



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDIO DE FASES DE UN MODELO DE COPOLÍMEROS DIBLOQUE

**TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)**

PRESENTA:

SUSANA MARÍN AGUILAR

TUTOR PRINCIPAL:

**DRA. JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

CIUDAD DE MÉXICO, ABRIL, 2017

Abstract

A study of discontinuous molecular dynamics of a diblock copolymers model is presented. The aim of this research was the characterization of its different phases and the dependence with the flexibility of the chain. The interaction potential used for monomers of the same species is square well and for different types of species: hard sphere.

The model proposed is a coarse-grained model of linear chains, each monomer is represented with a hard sphere. The phase formation depends on the ratio between species and the system temperature, so simulations with different chain composition and temperature were performed.

The phases found in the flexible chain system were: lamellar, cylindrical and lamellar with holes. Density profiles and the distance end to end were used for characterize them. The approximated order-disorder temperature was found and a qualitative phase diagram is presented, as well as some proves of phase coexistence.

The rigid chains were related with liquid crystals, and then the nematic order parameter was calculated. In this system the only phases found were lamellar, lamellar with holes and the disordered phase. As well as in the flexible system, a qualitative phase diagram is presented and the approximated order-disorder temperatures.

Resumen

El presente estudio está enfocado en la elaboración y caracterización de fases termodinámicas de copolímeros dibloque, para lo cual se utilizó un modelo de esferas con potenciales de pozo cuadrado y esfera dura para modelar las interacciones entre monómeros de la misma y diferente especie respectivamente. Se realizaron simulaciones numéricas de dinámica molecular discontinua.

El modelo utilizado es de grano grueso de cadenas lineales de esferas que representan los monómeros de un polímero típico. Debido a la dependencia de la formación de fases con la temperatura y composición del copolímero, en las simulaciones utilizadas se varió: el tamaño de las cadenas de 4 a 8 monómeros, la razón entre las dos especies diferentes y la temperatura. También se modelaron cadenas flexibles y rígidas.

Para el sistema conformado por cadenas flexibles se encontraron las fases: lamelar, cilíndrica y lamelar agujerada. Se caracterizaron estas fases con la ayuda de perfiles de densidad y distancia extremo-extremo, . Se hizo una estimación de la temperatura de transición orden-desorden, y se realizó un diagrama de fases cualitativo donde se muestran las fases encontradas para este sistema. Se obtuvieron las temperaturas donde hay evidencias de que existe una coexistencia de fases.

Las cadenas rígidas se relacionaron con cristales líquidos, calculando el parámetro de orden nemático, se hizo una caracterización cualitativa de las fases encontradas en este tipo de cadenas, siendo éstas dependientes del tamaño de la cadena. En este sistema sólo se encontraron la fase lamelar, la fase lamelar agujerada y la fase desordenada. De igual modo se estimó la temperatura de transición orden-desorden y se realizó un diagrama de fases cualitativo.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca nacional, con número de apoyo 396749, otorgada para realizar mis estudios de maestría. Así como por el apoyo proporcionado por el proyecto 168001 que lleva por nombre: "*Auto-ensamblaje molecular con aplicaciones a cristales líquidos, segregación quiral y polímeros*".

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC) por el tiempo de cómputo en la supercomputadora "Miztli" donde se realizaron todas las simulaciones presentadas.

Agradezco a la Dra. Jacqueline Quintana por las aportaciones e ideas para este trabajo, gracias por el apoyo brindado en esta etapa de mis estudios.

Al Dr. Gustavo Chapela, por habernos permitido el uso del programa DMD con el cual se hicieron las simulaciones del presente trabajo, así como por las discusiones y la ayuda para el uso del programa y la interpretación de los resultados.

A todas las personas que me apoyaron en seguir mis estudios de posgrado.

Dedicatoria

La amistad es un alma que habita en dos cuerpos;

un corazón que habita en dos almas.

Aristóteles

A las personas que siempre han estado a mi lado y nunca han dejado de creer en mí, Marthita, Ro, Ani, Pa, Raque, Coque e Irmí, gracias por no dejarme caer y apoyarme en seguir este sueño, no podría estar en mejor familia. A Tito, que aunque ya no estés aquí, se que estarías orgulloso porque siempre creíste que llegaría a ser "todo una física", gracias hasta donde estés. A Andy y Rafa porque solo con existir endulzan mi vida.

Al grupo de personas tan especial que tengo por amigos, porque son la familia que escogí con el corazón. A Mir y Jovis que hemos compartido la vida y hemos crecido juntas, a Dany y Sofi que aunque la distancia y el tiempo nos separan se que siempre cuento con ustedes. A Claudia e Ingram, hicieron mis años de facultad maravillosos y encontré en ustedes dos grandes joyas, gracias por alentarme siempre a seguir adelante.

A *La Comuna 1357*: José Luis, Daniel, Pili y Juanita porque desde el día que los conocí me sentí en casa, alegraron mis días más difíciles y me hacen sentir como en familia, y sí, lo logré, después de 8 años de propedéutico, lo logré. En especial gracias a José Luis por la gran aportación y ayuda para encontrar las frases más atinadas para cada capítulo de la tesis.

A Nilda, este trabajo es fruto de estos años de esfuerzo personal y sin tu ayuda no lo hubiera logrado.

A todos muchas gracias.

Índice general

Abstract	I
Resumen	III
Agradecimientos	V
Dedicatoria	VII
Capítulo 1 Introducción	1
Capítulo 2 Antecedentes	4
2.1 Clasificación de polímeros	5
2.2 Copolímeros Dibloque	8
2.2.1 Fases de Copolímeros Dibloque	8
2.2.2 Aplicaciones	9
2.2.3 Estudios Teóricos y Computacionales	12
Capítulo 3 Marco Teórico	22
3.1 Dinámica Molecular	22
3.1.1 Dinámica Molecular Discontinua	23
3.2 Fundamentos de Física Estadística	32
3.2.1 Ensamblés Estadísticos	35
3.2.2 Coexistencia de fases	38
3.3 Condiciones de la Simulación	42
3.3.1 Termostato	42
3.3.2 Condiciones de Frontera	43
3.4 Herramientas de Análisis	44
3.4.1 Perfil de Densidad	44
3.4.2 Función de Distribución Radial	45
3.5 Cristales Líquidos	48
3.5.1 Parámetro de Orden	49
Capítulo 4 Modelo y Metodología	51
4.1 Antecedentes del modelo	51
4.2 Modelo	54
4.2.1 Interacción	56

4.3	Simulación	56
4.3.1	Detalles del cálculo de las herramientas de análisis . . .	61
Capítulo 5 Resultados		64
5.1	Cadenas Flexibles	64
5.2	Cadenas Rígidas	77
Capítulo 6 Conclusiones		89
Apéndice A Fases Copolímeros		95
Apéndice B Unidades Reducidas		102

Índice de figuras

Figura 2.1	Molécula de etileno y polietileno	5
Figura 2.2	Diferentes tipos de copolímero	8
Figura 2.3	Fases de un copolímero dibloque	10
Figura 2.4	Modelo de Meyer	14
Figura 2.5	Acomodo de moléculas en una malla	15
Figura 2.6	Deducción de los puntos de contacto polímero-solvente.	17
Figura 2.7	Diagrama de fases de copolímeros dibloque	20
Figura 3.1	Potencial de Esfera Dura	24
Figura 3.2	Potencial de Pozo Cuadrado	24
Figura 3.3	Potencial Esfera Dura con Pozo Cuadrado (EDPC) . .	25
Figura 3.4	Potencial de Hombro Cuadrado	25
Figura 3.5	Potencial discretizado de Jagla	26
Figura 3.6	Configuración inicial de copolímeros	27
Figura 3.7	Ejemplo de colisiones en una dimensión	31
Figura 3.8	Isotermas de Van der Waals	40
Figura 3.9	Diagrama de fases Presión-Volumen	41
Figura 3.10	Condiciones Periódicas de Frontera	44
Figura 3.11	Funciones de distribución radial	47
Figura 4.1	Modelos continuos de cadenas poliméricas	53
Figura 4.2	Pozo de paredes infinitas, con $\epsilon = 0$	55
Figura 4.3	Cadena rígida	55
Figura 4.4	Diagrama de fases experimental de copolímero dibloque PI-PS	57
Figura 4.5	Histograma con el número de bloques por corrida . .	60
Figura 4.6	Histograma con el número de bloques promediados por corrida	61
Figura 5.1	Sistema 4 monómeros a temperatura $T^* = 0.25$	65
Figura 5.2	Sistema 4 monómeros y perfil de densidad	66
Figura 5.3	Perfil de densidad eje x y z	67
Figura 5.4	Fase desordenada en el sistema de 4 monómeros . . .	68
Figura 5.5	Coexistencia de fase a $T^* = 1.15$, en sistema de 4 monómeros	68
Figura 5.6	Distancia Extremo Extremo cadenas de 4 monómeros. .	69
Figura 5.7	Sistema de 5 monómeros a $T^* = 0.1$ y $T^* = 1.0$	69

Figura 5.8 Distancia Extremo Extremo cadenas de 5 monómeros	70
Figura 5.9 Sistema de 6 monómeros a $T^* = 0.1$	71
Figura 5.10 Fase Cilíndrica	71
Figura 5.11 Sistema de cadenas de 6 monómeros flexible, 3A3B	72
Figura 5.12 Distancia Extremo-Extremo cadenas de 6 monómeros . .	72
Figura 5.13 Sistema de cadenas de 7 monómeros flexible, 6A-1B a $T^* = 0.25$	73
Figura 5.14 Sistema 7 monómeros: 5A2B	74
Figura 5.15 Distancia Extremo-Extremo cadenas de 7 monómeros . .	74
Figura 5.16 Distancia Extremo-Extremo cadenas de 8 monómeros . .	75
Figura 5.17 Diagrama de fases de copolímeros dibloque flexibles . .	76
Figura 5.18 Densidades características del sistema de cadenas flexibles, 4-6 monómeros	77
Figura 5.19 Densidades características del sistema de cadenas flexibles, 8 y 9 monómeros	78
Figura 5.20 Función de distribución radial de cadenas de 4 monómeros a $T^* = 2.35$	79
Figura 5.21 Sistema de 4 monómeros, proporción 2A2B a $T^* = 0.25$	79
Figura 5.22 Sistema de 4 monómeros, proporción 2A2B a $T^* = 0.7$. .	80
Figura 5.23 Parámetro de Orden 4 monómeros	80
Figura 5.24 Distancia Extremo-Extremo de cadenas rígidas de 4 monómeros	81
Figura 5.25 Sistema de 5 monómeros de cadenas rígidas con proporción 3A2B a $T^* = 0.25$	82
Figura 5.26 Parámetro de Orden 5 monómeros	82
Figura 5.27 Sistema de 6 monómeros de cadenas rígidas con proporción 5A-1B a $T^* = 0.85$ y a $T^* = 1.45$	83
Figura 5.28 Parámetro de Orden 6 monómeros	84
Figura 5.29 Sistema de 7 monómeros de cadenas rígidas con proporción 6A-1B a $T^* = 1.9$	84
Figura 5.30 Parámetro de Orden 7 monómeros	85
Figura 5.31 Sistema de cadenas de 7 monómeros rígidos, 5A-2B, $T^* = 0.4$	85
Figura 5.32 Sistemas de 8 monómeros de cadenas rígidas con proporción 5A3B a $T^* = 1.6$ y a $T^* = 1.75$	86
Figura 5.33 Función de distribución radial de cadenas de 4 monómeros a $T^* = 2.35$	87
Figura 5.34 Diagrama de fases de copolímeros dibloque rígidos . .	88

Índice de tablas

Tabla 2.1	Características del Polietileno	6
Tabla 4.1	Sistemas Flexibles	58
Tabla 4.2	Sistemas Rígidos	59
Tabla 4.3	Datos de la Simulación	59
Tabla A.1	Fases Cadenas Flexibles: 4-6 monómeros	96
Tabla A.2	Fases Cadenas Flexibles: 7 monómeros	97
Tabla A.3	Fases Cadenas Flexibles: 8 monómeros	98
Tabla A.4	Fases Cadenas Rígidas: 4-6 monómeros	99
Tabla A.5	Fases Cadenas Rígidas: 7 monómeros	100
Tabla A.6	Fases Cadenas Rígidas: 8 monómeros	101

Capítulo 1

Introducción

*La ciencia, como la poesía,
no describe hechos.
Crea imágenes.
Niels Bohr*

Con el paso de los años la tecnología avanza a pasos agigantados, la capacidad de cómputo se duplica cada dos años o inclusive más rápido [1]. Esto permite hacer uso de nuevos algoritmos y programas que ayudan al entendimiento de sistemas cada vez más complejos y con mayor número de átomos. Las simulaciones moleculares de Dinámica Molecular ahora abarcan tiempos de simulación que hace 20 años eran impensables de alcanzar.

Siguiendo esta tendencia, las interacciones intramoleculares e intermoleculares son a su vez más complejas y computacionalmente hablando más costosas. Mas no se debe perder de vista que muchos de los fenómenos en la naturaleza obedecen leyes muy básicas de la Física, donde los detalles microscópicos, a veces, no suelen ser tan importantes, y donde las interacciones que existen entre átomos y moléculas se pueden modelar mediante potenciales sencillos de atracción y repulsión.

Basados en estas ideas, el presente trabajo está enfocado en un tipo de polímero, ahora en la actualidad muy común y con aplicaciones importantes, llamado copolímero, un polímero compuesto por dos especies moleculares diferentes unidas por enlaces químicos. Debido a la naturaleza de sus interacciones intermoleculares una característica esencial de los copolímeros es la formación de microfases, a la cual se le ha encontrado un uso diverso en campos tan variados como son: la industria, la medicina, en aplicaciones tecnológicas, manufactura de materiales de uso cotidiano con características muy particulares, entre otros.

La dependencia de la formación de microfases con la temperatura del material, la longitud del polímero y la proporción entre especies ha sido estudiada desde diferentes puntos de vista, teórico [2], [3], experimental [4], [5] y ahora computacional [6], [7], [8], es por esto que es de suma importancia conocer las propiedades características del sistema para la formación de fases de interés.

Las interacciones principales de estos materiales son de repulsión y atracción entre monómeros de diferente especie y de la misma especie respectivamente, por lo cual es un sistema que se presta a modelarse mediante potenciales sencillos y bien estudiados como es el caso de esfera dura y pozo cuadrado.

El objetivo del presente trabajo es modelar y caracterizar el comportamiento de las fases de copolímeros dibloque mediante el uso de potenciales llamados discontinuos, ésto con la ayuda de recursos computacionales.

Con este estudio se espera esclarecer el diagrama de fases computacional de un copolímero dibloque y entender la física de la separación de fases haciendo uso de los potenciales más sencillos conocidos. Así como, especificar las diferencias esenciales de modelar cadenas poliméricas flexibles y rígidas, y la implicación que tiene la flexibilidad con la formación de fases.

La intención de modelar las interacciones con este tipo de potenciales también es probar que la formación de fases en general no depende completamente de los detalles químicos de cada monómero.

El presente trabajo llevará al lector desde conceptos básicos de polímeros, Física Estadística, simulación de dinámica molecular hasta la formulación de algunas de las teorías que tratan de explicar el comportamiento de los copolímeros. En el Capítulo 2 se abordarán los antecedentes de los polímeros y su clasificación para llegar a la definición de un copolímero y las fases que presenta. Se hablará de las aplicaciones más relevantes que han tenido los copolímeros y los estudios teóricos y computacionales que se han hecho hasta el momento.

En el Capítulo 3 se detallarán las bases de la Dinámica Molecular Discontinua, la herramienta utilizada para el presente trabajo, así como los fundamentos teóricos más relevantes de la Física Estadística, la cual es la base para las simulaciones moleculares. Para terminar el Capítulo 3 se hablará de las herramientas de análisis más utilizadas para el estudio de sistemas mediante simulaciones moleculares.

Posteriormente en el Capítulo 4 se hablará de las bases del modelo propuesto y los detalles de éste y la simulación utilizada para el estudio de copolímeros dibloque. En el Capítulo 5 se mostrarán los resultados obtenidos

Capítulo 1. Introducción

mediante la Dinámica Molecular Discontinua y finalmente en el Capítulo 6 las conclusiones a las que se llegaron a partir de los anteriores.

Capítulo 2

Antecedentes

*Para comprender una ciencia
es preciso conocer su historia.*
Augusto Comte

La materia como la conocemos está compuesta por partículas elementales que forman parte de átomos, los átomos a su vez se agrupan en estructuras más complejas llamadas moléculas. Existen moléculas pequeñas conformadas por dos o tres átomos, unidos por enlaces químicos, como es la molécula de agua (H_2O), formada por dos átomos de Oxígeno y un átomo de Hidrógeno; o moléculas mucho más complejas conformadas por un número mayor de átomos, como por ejemplo la glucosa ($C_6H_{12}O_6$).

Un conjunto de materiales comunes en la naturaleza y ahora manufacturados por el hombre son los polímeros, éstos son macromoléculas formadas por subunidades repetitivas, llamadas monómeros, las cuales son a su vez moléculas de menor tamaño. Los polímeros los podemos encontrar en la naturaleza en estructuras sencillas como es el almidón o la celulosa, ambas constituidas por glucosa, o estructuras tan complejas como las proteínas.

Los polímeros se han utilizado a lo largo de la evolución del hombre, sin que éste entendiera de que materiales se trataban, pero aprovechando sus particulares características. Fue hasta finales del siglo XIX donde se comenzó a sintetizar nuevos polímeros y hasta principios del siglo XX se entendió la física y química detrás de éstos.

El primer polímero semisintético manufacturado se le atribuye a los primeros trabajos de Alexander Parkes, el cuál desde el año de 1847 trabajaba en perfeccionar la elaboración de nitrato de celulosa, sin tener mucho éxito en mejorar la calidad del material. Fue en 1869 cuando John Wesley Hyatt al tratar de ganar un concurso que consistía en elaborar nuevas bolas de billar,

trabajó y mejoró la elaboración del nitrato de celulosa, obteniendo un plástico nombrado por él como: celuloide, siendo este el polímero más antiguo derivado de un polímero natural elaborado por el hombre.

En 1909 Leo Hendrick Baekeland fabricó la baquelita (polímero conformado por fenol y formaldehído), siendo éste el primer polímero completamente sintético realizado por el hombre. [9] [10]

Estos trabajos comenzaron una revolución en el uso y creación de materiales sintéticos, teniendo gran auge en la década de 1940. Conforme los años han pasado, las técnicas de síntesis han mejorado, teniendo ahora mayor control estructural sobre los polímeros y permitiendo mejorar y aprovechar al máximo sus características físicas y químicas.

A medida que los polímeros se hacen más grandes, las propiedades físicas y químicas de éstos cambian [11], un ejemplo de esto es el polietileno. La unidad repetitiva del polietileno es el etileno, como se muestran en la figura 2.1. Dependiendo del número de Carbonos en la cadena a la misma temperatura, éste presenta características distintas, como se muestra en la tabla 2.1.

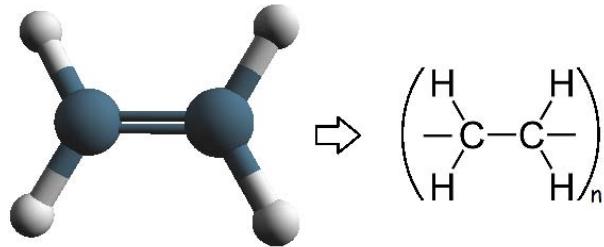


Figura 2.1: La molécula mostrada en el lado izquierdo corresponde al Etileno y en lado derecho se muestra la fórmula del Polietileno, donde se observa que el etileno perdió su enlace doble para enlazarse con otra molécula de etileno.

