensión,

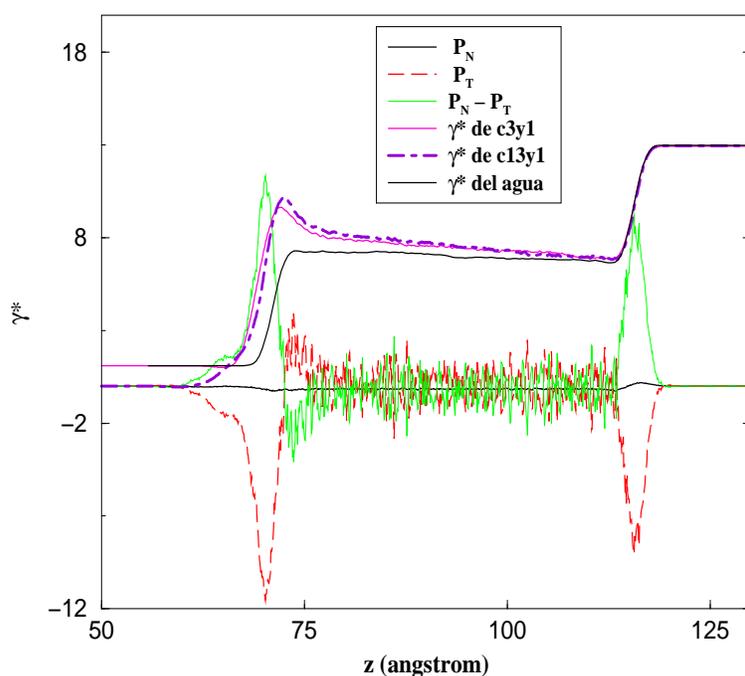


Figura 4.19: Perfiles de presión y tensión superficial del sistema c13y1. Hay que notar que el perfil de tensiones del sistema c13y1 inicia en cero mientras que la del agua y la del sistema c3y1 están desplazados 1.5 unidades.

En la figura **4.19** se hicieron coincidir los perfiles de la tensión superficial del agua con los del agua en los sistemas 13y1 y el c3y1, ver lado derecho de la figura. Para lograr esto se desplazaron en el eje Y los perfiles de los sistemas agua y c3y1. En los tres sistemas la tensión del agua es la misma. La tensión calculada para el agua fué 55 dina/cm y para el sistema c3y1 fué 56 dina/cm. Cuando juntamos las curvas para que empalmen con la interfase del agua que no tiene monocapa todos los sistemas coinciden exactamente en la interfase del lado derecho, esto nos indica de que el restar la tensión superficial del agua al valor total del sistema no es incorrecto. El valor de la tensión superficial de la monocapa, después de haber restado el valor del agua, es 69 dina/cm para el c13y1. Cuando comparamos el perfil de tensiones del agua con el del sistema c13y1 vemos que la tensión superficial es más grande para el c13y1 que para el agua, y como se nota en la figura **4.19** hay una región que se extiende al lado izquierdo de la interfase en la zona de la cadena no polar del surfactante, que contribuye con alrededor de 13 dina/cm al valor de la tensión superficial. Esta contribución es adicional a la de la interfase y suponemos que es debida a una contribución adicional debido al tamaño de la cadena en una región donde la tensión superficial debería ser cero.

Hicimos un chequeo adicional para asegurarnos que la tensión superficial calculada era correcta. Hicimos cálculos con hidrocarburos de diferente longitud en la fase líquida usando la definición de presión en términos del centro de masa. Esta última forma de calcular la presión es independiente de las interacciones intramoleculares. Los resultados obtenidos en la presión atómica y molecular usando ambos métodos fueron básicamente los mismos y se muestran en el apéndice E. Esto confirma que la tensión obtenida para el surfactante c13y1 es correcta.

4.4. γ de un surfactante modelo

Con el propósito de mostrar que la tendencia de la tensión superficial aumenta al crecer la cadena no polar, hicimos varios sistemas modelo. El modelo se describe en la sección 2.2.2 [24]. La idea consistió en crear un solvente sin vapor, con sitios que sólo interactúan con un potencial tipo Lennard-Jones ecuación 2.7. Una vez que se alcanza el equilibrio se pega una monocapa de pseudo-surfactante que tiene la siguiente geometría, una cadena lineal de n sitios, para el primero de los n sitios se ajustan los parámetros para tener la representación de un sitio polar que interactúe con el agua. Los $n - 1$ sitios restantes se ajustan en los parámetros para tener la representación de sitios no polares que no interactúan con el agua. El estudio se hace para 3 diferentes tamaños de surfactante (o número de sitios). La figura 4.20 muestra la foto de un sistema.

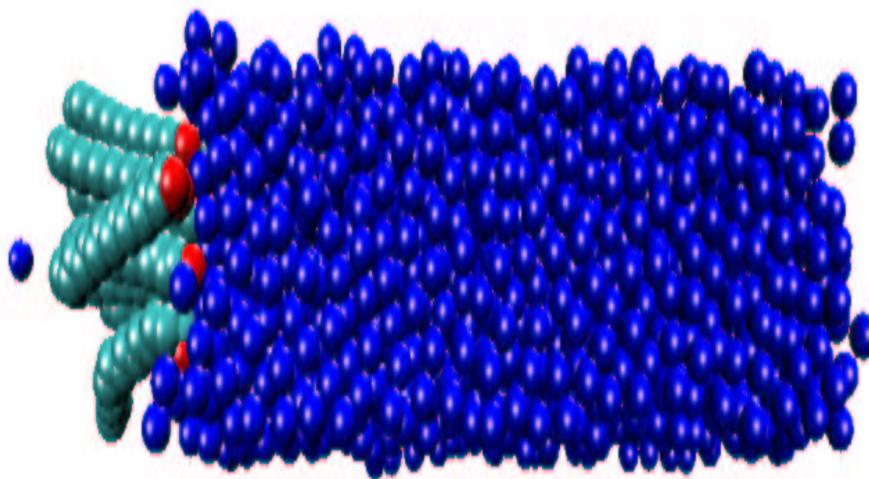


Figura 4.20: Se muestra una foto del sistema modelo surfactante-solvente para el surfactante con 16 sitios, el área por molécula es de $60.84 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$

Las dinámicas modelo para el sistema surfactante-agua se hicieron en una celda de simulación con $L_x = 8.0 \sigma$ y $L_z = 60.0 \sigma$. En todos los casos se pusieron 16 moléculas de surfactante, con 1500 sitios de solvente a una densidad de 0.383 g/cm^3 y una temperatura de 64.0 K. El tiempo de simulación fue de 2.4 ns. El equilibrio se alcanzó a 0.8 ns. La figura 4.21 muestra un perfil de estos sistemas.

El perfil de densidades resultó muy parecido a los obtenidos anteriormente para los sistemas surfactante-agua de interés. Se nota que el perfil de densidad para el agua está más estructurado cerca del surfactante. Los perfiles para el pseudo surfactante al igual

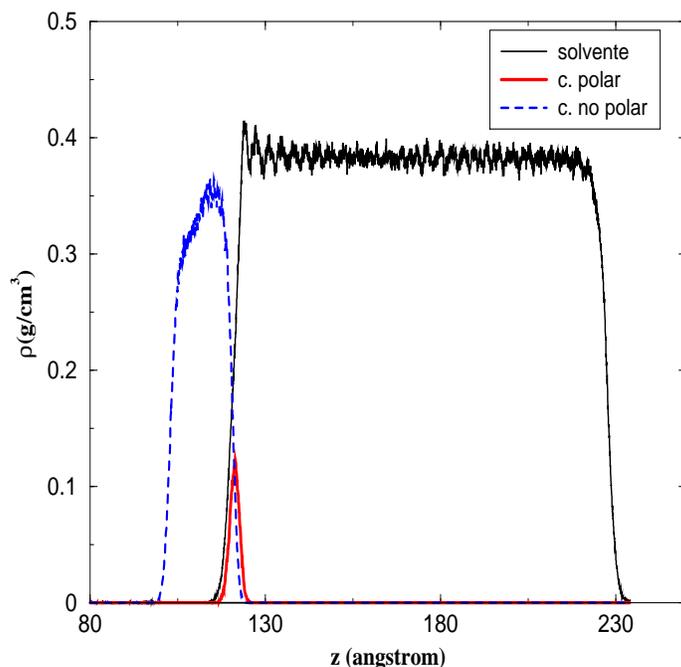


Figura 4.21: Pperfil de densidad para el sistema con 16 sitios, de los cuales un sitio se modela como polar. Se muestra también el perfil del solvente modelo

que antes se dividieron en la cadena polar y en la cadena no polar, estas regiones se comparan con los sistemas de interés. Por lo que se ve pudimos reproducir el perfil de densidades con sólo interacciones Lennard-Jones que hacen la dinámica más rápida. Se obtuvieron resultados de tensión superficial para los 3 sistemas y se aplicó la ecuación 3.8 para obtener la tensión superficial entre el solvente y la monocapa. Los resultados se muestran en la tabla 4.3

Tabla 4.3: Resultados de tensión superficial para los sistemas modelados con L-J en 3 diferentes tipos de pseudo surfactante

Sistema	γ^* de la monocapa	tiempo ns
solvente	0.98	2.4
c4	0.94	2.4
c8	1.04	2.4
c16	1.17	4.2
c22	1.10	2.4

Notamos de la tabla de resultados que para cadenas pequeñas la tensión superficial de la monocapa con el solvente baja en su valor con respecto a la tensión del solvente. Como lo esperabamos al poner un sitio polar en el pseudo-surfactante. También notamos que para cadenas mayores a 7 sitios no polares la tensión superficial de la monocapa con el solvente es mayor que la tensión del solvente. Estos resultados dan idea de que hay una contribución a la tensión superficial por parte de la cadena no polar del surfactante. Para el sistema con 16 sitios el aumento en la tensión superficial fue de 19.71 % del valor del solvente. Sin embargo para el sistema con la cadena de 22 sitios el aumento sólo fue de 12.6%, al parecer el aumento de la tensión superficial no es lineal con el tamaño de la cadena. Por lo tanto no podemos definir como varia la tensión superficial con el tamaño de la cadena, lo cierto es que para un cierto tamaño de cadena la tensión superficial de la monocapa con el solvente es mayor que la del solvente.

Por último se nos ocurrió probar el efecto que tiene el tamaño del área superficial en el valor de la tensión superficial para el mismo sistema Lennard-Jones. Para ver este efecto hicimos varias simulaciones para diferente área superficial cuadrada pero manteniendo el área por molécula mas o menos constante. El número de pseudo-surfactantes en cada simulación es diferente y aumenta conforme el área aumenta. El ancho del líquido es casi el mismo para todas las simulaciones. Los parámetros del potencial son los mismos que se usaron en las simulaciones anteriores. Se hicieron tres diferentes sistemas, el solvente, el sistema con cadena de 8 sitios y el sistema con cadena de 16 sitios, con diferente método de dinámica molecular. Los resultados se muestran en la figura **4.22**

En la figura podemos notar que la tensión superficial oscila con el tamaño del área superficial.