2.1. Clasificación de polímeros

Existen diferentes formas de clasificar a los polímeros: basados en su estructura, en la manera en la que se polimerizan, dependiendo de su origen y composición, entre otros [9]. A continuación se muestran algunas de las clasificaciones más utilizadas:

Clasificación basados en su origen:

- **Naturales:** como su nombre lo indica se encuentran en la naturaleza, ya sea que se encuentren involucrados en procesos complejos en el fun-

Número de Carbonos	Estado y Propiedades del Material	Aplicaciones
1 – 4	Gas	Gas para cocinar
5 – 11	Líquido	Gasolina
9 – 16	Líquido Medio Viscoso	Queroseno
16 – 25	Líquido Altamente Viscoso	Aceite
25 – 50	Sólido Cristalino	Cera para velas
50 – 1000	Sólido Semicristalino	Adhesivo para cartones
1000 – 5000	Sólido	Contenedores de polietileno
$3 – 6 \times 10^5$	Fibras	Guantes quirúrgicos

Tabla 2.1: Se muestra la dependencia entre el número de Carbonos que conforman la cadena de polietileno y las diferentes aplicaciones de éste a temperatura ambiente [11].

cionamiento de los seres vivos, como las enzimas, el ADN, RNA, etc. o que forman la parte estructural de plantas y animales, como: resinas, celulosa, etc.

- **Sintéticos:** son manufacturados por el hombre, entre los más comunes están el poliestireno, polietileno, nylon, etc.
- **Semisintéticos:** Son derivados de polímeros naturales con algunas modificaciones hechas por el hombre como es el rayón.

Clasificación basada en su estructura

Esta clasificación está basada en la funcionalidad de las moléculas, en otras palabras, el número de sitios disponibles que tiene un monómero para enlazarse con otra molécula. Pueden tener un sitio, monofuncional, dos sitios, bifuncional, o múltiples sitios, polifuncional.

- **Lineales:** Formados por unidades bifuncionales, la única manera en la que se enlanzan es de forma lineal, por ejemplo el poliestireno y el polietileno son polímeros lineales.
- **Ramificados:** La reacción entre unidades multifuncionales lleva a estructuras ramificadas, donde una unidad puede estar enlazada a tres, formando estructuras no lineales.

- **Entrecruzados:** Se forman de la misma manera que los ramificados, la diferencia es que una de las ramas se puede enlazar a otra cadena polimérica.

Clasificación basada en su composición

- **Homopolímeros:** Los monómeros de estos polímeros están conformados por solo una especie, por ejemplo el polietileno está compuesto de monómeros de etileno.
- **Copolímeros:** Este tipo de polímero puede tener más de un tipo de monómero diferente como estructura básica, un ejemplo de este material es la baquelita, una resina compuesta de fenol y formaldehído. La gran ventaja de los copolímeros es que se puede mejorar las características de un solo polímero al unirlo con monómeros de otra especie, adjudicándole a un solo material características a veces opuestas y de gran utilidad.

A su vez los copolímeros tienen una clasificación propia, dependiendo de la forma en que se ordenan:

- (a) **Copolímeros Estadísticos:** La distribución de los monómeros obedece leyes estadísticas, un monómero se acomoda de acuerdo a una probabilidad dependiente de la naturaleza de los monómeros vecinos.
- (b) **Copolímero Bloque:** Está formado por bloques continuos de un solo polímero unidos a otro bloque de un polímero diferente.
- (c) **Copolímero Alternado:** El orden de los polímeros, como su nombre lo indica es alternado.
- (d) **Copolímero Aleatorio:** Los polímeros se encuentran ordenados aleatoriamente a lo largo de la cadena, la probabilidad de que un monómero se encuentre en una posición dada es independiente a la naturaleza de los vecinos.

Todos estos tipos de copolímeros puede tener diferentes conformaciones dependiendo de cómo es la unión entre sus monómeros: en forma lineal correspondiendo a los copolímeros de bloque, en forma ramificada y entrecruzados, como se muestra en la figura 2.2 En un experimento la manera de caracterizar el orden de un copolímero es mediante resonancia magnética nuclear. Cuando los polímeros se encuentran en la fase sólida, se clasifican como: amorfos o cristalinos. [11]

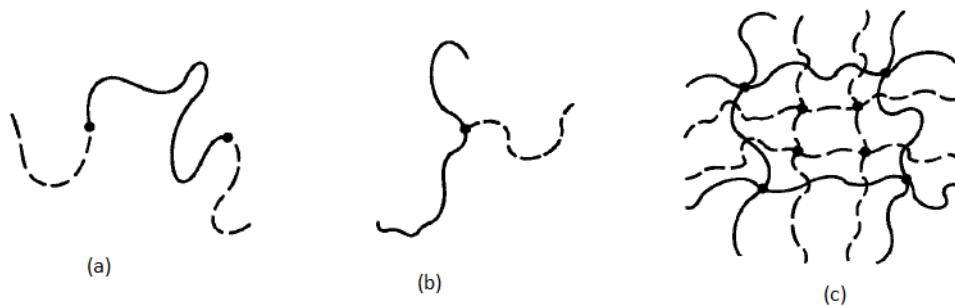


Figura 2.2: Se muestran los diferentes tipos de copolímero. En (a) es un copolímero tipo bloque, el cual es un polímero lineal. (b) muestra la configuración típica de un copolímero en forma de estrella y por último (c) muestra un copolímero entrecruzado. Diagramas obtenidos de [11]

2.2. Copolímeros Dibloque

El presente trabajo está enfocado en el estudio de copolímeros dibloque, como ya se explicó previamente, los copolímeros dibloque son copolímeros formados por bloques de dos especies diferentes de polímeros, son lineales, formados por unidades bifuncionales, y existen los naturales y los sintéticos.

Se han hecho estudios experimentales como el reportado en [12] donde se observó que en general en mezclas de polímeros diferentes se presenta una separación de fases, siendo los polímeros en su mayoría inmiscibles. Se puede tomar entonces la interacción entre las dos especies diferentes como repulsiva, debido a la naturaleza química de los polímeros que conforman el copolímero. Con esta interacción se induce una separación de fases, donde los monómeros de la misma especie se ven atraídos y los monómeros de diferente especie se repelen.

Cuando se tiene una mezcla de polímeros la separación de fase es a nivel macroscópico ya que las diferentes especies se pueden separar sin la restricción de estar unidos por un enlace químico. En cambio, en los copolímeros dibloque las dos especies están unidas por enlaces covalentes lo cual no permite que monómeros de diferente especie se separen más de lo que la cadena les permite, esto conlleva a que la separación sea a nivel microscópico e inclusivo a nivel nanoscópico, dependiendo de la longitud de la cadena.

2.2.1. Fases de Copolímeros Dibloque

Las fases más importantes en un copolímero dibloque dependen de la proporción entre las dos especies que lo componen. Se denota esta propor-

ción con la letra f , donde f tiene valores entre 0 y 1, cuando f es igual a 0.5, el copolímero está compuesto por la mitad de la especie A y la mitad de la especie B.

Las fases más importantes, las cuales se pueden observar en la figura 2.7, son [13]:

- **Fase Lamelar:** Se forman capas alternadas de regiones de una especie pura. La proporción donde se encuentra esta fase es cercana a 50-50. En la figura 2.3 se observan lamelas en el centro de la figura donde f es igual a 0.5, esta fase está representada por la letra L.
- **Fase Cilíndrica:** Las estructuras encontradas en esta fase son cilindros conformados por una de las especies acomodados de forma hexagonal. Una de las especies se encuentra en menor proporción en la cadena, ésta es la que formará los cilindros. Esta fase se puede observar en la misma figura que la anterior denotada por la letra C.
- **Fase Esférica:** Ahora se encuentran pequeñas esferas conformadas por solo un tipo de monómero, éstas pueden encontrarse en un arreglo FCC o BCC¹. La letra S, es la que representa esta fase.
- **Fase Giroide:** Esta fase fue encontrada varios años después que las fases anteriores, es una fase bicontinua, donde la especie minoritaria forma dos redes de coordinación que atraviesan la región ocupada por la otra especie [14].

Las fases descritas previamente se pueden observar en la figura 2.3 donde se muestran las fases y su dependencia con la proporción de las especies f .

Otras fases no tan estables se han encontrado entre las fases anteriores: fase bicontinua doble diamante, lamelar agujerada o lamelar catenoide.

La formación de patrones particulares a consecuencia de la separación de fases ha sido de gran provecho para aplicaciones modernas, como se explicará más adelante.

2.2.2. Aplicaciones

La diversidad con que se pueden hacer combinaciones de monómeros es muy extensa, por tanto sus aplicaciones son en campos variados como es en la medicina, en el uso de artículos cotidianos y tecnología avanzada.

¹BCC: Estructura Centrada, FCC: Estructura Centrada en las Caras.

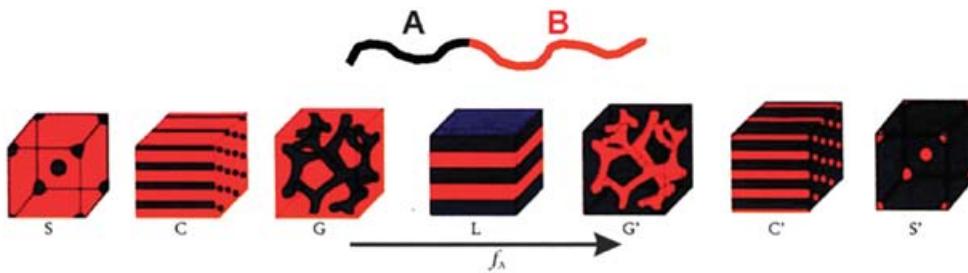


Figura 2.3: Fases de un copolímero dibloque: donde f es la proporción entre las especies. La fase lamelar (L) se encuentra cuando f es 1/2, al disminuir la cantidad de una de las especies se encuentra la fase giroide (G), al disminuir más, la fase cilíndrica (C) y por último la esférica (S). Las fases son simétricas si las características físicas y químicas de las especies son las mismas, denotadas con las letras primadas. [6]

Hasta el año 2000 el uso de copolímeros era bajo, 0.6 % del total de polímeros utilizados en la industria era de copolímeros, aún cuando son materiales ampliamente estudiados.

Una de las aplicaciones directas y más usadas de los copolímeros es en la creación de elastómeros termoplásticos, lo novedoso de estos materiales es que combinan características opuestas en cuanto a la flexibilidad del compuesto y las temperaturas características de los diferentes componentes.

Un tipo de polímero son los polímeros termoplásticos, los cuales fluyen y es fácil moldearlos bajo la acción de temperatura y presión, al enfriarse estos polímeros se endurecen y toman la forma del recipiente que los contiene, estos polímeros por lo general están compuestos por cadenas lineales o ramificadas, como es el polietileno.

En cambio los polímeros elastómeros, tienen una estructura más irregular, tienen monómeros entrecruzados que permiten que regresen a su forma original al remover la presión que se ejerce en ellos, el elastómero más conocido es el caucho. La desventaja más grande de los elastómeros es que es muy difícil fundirlos debido al entrecruzamiento de sus monómeros y por tanto es difícil reciclarlos.

Los elastómeros termoplásticos son copolímeros de bloque que combinan monómeros con comportamiento termoplástico con un bloque de monómeros de elastómero. Al mezclar éstos se obtiene un polímero de dos fases, donde los termoplásticos se encuentran entrecruzados entre los elastómeros.

Ambos segmentos tienen temperaturas características diferentes, ahora cuando se calienta lo suficiente a este nuevo material es posible fundirlo rompiendo los enlaces que entrelazan a las cadenas poliméricas, y a temperaturas bajas éste se puede moldear como si fuera un elastómero.

Este tipo de copolímeros se han utilizado en objetos cotidianos como son: partes de automotores, calzado, aislantes, muebles, equipo médico, entre otros. [5]

Otro de los usos más importantes de copolímeros dibloque es en el área médica, en liberación de fármacos. Una de las posibles formas de autoensamblaje de copolímeros es en forma de micelas o la formación de fases esféricas. En varias investigaciones [15] se ha estudiado la viabilidad de utilizar copolímeros dibloque basados en aminoácidos para la liberación controlada de fármacos. La molécula del fármaco a utilizar se encuentra atrapada dentro de la micela, aprovechando las características de los monómeros utilizados para formar la micela se puede enviar el fármaco a lugares específicos del cuerpo, y al cambiar la temperatura y el pH, liberar al fármaco. Una vez más la temperatura juega un papel fundamental para el cambio de fase en la micela.

Por último, en litografía se han aprovechado las características intrínsecas de los copolímeros. La litografía consiste en la elaboración de estructuras con patrones específicos que van de la escala microscópica a la nanoscópica, estos patrones son utilizados en la elaboración de microprocesadores.

Las necesidades tecnológicas requieren que los componentes de los aparatos tecnológicos, tengan dimensiones más pequeñas, el costo de manufacturar estas piezas electrónicas aumentó radicalmente debido a la gran dificultad que conlleva su elaboración. [16]. Una solución a este problema fue aprovechar que materiales como copolímeros cambiaban de fase y formaban patrones muy particulares al variar propiedades internas y externas muy sencillas como son la temperatura, la composición, la interacción entre los componentes del copolímero y el largo de las cadenas poliméricas, abaratando así el costo de fabricación y facilitando su producción.

Éstos son solo algunos de los usos más relevantes que se les ha dado a este tipo de materiales. Pero, gracias a la gama tan amplia de propiedades que se les pueden atribuir, su campo de aplicación es muy extenso. Ésta es una de las razones principales por lo que es necesario abordar su estudio por diferentes flancos. Y de suma importancia caracterizar los efectos que tiene variar los parámetros externos (temperatura) e internos (interacción entre especies, composición y estructura de las cadenas) en la formación de fases.

Como se ha mencionado, el uso de los copolímeros y en general de los polímeros no es nada nuevo, por tanto se han realizado ya muchos estudios, desde la parte experimental para posteriormente dar paso a teorías y aproximaciones que describen el particular comportamiento de los polímeros, pero, la parte computacional no se ha aprovechado al máximo en este tema.

A continuación se detallará un poco acerca de las teorías y estudios rele-

vantes para el desarrollo de este trabajo.

2.2.3. Estudios Teóricos y Computacionales

La creación de polímeros sintéticos se remonta a finales del siglo XIX, a partir de ese descubrimiento las técnicas para la síntesis y caracterización de polímeros se han refinado, teniendo más control en la estructura de las cadenas y con esto mayor control en las propiedades deseadas.

Pasaron varias décadas desde la síntesis del primer polímero para que se empezara a entender la fisicoquímica que había detrás de la separación de fases y la dependencia de los parámetros y la formación de éstas.

Estudios Teóricos

Teoría de Flory-Huggins

Fue en 1942 cuando dos científicos Paul J. Flory y Maurice Huggins publicaron un par de artículos [17] [18] en donde refinan un modelo idealizado propuesto por Kurt Meyer en 1935 [19], en el que modeló polímeros mezclados en un disolvente en una malla cristalina. Cada una de las celdas de la malla puede estar ocupada por una molécula de disolvente o un monómero de la cadena polimérica.

Aplicando algunos conceptos de Física Estadística, Flory y Huggins calcularon la entropía de mezclado de este modelo y propusieron una ecuación para el cálculo de la entalpía de mezclado.

El sistema que toman se encuentra aislado en un baño térmico y a presión constante, la energía que rige este sistema es entonces la energía libre de Gibbs.

Cuando se hacen mezclas de diferentes componentes, es de interés calcular las propiedades termodinámicas de mezclado del sistema, en este sistema, la energía libre de Gibbs de mezclado ΔG_m es la propiedad calculada, por tanto es necesario calcular la entropía de mezclado ΔS_m y el calor o entalpía de mezclado ΔH_m :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.1)$$

El conocer la naturaleza de ΔG_m , como es su signo, permite saber si la mezcla ocurre espontáneamente en la naturaleza a ciertas condiciones de

temperatura y presión. Da la información de la energía necesitada para que la mezcla ocurra.

En el cálculo de estas propiedades, es donde empiezan las aportaciones de Flory y Huggins. En su modelo se hacen varias suposiciones y éstas conforman la teoría de campo medio de Flory-Huggins.

Para esta teoría se supone una malla con N lugares disponibles, N_1 moléculas de disolvente y N_2 número de cadenas de polímero, conformadas por n monómeros. Y donde $N = N_1 + nN_2$.

Las suposiciones hechas en [18] son:

- La base del modelo es el modelo de Meyer: como ya se explicó, la malla o red está conformada por moléculas de disolvente y de polímero, se permite el intercambio entre moléculas del disolvente y del polímero. La figura 2.4 muestra un ejemplo del arreglo de las cadenas de polímero en una malla.
- Las moléculas del polímero se consideran del mismo tamaño.
- Se considera que la concentración promedio de celdas ocupadas por monómeros de polímero alrededor de una celda vacía es igual a la concentración promedio total de celdas ocupadas por polímero.
- Después de haber acomodado i cadenas y el primer monómero de la cadena $i+1$, el número de posiciones disponibles para el segundo monómero es:

$$\alpha = z \frac{N - ni}{N} \quad (2.2)$$

donde z es el número de coordinación del tipo de red que se utiliza, para una red cuadrada o rectangular, $z = 4$. N el número total de celdas en la red y n el número de monómeros por cada cadena.

$N - niN$ se obtiene de utilizar la suposición pasada, donde ahora se toma que la concentración de celdas vacías alrededor de la celda ocupada es igual a la concentración total de celdas vacías en el sistema.

Para los monómeros sucesivos, el número de posiciones disponibles es:

$$\alpha = (z - 1) \frac{N - ni}{N} \quad (2.3)$$

A continuación se mostrará la deducción de la entropía de mezclado propuesta por Flory y Huggins:

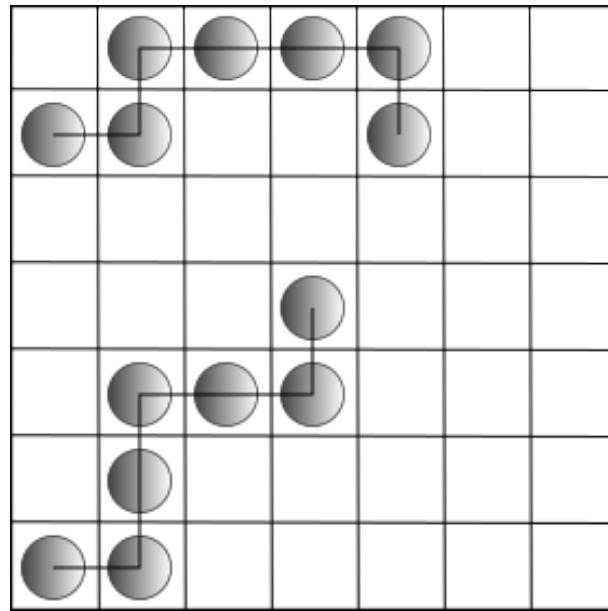


Figura 2.4: Modelo de Meyer, donde se muestran las moléculas de polímero acomodadas en una malla. Donde N es igual a 49, n igual a 7 y en este caso N_2 igual a 2.

Si N es el número total de celdas en la red, N_1 el número de moléculas de disolvente y N_2 el número de cadenas del polímero, cada una de estas tiene n monómeros.

La entropía de Boltzmann se calcula como:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (2.4)$$

donde Ω es el número de microestados accesibles al sistema y k_B la constante de Boltzmann. De modo que el problema se reduce a encontrar el número de formas en las que se acomodan nN_2 y N_1 moléculas de polímero y disolvente respectivamente en N espacios.