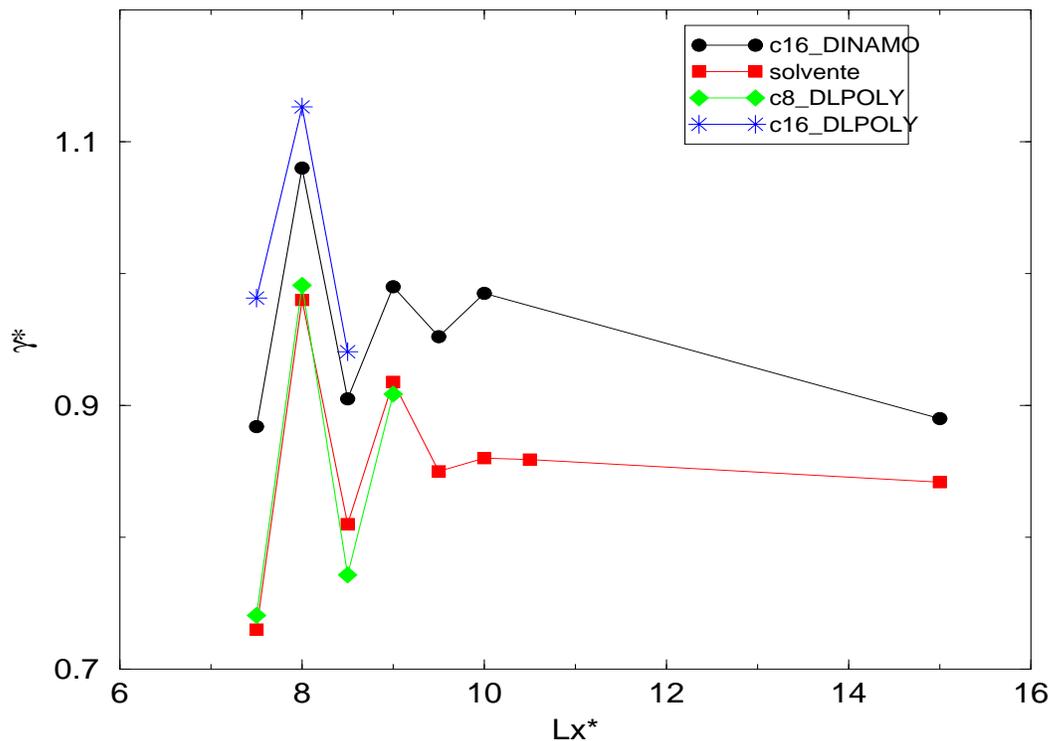


Figura 4.22: Se muestran los resultados de tensión superficial reducida en función de la longitud en x , para 4 sistemas diferentes con dos distintos métodos de dinámica molecular.

Tabla 4.4: Resultados de tensión superficial para el sistema c13y1 a diferentes áreas por molécula, con 900 \AA^2 de área interfacial

Lx^*	c16	solvente	c8 DLPOLY	c16 DLPOLY
7.5	0.884	0.73	0.740687	0.981251
8	1.08	0.98	0.991113	1.12626
8.5	0.905	0.81	0.771388	0.940726
9	0.99	0.918	0.908593	-
9.5	0.952	0.85	-	-
10	0.985	0.86	-	-
10.5	-0.859	-	-	-
15	0.89	0.842	-	-

Conclusiones y Trabajo futuro

De la metodología aplicada aquí podemos deducir las siguientes conclusiones:

- ◆ La mezcla *octano – agua* se simuló correctamente hasta un cierto error, tanto para los componentes puros como para la mezcla, Usando el potencial de interacción propuesto, que posteriormente se usó para los sistemas con surfactante.
- ◆ Obtenemos la tendencia correcta en la tensión superficial del líquido-vapor del agua cuando acercamos una monocapa de surfactantes con cadena polar grande.
- ◆ Encontramos que hay una contribución de la cadena no polar a la tensión superficial de la monocapa con el agua, para cadenas de más de 8 sitios de carbono, para cadenas más pequeñas a 8 sitios γ no es afectada por la cadena no polar.
- ◆ También encontramos que para sistemas con tamaño de área superficial pequeña, hay una adición o una disminución al valor de la tensión superficial del sistema de agua con la monocapa, dependiendo del valor del área superficial. Es decir la tensión superficial oscila con el tamaño del área superficial.
- ◆ Comprobamos que hay una dependencia de la tensión superficial con el área por molécula.
- ◆ El plegamiento de las moléculas surfactantes con cadena polar grande es estabilizado con los puentes de hidrógeno del surfactante con el agua. lo que hace disminuir la tensión superficial de la monocapa con el agua.

Las perspectivas a futuro son las siguientes:

- ◆ Hacer simulaciones con dinámica molecular para tamaños de cadena polar más grandes y comparar con los datos experimentales.
- ◆ Modificar la forma de la molécula sin modificar su estructura y hacer simulaciones, por ejemplo con dos o tres cadenas no polares ramificadas, o con una cadena no polar unida a dos cadenas polares.
- ◆ Explorar simulaciones con diferentes tipos de surfactantes para ver las tendencias, sabiendo que cadenas no polares grandes agregan un valor a la tensión superficial.
- ◆ Modificar la metodología para hacerla más eficiente y desarrollar una simulación con la presión normal constante y área variable.

Apéndice A

Algoritmo SHAKE

Considere una molécula que tiene n átomos que interactúa con una energía potencial $V(\{\mathbf{r}\})$. Esta molécula está sujeta a l restricciones $\sigma_k(\{r\}_{nk}) = 0$, $k = 1, l$ donde nk indica las coordenadas cartesianas de un subconjunto de nk átomos que involucran a la restricción k . De acuerdo a la mecánica clásica, la ecuación de Lagrange de movimiento de primer tipo para cada átomo es:

$$\begin{aligned} m_i \ddot{\mathbf{r}}_i &= \mathbf{F}_i + \mathbf{G}_i \\ &= -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} - \sum_{k=1}^l \lambda_k \frac{\partial \sigma_k}{\partial \mathbf{r}_i} \end{aligned} \tag{A.1}$$

donde G_i es la fuerza de restricción total en el átomo i . El multiplicador de Lagrange $\{\lambda_k\}$ es dependiente del tiempo y para determinarlo se requiere que, en algún tiempo la condición de restricción se satisfaga exactamente. En la dinámica se trunca hasta un cierto valor las posiciones y velocidades a cada paso de tiempo, lo que genera un error en la relación de restricción. Una alternativa es tratar el parámetro $\{\lambda_k\}$ como fijo para que la condición de restricción sea exacta a cada paso de tiempo y encontrar las condiciones que cumplan la restricción. En el caso del algoritmo de Verlet tenemos las siguientes ecuaciones.

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \vec{F}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \vec{G}_i(t) \quad (\text{A.2})$$

$$\vec{r}_i^{NEW} = \vec{r}_i^{OLD} - \frac{\Delta t^2}{m_i} \sum_{k=1}^l \lambda_k \frac{\partial \sigma_k}{\partial r_i} \quad (\text{A.3})$$

$$\vec{r}_i^{OLD} = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \vec{F}_i(t) \quad (\text{A.4})$$

Un caso particular de restricción es la distancia de enlace, donde se usa el algoritmo de SHAKE para cumplir la condición de restricción. En este caso la condición de restricción es:

$$\sigma_k(\vec{r}_{ij}) = r_{ij}^2 - d_{ij}^2 = 0 \quad (\text{A.5})$$

donde, r_{ij} es la distancia relativa entre el átomo i y el átomo j (que forman el enlace) después de un paso de dinámica, d_{ij} es la distancia de enlace de estos átomos. Para usar la idea de SHAKE primero calcularemos la derivada de σ_k y sólo consideraremos un enlace, lo mismo se hace para los demás enlaces.