Para encontrar Ω , nos concentraremos en la manera de acomodar las cadenas poliméricas. ¿Cómo acomodar la cadena $i+1$? el número de formas de colocar el primer monómero de la cadena es igual a $N - in$, ya que ya hay in espacios ocupados por las primeras i cadenas. Ahora para el segundo monómero, como se muestra en la figura 2.5, el número de lugares disponibles es el número de coordinación z . Utilizando la última suposición de Flory-Huggins, el número de formas posibles de acomodar el segundo monómero es:

$$\alpha = z \frac{N - ni}{N} \quad (2.5)$$

Para el tercer segmento, el número de lugares disponibles es: $z - 1$, por tanto ahora:

$$\alpha = (z - 1) \frac{N - ni}{N} \quad (2.6)$$

Este último proceso se repite hasta tener los n monómeros. La cadena $i+1$ tiene el siguiente número posible de conformaciones:

$$\omega_{i+1} = (N - ni)z \left(\frac{N - ni}{N} \right) \left[(z - 1) \frac{N - ni}{N} \right]^{n-2} \quad (2.7)$$

$$\omega_{i+1} = z(z - 1)^{n-2} \left[\frac{(N - ni)^n}{N^{(n-1)}} \right] \quad (2.8)$$

Para la cadena i :

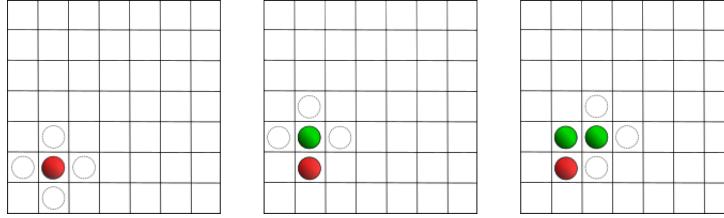


Figura 2.5: Acomodo de moléculas en una malla, donde se muestran los lugares disponibles para acomodar los diferentes monómeros.

$$\omega_i = z(z - 1)^{n-2} \left[\frac{(N - n(i - 1))^n}{N^{(n-1)}} \right] \quad (2.9)$$

El número total de microestados disponibles del sistema se obtiene al multiplicar las configuraciones posibles de cada cadena, al ser indistinguibles se agrega el factor de corrección en el conteo de Gibbs:

$$\Omega = \frac{\omega_1 \omega_2 \cdots \omega_{N_2}}{N_2!} = \frac{1}{N_2!} \prod_{i=1}^{N_2} \omega_i \quad (2.10)$$

Sustituyendo el conteo de configuraciones de cada cadena:

$$\Omega = \frac{z^{N_2}(z - 1)^{N_2(n-2)}}{N^{N_2(n-1)} N_2!} \prod_{i=1}^{N_2} [(N - n(i - 1))^n] \quad (2.11)$$

Si se desarrolla el último producto:

$$\prod_{i=1}^{N_2} [(N - n(i - 1))^n] = \left[n^{N_2} \left(\frac{N}{n} \right) \left(\frac{N}{n} - 1 \right) \cdots \left(\frac{N}{n} - N_2 \right) \right]^n \quad (2.12)$$

Se puede reescribir con el uso de factoriales de la siguiente manera:

$$\prod_{i=1}^{N_2} [(N - n(i - 1))^n] = \left[\frac{n^{N_2} \left(\frac{N}{n} \right)!}{\left(\frac{N}{n} - N_2 \right)!} \right]^n \quad (2.13)$$

Al aplicar la aproximación de Stirling², la entropía de mezclar N_1 moléculas de solvente y N_2 cadenas es:

$$\begin{aligned} S_{mezcla} = & k \left\{ -N_2 \ln \left(\frac{nN_2}{N} \right) - N_1 \ln \left(\frac{N_1}{N} \right) \right. \\ & \left. + N_2 [\ln z + (n-2) \ln(z-1) + (1-n) + \ln n] \right\} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Pero para obtener el cambio de la energía libre de Gibbs de mezclado, se necesita el cálculo del cambio de la entropía de mezclado, por lo que primero se calcula la entropía inicial de tener un sistema con solamente cadenas poliméricas y el sistema conformado por únicamente moléculas de solvente. Posterior a esto, se calcula la entropía de la mezcla y por último, para obtener el cambio en la entropía ΔS_M se restan estas cantidades.

La entropía de un sistema con solamente cadenas poliméricas, se obtiene al igualar el número de moléculas de disolvente N_1 con 0 de la ecuación anterior:

$$S_{pol} = k \{ N_2 [\ln z + (n-2) \ln(z-1) + (1-n) + \ln n] \} \quad (2.15)$$

Para obtener la entropía de tener un sistema con solamente moléculas de disolvente, se toma en cuenta que las moléculas son indistinguibles, por tanto se tiene solamente un microestado, al calcular la entropía, ésta nos da igual con cero.

El cambio de entropía de mezclado es:

$$\Delta S_{mezcla} = S_{mezcla} - S_{pol} - S_{solv} \quad (2.16)$$

$$\Delta S_{mezcla} = -k \left\{ N_2 \ln \left(\frac{nN_2}{N} \right) + N_1 \ln \left(\frac{N_1}{N} \right) \right\} \quad (2.17)$$

La última ecuación se puede poner en términos de las fracciones de volumen, para esto definimos la fracción de volumen para cada componente, como:

- Para las cadenas:

$$\phi_2 = \frac{N_2 n}{N} \quad (2.18)$$

- Para el solvente:

$$\phi_1 = \frac{N_1}{N} = 1 - \phi_2 \quad (2.19)$$

²La aproximación de Stirling consiste en que para un número N suficientemente grande se puede aproximar $\ln N!$ como: $\ln N! = N \ln N - N$

La entropía de mezclado queda como:

$$\Delta S_{mezcla} = -k \{ N_2 \ln \phi_2 + N_1 \ln \phi_1 \} \quad (2.20)$$

Antes y después de hacer la mezcla de solvente con el polímero el volumen se conserva, por tanto la entalpía de mezclado es igual al cambio de energía interna de mezclado, $\Delta H_{mix} = \Delta U_{mix}$.

Para el calor de mezclado [20], se toma en cuenta la energía de interacción entre los componentes: ϵ_{PS} , ϵ_{PP} y ϵ_{SS} , energía molécula de polímero-solvente, polímero-polímero y solvente-solvente respectivamente. La entalpía propuesta por Flory-Huggins es:

$$\Delta H_{mezcl} = z\Delta\epsilon N_1\phi_2 \quad (2.21)$$

donde N_1 es el número de moléculas de solvente, ϕ_2 la fracción de volumen de polímero y $\Delta\epsilon$ el cambio de energía de contacto entre las moléculas del sistema.

Para encontrar $\Delta\epsilon$ tomamos en cuenta lo siguiente, al tener una red donde solo tenemos átomos de polímeros y otra red con átomos de solvente tendremos cuatro puntos de contacto polímero-polímero y cuatro solvente-solvente por cada celda, después de la mezcla ahora quedan 4 contactos solvente-polímero y dos polímero-polímero y solvente-solvente respectivamente, como se muestra en la figura 2.6.

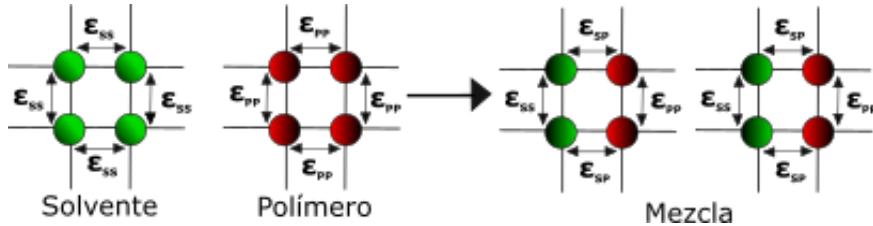


Figura 2.6: Deducción de los puntos de contacto polímero-solvente, mostrando que antes de hacer la mezcla se tienen cuatro puntos de contacto puros por cada especie y después de hacer la mezcla hay una diferencia en estos puntos, habiendo ahora solo puntos de contacto puros y 4 contactos mezclados. [20]

La diferencia entre la energía de contacto antes y después de la mezcla es: $4\epsilon_{SP} - 2(\epsilon_{PP} + \epsilon_{SS})$, entonces por cada formación de un contacto ϵ_{PS} la diferencia de energía es:

$$\epsilon_{SP} - \frac{(\epsilon_{PP} + \epsilon_{SS})}{2} \quad (2.22)$$

Con esto se define el parámetro de Flory como:

$$\chi = \frac{z\Delta\epsilon}{kT} = \frac{z}{kT} \left(\epsilon_{SP} - \frac{(\epsilon_{PP} + \epsilon_{SS})}{2} \right) \quad (2.23)$$

La entalpía de mezclado es entonces:

$$\Delta H_{mezc} = k_B T N \chi \phi_1 \phi_2 \quad (2.24)$$

Cuando el parámetro de Flory-Huggins es positivo de la ecuación (2.23), las interacciones solvente-solvente y polímero-polímero son favorecidas, esto nos habla del grado de repulsión que hay entre los átomos de diferentes especies. La suma de la energía de contacto solvente-solvente y polímero-polímero son menores a la energía de la mezcla: $\epsilon_{PS} > (\epsilon_{PP} + \epsilon_{SS})$, por tanto el sistema prefiere encontrarse de tal manera que hay más interacciones entre las mismas especies. En cambio cuando χ es negativo se favorece la energía de la mezcla, por tanto no se favorece la separación de fases.

El parámetro de Flory-Huggins depende de la temperatura y a medida que ésta cambia el parámetro también lo hace, favoreciendo o no a la separación de fases.

Esta teoría es fácilmente trasladada a copolímeros, ahora en lugar de tener átomos de solvente y polímero, se utilizan los átomos de cada especie que conforman al copolímero, y la energía de contacto está relacionada con la interacción atractiva o repulsiva intermolecular. En el caso de copolímeros cuando χ es negativa se ve favorecida la separación de fases.

Esta teoría fue la base del estudio teórico y numérico de polímeros y copolímeros. Algunos años después a principios de la década de 1980 se comenzaron a formular teorías de campo medio más complejas que describían la separación de fases de copolímeros.

En 1980 Leibler [2] propuso una teoría de campo medio donde los parámetros importantes son: el parámetro de Flory-Huggins, el número N de segmentos que conforman el copolímero y la proporción entre diferentes especies dentro del copolímero f . En sus estudios calculó la energía de las fases lamelar, hexagonal y bcc, trazando uno de los primeros diagramas de fase teóricos de copolímeros. Las teorías de campo medio ignoran las fluctuaciones térmicas [14] y se reduce el problema a una cadena polimérica que siente el efecto del sistema que lo rodea a través de un potencial $V(r)$, una de las formas de resolver esta teoría es mediante *Integrales de Trayectoria* (Path Integrals), haciendo uso de métodos numéricos.

En otros estudios se analizaron los efectos de fluctuación en la teoría de campo medio [3], ampliando el diagrama de fase y complejidad de éste.

A su vez, diferentes grupos de investigación han continuado modificando y ampliando las teorías de campo medio que describan el comportamiento de los polímeros en general y en particular de copolímeros, [13], [21], [22]. Un diagrama de fases típico de las teorías de campo medio se muestra en la

figura 2.7.

Otra forma de acercarse al estudio de fases es mediante la teoría de Ginzburg-Landau, donde se propone un funcional de la energía libre como una expansión en series de Taylor de la densidad promedio cerca de la transición de fase [23]. La expresión de la energía libre es:

$$F|\phi(r)| = F_0 + \int dr [a_1\delta\phi(r) + a_2(\delta\phi(r))^2 + \dots + b_1|\nabla\delta\phi(r)|^2 + \dots] \quad (2.25)$$

donde se hace una expansión alrededor de las fluctuaciones de la densidad, F_0 corresponde a la energía libre de un sistema con densidad constante, $\phi(r)$ es una distribución de densidad y a_1, \dots y $b_1 \dots$ son los coeficientes de la expansión.

Estudios Computacionales

Una herramienta actual importante para comparar y respaldar los datos obtenidos mediante teoría y experimento son las simulaciones moleculares. En el campo de copolímeros, las teorías de campo medio han ido de la mano de métodos numéricos para la obtención de las propiedades termodinámicas de estos modelos.

Por otro lado se han hecho diferentes aproximaciones para reproducir la forma y las propiedades de copolímeros mediante simulaciones, como se verá en la sección 4.1 en donde se describen los diferentes modelos utilizados hasta el momento.

Las técnicas computacionales utilizadas para estudiar los polímeros han sido muy variadas, la primera en utilizarse fue la técnica de "*Lattice Monte Carlo*" [24], tomando las ideas de Flory-Huggins aplicadas a copolímeros y trasladándolas al área de simulaciones moleculares [7], con esta técnica se analizaron la transición orden-desorden en copolímeros y diferentes propiedades de las lamelas.

Desde principios de la década de 1990 y hasta la fecha se ha utilizado Dinámica Molecular (DM) para tratar de encontrar características particulares de copolímeros. Un claro ejemplo fue en 1999, Murat et. al. [6] realizaron un estudio muy completo de DM para copolímeros dibloque, en el que el potencial de interacción entre partículas es el potencial de Lennard-Jones³ y un potencial intramolecular anarmónico. Calcularon propiedades típicas de las fases y de sus componentes, como son: el radio de giro, el área interfacial entre lamelas, la difusión, etc.

³ $U(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right]$ Donde r es la distancia entre los centros de masa.

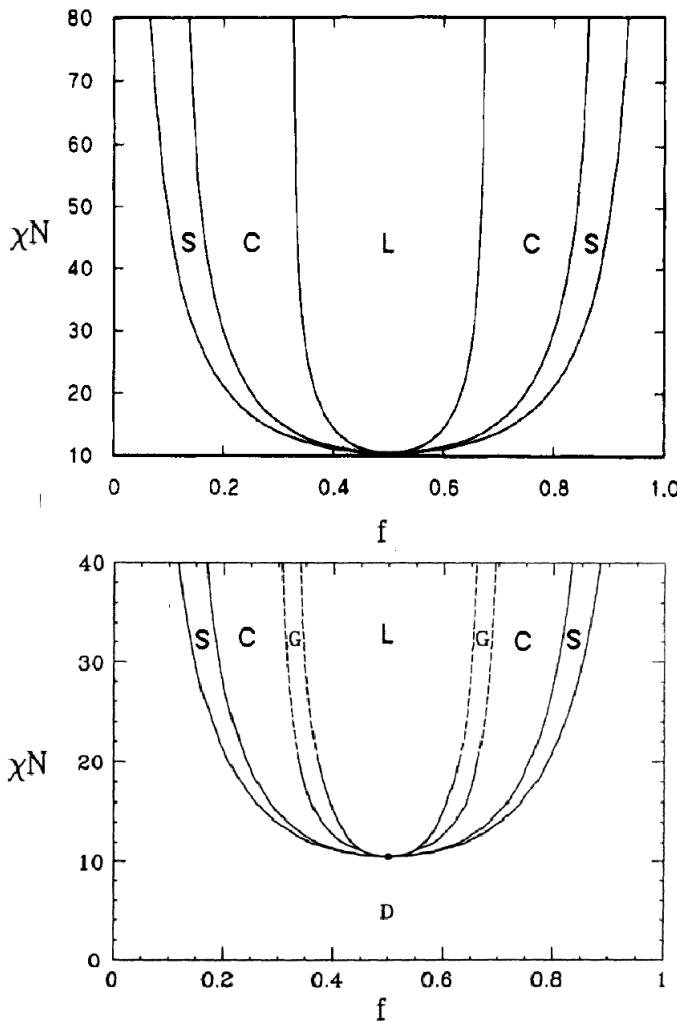


Figura 2.7: Se muestran diagramas de fase obtenidos mediante teoría de campo medio, χ es el parámetro de Flory-Huggins y N el número de fracciones estadísticas (monómeros) que componen la cadena. El diagrama superior es obtenido de [13], donde la fase giroide todavía no había sido descubierta, la figura inferior se obtiene de los trabajos de Matsen [14] agregando la fase giroide. La letra L corresponde a la fase lamelar, C a la fase cilíndrica, G a la giroide y por último S a la esférica.

También se hizo uso de Dinámica Molecular Discontinua (DMD), el grupo de investigación de Schultz et. al. [8] en 2002 presentaron un estudio del diagrama de fases para cadenas de copolímeros utilizando DMD, en donde solo utiliza esfera dura para las interacciones intermoleculares y para la interacción intramolecular: pozo cuadrado. Encontrando la fase lamelar, lamelar agujerada, cilíndrica y la fase desordenada, y trazaron un diagrama de fase para estas cuatro fases y para algunas fracciones de empaquetamiento.

Recientemente se han continuado los trabajos computacionales acerca de copolímeros en mezclas con solventes y mezclas entre diferentes copolíme-

ros, aún así los estudios existentes son pocos, y los diagramas de fase computacionales que se encuentran no son lo suficientemente detallados como para no seguir con este tipo de estudios.

Como se ha visto es de suma importancia caracterizar la temperatura de transición de orden-desorden y entender los mecanismos que existen para la transición de fases entre las fases ordenadas. Las interacciones moleculares dependen mucho de las características propias de los componentes de un copolímero pero en algunos casos estas interacciones se pueden generalizar como interacciones de atracción y repulsión, siendo los modelos sencillos con potenciales sin aparente complejidad de interés para la reproducción de la física de copolímeros.

Capítulo 3

Marco Teórico

Es un error pensar que la física explica cómo es la naturaleza.

La física sólo muestra lo que podemos saber de la naturaleza

Niels Bohr

3.1. Dinámica Molecular

El avance tecnológico de las últimas décadas ha llevado consigo a una mayor capacidad de cómputo y a un entendimiento más profundo de la física de sistemas más complejos, esto mediante el uso de algoritmos computacionales de gran capacidad, como son las simulaciones moleculares, las cuales permiten conocer la dinámica y las propiedades de un sistema a diferentes escalas, mediante la resolución de todo tipo de ecuaciones lineales, no lineales y diferenciales.

Dinámica Molecular es uno de los tipos de simulación numérica más utilizada para el estudio de materiales y sistemas biológicos. Su fin es seguir la dinámica de sistemas conformados por un número finito de partículas, esto se hace mediante el conocimiento del potencial de interacción entre los componentes del sistema.

Cuando el potencial es una función bien comportada, es continua y su derivada también lo es, se obtiene la fuerza que actuará sobre las partículas del sistema, tomando en cuenta que la fuerza sea conservativa y derivable de un potencial:

$$\vec{F} = -\nabla U \quad (3.1)$$

A partir de esta fuerza, las posiciones y velocidades iniciales, se utili-

za un algoritmo que integre las ecuaciones de movimiento (Velocity Verlet, Leap Frog, entre otros), con este tipo de algoritmo se encuentran las nuevas velocidades y posiciones del sistema y así poder seguir la dinámica de éste. Existen diversos algoritmos que resuelven las ecuaciones, pero no se dará más detalle ya que este tipo de dinámica no es la utilizada en el presente trabajo.

El potencial de interacción más sencillo que existe es el de esfera dura, en donde sólo hay repulsión infinita cuando dos partículas están en contacto (la distancia entre los centros de masa es igual al diámetro de las partículas). Otro de los potenciales más sencillos son el potencial de barrera cuadrada, el de hombro cuadrado y el pozo cuadrado. Con la definición que se dio de dinámica molecular es imposible usar estos potenciales ya que la derivada de éstos presenta discontinuidades.

Los primeros en proponer una manera de seguir la dinámica de un sistema regido por estos potenciales fueron Alder y Winwright [25] en el año de 1959, a la cual se le conoce como Dinámica Molecular Discontinua.

3.1.1. Dinámica Molecular Discontinua

En Dinámica Molecular Discontinua (DMD), se utilizan potenciales discontinuos. Estos potenciales como ya se mencionó, son llamados así debido a que sus derivadas no son continuas. Algunos ejemplos de este tipo de potenciales de interacción y algunas de sus combinaciones, son:

- **Esfera Dura (ED):** Este potencial es el más sencillo que existe. Las partículas no tienen interacción alguna hasta el momento en que la distancia entre sus centros es igual al diámetro de ellas, en ese momento son repelidas infinitamente; como su nombre lo dice son esferas duras, en la figura 3.1 se muestra este potencial.

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma_1 \\ 0, & r > \sigma_1 \end{cases} \quad (3.2)$$

- **Pozo Cuadrado:** Este potencial de interacción tiene una parte atractiva, modulada por el parámetro ϵ , las partículas interactúan cuando se encuentran a una distancia entre σ_1 y σ_2 , como se muestra en la figura 3.2. El potencial de interacción es:

$$U(r) = \begin{cases} 0, & r \leq \sigma_1 \\ \epsilon, & \sigma_1 < r \leq \sigma_2 \\ 0, & r > \sigma_2 \end{cases} \quad (3.3)$$

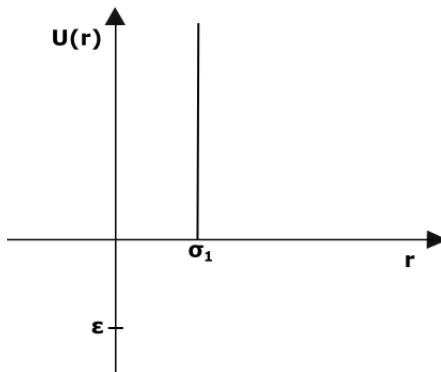


Figura 3.1: Potencial de Esfera Dura

donde $\epsilon < 0$.

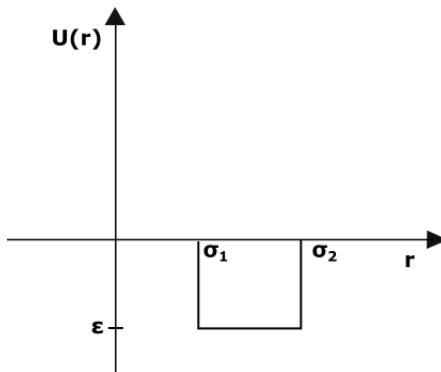


Figura 3.2: Potencial de Pozo Cuadrado

- **Esfera Dura con Pozo Cuadrado (EDPC):** Este potencial de interacción tiene una parte infinitamente repulsiva en σ_1 como se muestran en la figura 3.3, que corresponde al diámetro de las partículas. Cuando la distancia entre dos partículas es igual a σ_1 , se ven repelidas, las partículas son duras y no pueden traslaparse. Tiene una parte atractiva modulada por ϵ , una cantidad negativa, que va de σ_1 a σ_2 . Cuando la distancia entre las partículas es mayor que σ_2 el potencial de interacción es cero.

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma_1 \\ \epsilon, & \sigma_1 < r \leq \sigma_2 \\ 0, & r > \sigma_2 \end{cases} \quad (3.4)$$

donde $\epsilon < 0$.

- **Hombro Cuadrado:** Este potencial está compuesto por una parte infinitamente repulsiva cuando la distancia entre los centros de las moléculas son iguales a σ_1 y una barrera cuadrada con un ϵ es positivo, siendo un potencial sólamente repulsivo, este potencial se muestra en

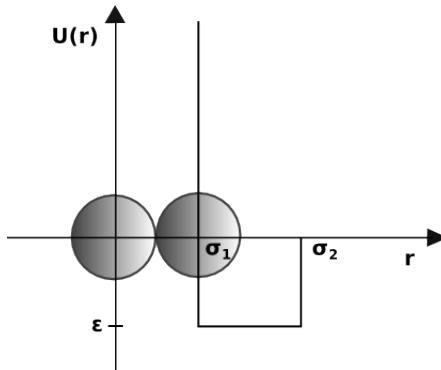


Figura 3.3: Potencial Esfera Dura con Pozo Cuadrado (EDPC)

la figura 3.4. El potencial es:

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma_1 \\ \epsilon, & \sigma_1 < r \leq \sigma_2 \\ 0, & r > \sigma_2 \end{cases} \quad (3.5)$$

donde $\epsilon > 0$.

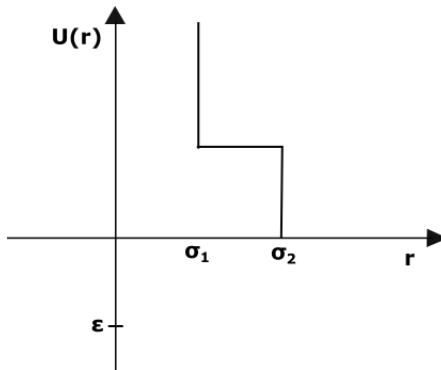


Figura 3.4: Potencial de Hombro Cuadrado

- **Potencial Jagla:** El cual es un potencial de rampa que puede ser discretizado con pequeños pozos cuadrados [26], como se muestra en la figura 3.5.

La DMD consiste en resolver las ecuaciones involucradas en las colisiones entre partículas en el sistema, donde se conserva el momento lineal y la energía, con potenciales de interacción discontinuos, como es el caso de esfera dura más pozo cuadrado (EDPC).

El primer paso a seguir es asignar posiciones y velocidades iniciales a cada una de las partículas del sistema. Debido a la forma del potencial (EDPC)

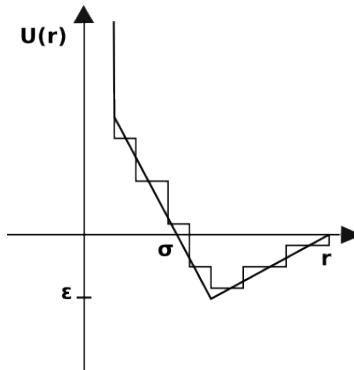


Figura 3.5: Potencial discretizado de Jagla

y ED), la fuerza en casi todo momento es cero, lo que conlleva a que la velocidad de las partículas sea constante en casi todo momento, esto hasta que haya una colisión atractiva o repulsiva, la distancia r entre las moléculas sea igual o menor que σ_2 , el alcance del pozo cuadrado, o igual a σ_1 , el diámetro de las partículas.

Para conocer cuando habrá una colisión en el sistema, se calcula el tiempo t_{ij} de colisión entre el monómero i y el monómero j , esto se hace para todos los pares de monómeros en el sistema y se obtiene el menor tiempo de colisión, para posteriormente dejar avanzar las partículas ese tiempo t_{ij} más pequeño.

Después de avanzar la dinámica del sistema el menor tiempo t_{ij} se llegará a un punto donde un par de partículas colisionan y con las soluciones del sistema de ecuaciones obtenido de la conservación de momento lineal y de la energía total, se calculan las velocidades finales de las partículas involucradas.

Se resta el tiempo mínimo de colisión a los demás tiempos obtenidos y se identifica el siguiente menor tiempo de colisión, para después dejar avanzar la dinámica del sistema ese tiempo hasta tener una nueva colisión, y así sucesivamente.

Se define un tiempo máximo de colisión t_m , el cual es el tiempo que corresponde a que dos partículas cambien su separación no más de $\frac{1}{2} - \sigma_2$, donde σ_2 es el alcance del potencial. Cuando se han utilizado ya todos los tiempos t_{ij} menores a t_m se termina un ciclo llamado largo.

Un ciclo corto en la simulación corresponde a calcular sólamente los tiempos de colisión entre las partículas que recién acaban de colisionar y sus vecinas.

A continuación se describirá cada uno de los pasos con mayor detalle.

Configuraciones y Velocidades Iniciales

Las posiciones iniciales se pueden asignar de diferentes maneras, la más sencilla es de forma aleatoria, el inconveniente con esta forma de asignar posiciones es que existe una gran probabilidad de que haya traslapes entre partículas, lo cual no se puede permitir en simulaciones de esferas duras [27] [28].

Otra manera de asignar posiciones es mediante el uso de estructuras ya definidas, como las conocidas en redes cristalinas, la más utilizada es la estructura cúbica centrada en las caras (FCC), las partículas se ubican en los vértices de un cubo, y una partícula en el centro de cada una de las caras. El número de partículas por cada celda unitaria es 4, las partículas que se encuentran en el centro de las caras se comparten con dos cubos, cada cubo tiene 6 partículas de este tipo, y las que se encuentran en los vértices se comparten con ocho cubos, siendo ocho las partículas de este tipo, el conteo queda como: $8\frac{1}{8} + 6\frac{1}{2} = 4$, por tanto el número total de partículas para la configuración inicial es un múltiplo de 4: $4n^3$, donde n es un entero positivo.

Otra configuración posible es la cúbica centrada (BCC), donde las partículas se colocan en los vértices y una partícula en el centro del cubo. La celda unitaria está compuesta de 2 partículas, puesto que las partículas que se encuentran en los vértices se comparten con 8 cubos, el conteo es entonces: $8\frac{1}{8} + 1 = 2$.

En el presente trabajo se usaron cadenas de copolímeros, por tanto el tipo de configuración inicial que se utiliza es particular a este sistema, donde las cadenas se acomodan de forma horizontal en la caja de simulación, y éstas se van acomodando en capas, hasta obtener el número requerido de cadenas. Existen dos versiones de este tipo de configuración, una donde las cadenas se van alternando de modo que los vecinos cercanos de los monómeros sean de diferente especie y en la otra forma se acomodan de tal manera que todas las cadenas están alineadas de la misma manera como se muestra en la figura 3.6.

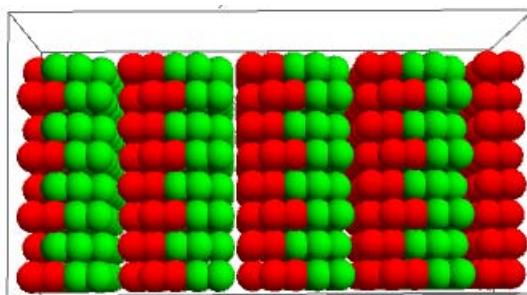


Figura 3.6: Configuración inicial de copolímeros

Las velocidades iniciales se pueden asignar completamente aleatorias o aleatoriamente de una distribución Gaussiana.

La distribución normal, en general, para una variable aleatoria x es:

$$\rho(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\sigma} \exp\left\{-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2}\right\}$$

donde σ^2 es la varianza y \bar{x} la esperanza de la variable aleatoria x .

Esta distribución se puede usar para asignar las velocidades, siendo ésta la distribución de velocidades de Maxwell, la variable aleatoria es en este caso la velocidad v , la varianza es igual a (kT/m) y el valor medio de la velocidad \bar{v} es igual con cero. La distribución queda como:

$$\rho(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left\{\frac{-mv^2}{2kT}\right\} \quad (3.6)$$

Tiempo de Colisión

Después de haber asignado las velocidades y posiciones iniciales, se calcula el tiempo de colisión de la siguiente manera:

Sean dos partículas i y j , con posiciones iniciales \vec{r}_{i0} y \vec{r}_{j0} y velocidades \vec{u}_i y \vec{u}_j respectivamente.

Para calcular el tiempo de colisión tenemos las dos sigma características del potencial de pozo cuadrado, σ_1 que corresponden al diámetro de las partículas y σ_2 el ancho del pozo respectivamente. Se tienen dos tipos de colisiones:

- **Colisión atractiva:** cuando la distancia entre los centros de las partículas r_{ij} es: $\sigma_1 < r_{ij} < \sigma_2$, se encuentra en la parte atractiva del potencial
- **Colisión repulsiva:** en este tipo las partículas colisionan directamente, la distancia entre centros de masa es: $r_{ij} = \sigma_1$.

El tiempo de colisión se calcula de la siguiente manera, las partículas tienen velocidad constante antes de una colisión:

$$\vec{u}_i = \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_{i0}}{t_{ij}}$$

$$\vec{u}_j = \frac{\vec{r}_j - \vec{r}_{j0}}{t_{ij}}$$

donde \vec{r}_{i0} y \vec{r}_{j0} corresponden a las posiciones iniciales del i-esimo y el j-esimo monómero respectivamente, \vec{r}_i y \vec{r}_j las posiciones de los correspondientes monómeros después de un tiempo t_{ij} .

Restamos estas ecuaciones y las reordenamos, de modo que:

$$\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{r}_{j0} - \vec{r}_{i0} = t_{ij}(\vec{u}_i - \vec{u}_j) \quad (3.7)$$

Renombramos $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_{i0} - \vec{r}_{j0}$ y $\vec{u}_{ij} = \vec{u}_i - \vec{u}_j$:

$$\vec{r}_i - \vec{r}_j = t_{ij}\vec{u}_{ij} + \vec{r}_{ij} \quad (3.8)$$

Elevamos al cuadrado la ecuación (3.8) e identificamos que $(\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2$ corresponden a σ_1^2 ó σ_2^2 dependiendo de la colisión que corresponde:

$$\sigma_\alpha^2 = t_{ij}^2 \vec{u}_{ij}^2 + 2t_{ij} \vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_{ij} + \vec{r}_{ij}^2 \quad (3.9)$$

donde α es 1 o 2.

La solución de esta ecuación de segundo grado permite calcular el tiempo de colisión:

$$t_{ij}^{(\alpha)} = \frac{-\vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_{ij} \pm \sqrt{(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_{ij})^2 - \vec{u}_{ij}^2 (\vec{r}_{ij}^2 - \sigma_\alpha^2)}}{\vec{u}_{ij}^2} \quad (3.10)$$

$$t_{ij}^{(\alpha)} = \frac{-b_{ij} \pm \sqrt{b_{ij}^2 - \vec{u}_{ij}^2 C_{ij}^{(\alpha)}}}{\vec{u}_{ij}^2} \quad (3.11)$$

donde:

$$b_{ij} = \vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_{ij}$$

$$C_{ij}^{(\alpha)} = \vec{r}_{ij}^2 - \sigma_\alpha^2$$

El índice α nos indica cual σ utilizar. El par de partículas que interactuarán se pueden encontrar en distintos casos, la manera de saber en que caso se encuentran es haciendo el análisis de signo de la ecuación (3.11).

Se tienen los siguientes casos:

1. Los centros de las partículas se están acercando, esto se observa cuando $b_{ij} < 0$.

Se pueden tener las siguientes opciones:

- Las partículas se encuentran dentro del pozo cuadrado (la distancia entre sus partículas r_{ij} es menor que σ_2) por tanto pueden pasar dos cosas, sus centros colisionarán, habiendo en este caso una colisión repulsiva, o nunca colisionaran repulsivamente, solo pasarán de largo siendo ésta una colisión atractiva, esto se identifica analizando el radicando de la ecuación (3.10):

- (I) Cuando $(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_{ij})^2 - \vec{u}_{ij}^2(\vec{r}_{ij}^2 - \sigma_1^2) > 0$: al ser positivo la solución es real y existe un tiempo donde colisionarán repulsivamente. El tiempo de colisión repulsiva es:

$$t_{ij}^{(1)} = \frac{-\vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_{ij} - \sqrt{(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_{ij})^2 - \vec{u}_{ij}^2(\vec{r}_{ij}^2 - \sigma_1^2)}}{\vec{u}_{ij}^2} \quad (3.12)$$

- (II) Cuando $(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_{ij})^2 - \vec{u}_{ij}^2(\vec{r}_{ij}^2 - \sigma_1^2) < 0$: al ser negativo el tiempo es imaginario, por tanto nunca tendrán una colisión repulsiva. El tiempo de colisión atractiva es:

$$t_{ij}^{(2)} = \frac{-\vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_{ij} + \sqrt{(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_{ij})^2 - \vec{u}_{ij}^2(\vec{r}_{ij}^2 - \sigma_2^2)}}{\vec{u}_{ij}^2} \quad (3.13)$$

- Las partículas están fuera del alcance del pozo cuadrado (la distancia ahora entre sus partículas es mayor que σ_2) esto deriva en dos opciones: podrá haber en un tiempo una colisión atractiva o sencillamente nunca colisionarán.

- (I) Ahora nos interesa saber si existirá un tiempo en el que colisionen, cumpliendo que $(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_{ij})^2 - \vec{u}_{ij}^2(\vec{r}_{ij}^2 - \sigma_2^2) > 0$. Si esta condición se satisface el tiempo de colisión será:

$$t_{ij}^{(2)} = \frac{-\vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_{ij} - \sqrt{(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_{ij})^2 - \vec{u}_{ij}^2(\vec{r}_{ij}^2 - \sigma_2^2)}}{\vec{u}_{ij}^2} \quad (3.14)$$

- (II) Si $(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_{ij})^2 - \vec{u}_{ij}^2(\vec{r}_{ij}^2 - \sigma_2^2) < 0$, nunca colisionarán.

2. Los centros de las partículas se están alejando, $b_{ij} > 0$, $\vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_{ij} > 0$.

- Las partículas se encuentran aún dentro del pozo cuadrado, entonces habrá una colisión atractiva. El tiempo de colisión será:

$$t_{ij}^{(2)} = \frac{-\vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_{ij} + \sqrt{(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_{ij})^2 - \vec{u}_{ij}^2(\vec{r}_{ij}^2 - \sigma_2^2)}}{\vec{u}_{ij}^2} \quad (3.15)$$

- Las partículas están fuera del rango del pozo y solo se están alejando, no habrá colisiones.

A modo de ejemplificar y analizar lo anterior tomaremos como ejemplo una dimensión, se tienen dos partículas, las cuales se pueden encontrar en cuatro casos diferentes:

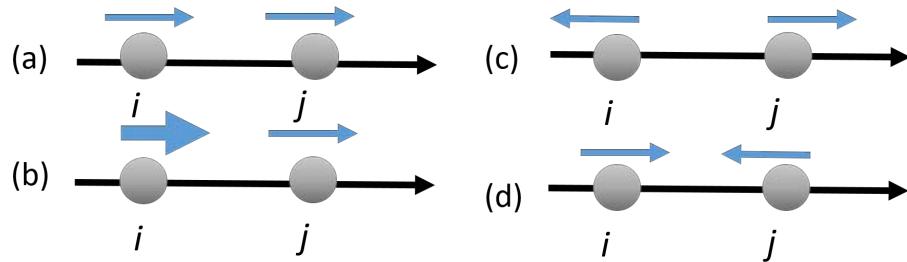


Figura 3.7: Ejemplo de colisiones en una dimensión, en el caso (a) y (b) la dirección de las partículas es la misma, pero en el (a) las velocidades son iguales, en el (b) la velocidad de la primera partícula es mayor. En el caso (c) las partículas se alejan por tanto no habrá colisión y en el (d) se dirigen a colisionar.

En el caso (a) y (b) las partículas tienen la misma dirección, en el primer caso la velocidad de la primera partícula es menor a la de la segunda $u_{xi} < u_{xj}$, por tanto no colisionarán, entonces $b_{ij} > 0$, esto se deduce del hecho de que $x_i - x_j < 0$ y $u_{xi} - u_{xj} < 0$.

En el caso en que $u_{xi} > u_{xj}$, b_{ij} será negativo, ya que $x_i - x_j < 0$ y $u_{xi} - u_{xj} > 0$, entonces se sabe que colisionarán, ya sea atractiva o repulsivamente.

En el caso (c) donde las partículas se están alejando, $b_{ij} > 0$, ya que $x_i - x_j < 0$ y $u_{xi} - u_{xj} < 0$.