$$\frac{\partial \sigma_k}{\partial r_i} = -\frac{\partial \sigma_k}{\partial r_j} = 2\vec{r}_{ij} \quad (\text{A.6})$$

La ecuación 3 para cada átomo queda

$$\vec{r}_i^{NEW} = \vec{r}_i^{OLD} - \frac{\Delta t^2}{m_i} \lambda_{ij} 2\vec{r}_{ij} \quad (\text{A.7})$$

$$\vec{r}_j^{NEW} = \vec{r}_j^{OLD} + \frac{\Delta t^2}{m_j} \lambda_{ij} 2\vec{r}_{ij} \quad (\text{A.8})$$

Las posiciones al tiempo $t + \Delta t$ en A.2 satisfacen la restricción en A.5, restando la ecuación 8 de la 7

$$\begin{aligned} \vec{r}_i^{NEW} - \vec{r}_j^{NEW} &= \vec{r}_i^{OLD} - \vec{r}_j^{OLD} - 2\Delta t^2 \lambda_{ij} \vec{r}_{ij} \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \\ \vec{r}_{ij}^{NEW} &= \vec{r}_{ij}^{OLD} - 2\Delta t^2 \lambda_{ij} \vec{r}_{ij} \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \end{aligned}$$

sustituyendo \vec{r}_{ij}^{NEW} en la ecuación A.5,

$$\left\{ \vec{r}_{ij}^{OLD} - 2\Delta t^2 \lambda_{ij} \vec{r}_{ij} \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \right\}^2 - d_{ij}^2 = 0 \quad (\text{A.9})$$

desarrollando la expresión anterior y reagrupando en potencias de λ_{ij}

$$4\Delta t^4 \vec{r}_{ij}^2 \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right)^2 \lambda_{ij}^2 - 4\Delta t^2 \vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}^{OLD} \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \lambda_{ij} + (\vec{r}_{ij}^{OLD})^2 - d_{ij}^2 = 0 \quad (\text{A.10})$$

despreciando los terminos de potencias en λ_{ij} mayores a la unidad y despejando λ_{ij}

$$\lambda_{ij} = \frac{d_{ij}^2 - (\vec{r}_{ij}^{OLD})^2}{-4\Delta t^2 \vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}^{OLD} \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right)}$$

$$\lambda_{ij} = \frac{(\vec{r}_{ij}^{OLD})^2 - d_{ij}^2}{4\Delta t^2 \vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}^{OLD} \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right)}$$

sustituyendo λ_{ij} en la ecuación A.7, tenemos la ecuación para las nuevas posiciones que imponen la restricción de fijar la distancia de enlace.

$$\vec{r}_{ij}^{NEW} = \vec{r}_{ij}^{OLD} - \frac{1}{m_i} \left(\frac{(\vec{r}_{ij}^{OLD})^2 - d_{ij}^2}{2\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}^{OLD} \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right)} \right) \vec{r}_{ij} \quad (\text{A.11})$$

Apéndice B

Fuerza de Angulos de Enlace

Para calcular la fuerza en cada átomo, de los tres átomos que forman un ángulo de enlace, se propone un modelo de potencial armónico, como para el caso del enlace de dos átomos, solo que ahora depende del ángulo que forman los enlaces.

$$V(\delta r_a, \delta r_b, \delta \theta) = k_0(\delta r_a)^2 + k_1(\delta r_b)^2 + k_2(\delta \theta)^2 \quad (\text{B.1})$$

si lo escribimos en terminos de los vectores de enlace r_a y r_b

$$\delta r_a = |r_i - r_j| - r_a^0 = |r_a| - r_a^0 \quad (\text{B.2})$$

$$\delta r_b = |r_k - r_j| - r_b^0 = |r_b| - r_b^0 \quad (\text{B.3})$$

$$\delta \theta = \theta - \theta^0 \quad (\text{B.4})$$

donde: r_a^0, r_b^0 y θ^0 son las distancias de enlace y ángulos de equilibrio, k_0, k_1, k_2 son las constantes de fuerza del potencial V . Pretendemos encontrar la fuerza asociada con el ángulo de enlace. Sabemos que

$$V = V(r_a, r_b, \theta)$$

tambien r_a y r_b se puede escribir como

$$r_a = (x_a, y_a, z_a)$$

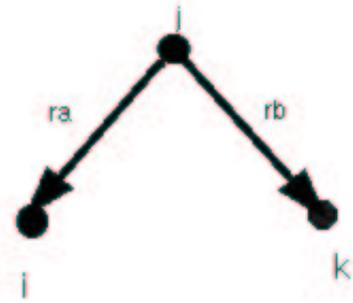


Figura 4.1: ángulo de enlace

a su vez x_a, y_a y z_a dependen de x_i, y_i y z_i

$$x_a = (x_i, y_i, z_i); y_a = (x_i, y_i, z_i); z_a = (x_i, y_i, z_i)$$

la fuerza sobre el átomo i es la fuerza debida a j mas la fuerza debida al ángulo de enlace en la dirección x

$$F_{ix} = F_{ijx} + F_{i\theta x} \quad (\text{B.5})$$

Derivando el potencial y usando la regla de la cadena para la componente x del átomo i de la figura 4.1 tenemos,

$$F_{ix} = - \left(\frac{\partial V}{\partial x_a} \left[\frac{\partial x_a}{\partial x_i} \hat{i} + \frac{\partial x_a}{\partial y_i} \hat{j} + \frac{\partial x_a}{\partial z_i} \hat{k} \right] + \frac{dV}{d\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_i} \right) \quad (\text{B.6})$$

para hacer la derivada $\frac{\partial x_a}{\partial x_i}$ de la figura 4.1 se sabe que

$$\begin{aligned} x_a &= x_i - x_j, y_a = y_i - y_j, z_a = z_i - z_j \\ x_b &= x_k - x_j, y_b = y_k - y_j, z_b = z_k - z_j \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

entonces derivando x_a en la ecuacion B.6 nos queda la fuerza en el átomo i de la componente x , debida al átomo j y el ángulo de enlace θ ,

$$\begin{aligned}\frac{\partial x_a}{\partial x_i} &= \frac{\partial(x_i - x_j)}{\partial x_i} \\ &= 1 \\ F_{ix} &= - \left(\frac{\partial V}{\partial x_a} [1] \hat{i} + \frac{dV}{d\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_i} \right)\end{aligned}\quad (\text{B.8})$$