Y por último, en el caso (d) donde es claro que se están acercando, $b_{ij} < 0$, debido a que $x_i - x_j < 0$ y $u_{xi} - u_{xj} > 0$.

Velocidades

Después de la colisión se calcula la velocidad con la que las partículas se alejarán. Esta velocidad se obtiene de resolver la conservación de momento lineal y conservación de la energía:

$$m_i \vec{u}_i + m_j \vec{u}_j = m_i \vec{u}'_i + m_j \vec{u}'_j \quad (3.16)$$

$$\frac{1}{2} m_i \vec{u}_i^2 + \frac{1}{2} m_j \vec{u}_j^2 + U_{ij} = \frac{1}{2} m_i \vec{u}'_i^2 + \frac{1}{2} m_j \vec{u}'_j^2 + U'_{ij} \quad (3.17)$$

Al considerar masas iguales de la conservación de momento lineal se obtiene:

$$\Delta \vec{u}_i = -\Delta \vec{u}_j \quad (3.18)$$

Dependiendo del tipo de colisión al cual nos enfrentamos el cambio de velocidades es diferente:

- Colisión Repulsiva:

$$\Delta \vec{u}_i = -\Delta \vec{u}_j = \frac{-\vec{r}_{ij} u_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}}{\sigma_1^2} \quad (3.19)$$

- Colisión Atractiva:

$$(I) \text{ Si } (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_{ij})^2 - \vec{u}_{ij}^2 (\vec{r}_{ij}^2 - \sigma_2^2) > 0:$$

$$\Delta \vec{v}_i = -\Delta \vec{v}_j = \frac{-\vec{r}_{ij}}{2\sigma_2^2} \left[\left(\frac{4\sigma_2^2 \epsilon}{m} + \vec{u}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}^2 \right) + \vec{u}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right] \quad (3.20)$$

$$(II) \text{ Si } (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{u}_{ij})^2 - \vec{u}_{ij}^2 (\vec{r}_{ij}^2 - \sigma_2^2) < 0:$$

$$\Delta \vec{v}_i = -\Delta \vec{v}_j = \frac{-\vec{r}_{ij}}{2\sigma_2^2} \left[\left(\frac{-4\sigma_2^2 \epsilon}{m} + \vec{u}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}^2 \right) + \vec{u}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right] \quad (3.21)$$

$$(III) \text{ Si } \vec{u}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}^2 < \frac{4\sigma_2^2 \epsilon}{m}:$$

$$\Delta \vec{u}_i = -\Delta \vec{u}_j = \frac{-\vec{r}_{ij} \vec{u}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}}{\sigma_2^2} \quad (3.22)$$

3.2. Fundamentos de Física Estadística

Las simulaciones moleculares se hacen en el marco de la mecánica clásica y la física estadística. La física estadística nos ayuda a relacionar los resultados obtenidos en simulaciones con propiedades termodinámicas medibles en un experimento, debido a esto es necesario tener presente algunas de las contribuciones más importantes de esta rama de la física. A continuación se describirán los fundamentos necesarios para el entendimiento y desarrollo de DMD, basados en [29], [30] y [31].

Toda la materia existente en el universo está compuesta por partículas, dependiendo del orden de magnitud en el cual se analizan los fenómenos físicos nos encontramos con efectos diferentes.

Cuando estamos en una escala del orden del tamaño de un átomo y donde las distancias entre partículas es del orden de la longitud de onda térmica¹, uno puede encontrar efectos cuánticos, donde la ecuación de Schrödinger y la ecuación de Dirac rigen los fenómenos a esta escala, las cuales describen al sistema mediante una función de onda, que al ser elevada al cuadrado da la probabilidad de encontrar una partícula en cierta posición en un tiempo dado.

Estos fenómenos son probabilísticos como consecuencia del principio de incertidumbre de Heisenberg, que nos dice que no se puede determinar con precisión al mismo tiempo dos variables conjugadas, como son el momento y la posición.

Al ir aumentando el orden de magnitud a escalas mesoscópicas, la mayoría de los fenómenos que se encuentran son clásicos, están regidos por la dinámica Newtoniana y los fenómenos, en este caso, son deterministas, uno puede conocer a un tiempo dado las variables conjugadas de una partícula, como es la posición y el momento.

La termodinámica entra a este nivel de estudio y se enfoca en caracterizar un sistema macroscópico calculando y midiendo variables termodinámicas como son la Temperatura, el Volumen, la Capacidad Calorífica, etc. todo esto obviando las características microscópicos de las partículas que conforman el sistema.

Las variables termodinámicas pueden ser clasificadas en dos:

- **Variables Intensivas:** No dependen del tamaño y cantidad de materia del sistema, como ejemplo está la temperatura, la presión, la densidad, etc.
- **Variables Extensivas:** Estas variables en cambio si son dependientes del tamaño del sistema, y una característica importante de estas variables es que se pueden sumar, aquí encontramos la entropía, el número de partículas, el volumen, la energía, entre otros.

La física estadística clásica relaciona las propiedades termodinámicas de un sistema con los fenómenos a nivel microscópico, tomando en cuenta los efectos colectivos de las partículas que componen un sistema, esto se hace usando mecánica y elementos de estadística.

¹La longitud de onda térmica es $\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi mk_B T}}$, está relacionada con la longitud de onda de Broglie de una partícula con masa m a una temperatura T .

La longitud de onda de Broglie fue propuesta para relacionar una longitud de onda con una partícula, esta longitud de onda λ depende del momento de la partícula p como: $\lambda = h/p$ donde h es la constante de Planck.

Las propiedades termodinámicas a nivel macroscópico son derivadas de promedios estadísticos de la dinámica colectiva de todas las partículas de un sistema.

En física estadística se considera un sistema físico de N partículas idénticas, en un volumen V . Para acercarse al comportamiento de la naturaleza se toma el límite donde el número de partículas N tiende a infinito al igual que el volumen, siendo el cociente de estas dos variables una constante, a esta consideración se le llama Límite Termodinámico.

Para la descripción de un sistema es necesario el uso de funciones matemáticas que describen las propiedades del sistema, un ejemplo de este tipo de funciones es la entropía.

Entropía

La entropía en termodinámica es una variable fundamental del sistema, fue introducida por R. Clausius en 1850, es una función de estado extensiva, que depende de las demás variables extensivas del sistema: $S = S(U, V, N, \dots)$.

Clausius la introdujo como la cantidad de calor intercambiado a una temperatura T dada:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (3.23)$$

Así como se sabe que un sistema va al equilibrio cuando la energía interna U es un mínimo, pasa lo contrario con la entropía, un sistema tiende al equilibrio cuando la entropía S es máxima.

Al llevar esto al marco de la física estadística, se define primero un microestado del sistema. Un microestado es el conjunto de posiciones y velocidades de las partículas que conforman un sistema en un tiempo determinado, cada punto en el espacio fase² corresponde a un microestado del sistema. Una de las contribuciones más grandes de Boltzmann a la física estadística fue relacionar la entropía S y el número de microestados accesibles, los cuales están restringidos por las restricciones del sistema como es la energía. La entropía propuesta por Boltzmann es:

$$S = k \ln \Omega_E \quad (3.24)$$

donde Ω_E corresponde al número de microestados accesibles al sistema a una Energía constante.

²El espacio fase es un espacio $6N$ dimensional que corresponde a las 6 coordenadas generalizadas por cada partícula en 3 dimensiones, cada punto del sistema representa un microestado, y la trayectoria en el espacio fase está regida por el Hamiltoniano del sistema.

Esta definición fue la que permitió relacionar la física estadística con la termodinámica.

3.2.1. Ensamblés Estadísticos

Una herramienta muy utilizada por la física estadística son los llamados ensambles estadísticos.

Una manera de calcular el promedio de una variable en un sistema es seguir la dinámica del mismo, calcular a lo largo del tiempo el valor de la variable y hacer un promedio temporal. Por ejemplo, sea A una variable dependiente del tiempo a promediar, entonces:

$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(\tau) d\tau \quad (3.25)$$

Otra manera de obtener el promedio, es considerar N sistemas con las mismas condiciones termodinámicas, a esta colección de sistemas se le llama **ensamble estadístico**. Se obtiene el valor de la variable de interés cuando las N copias hayan alcanzado el equilibrio (la variable ya no dependerá del tiempo y en promedio fluctuará alrededor de un valor). El promedio estará regido por una densidad de probabilidad.

Sea la variable A , que depende de las coordenadas generalizadas q y p , entonces:

$$\bar{A} = \frac{\int A(q_\nu, p_\nu) \rho(q_\nu, p_\nu) d^{3N} q d^{3N} p}{\int \rho(q_\nu, p_\nu) d^{3N} q d^{3N} p} \quad (3.26)$$

donde ρ corresponde a la densidad de probabilidad correspondiente. A este tipo de promedio se le llama promedio de ensamble.

Estos dos tipos de promedios están relacionados mediante la Hipótesis Ergódica, que dice que si el tiempo de evolución del sistema permite que su trayectoria en el espacio fase pase por cada punto de la superficie de energía, entonces los promedios temporales serán iguales a los promedios de ensamble.

$$\langle A \rangle = \bar{A} \quad (3.27)$$

Cada conjunto de copias de un sistema están regidos por una densidad de probabilidad $\rho(q, p)$, dependiendo de las condiciones en las que se encuentren los sistemas tendremos diferentes ensambles. Ésta se puede obtener mediante el método de multiplicadores de Lagrange, usando las restricciones de cada ensamble.

Ensamble Microcanónico

Este ensamble es el que corresponde a un sistema que se encuentra completamente aislado, con paredes adiabáticas, rígidas y no permeables. Las variables conservadas son: la energía E , la temperatura T y el número de partículas N .

La densidad de probabilidad en el ensamble es constante en la hipersuperficie de energía constante. La probabilidad de que el sistema se encuentre en alguno de los microestados accesibles es la misma, a este hecho se le conoce como *postulado de probabilidades a priori*.

La densidad de probabilidad de este ensamble es:

$$\rho = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & E \leq H(q_\rho, p_\rho) \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{resto} \end{cases} \quad (3.28)$$

donde Ω el número de microestados accesibles al sistema, $H(q_\rho, p_\rho)$ es el hamiltoniano que describe el sistema que depende de las coordenadas generalizadas q_ρ y los momentos generalizados p_ρ , E la energía del sistema, y se considera un hipercascarón entre E y $E + \Delta E$, donde ΔE es pequeño.

La función termodinámica que se usa para relacionar la termodinámica y la física estadística es la entropía de Boltzmann definida en la ecuación (3.24).

Ensamble Canónico

Si ahora se considera un sistema con paredes rígidas, diatérmicas y no permeables, embebido en un baño térmico, las variables naturales de este sistema serán: el número de partículas N , el volumen V y la temperatura T .

La densidad de probabilidad de este ensamble es:

$$\rho(q_\nu, p_\nu) = \frac{\exp\{-\beta H(q_\nu, p_\nu)\}}{\frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}p d^{3N}q \exp\{-\beta H(q_\nu, p_\nu)\}} \quad (3.29)$$

donde β es el multiplicador de Lagrange de este ensamble y corresponde a $1/k_B T$ y h la constante de Planck.

En notación discreta, la probabilidad de encontrar un microestado con energía E_i está dado por:

$$p_i = \frac{\exp\left\{-\frac{E_i}{k_B T}\right\}}{\sum_i \exp\left\{-\frac{E_i}{k_B T}\right\}} \quad (3.30)$$

A $\exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$ se le llama Factor de Boltzmann. Y al factor de normalización en su forma discreta o continua se le llama Función de Partición Z . Para el ensamble canónico la función de partición es:

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}p d^{3N}q \exp\{-\beta H(q_\nu, p_\nu)\} \quad (3.31)$$

El potencial termodinámico que se relaciona con este ensamble es la energía libre de Helmholtz F , la cual tiene como variables naturales la temperatura, el número de partículas y el volumen. La energía libre de Helmholtz en términos de las variables termodinámicas es:

$$F = F(NVT) = U - TS \quad (3.32)$$

Se relaciona también con la función de partición del sistema de la siguiente manera:

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Z(T, V, N) \quad (3.33)$$

Ensamble Gran Canónico

Este ensamble se puede relacionar experimentalmente con un sistema con paredes diatérmicas, permeables y fijas que se encuentra en un baño térmico y donde puede intercambiar partículas con sus alrededores. Este ensamble corresponde a sistemas abiertos. Las variables naturales ahora son el potencial químico μ , el número de partículas N y la temperatura T .

La densidad de probabilidad que corresponde a este ensamble es:

$$\rho = \frac{\exp\{-\beta(H(q_\nu, p_\nu) - \mu N)\}}{\sum_N^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp\{-\beta(H(q_\nu, p_\nu) - \mu N)\}} \quad (3.34)$$

La función de partición es:

$$\mathcal{Z}(\mu, V, T) = \sum_N^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp\{-\beta(H(q_\nu, p_\nu) - \mu N)\} \quad (3.35)$$

Ésta última se puede relacionar con la función de partición del ensamble canónico de la siguiente manera:

$$\mathcal{Z}(\mu, V, T) = \sum_N^{\infty} \left(\exp\left\{ \frac{\mu}{k_B T} \right\} \right)^N Z(T, V, N) \quad (3.36)$$

Al término $\lambda = \exp\left\{\frac{\mu}{k_B T}\right\}$ se le conoce como fugacidad. La función de partición del ensamble gran canónico, es la función partición canónica pesada por la fugacidad.

En este ensamble se puede relacionar al potencial termodinámico Φ con la función de partición del ensamble gran canónico:

$$\Phi = -k_B T \ln Z(T, V, \mu) \quad (3.37)$$

Ensamble Isotérmico-Isobárico

Por último está el ensamble isotérmico-isobárico, como su nombre lo indica, las variables conservadas son la temperatura T , la presión P y el número de partículas N .

La densidad de probabilidad es:

$$\rho = \frac{\exp\{-\beta H - \gamma VP\}}{\sum_V \int d^{3N} q d^{3N} p \frac{1}{h^{3N}} \exp\{-\beta H - \gamma VP\}} \quad (3.38)$$

Una vez más la función de partición de este ensamble, es la función de partición del ensamble canónico pero ahora pesado por $\exp\{-\gamma VP\}$:

$$\Theta(N, p, T) = \sum_V \exp\{-\gamma VP\} Z(N, V, T) \quad (3.39)$$

Por último la función de partición está relacionada con la energía libre de Gibbs:

$$G = -k_B T \ln \Theta \quad (3.40)$$

3.2.2. Coexistencia de fases

Uno de los fenómenos importantes estudiados mediante la termodinámica y la física estadística son las transiciones de fase y la coexistencia de éstas. Una fase es un sistema o subsistema con propiedades físicas y químicas homogéneas.

Las fases más conocidas son: líquido, sólido, gas, pero en sistemas particulares existen otro tipo de fases, como es el caso de cristales líquidos, donde existen la fase nemática, esmética, azul, hexagonal, etc. Como ya se ha visto en los copolímeros y mezclas de polímeros están: la fase lamelar, esférica, cilíndrica, giroide, entre otras.

La termodinámica en sus fundamentos al igual que la física estadística, trabajan con el gas ideal, el cual es un gas de partículas puntuales, y que no interactúan entre ellas, la ecuación de estado³ del gas ideal es muy conocida: $PV = Nk_B T$. Como consecuencia al hecho de que las partículas no interactúan entre ellas, la ecuación de estado no predice transiciones de fase.

Fue hasta 1873 cuando Johannes Diderik Van der Waals modificó la ecuación del gas ideal, tomando en cuenta el volumen de las partículas y la interacción entre ellas:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (3.41)$$

donde n corresponde al número de moles del sistema, T la temperatura, V el volumen y P la presión.

Las constantes a y b están relacionadas con la interacción de las partículas y el volumen de éstas, respectivamente. Esta ecuación de estado predice la transición de fase líquido-vapor como puede observar en el diagrama Presión-Volumen.

Es posible calcular la ecuación de Van der Waals en unidades reducidas, la cual es:

$$P^* = \frac{8T^*}{3V^* - 1} - \frac{3}{V^*} \quad (3.42)$$

donde P^* , T^* , y V^* , corresponden a las variables termodinámicas en unidades reducidas.

En la figura 3.8 se muestran las isotermas de Van der Waals.

La ecuación de Van der Waals tiene tres raíces de la variable V , dependiendo de la temperatura éstas tomarán valores diferentes: en la temperatura crítica T_c el valor de estas tres raíces será el mismo, en esta temperatura el sistema tiene una transición de fase de segundo orden.

A temperaturas más bajas que T_c , las tres raíces son reales y diferentes, esto da el comportamiento característico de las isotermas, el cual es físicamente imposible debido al valor que toma la compresibilidad isotérmica⁴, al calcular la $\partial V / \partial P$ en la isoterma de Van der Waals a temperaturas menores que T_c , se encuentra una región donde la pendiente es positiva, lo cual contradice a los fenómenos naturales.

³Una ecuación de estado es una función que relaciona las variables intensivas (μ, TyP) con variables extensivas (S, V, N). Las ecuaciones de estado son homogéneas de orden cero. [32]

⁴La compresibilidad isotérmica es una función de respuesta calculada como $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$, esta propiedad siempre es positiva. El comportamiento en la naturaleza dice que $\partial V / \partial P$ siempre es negativo, al disminuir el volumen en un sistema la presión aumentará.

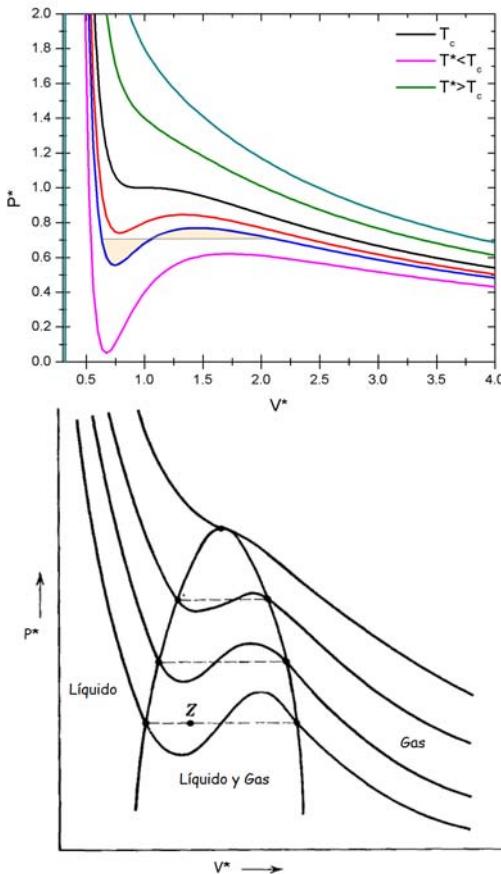


Figura 3.8: Se muestran las isotermas de Van der Waals, debajo la T_c la ecuación tiene 3 raíces reales diferentes, en T_c las 3 raíces tienen el mismo valor. La imagen superior muestra la construcción de Maxwell para corregir la isoterma, la imagen inferior fue obtenida de [32], se muestra la curva binodal.

Esto fue corregido por James Clerk Maxwell, basado en el análisis de estabilidad e inestabilidad de los potenciales termodinámicos, se traza una línea horizontal donde se encuentran los puntos de inestabilidad, estos puntos se pueden encontrar al trazar la energía libre de Gibbs del sistema en términos de la presión. El área bajo la curva de la isoterma y hasta la línea recta, y el área correspondiente debajo de la línea recta, son iguales, por eso es llamada construcción de áreas iguales, como se muestra en la figura 3.8.

Y por último a temperaturas mayores a la temperatura crítica la ecuación de Van der Waals solo tiene una raíz real.

Debajo de la T_c podemos encontrar coexistencia de fases, dos fases (líquido y vapor) coexisten en equilibrio en el mismo sistema, ambas tienen la misma temperatura T , la misma presión p y el mismo potencial químico μ .

Con estas condiciones se pueden encontrar los valores de las variables

termodinámicas en las que dos fases coexisten y con esto construir un diagrama de fases. Donde al unir los puntos de inflexión de la construcción de Maxwell para cada isoterma, se encuentra la curva de coexistencia del sistema o curva binodal. Y si se unen los máximos y los mínimos de las isotermas de Van der Waals sin la construcción de Maxwell, se encuentra la curva espinodal. Cuando el sistema se encuentra en el área entre la curva espinodal y binodal, se dice que está en una región metaestable, ya que en esa región se cumplen las condiciones de estabilidad pero solamente de manera local, por lo que al variar un poco las condiciones dentro de esta área, el sistema sale de la fase.

En la figura 3.9 se muestra un típico diagrama de fase PV, donde se muestra claramente las regiones donde coexiste el líquido-vapor, sólido-líquido y sólido-vapor.

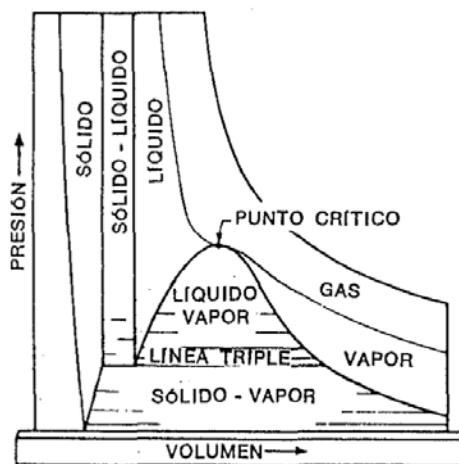


Figura 3.9: Diagrama de fases PV, donde se muestran las regiones de existencia de los estados de la materia más conocidos. Diagrama obtenido de [33]

Un diagrama de fase también se puede obtener con las variables Presión contra Temperatura.

Existe una relación que describe la pendiente de la curva de coexistencia, ésta es la ecuación de Clausius-Clapeyron. Se consideran dos puntos en la curva de coexistencia, se cumple que la energía libre de Gibbs para cada fase es:

$$dG_\alpha = V_\alpha dP - S_\alpha dT \quad (3.43)$$

$$dG_\beta = V_\beta dP - S_\beta dT \quad (3.44)$$

Como ambos puntos se encuentran sobre la curva de coexistencia: $dG_\alpha = dG_\beta$. Al igualar las ecuaciones (3.43) y (3.44) se obtiene la ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{l}{T\Delta V} \quad (3.45)$$

donde l es el calor latente, característica fundamental de las transiciones de orden de primer orden, ΔV la diferencia de volumen entre las dos fases y T la temperatura.

Como ya se infirió existen diferentes tipos de transiciones fase:

- **Transiciones de primer orden:** están caracterizadas por una discontinuidad en la primera derivada de la energía libre de Gibbs, la entropía y el volumen son discontinuos, y hay existencia de calor latente.
- **Transiciones de segundo orden:** ahora la discontinuidad se encuentra en la segunda derivada de la energía libre de Gibbs, las funciones de respuesta (el calor específico) son discontinuas.

Un ejemplo de ambas transiciones de fase, es la transición líquido-vapor, a temperaturas menores a la temperatura crítica T_c hay una transición de fase de primer orden, en la temperatura crítica la transición de fase es de segundo orden.

3.3. Condiciones de la Simulación

A continuación se detallarán los elementos más importantes que conforman una simulación.

3.3.1. Termostato

Siempre es preferible que, en general, los sistemas que se simulan se puedan comparar con el experimento, por lo cual hay que elegir sabiamente las variables a fijar. En el laboratorio lo más fácil de controlar es el número de partículas, al escoger un sistema aislado, sin que haya intercambio de partículas alguno con sus alrededores, y la temperatura, que es relativamente fácil de controlar mediante un baño térmico.

En una simulación el sistema correspondiente se encontraría en el ensamble canónico donde las variables naturales, como se vio en la sección 3.2, son: el número de partículas N , el volumen V y la temperatura T . Los primeros dos se implementan fijando el número de partículas y el volumen de la caja de simulación, pero para la temperatura hay que hacer uso de termostatos.

El termostato usado para DMD es reescalamiento de velocidades, debido a que es el único que se ha implementado para esta técnica.

El primer método que se utilizó para el reescalamiento fue multiplicar las velocidades por el factor $\lambda = \sqrt{\frac{T'}{T}}$ donde T' es la temperatura deseada y T es la temperatura del sistema sin reescalar.

Para calcular la temperatura del sistema T , recordamos que la energía cinética por partícula es igual a:

$$K = \frac{1}{2N} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i \cdot \vec{v}_i \right\rangle \quad (3.46)$$

Pero también la energía cinética por partícula en tres dimensiones, mediante el teorema de la equipartición de la energía es: [34]

$$K = \frac{3}{2} k_B T \quad (3.47)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann.

Igualando ambas ecuaciones, la temperatura del sistema es:

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i \cdot \vec{v}_i \right\rangle \quad (3.48)$$

Se multiplica por este factor cada 100 colisiones.

3.3.2. Condiciones de Frontera

Cuando las simulaciones moleculares se utilizan para reproducir las propiedades de sistemas en bulto, es necesario lidiar con los efectos de borde, para que las moléculas dentro de la caja de simulación no estén restringidas por las paredes de ésta. Para quitar estos efectos se utilizan las condiciones periódicas de frontera.

La caja de simulación se replica hacia todos los lados formando una cuadrícula infinita, teniendo como celda la caja de simulación del sistema estudiado [27] [35]. Cuando una partícula sale por un lado de la caja de simulación, una imagen de esa partícula entrará por el lado contrario de la caja con la misma velocidad con la que la partícula original salió.

A esta manera de tratar los efectos de borde se le llaman condiciones periódicas de frontera y corresponden a formar un toro $d + 1$ dimensional, donde d es la dimensión en la que está la simulación molecular.

En la figura 3.10 se muestra un esquema de las condiciones periódicas de frontera en dos dimensiones.

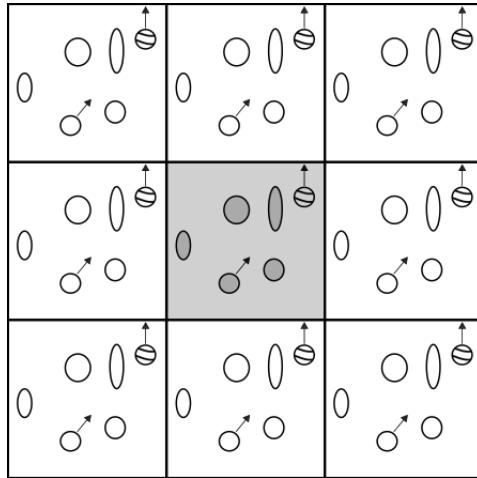


Figura 3.10: Condiciones Periódicas de Frontera: La celda sombreada representa la celda principal del sistema, la partícula con líneas inclinadas está por salir de la caja de simulación, la mismo tiempo que entrara su imagen en la parte inferior de la caja.

3.4. Herramientas de Análisis

Uno de los objetivos de las simulaciones presentadas es detallar el diagrama de fases de este modelo, y encontrar las condiciones termodinámicas para que exista coexistencia de fases en el sistema.

Para simular la coexistencia líquido-vapor se utiliza el método utilizado en [36] y [37], el cual consiste en usar una caja de simulación en forma de paralelepípedo con uno de los lados de la caja más grande que los otros dos. Dentro de la caja de simulación se coloca el sistema a una densidad total que tenga un valor dentro de la región de la espinodal, y se realiza la dinámica molecular. Estas condiciones y la temperatura adecuada son suficientes para que haya una separación de fases, donde en una región de la caja el sistema tendrá una densidad y en otra región otra densidad.

Para caracterizar esta coexistencia de fases se utilizan diferentes herramientas de análisis como es el perfil de densidad.

3.4.1. Perfil de Densidad

El cálculo del perfil de densidad consiste en caracterizar la densidad promedio que hay en la caja de simulación en función de la longitud. La forma de realizar esto es:

Primero se divide la caja de simulación tomando un eje de referencia, de modo que nos queden n rebandas, como si la caja fuera un pastel. Se cuenta

el número de partículas que se encuentran en cada una de estas rebanadas.

Para obtener la densidad adimensional, se multiplica el número de partículas en cada intervalo por el diámetro de éstas (en caso de ser esféricas) elevado al cubo y se divide por el valor del volumen de la rebanada.

El perfil de densidad nos puede ayudar a averiguar si en un sistema hay coexistencia de fases, ya que encontraríamos una región con una densidad menor y otra con una densidad mayor, correspondientes éstas a cada fase.

La caja de simulación se puede subdividir tomando cualquier eje que sea de interés, cuando el interés es solamente sobre la densidad en general del sistema, el perfil de densidad se realiza usando el eje mayor de la caja de simulación.

Si, como es el caso del presente trabajo, nos interesan características particulares de la densidad del sistema, como es la densidad de una de las especies, o una de las fases que se encuentran dentro del sistema tiene una forma u orientación particular, se debe elegir el eje adecuado para hacer el perfil de densidad.

3.4.2. Función de Distribución Radial

La función de distribución radial o $g(r)$, en cambio de la herramienta pasada, nos ayuda a conocer la estructura del sistema de interés, pudiendo caracterizar el tipo de material del cuál hablamos: cristal, sólido, líquido o gas. Una condición importante para la función de distribución radial es que el sistema deber ser homogéneo, no es posible calcular la función de distribución radial en una simulación donde haya coexistencia de fases.

La $g(r)$ es una función de correlación, la cuál indica la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia r de otra. Teóricamente se parte de que la probabilidad de encontrar las primeras h moléculas estén en las posiciones r_1, r_2, \dots, r_h , está dada por:

$$P(r^h) = \frac{\int \exp\{-\beta U(r^n)\} dr^{N-h}}{Z_c} \quad (3.49)$$

Esto considerando partículas esféricas y donde $U(r^n)$ es el potencial de interacción y Z_c es la función de partición configuracional del ensamblle Ca-nónico.

Si las probabilidades son independientes, se cumple que:

$$P(r^h) = P(r)P(r_2) \cdots P(r_h) \quad (3.50)$$

Aquí se define la función de correlación que corresponde a la $g(r)$, como una función que tiene valor igual a uno si las probabilidades son independientes y diferente cuando las probabilidades sean dependientes:

$$P(r^h) = P(r)P(r_2) \cdots P(r_h)g(r^h) \quad (3.51)$$

Cuando las partículas son indistinguibles, la probabilidad de encontrar cualquier partícula en la posición r_1, r_2 , etc. está dada por:

$$f(r^h) = \frac{N!}{(N-h)!} P(r^h) \quad (3.52)$$

Esta función está relacionada con la densidad de bulto ρ :

$$f(r^1) = \frac{N}{V} = \rho \quad (3.53)$$

La probabilidad de encontrar una molécula a una distancia r de otra es:

$$f^2 = N(N-1)P(r)P(r) = \rho g(r^2) \quad (3.54)$$

La función de distribución radial entonces:

$$g(r^2) = \frac{f^2}{\rho^2} \quad (3.55)$$

Y en general:

$$g(r^h) = \frac{f(r^h)}{\rho^h} \quad (3.56)$$

Para una gas ideal la función de correlación es igual con uno y las probabilidades son independientes. Ésta función también nos habla de la magnitud de las fuerzas intermoleculares en la distribución molecular.

La $g(r)$ se relaciona con experimentos de difracción, los cuales dan como resultado patrones relacionados con el arreglo molecular del sistema. Una propiedad importante que se obtiene de la difracción de rayos X es el factor de estructura, el cual es una cantidad que expresa la amplitud y la fase de la onda reflejada después de incidir en una muestra [38], estos valores dependen directamente de la forma, tamaño y arreglo molecular del sistema. La transformada de Fourier de la función de distribución radial está directamente relacionada con el factor de estructura como:

$$S(k) = 1 + \rho \int dr g(r) \exp(ik \cdot r) \quad (3.57)$$

donde $S(k)$ es el factor de estructura.

En una simulación molecular el cálculo de la $g(r)$ es sencillo y no implica un costo computacional mayor.

Se hace una suma sobre todos los átomos que conforman el sistema, es subdividido el espacio en “cascarones” de ancho $r + \delta r$, y se hace un histograma, contando el número de partículas que hay en cada subdivisión. Este número se divide entre el número total de partículas para normalizar.

Posterior a esto, se calcula la densidad de bulto del sistema, para con ella calcular el número de partículas que habría en cada cascarón si el sistema fuera completamente homogéneo, llamado n_{id} . El número de partículas por cada cascarón normalizado se divide por n_{id} .

Como ya se mencionó, la función de distribución radial nos dará información del estado de la materia que se está estudiando como se muestra en la figura 3.11.

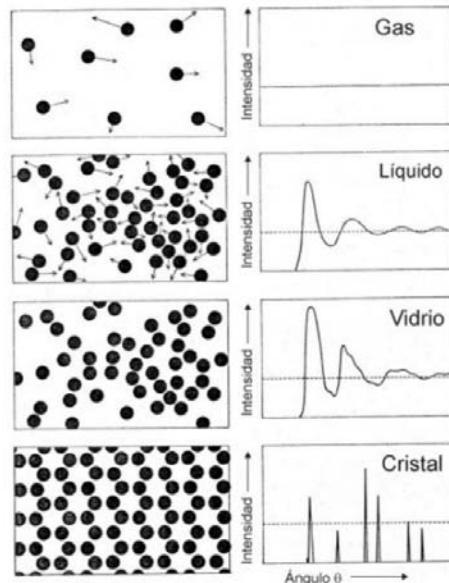


Figura 3.11: En el Gas Ideal las partículas son completamente independientes siendo la $g(r)$ constante e igual a uno. En el líquido a distancias grandes se pierde la correlación de las partículas, la $g(r)$ tiende a uno. En el sólido o un cristal los picos de la $g(r)$ son muy característicos ya que las posiciones de las moléculas están bien definidos.

Con la $g(r)$ es posible calcular el número de coordinación, el número de vecinos alrededor de una molécula:

$$CN = \int_0^{r_m} \rho g(r) 4\pi r^2 dr \quad (3.58)$$

La integral del primer pico de la $g(r)$ nos da el número de vecinos de una partícula con lo cual podemos caracterizar si nos encontramos en una fase

tipo sólido y la geometría⁵ de éste.

3.5. Cristales Líquidos

Los cristales líquidos (CL) son sustancias que tienen características intermedias entre un líquido y un cristal. La propiedad más importantes de los cristales es que tienen un orden casi perfecto orientacional y posicional, haciendo que las partículas que lo conforman se encuentren en posiciones específicas en una red y casi no se muevan de ésta. En cambio, los líquidos no tienen orden a largo alcance y su característica principal es que pueden fluir. [39] [40] Los CL tienen mayor orden que un líquido pero menor orden que un cristal, y a la vez pueden tener difusión conservando el orden orientacional o posicional.

En los CL hay formación de mesofases que estan relacionados con el orden que se conserva, entre las principales están:

- **Nemática:** En esta fase se conserva el orden orientacional de largo alcance y el orden posicional de largo alcance no existe.
- **Esméctica:** En esta fase existe orden orientacional a largo alcance y a su vez en un eje se conserva el orden posicional a largo alcance formando capas con la misma orientación dentro del material. Dentro de la fase esmética se encuentran varios tipos: Esmética A donde las partículas están orientadas perpendicularmente a las capas, Esmética C la orientación de las partículas forma un ángulo θ con el eje al cual hay orden posicional.

Para que haya formación de este tipos de fases las moléculas que conforman el cristal líquido tienen que cumplir con características particulares: éstas deben ser anisotrópicas, uno de los ejes de simetría de la molécula debe ser más grande: las moléculas pueden tener forma de cilindro, a estas se les llaman calamíticas, o pueden tener forma de disco, llamadas discóticas.

Este tipo de sustancias está altamente relacionado con los polímeros, muchas de las subunidades que forman a un polímero tienen las características necesarias para ser cristales líquidos. Hay dos tipos de polímeros de tipo cristal líquido [40]:

- **Polímeros Cristal Líquido de Cadena Principal:** estos polímeros son

⁵El número de coordinación depende de la estructura de la celda unitaria de un cristal, por ejemplo para un cristal BCC es 8, para un FCC: 12 y para un cristal hexagonal: 6.

los que hemos llamado lineales o polímeros bifuncionales, los monómeros que conforman el polímero son mesógenos⁶ tipo calamíticos o discótico, estos pueden ser semirígidos o completamente rígidos, dependiendo de sus enlaces de unión.

- **Polímeros Cristal Líquido de Cadena Secundaria:** los polímeros son de tipo ramificado, en las unidades que se desprenden de la cadena principal se encuentran monómeros de tipo calamítico o discótico.

Para poder caracterizar las fases antes descritas es necesario recurrir al formalismo matemático, se define una función que nos ayude a caracterizar el tipo de orden orientacional y posicional que tiene nuestro sistema, a éste le llamaremos **parámetro de orden**.

3.5.1. Parámetro de Orden

Para caracterizar la fase nemática, se sabe que existe un vector al cual las partículas del sistema se encuentran alineadas en promedio.

Se puede definir un vector unitario u_i a cada una de las moléculas que conforman el sistema, alineado al eje molecular del sistema, al ser moléculas tipo esferocilíndricas el vector unitario se encuentra alineado al eje del cilindro.

El parámetro de orden utilizado es el tensor de segundo rango:

$$S_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_i^N \left(u_\alpha^i u_\beta^i - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) \quad (3.59)$$

donde α y β corresponden a (x, y, z) y la suma es sobre todas las moléculas.

$$S(\vec{r}) = \frac{1}{N} \begin{pmatrix} \sum_i^N u_x^i u_x^i - \frac{1}{3} & \sum_i^N u_x^i u_y^i - \frac{1}{3} & \sum_i^N u_x^i u_z^i - \frac{1}{3} \\ \sum_i^N u_y^i u_x^i & \sum_i^N u_y^i u_y^i - \frac{1}{3} & \sum_i^N u_y^i u_z^i - \frac{1}{3} \\ \sum_i^N u_z^i u_x^i & \sum_i^N u_z^i u_y^i & \sum_i^N u_z^i u_z^i - \frac{1}{3} \end{pmatrix} \quad (3.60)$$

Este tensor cumple con varias características, la traza es igual a cero, es un tensor simétrico. El parámetro de orden derivado del tensor en la fase isotrópica es cero y en el nemático perfecto donde todas las moléculas están alineadas es uno.

⁶A las moléculas que conforman un cristal líquido que son responsables de las características de un CL, se les llama mesógenos

El valor del parámetro de orden se obtiene aprovechando las características del tensor, al ser un tensor de segundo rango, tiene tres valores propios con tres vectores propios. Se diagonaliza la matriz de modo que los valores dentro de la diagonal, para un sistema uniaxial (donde solo existe un eje donde el sistema mantiene el orden), sean $\frac{2}{3}S$, $-\frac{1}{3}S$, y $-\frac{1}{3}S$, la traza sigue siendo cero, y $\frac{2}{3}S$ es el valor propio más grande y S será el parámetro de orden nemático, un escalar que mide el orden de alineación entre las moléculas.

Al eigenvector asociado al eigenvalor más grande es conocido como vector director, el cuál es el vector al cual se encuentran alineadas las moléculas en promedio.