para la fuerza sobre el átomo j tenemos,

$$F_{jx} = F_{jix} + F_{jkx} + F_{j\theta} \quad (\text{B.9})$$

usando de nueva cuenta la regla de la cadena

$$F_{jx} = - \left(\frac{\partial V}{\partial x_a} \left[\frac{\partial x_a}{\partial x_j} \hat{i} + \frac{\partial x_a}{\partial y_j} \hat{j} + \frac{\partial x_a}{\partial z_j} \hat{k} \right] + \frac{\partial V}{\partial x_b} \left[\frac{\partial x_b}{\partial x_j} \hat{i} + \frac{\partial x_b}{\partial y_j} \hat{j} + \frac{\partial x_b}{\partial z_j} \hat{k} \right] + \frac{dV}{d\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_j} \right) \quad (\text{B.10})$$

usando el resultado de la ecuacion B.7 tenemos

$$\begin{aligned}\frac{\partial x_a}{\partial x_j} &= \frac{\partial(x_i - x_j)}{\partial x_j} \\ &= -1\end{aligned}$$

lo mismo ocurre para x_b , entonces la ecuación B.10 se reduce a

$$\begin{aligned}F_{jx} &= - \left(\frac{\partial V}{\partial x_a} [-1] \hat{i} + \frac{\partial V}{\partial x_b} [-1] \hat{i} + \frac{dV}{d\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_j} \right) \\ F_{jx} &= \frac{\partial V}{\partial x_a} \hat{i} + \frac{\partial V}{\partial x_b} \hat{i} - \frac{dV}{d\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_j}\end{aligned}\quad (\text{B.11})$$

para la fuerza en la componente x del átomo k se hace lo mismo que antes y la fuerza es

$$F_{kx} = - \left(\frac{\partial V}{\partial x_b} \hat{i} + \frac{dV}{d\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_k} \right) \quad (\text{B.12})$$

Para las demas componentes es igual que antes, si ponemos todas las componentes las ecuaciones se reducen si usamos la notación de gradientes

$$\begin{aligned}\vec{F}_i &= -\nabla_i V = -\left(\nabla_a V \nabla_i r_a + \frac{dV}{d\theta} \nabla_i \theta\right) \\ &= -\left(\nabla_a V + \frac{dV}{d\theta} \nabla_i \theta\right)\end{aligned}\quad (\text{B.13})$$

$$\begin{aligned}\vec{F}_j &= -\nabla_j V = -\left(\nabla_a V \nabla_j r_a + \nabla_b V \nabla_j r_b + \frac{dV}{d\theta} \nabla_j \theta\right) \\ &= \nabla_a V + \nabla_b V - \frac{dV}{d\theta} \nabla_j \theta\end{aligned}\quad (\text{B.14})$$

$$\begin{aligned}\vec{F}_k &= -\nabla_k V = -\left(\nabla_b V \nabla_k r_b + \frac{dV}{d\theta} \nabla_k \theta\right) \\ &= -\left(\nabla_b V + \frac{dV}{d\theta} \nabla_k \theta\right)\end{aligned}\quad (\text{B.15})$$

De las ecuaciones anteriores se pretende encontrar solo la contribucion a las fuerzas del ángulo de enlace, la contribución del enlace se hace en otra rutina, para la contibución que deseamos conocer hay que expresar el $\nabla_i \theta, \nabla_j \theta$ y $\nabla_k \theta$ en terminos de r_a, r_b , y del $\cos \theta$. Usando la misma idea de la regla de la cadena para la componente x tenemos

$$\frac{\partial \theta}{\partial x_i} = \frac{\partial \theta}{\partial x_a} \left[\frac{\partial x_a}{\partial x_i} \hat{i} + \frac{\partial x_a}{\partial y_i} \hat{j} + \frac{\partial x_a}{\partial z_i} \hat{k} \right]$$

usando la ecuación B.7 tenemos que

$$\frac{\partial \theta}{\partial x_i} = \frac{\partial \theta}{\partial x_a} [1] \quad (\text{B.16})$$

de igual manera procedemos para $\frac{\partial \theta}{\partial x_j}$ y $\frac{\partial \theta}{\partial x_k}$

$$\begin{aligned}\frac{\partial\theta}{\partial x_j} &= \frac{\partial\theta}{\partial x_a} \left[\frac{\partial x_a \hat{i}}{\partial x_j} + \frac{\partial x_a \hat{j}}{\partial y_j} + \frac{\partial x_a \hat{k}}{\partial z_j} \right] + \frac{\partial\theta}{\partial x_b} \left[\frac{\partial x_b \hat{i}}{\partial x_j} + \frac{\partial x_b \hat{j}}{\partial y_j} + \frac{\partial x_b \hat{k}}{\partial z_j} \right] \\ \frac{\partial\theta}{\partial x_j} &= \frac{\partial\theta}{\partial x_a} [-1] + \frac{\partial\theta}{\partial x_b} [-1]\end{aligned}\quad (\text{B.17})$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial\theta}{\partial x_k} &= \frac{\partial\theta}{\partial x_b} \left[\frac{\partial x_b \hat{i}}{\partial x_k} + \frac{\partial x_b \hat{j}}{\partial y_k} + \frac{\partial x_b \hat{k}}{\partial z_k} \right] \\ \frac{\partial\theta}{\partial x_k} &= \frac{\partial\theta}{\partial x_b} [1]\end{aligned}\quad (\text{B.18})$$