Después de haber repasado los aspectos más importantes de la teoría detrás de las simulaciones y las herramientas para el análisis de los resultados, el siguiente capítulo hablará acerca del modelo propuesto y las condiciones de las simulaciones realizadas.

Capítulo 4

Modelo y Metodología

*Un modelo es algo que creemos entender
y creemos que nos ayudará a entender
algo que todavía no entendemos.*

G. M. Weinberg

4.1. Antecedentes del modelo

Los polímeros y en particular los copolímeros han sido estudiados de diversas maneras como se estudió en el Capítulo 2, al darse cuenta que muchas veces los detalles atómicos no son de tanta importancia para conocer la dinámica de polímeros a niveles mesoscópicos, se hicieron diferentes modelos donde se obvian estos detalles.

Los modelos que se han propuesto y usado tanto para estudios teóricos como computacionales se pueden dividir en dos grandes campos: continuos y discretos [20]. Los modelos que se presentarán, tanto los discretos como los continuos son llamados de "grano grueso"(coarse-grained), donde algunos detalles atómicos y químicos no son tomados en cuenta. Cada uno de éstos se puede utilizar para modelar copolímeros, variando algunos parámetros para distinguir las diferentes especies moleculares.

Modelos Discretos

Los modelos discretos fueron la base para la teoría de Flory-Huggins, en estos modelos se toma cada monómero sin entrar en detalles químicos como una esfera, estas esferas están acomodadas en los nodos de una red

(*lattice*), esta red puede tener cualquier configuración: cuadrada, rectangular, triangular, hexagonal, etc. Los monómeros que conforman las cadenas están unidos por enlaces de longitud d , que es la longitud de los lados de cada celda.

En el primer modelo de red que se utilizó, los monómeros podían traslaparse, dos o más subunidades podían ocupar el mismo nodo, por tanto no hay exclusión de volumen. Debido a esta última característica a este modelo se le llama modelo de cadena ideal o de cadena libre. Las configuraciones de las cadenas que se pueden modelar son: de forma lineal, en forma de estrella y ramificadas. La manera en que se acomodan los monómeros de las cadenas obedecen una caminata aleatoria.

Un modelo más real es tomar en cuenta la exclusión de volumen entre las subunidades, lo que quiere decir que en este caso un nodo solo puede estar ocupado por un monómero, al ser más apegados a lo que pasa en la naturaleza, a este modelo se le llama modelo de cadena real. Al usar esta propiedad las cadenas no se pueden cruzar entre ellas, este modelo fue el utilizado por Flory y Huggins para realizar sus cálculos.

Ambos modelos fueron concebidos primero para cadenas flexibles.

Modelos Continuos

Otra manera que se utilizó para modelar polímeros es una donde no se limita la posición de las subunidades (no se encuentran en una red). De aquí se derivan tres grandes modelos, como se muestran en la figura 4.1:

- **Modelo Bead-Stick:** el cual consiste en representar cada monómero con una esfera enlazada, por una unión rígida de longitud l , a otro monómero. La diferencia en cuanto a los modelos discretos es que las subunidades pueden ocupar cualquier posición en el espacio, y cumplen con la exclusión de volumen.
- **Modelo Bead-Spring:** este modelo es similar al anterior, la diferencia es que en lugar de tener uniones rígidas se reemplazan por resortes.
- **Modelo de collar de perlas:** Este modelo es un caso particular del primero, al igual que los anteriores los monómeros están representados por esferas (perlas) pero la longitud de unión es igual al diámetro de las "perlas", teniendo una cadena donde todos los monómeros están en contacto.

El modelo Bead-Stick puede tener diferentes modificaciones en sus pa-

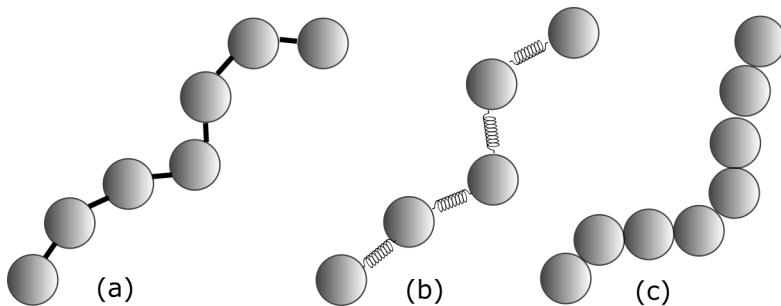


Figura 4.1: Modelos continuos de cadenas poliméricas

rámetros: la longitud de la unión entre monómeros, el diámetro de los monómeros, el ángulo que se forma entre subunidades, o el ángulo diedro¹ formado.

Estos modelos no se limitan a cadenas flexibles, ya que existen polímeros que tienen una conformación rígida donde se fija el ángulo diedro que forman sus componentes, como son las cadenas de gusano, el poliacetileno es un ejemplo de este tipo de polímeros.

La rigidez de este tipo de cadenas se debe a varios mecanismos: a los puentes de hidrógeno entre cadenas, a repulsiones coulombicas y a la formación de orbitales π , entre otros. Cuando las cadenas son completamente rígidas, tienen forma de esferocilíndros.

El común denominador de estos modelos es que se pueden calcular las mismas propiedades de un polímero: la distancia extremo-extremo de la cadena y el radio de giro.

La distancia extremo-extremo de la cadena es una herramienta utilizada para saber si la cadena tiene una conformación enrollada, primero se define un vector que va entre el primer y el último monómero, y se calcula el valor cuadrático medio de este vector:

$$R_{E-E}^2 = \langle \vec{R}^2 \rangle = \langle (\vec{r}_N - \vec{r}_1)^2 \rangle \quad (4.1)$$

donde \vec{r}_1 es el vector de posición del primer monómero de la cadena y \vec{r}_N el vector correspondiente al último monómero, N es el número de subunidades que conforman a la cadena.

Cuando las cadenas son largas y la conformación del polímero es muy compacta, esta distancia por lo general se aproxima a cero por lo cual no nos da mucha información de la estructura del polímero.

¹El ángulo diedro es el ángulo entre dos planos, en dinámica molecular estos planos son definidos por las posiciones de los átomos que forman una molécula.

En cambio, una propiedad de mayor utilidad es el radio de giro R_g . El cuadrado del radio de giro es el promedio del cuadrado de la distancia de cada monómero al centro de masa \vec{r}_g del polímero. El radio de giro es entonces:

$$R_g^2 = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle (\vec{r}_i - \vec{r}_{CM})^2 \rangle \right) \quad (4.2)$$

Pero ya que el centro de masa r_{CM} cuando las masas son iguales, está definido como:

$$\vec{r}_{CM} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \quad (4.3)$$

El radio de giro se puede calcular como:

$$R_g^2 = \left(\frac{1}{2(N)^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N \{ (\vec{r}_i - \vec{r}_{CM})^2 \} \right) \quad (4.4)$$

Esta propiedad es más representativa de la estructura del polímero.

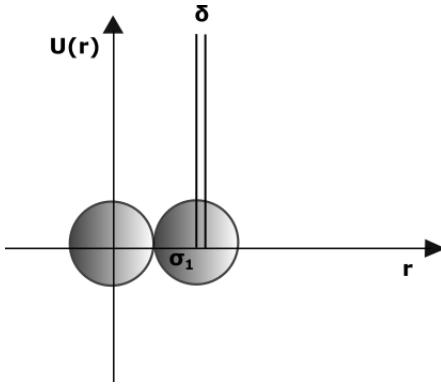
4.2. Modelo

El modelo utilizado en la presente investigación está basado en [41], donde Armas-Pérez et. al. utilizaron un modelo similar al de collar de perlas en dinámica molecular discontinua, usaron cadenas flexibles y rígidas en dos y tres dimensiones para mostrar los efectos de la flexibilidad en la coexistencia de fases; en esa investigación utilizaron monómeros de la misma especie.

El modelo utilizado en la presente tesis es de tipo “grano grueso”, en donde cada monómero de la cadena polimérica está representada por una esfera que se encuentra en contacto con las demás unidades fundamentales del polímero. El tipo de conformación utilizada para los copolímeros es lineal y se utilizaron dos especies de monómeros diferentes para simular copolímeros dibloque.

Basados en el estudio realizado por Rapaport [42], entre cada pareja de monómeros se coloca un pozo cuadrado de paredes infinitas para que los monómeros permanezcan en su lugar dentro de la cadena como se muestra en la figura 4.2. Este pozo cuadrado permite que la posición de los monómeros varíe entre σ y $\sigma + \delta$, donde δ es suficientemente pequeño, de modo que en promedio la distancia entre dos monómeros es $\sigma + \delta/2$:

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ \epsilon, & \sigma < r \leq \sigma + \delta \\ \infty, & r > \sigma + \delta \end{cases} \quad (4.5)$$

Figura 4.2: Pozo de paredes infinitas, con $\epsilon = 0$

El interés de este proyecto al igual que en [41] es ver la dependencia, en este caso de la formación de las fases, entre el cambio de temperatura, la flexibilidad de las cadenas, y la proporción de especies, obteniendo un diagrama de fase. Para ese fin, se simularon cadenas rígidas y flexibles.

Las cadenas flexibles solo necesitan los pozos cuadrados colocados entre cada par de monómeros, pero para que las cadenas rígidas no pierdan su rigidez se le agrega un pozo cuadrado más, el cuál encierra el primer y el último monómero, el largo de este pozo cuadrado es L_c como se muestra en la figura 4.3, el cual es el centro de la cadena:

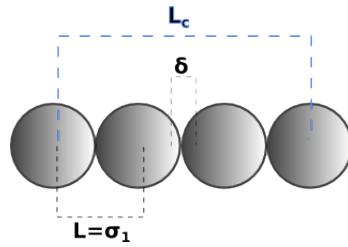


Figura 4.3: Cadena rígida

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq L_c - L - \delta/2 \\ \epsilon, & L_c - \delta/2 < r \leq L_c + \delta/2 \\ \infty, & r > L_c + \delta/2 \end{cases} \quad (4.6)$$

Ya que el objetivo es modelar cadenas de copolímeros dibloque, se necesitaron dos especies diferentes acomodadas en bloques, la manera de diferenciar entre las dos especies es definiendo parámetros diferentes, se eligió cambiar el diámetro σ de una de las especies, siendo ligeramente mayor uno que el otro.

Como ya se mencionó la formación de fases esta mediada por la razón

entre las dos especies, por tanto en el modelo se varía el número de monómeros de una y otra especie.

4.2.1. Interacción

Las interacciones intermoleculares entre polímeros de sustancias reales están dadas por fuerzas de Van der Waals y fuerzas electrostáticas, los monómeros de la misma especie se ven atraídos y monómeros de diferente especie se ven repelidos (de los cuales se pueden definir dos regímenes de mucha y poca segregación), la segregación que existe entre especies favorece la formación de patrones, y como se ha estudiado, la segregación en copolímeros donde las especies no se pueden separar debido a los enlaces covalentes que unen a las especies diferentes, la formación de fases es a nivel nanoscópico.

Para simular estos efectos, las interacciones en este modelo son:

- **Esfera Dura:** Para simular la segregación entre diferentes especies, donde hay una repulsión infinita cuando la distancia entre los centros de masa es igual a σ_1 .
- **Esfera Dura más Pozo Cuadrado (EDPC):** La interacción entre monómeros de la misma especie es un pozo cuadrado, con profundidad $\epsilon = -1$ y alcance de 1.5σ .

Para el cálculo de los parámetros del potencial de interacción entre moléculas diferentes se usan las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot, donde:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (4.7)$$

y

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (4.8)$$

4.3. Simulación

Las simulaciones realizadas en esta investigación fueron hechas mediante Dinámica Molecular Discontinua con el código de G. A. Chapela [43]. Se usaron cadenas flexibles y rígidas, y se cambió la longitud de las cadenas y su composición.

Las longitudes utilizadas fueron: 4, 5, 6, 7 y 8 monómeros, se hicieron las combinaciones pertinentes entre especies.

Es necesario hacer énfasis en algo importante, en la teoría de copolímeros dibloque el diagrama de fases es simétrico como se muestra en la figura 2.7, y en el diagrama experimental no lo es, como se muestra en la figura 4.4 , esto tiene que ver con las características químicas de cada especie; ya que el modelo presentado y el teórico son de "grano grueso" los detalles químicos se obvian y el diagrama de fases en ambos casos es simétrico.

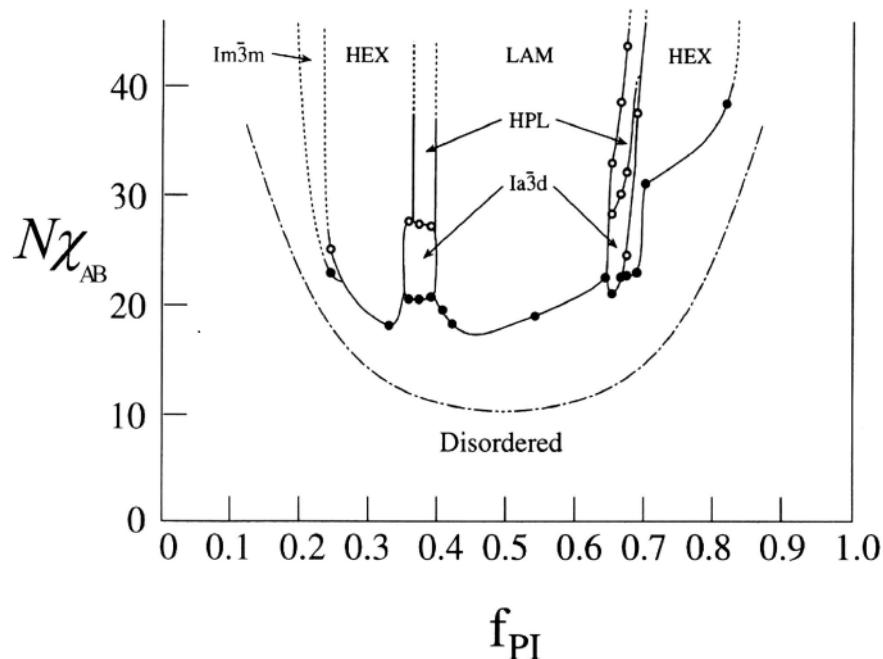


Figura 4.4: Diagrama de fases experimental de copolímero dibloque de poliestireno-poliisopreno, donde χ es el parámetro de Flory-Huggins y N el número total de monómeros. Diagrama tomado de [4].

Como los parámetros utilizados en este modelo son los mismos exceptuando σ , (el diámetro de una de las especies es ligeramente mayor), lo cual no afecta a la formación de fases, se consideró esta simetría para hacer las combinaciones de monómeros, para ilustrar este punto, se toma el ejemplo de la combinación 3 monómeros de la especie A y 2 monómeros de la especie B, AAABB, es igual a BBBAA. La interacción como ya se describió es esfera dura más pozo cuadrado para monómeros de la misma especie, la profundidad del pozo para ambas especies es de $\epsilon = -1$, y esfera dura para la interacción entre diferentes especies. La profundidad del pozo cuadrado de paredes infinitas ϵ se toma igual con cero y δ es igual a 0.1σ .

Debido a que uno de los objetivos del trabajo es esclarecer el comportamiento de los copolímeros y sus fases en dependencia a la temperatura, se realizaron simulaciones a diferente temperatura, empezando por un temperatura reducida de $T^* = 0.1$, las simulaciones posteriores se hicieron a temperaturas más altas, aumentando de 0.15 en 0.15 hasta llegar 2.35.

Sistemas Flexibles			
No. de monómeros	Combinación	Fracción f	Intervalo de T^*
4	AABB	0.5	.01–2.35
5	AAABB	0.4	.01–2.35
6	AAAAAB	0.17	.01–2.35
	AAABBB	0.5	
7	AAAAAAB	0.143	.01–2.35
	AAAAABB	0.286	
	AAAABBB	0.428	
8	AAAAAAAB	0.125	.01–2.35
	AAAAAABB	0.25	
	AAAAABBB	0.375	
	AAAABBBB	0.5	

Tabla 4.1: Sistemas Flexibles

La densidad utilizada fue de $\rho^* = 0.35$ en unidades reducidas. El número de cadenas simuladas fueron 250 para todos los sistemas. La caja de simulación es rectangular donde el eje x es dos veces mayor que el eje y y z (tiene una proporción 2:1:1). Para que la densidad reducida sea la misma en todos los sistemas, el diámetro de las moléculas cambia dependiendo el número de moléculas en el sistema. Éste se calcula de la siguiente forma:

$$\sigma = \left(\frac{\rho^* V}{N} \right)^{1/3} \quad (4.9)$$

En el Apéndice B, se muestran las unidades reducidas utilizadas en la simulación.

Se usaron condiciones periódicas de frontera normales. Las simulaciones fueron hechas en el ensamble canónico (NVT), para fijar la temperatura se uso el termostato reescalamiento de velocidades, se fijó el número de partículas y el volumen de la caja de simulación.

En la tabla 4.1 se muestran los sistemas simulados flexibles y en la tabla 4.2 los sistemas rígidos.

En la tabla 4.3 se muestra el diámetro σ correspondiente a cada longitud, así como la longitud del centro del primer monómero al último:

El esquema utilizado por el programa está basado en número de bloques, este esquema es una forma de dividir la simulación, a cada bloque se le asigna un número de colisiones y cada corrida tiene un número dado de bloques. Los primeros bloques de la simulación no son utilizados para el cálculo de

Sistemas Rígidos			
No. de monómeros	Combinación	Fracción f	Intervalo de T^*
4	AABB	0.5	.01–2.35
5	AAABB	0.4	.01–2.35
6	AAAAAB	0.17	.01–2.35
	AAABBB	0.5	
7	AAAAAAB	0.143	.01–2.35
	AAAAABB	0.286	
	AAAABBB	0.428	
8	AAAAAAAB	0.125	.01–2.35
	AAAAAABB	0.25	
	AAAAABBB	0.375	
	AAAABBBB	0.5	

Tabla 4.2: Sistemas Rígidos

Datos de la Simulación				
No. monómeros por cadena	Diámetro σ	Longitud	Número total de monómeros	Densidad
4	0.0887904	2.66371	1000	0.35
5	0.0824257	0.329703	1250	
6	0.0775656	0.387828	1500	
7	0.0736806	0.442084	1750	
8	0.070473	0.493311	2000	

Tabla 4.3: Datos de la Simulación

las propiedades de interés, hasta que las propiedades termodinámicas del sistema fluctúen alrededor de un valor y el sistema pierda la estructura de la configuración inicial, se hacen los promedios.

Cada bloque tiene 25,000,000 de colisiones, cada 100,000 colisiones se hacen los promedios. El número de bloques corridos para cada sistema varían entre 50 y 200, este número depende de la rapidez del sistema en salir de la configuración actual y la dificultad para que el sistema pueda moverse, por ejemplo en las cadenas largas como la de diez monómeros es más complicado moverlas sin que estas tengan traslapes a diferencia de cadenas más cortas.

En promedio el último 35 % de la simulación es utilizado para el cálculo de las propiedades termodinámicas. En la figura 4.5 se muestra un histograma con el número de bloques por sistema, donde se muestra que en promedio se usaron 130 bloques por sistema y en la figura 4.6 se muestra un histograma con el porcentaje de bloques utilizado para hacer los promedios.