Usando la definición del producto punto para los dos vectores de enlace

$$\cos\theta = \frac{\vec{r}_a \cdot \vec{r}_b}{r_a r_b} \quad (\text{B.19})$$

derivando esta ecuación del lado izquierdo con respecto a la componente x_a tenemos,

$$\begin{aligned}\frac{\partial(\cos\theta)}{\partial x_a} &= -\text{sen}\theta \left(\frac{\partial\theta}{\partial x_a} \right) \\ \frac{\partial\theta}{\partial x_a} &= \frac{-1}{\text{sen}\theta} \frac{\partial(\cos\theta)}{\partial x_a}\end{aligned}\quad (\text{B.20})$$

derivando del otro lado de la ecuación B.19, con respecto a la componente x_a como un cociente

$$\frac{\partial(\cos\theta)}{\partial x_a} = \frac{\partial}{\partial x_a} [\vec{r}_a \cdot \vec{r}_b / r_a r_b] = \frac{r_a r_b \frac{\partial}{\partial x_a} [\vec{r}_a \cdot \vec{r}_b] - \vec{r}_a \cdot \vec{r}_b \frac{\partial}{\partial x_a} [r_a r_b]}{r_a^2 r_b^2} \quad (\text{B.21})$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x_a} [\vec{r}_a \cdot \vec{r}_b] &= \frac{\partial}{\partial x_a} [(x_a \hat{i} + y_a \hat{j} + z_a \hat{k}) \cdot (x_b \hat{i} + y_b \hat{j} + z_b \hat{k})] \hat{i} \\ &= \frac{\partial}{\partial x_a} [x_a x_b + y_a y_b + z_a z_b] \hat{i} \\ &= x_b \hat{i}\end{aligned}\quad (\text{B.22})$$

para la otra derivada tenemos

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x_a}[r_a r_b] &= \frac{\partial}{\partial x_a} \left[(\sqrt{x_a^2 + y_a^2 + z_a^2})(\sqrt{x_b^2 + y_b^2 + z_b^2}) \right] \hat{i} \\
&= r_b \frac{\partial}{\partial x_a} (\sqrt{x_a^2 + y_a^2 + z_a^2}) \hat{i} \\
&= \frac{r_b}{r_a} x_a \hat{i}
\end{aligned} \tag{B.23}$$

sustituyendo B.22 y B.23 en la ecuación B.21 tenemos

$$\frac{\partial(\cos\theta)}{\partial x_a} = \frac{r_a r_b [x_b] \hat{i} - \vec{r}_a \cdot \vec{r}_b \left[\frac{r_b}{r_a} x_a \right] \hat{i}}{r_a^2 r_b^2} \tag{B.24}$$

usando la definición para el producto punto de dos vectores en la ecuacion anterior tenemos

$$\frac{\partial(\cos\theta)}{\partial x_a} = \frac{x_b}{r_a r_b} \hat{i} - \frac{x_a \cos\theta}{r_a^2} \hat{i} \tag{B.25}$$

sustituyendo la ecuacion B.25 en la ecuacion B.20.

$$\frac{\partial\theta}{\partial x_a} = \frac{-1}{\text{sen}\theta} \left(\frac{x_b}{r_a r_b} - \frac{x_a \cos\theta}{r_a^2} \right) \hat{i} \tag{B.26}$$

Esta ecuación nos sirve para calcular la fuerza debida al ángulo de enlace, si conocemos la posición de las dos partículas y el angulo entre ellas. La misma ecuacion resulta para x_b y para las otras componentes, de tal modo que la ecuacion en forma vectorial queda

$$\nabla_a \theta = \frac{-1}{\text{sen}\theta} \left(\frac{r_b}{r_a r_b} - \frac{r_a \cos\theta}{r_a^2} \right) \tag{B.27}$$

$$\nabla_b \theta = \frac{-1}{\text{sen}\theta} \left(\frac{r_a}{r_a r_b} - \frac{r_b \cos\theta}{r_b^2} \right) \tag{B.28}$$

Esta es la ecuacion que nos relaciona al $\cos\theta$ con las posiciones de los átomos

Apéndice C

Parámetros del potencial

Parámetros del potencial para la cadena hidrofóbica [9].

Distancia de enlaces

Sitio	Sitio	r_0 (Å)
C	C	1.54

ángulo de enlace

Sitio	Sitio	Sitio	k_θ (KJmol ⁻¹ rad ⁻²)	θ_0
C	C	C	519.66	114.0

ángulos de torsións (C_i en kJmol⁻¹)

i	j	k	l	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
C	C	C	C	9.279	12.156	-13.120	-3.060	26.241	-31.495

Lennard-Jones y Cargas

Sitio	σ (Å)	ϵ (KJmol ⁻¹)	q(e)
CH ₃	3.85	0.853	0.0
CH ₂	3.93	0.380	0.0

Parámetros del potencial para Benceno [11].

Distancia de enlaces

Sitio	Sitio	r_0 (Å)
C	C	1.40

Ángulo de enlace

Sitio	Sitio	Sitio	$k_\theta(KJmol^{-1}rad^{-2})$	θ_0
<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	519.66	120.0

ángulos impropios (C_i en $kJmol^{-1}$)

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$k_\theta(KJmol^{-1}rad^{-2})$	θ_0
<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	4614.55	0.0

Lennard-Jones y Cargas

Sitio	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon(KJmol^{-1})$	$q(e)$
<i>C</i>	3.71	0.615	0.0

Parámetros del potencial para la cadena hidrofílica [10].**Distancia de enlaces**

Sitio	Sitio	$r_0(\text{Å})$
<i>C</i>	<i>C</i>	1.53
<i>O</i>	<i>C</i>	1.43
<i>H</i>	<i>O</i>	0.945

Ángulo de enlace

Sitio	Sitio	Sitio	$k_\theta(KJmol^{-1}rad^{-2})$	θ_0
<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	523.813	112.0
<i>O</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	523.813	108.0
<i>H</i>	<i>O</i>	<i>C</i>	523.813	108.5

ángulos de torsións (C_i en $kJmol^{-1}$)

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	9.279	12.156	-13.120	-3.060	26.241	-31.495
<i>HC</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	9.279	12.156	-13.120	-3.060	26.241	-31.495
<i>H</i>	<i>O</i>	<i>C</i>	<i>CH₂</i>	9.279	12.156	-13.120	-3.060	26.241	-31.495

Lennard-Jones y Cargas

Sitio	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon(KJmol^{-1})$	$q(e)$
<i>H</i>	0.0	0.0	0.435
<i>O</i>	3.07	0.711	-0.700
<i>C</i>	3.78	0.866	0.265

Parámetros del potencial para el Agua [8].

Distancia de enlaces

Sitio	Sitio	$r_0(\text{\AA})$
<i>H</i>	<i>O</i>	1.0

Ángulo de enlace

Sitio	Sitio	Sitio	$k_\theta(KJmol^{-1}rad^{-2})$	θ_0
<i>H</i>	<i>O</i>	<i>H</i>	383.0	109.47

Lennard-Jones y Cargas

Sitio	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon(KJmol^{-1})$	$q(e)$
<i>H</i>	0.0	0.0	0.4238
<i>O</i>	3.07	0.711	-0.8476

Apéndice D

Cálculo de la presión

Para verificar si el cálculo de la presión usando la versión atómica era correcto, usamos la ecuación 3.10 que calcula la presión en términos de la definición del centro de masa para moléculas. Una ventaja importante es que el cálculo de la presión de esta manera converge más rápido. Hicimos tres sistemas y calculamos la presión en bulto con las dos metodologías. Los sistemas fueron, benceno (C₆H₆), decano (C₁₀H₂₂), y tridecano (C₁₃H₂₈). Para el benceno se simuló 512 moléculas en una celda de 36.18X36.18X72.36 Å a una temperatura de 276.85 °C con $\sigma=3.71$ Å $\epsilon=0.6158$ kJ/mol. Las torsiones se modelaron con un potencial impropio usando la ecuación ?? con $\phi_0 = 0^\circ$ y constante de 457.3 kJ/mol rad² para mantener plano el anillo aromático. Los ángulos de enlace fueron $\theta_0 = 120^\circ$ con una constante de 523.81 kJ/mol rad². Las distancias de enlace fueron de 1.4 Å y se usó el algoritmo de SHAKE para mantener las distancias de enlace constantes. En las simulaciones del decano y tridecano se usaron 108 moléculas y en átomos separados por más de tres enlaces, se tomaron los mismos parámetros que usamos para interacciones intermoleculares. Para el tridecano se usó una celda de simulación de 40.1X40.1X40.1 Å y una temperatura de 426.85 °C con el mismo potencial que para el caso del decano y los parámetros tomados del apéndice D. En la figura 4.1 se comparan los resultados para el cálculo de la presión en bulto con los dos métodos.

Como en la figura 4.1 se ve que la diferencia entre los dos métodos para calcular la presión es pequeña en los tres sistemas, la presión y la tensión superficial calculada en los surfactantes debe estar correctamente calculada.

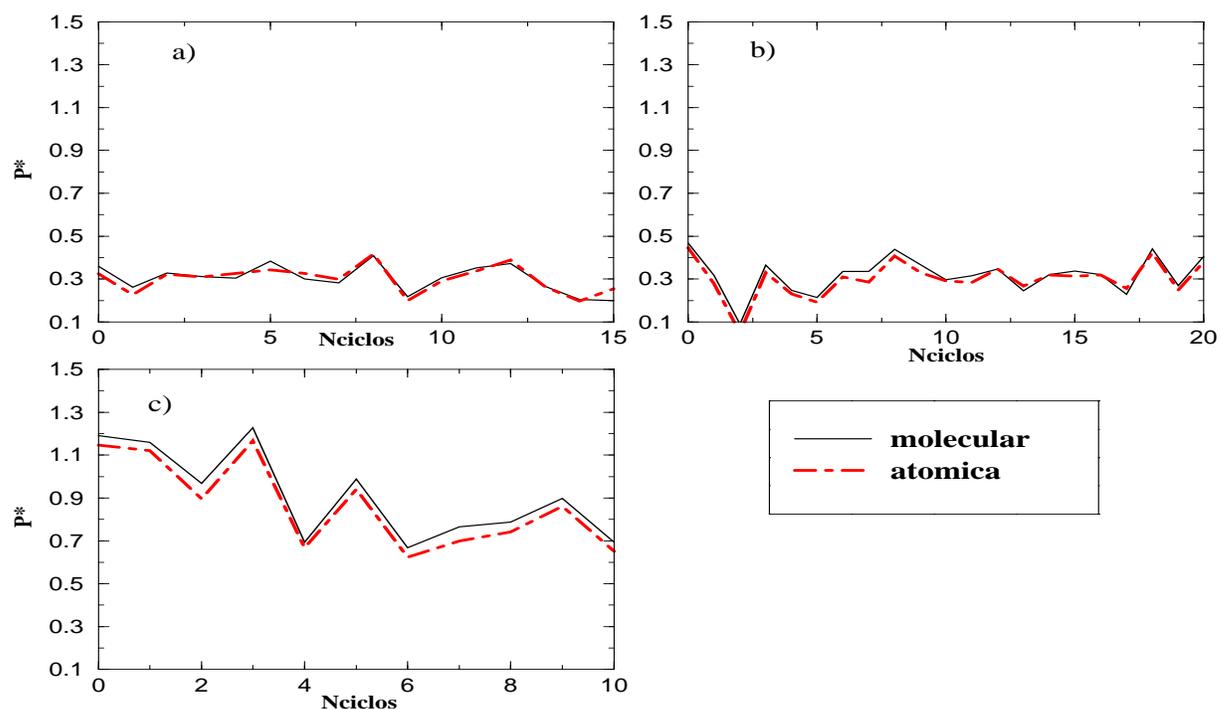


Figura 4.1: Presión atómica y molecular en unidades reducidas contra el número de ciclos. Cada ciclo fué de 5000 pasos de integración, para a) decano, b) tridecano y c) benceno

Para el benceno la variación de la presión es mayor y aunque el sistema no está totalmente equilibrado los resultados de la presión atómica y molecular son prácticamente iguales.

Finalmente comparamos la presión de vapor en la interfase liquid-vapor en los sistemas c13y1 y c3y1 con agua. Los resultados en función del numero de bloques se muestran en la figura 4.2

Como podemos notar la diferencia entre los dos métodos para calcular la presión de vapor es muy pequeña y no es significativa para tomarla en cuenta en nuestro análisis. Concluimos que el cálculo de la presión es correcto en nuestros sistemas y los valores de tensión superficial anómalos no se deben a un posible error en el cálculo de la presión usando la definición atómica.

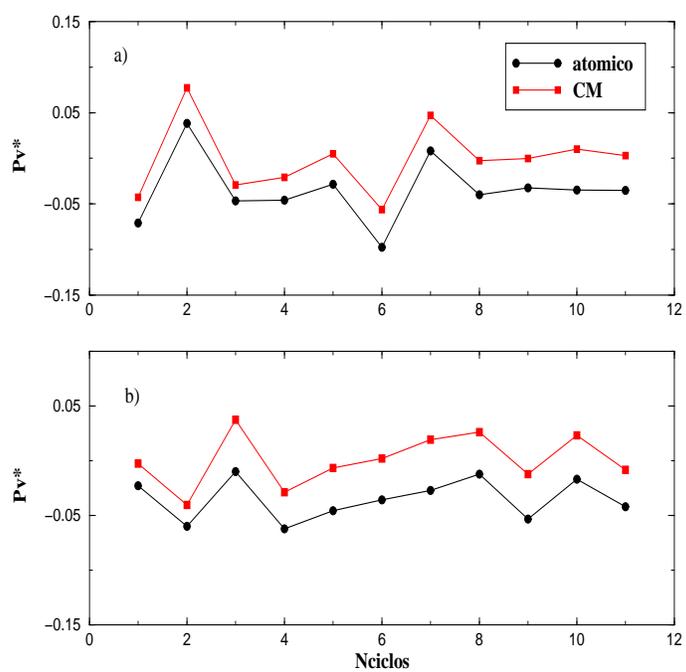


Figura 4.2: Se muestran los resultados en el cálculo de la presión de vapor para los sistemas surfactante-agua, a) c13y1 y b) c3y1 cada ciclo fué de 5000 pasos de integración, para

Bibliografía

- [1] J.-G. Weng, S. Park, J. R. Lukes, and C.-L. Tien, *J. Chem. Phys* **113**, 5917 (2000).
- [2] L.-J. Chen, *J. Chem. Phys* **103**, 10214 (1995).
- [3] M. J. Nijimeijer, A. F. Bakker, C. Bruin, and J. H. Sikkenk, *J. Chem. Phys* **89**, 3789 (1988).
- [4] A. Aguado, W. Scott, and P. A. Madden, *J. Chem. Phys* **115**, 8612 (2001).
- [5] Y. Zhang, S. E. Feller, B. R. Brooks, and R. W. Pastor, *J. Chem. Phys* **103**, 10252 (1995).
- [6] S. E. Feller, Y. Zhang, and R. W. Pastor, *J. Chem. Phys* **103**, 10267 (1995).
- [7] S. E. Feller and R. W. Pastor, *J. Chem. Phys* **111**, 1281 (1999).
- [8] J. Alejandre, D. J. Tildesley, and G. A. Chapela, *J. Chem. Phys* **102**, 4574 (1995).
- [9] N. Shyamal, F. A. Escobedo, and J. J. de pablo, *J. Chem. Phys* **108**, 9905 (1998).
- [10] M. E. V. Leeuwen, *Molecular Physics* **87**, 87 (1996).
- [11] J. R. Errington and A. Z. Panagiotopoulos, *J. Chem. Phys* **111**, cap. I (1999).
- [12] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press A Division of Harcourt, Inc, 525 B street, suite 1900, San Diego, California 92101-4495, 2002), second edition ed., p. 63–70.
- [13] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, New York, Walton Street, Oxford OX2 6DP, 1990), reprinted 1990 ed., p. 71–82.

- [14] G. Solomons, *Química Orgánica* (Editorial Limusa, S.A. de C.V., Mexico D.F., 1992), séptima reimpresión ed.
- [15] H. P. Berens and R. K. Wilson, *Journal of Computational Chemistry*. **4**, 3313 (1983).
- [16] J. P. Ryckaert and A. Bellemans, *Discuss Faraday Soc.* **66**, 95 (1978).
- [17] L. W. Jorgensen and I. Mustafa, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3976 (1981).
- [18] I. J. Siepmann, S. Karaborni, and B. Smit, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6454 (1993).
- [19] J. Alejandre, D. J. Tildesley, and G. A. Chapela, *Molecular Physics* **85**, 651 (1995).
- [20] D. J. Evans and R. O. Watts, *Molecular Physics* **32**, 93 (1976).
- [21] J. L. Rivera, J. Alejandre, S. K. Nath, and J. D. Pablo, *Molecular Physics* **98**, 43 (2000).
- [22] J. K. Johnson, J. A. Zollweg, and K. E. Gubbins, *Molecular Physics* **78**, 591 (1992).
- [23] J. J. Nicolas, K. E. Gubbins, and W. B. Streett, *Molecular Physics* **37**, 1429 (1979).
- [24] M. S. Tomassone, A. Couzis, C. M. Maldarelli, J. R. Banavar, and J. Koplik, *J. Chem. Phys* **115**, 8634 (2001).
- [25] P. Ewald, *Ann. phys* **64**, 253 (1921).
- [26] S. W. de Leeuw, J. W. Perram, and E. R. Smith, *Proc. R. Soc. London, Ser A* **373**, 27 (1980).
- [27] J. G. Harris, *J. Phys. Chem.* **96**, 5077 (1992).
- [28] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation in Chemical Physics*, Serie C:Mathematical and Physical Sciences - Vol. 397 (Kluwer Academic Publishers, P.O. Box 17, 3300 AA Dordrecht, The Netherlands, 1992), p. 165–171.
- [29] G. Ciccotti and J. P. Ryckaert, *Comput. Phys. Rep.* **4**, 345 (1986).
- [30] J. H. Irving and J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **18**, 817 (1950).

- [31] G. C. Boulougouris, I. G. Economou, and D.Ñ. Theodorou, *J. Phys. Chem. B* **102**, 1029 (1998).
- [32] B. A. Grigoryev, B. V. Nemzer, D. S. Kurumov, and J. V. Sengers, *Int. J. Thermophys* **13**, 453 (1992).
- [33] A. K. Soper and M. Phillips, *Chemical Physics* **107**, 47 (1986).



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00005

SIMULACION MOLECULAR DE SURFACTANTES ETOXILADOS EN LA INTERFASE AIRE-AGUA.

En México, D.F., se presentaron a las 9:00 horas del día 18 del mes de marzo del año 2005 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. FERNANDO ROJAS GONZALEZ

DRA. MARIA EUGENIA COSTAS BASIN

DR. JESUS ENRIQUE DIAZ HERRERA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la emisión del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: FRANCISCO NOE MENDOZA AMBROSIO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



FRANCISCO NOE MENDOZA AMBROSIO
FIRMA DEL ALUMNO

REVISÓ

LIC. CARMEN LLORENS FABREGAT
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. TOMAS VIVEROS GARCIA

PRESIDENTE

DR. FERNANDO ROJAS GONZALEZ

VOCAL

DRA. MARIA EUGENIA COSTAS BASIN

SECRETARIO

DR. JESUS ENRIQUE DIAZ HERRERA