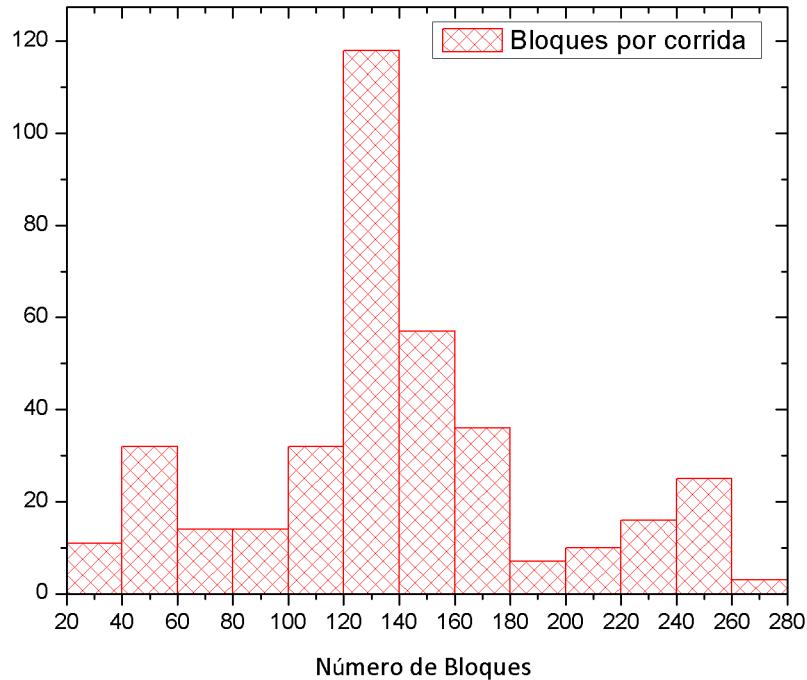


Figura 4.5: Se muestra un histograma con el número de bloques por Corrida, variando entre 20 y 280 bloques por corrida.

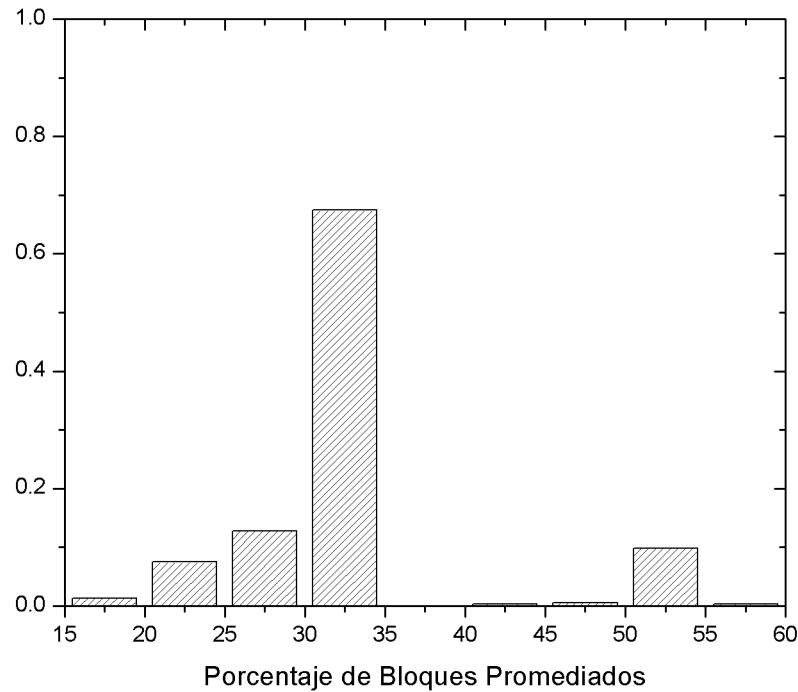


Figura 4.6: Se muestra un histograma con el número de bloques usados para calcular las propiedades del sistema por corrida. Se observa que en su mayoría se utiliza entre 30 % y 35 % de la simulación para los promedios.

4.3.1. Detalles del cálculo de las herramientas de análisis

Perfil de Densidad

Los perfiles de la densidad se calculan dentro del programa DMD cada 100000 colisiones en los últimos bloques de simulación y se promedian. Éstos perfiles se hacen con referencia al eje x .

Al hacer el análisis de los resultados obtenidos se decidió calcular algunos perfiles usando el eje y y z y alrededor de un plano característico definido para algunos de los sistemas, como se verá en el siguiente Capítulo, estos últimos tres tipos de perfiles se hicieron con una imagen de cada uno de los últimos bloques de la simulación.

Parámetro de Orden y Propiedades de los polímeros

El parámetro de orden se calculó únicamente para las cadenas rígidas a partir de las imágenes del sistema guardadas de cada bloque de simulación. El procedimiento a seguir para calcular el parámetro fue el siguiente:

Primero se asignó el vector de dirección molecular de cada cadena, para esto se tomaron las posiciones del primer y último monómero de la cadena, con esto se le asignó el vector correspondiente. Haciendo uso de la formulación vista en la sección 3.5.1, se calcularon los componentes de la matriz (3.60), se calcularon los tres eigenvalores correspondientes a la matriz y al eigenvalor más grande se le multiplicó por 3/2, obteniendo así el valor del parámetro de orden.

Para las propiedades de los polímeros faltantes (distancia extremo-extremo y radio de giro) se hizo uso de las imágenes obtenidas de la simulación para cada bloque y se calcularon utilizando las ecuaciones descritas anteriormente mediante el programa Mathematica.

Radio de Giro y distancia Extremo-Extremo

La manera de calcular la distancia extremo-extremo para el modelo propuesto es la siguiente.

De la ecuación (4.1), desarrollamos:

$$\langle (\vec{r}_N - \vec{r}_1)^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} (\vec{r}_i)^2 \right\rangle \quad (4.10)$$

donde \vec{r}_i ahora es el vector que une a los monómeros consecutivos, habiendo para N monómeros, $N-1$ vectores \vec{r} . La suma de todos los vectores es $\vec{r}_N - \vec{r}_1$. Regresando al cálculo:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N-1} \langle (\vec{R}_i)^2 \rangle &= \left\langle \left(\sum_{i=1}^{N-1} \vec{r}_i \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^{N-1} \vec{r}_j \right) \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^{N-1} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_i \rangle + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle \\ &= a^2(N-1) + 2a^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} \langle \cos\theta_{ij} \rangle \end{aligned} \quad (4.11)$$

donde a es la magnitud del vector que une los monómeros, el cual para el modelo propuesto corresponde con el diámetro de las partículas, y θ_{ij} es el ángulo formado por el vector i y j .

Para el caso de las cadenas rígidas, si estas están completamente alineadas el ángulo es igual con cero, por tanto la distancia extremo-extremo es:

$$\begin{aligned} R_{E-E}^2 &= a^2(N-1) + 2a^2 \frac{(N-1)!}{2!(N-3)!} \\ &= a^2(N-1) + (N-1)(N-2)a^2 \\ &= a^2(N-1)^2 \end{aligned} \quad (4.12)$$

Al ser completamente rígidas la distancia extremo-extremo es la misma que la longitud de la cadena. En los análisis hechos para las cadenas rígidas y flexibles se calcula explicitamente el producto punto para tener el valor exacto de la distancia extremo-extremo de cada una de las cadenas y posteriormente se promedia el valor obtenido.

En los modelos de cadena libre, donde no hay restricción en la posición que pueden tomar los monómeros más que la longitud del enlace, el ángulo entre los vectores adyacentes varía entre 0 y π , entonces al promediar el $\cos(\theta_{ij})$ el valor obtenido es 0, de la ecuación (4.11), la distancia extremo-extremo para una cadena libre es:

$$R_{E-E}^2 = \langle (\vec{r}_N - \vec{r}_1)^2 \rangle = a^2(N-1) \quad (4.13)$$

Para el radio de giro, se calculó primero el vector del centro de masa como:

$$\vec{r}_{CM} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \quad (4.14)$$

donde \vec{r}_i representa el vector posición de cada uno de los monómeros. El radio de giro se calcula como se muestra en la ecuación (4.2).

Con esto se tiene un panorama de la metodología usada en el presente trabajo, en el siguiente Capítulo se mostrarán los resultados obtenidos mediante las simulaciones de Dinámica Molecular Discontinua.

Capítulo 5

Resultados

*Cuento más comprendemos al Universo
más parece carecer de sentido.
Steven Weinberg*

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos mediante las simulaciones numéricas de Dinámica Molecular Discontinua realizadas para cadenas lineales, rígidas y flexibles. Los sistemas simulados se pueden encontrar en la tabla 4.1 y 4.2.

Las cadenas consisten de una longitud de 4 a 8 monómeros, las simulaciones se hicieron a diferentes temperaturas de 0.1 a 2.35 en intervalos de 0.15, en el ensamble canónico (NVT). Se usaron diferentes proporciones para encontrar el efecto de la razón entre especies y la formación de fases.

Las interacciones utilizadas fueron: de esfera dura para los monómeros de diferente especie y de pozo cuadrado para monómeros de la misma especie. Se utilizan pozos cuadrados entre las subunidades que conforman la cadena de manera que permanezcan dentro de ésta.

5.1. Cadenas Flexibles

La primera forma de analizar los resultados obtenidos es mediante la observación directa de la estructura del sistema al finalizar las simulaciones. Con esta observación se puede encontrar un estimado de la temperatura de transición Orden-Desorden. A temperaturas altas se espera que el sistema pierda el orden y pase a una fase desordenada, como se muestra en el diagrama de la imagen 4.4. Con esta inspección visual también se puede dar

un estimado de la fase en la que se encuentra el sistema con relación a su temperatura.

Como era de esperarse, con base en los estudios reportados, el comportamiento de las fases depende directamente del número de monómeros de las cadenas, la razón entre las especies y la temperatura, ésta última relacionada con el parámetro de Flory-Huggins.

Las fases predominantes en los resultados obtenidos son la fase lamelar y la fase lamelar agujerada. La fase cilíndrica en cadenas flexibles se encontró en pocos sistemas donde la cantidad de una de las especies es considerablemente menor, f es menor que 0.4.

4 monómeros

Con cuatro monómeros, con una razón f igual a 0.5, donde la cadena se encuentra formada por dos monómeros de la especie A y dos monómeros de la especie B, a temperaturas bajas ($T^* = 0.1$ y 0.25) mediante la inspección visual se encuentra una separación de especies en cúmulos sin estructura definida, como se muestra en la figura 5.1.

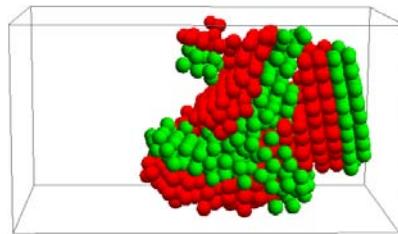


Figura 5.1: Sistema 4 monómeros, 2A2B a $T^* = 0.25$, se observa que a temperatura baja no se forma completamente la fase lamelar. El color rojo y el color verde corresponden a las dos especies respectivamente.

En simulaciones posteriores a temperaturas más altas se observa la formación de estructuras lamelares bien definidas, desde la temperatura 0.4 hasta 1.0. En la figura 5.2 se muestra la imagen del sistema a temperatura $T^* = 0.55$ con el respectivo perfil de densidad tomando el eje x de referencia. Únicamente con la inspección visual de la imagen del sistema no se puede asegurar de que las lamelas estén conformadas por una sola especie, así que se complementa con la información brindada por el perfil de densidad.

En el perfil de densidad mostrado en 5.2 se observan tres líneas diferentes en el perfil, la línea color verde y roja corresponden al perfil de densidad de

cada una de las especies respectivamente, al ser $f=0.5$ ambos perfiles corresponden al mismo número de monómeros; por último la línea negra muestra el perfil de densidad sin distinguir la especie, a éste le llamaremos perfil de densidad total del sistema.

En el perfil de la figura 5.2 se puede observar que cuando una de las dos especies predomina en el perfil la curva del perfil de la otra especie es igual con cero, con esto se comprueba que las lamelas están conformadas por una sola especie y son lamelas completas.

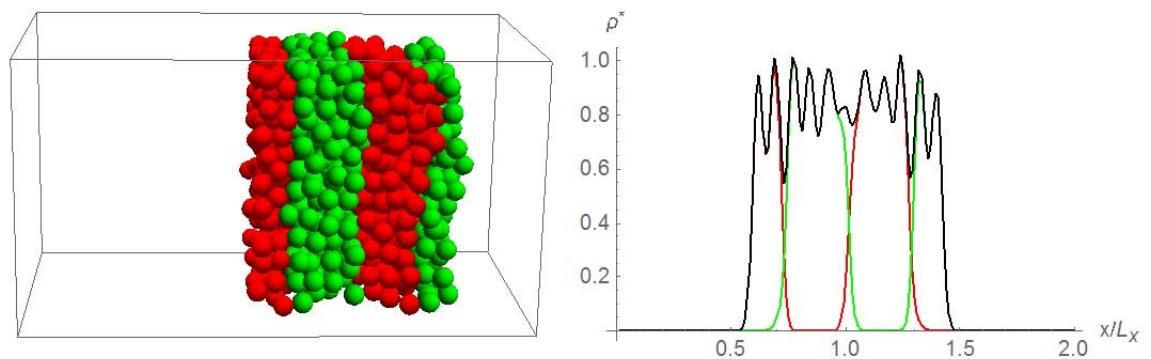


Figura 5.2: Sistema 4 monómeros (2A2B) y perfil de densidad a $T^* = 0.55$, se observa la formación de lamelas y con el perfil de densidad se corrobora que la composición de las lamelas corresponde a solo una de las especies.

En las simulaciones posteriores donde la temperatura usada fue más alta, las lamelas están mejor definidas a comparación de las temperaturas más bajas, esto se puede ver en la figura 5.2 y 5.3, donde la estructura ordenada se encuentra más clara que en la temperatura 0.1 y 0.25. Algunas de las lamelas encontradas están inclinadas o alineadas al eje y o z , en estos casos el perfil de densidad con el eje x como referencia no aporta la información necesaria de cada especie, para remediar este problema se hace un perfil basándose en un plano paralelo a la dirección de las lamelas para obtener las densidades correctas, este plano puede ser paralelo al eje y o z .

En el caso de la temperatura 0.85, las lamelas se encuentran alineadas de forma horizontal como se observa en la figura 5.3, por tanto el perfil adecuado es el que se realiza tomando al eje z de referencia, con este nuevo perfil de densidad se puede apreciar que las lamelas están compuestas solamente por una de las especies.

En los copolímeros existe una temperatura característica donde se pierde el orden de la fase pasando a una fase donde no existe orden orientacional ni posicional, como se ha visto anteriormente tener conocimiento de la temperatura de transición Orden-Desorden T_{OD} tiene grandes aplicaciones. Mediante la inspección visual y con los resultados del perfil de densidad se

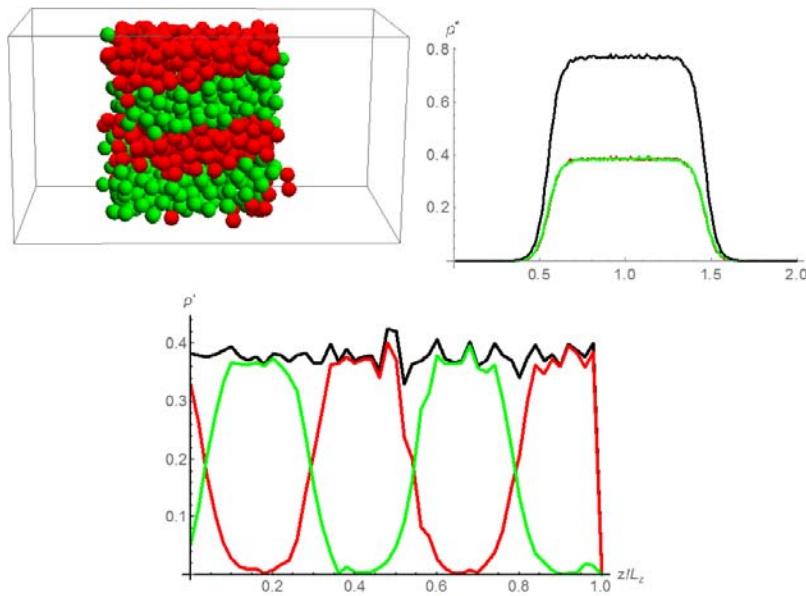


Figura 5.3: Sistema de 4 monómeros (2A2B) a $T^* = 0.85$, las lamelas se encuentran orientadas horizontalmente. Perfil derecho hecho usando el eje x , perfil inferior se usa el eje z , éste último nos da la información correcta de la composición de las lamelas.

puede hacer una estimación de la T_{OD} .

Cuando se simula el sistema a temperatura $T^* = 1.3$ se encuentra que el sistema está desordenado como se muestra en la figura 5.4 donde se observa que las cadenas ya no se encuentran alineadas, y la información que nos da el perfil de densidad es que el sistema es homogéneo, sin distinción del tipo de especie.

A temperaturas más bajas que la temperatura donde se encuentra el sistema en desorden, a temperatura 1.15 con 4 monómeros se encuentran indicios de una coexistencia de fases, con base en las observaciones y la información proporcionada por el perfil de densidad, donde en el comportamiento del perfil se observan dos densidades diferentes, una mucho mayor que corresponde a una fase más densa y otra densidad correspondiente a una fase menos densa, los valores encontrados son: $\rho_1 = 0.54$ y $\rho_2 = 0.098$, mostrado en la figura 5.5.

Para conocer como cambia la forma de las cadenas con respecto a la temperatura de simulación, se calculó la distancia extremo-extremo como se mostró en secciones anteriores. En la figura 5.6 se muestra la distancia extremo-extremo como la raíz cuadrada de la ecuación 4.11, se calculó esta distancia para todas las cadenas y se promedió su valor. La línea discontinua corresponde a la longitud de la cadena, del centro de masa al último monómero de la cadena: $l = (N - 1) * \sigma$, donde N corresponde al número de

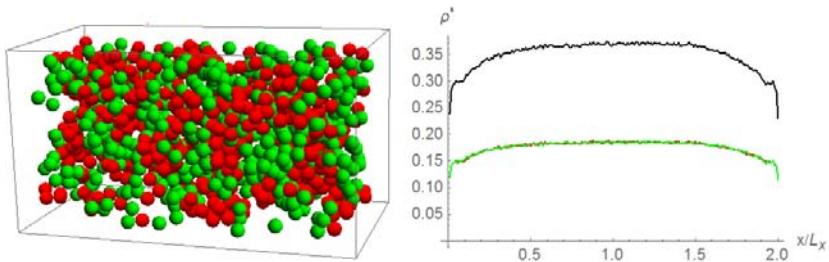


Figura 5.4: El sistema de 4 monómeros a una temperatura $T^* = 1.3$ presenta una fase desordenada.

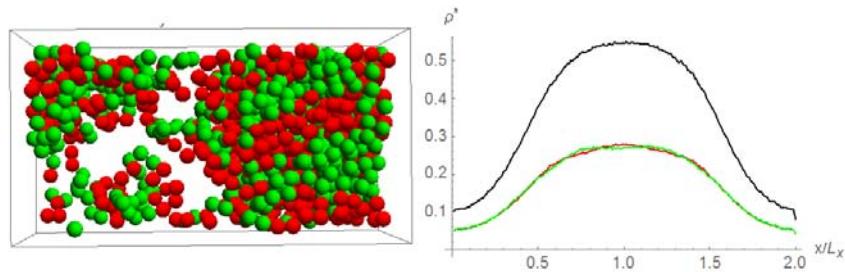


Figura 5.5: Coexistencia de fase a $T^* = 1.15$, en sistema de 4 monómeros, en el perfil de densidad se observan dos densidades diferentes correspondientes a las dos fases diferentes

monómeros. La línea continua en la parte inferior de la gráfica corresponde al término $a(N - 1)^{1/2}$ el cuál sería el caso si la cadena fuera completamente libre.

Como se puede observar a medida que las cadenas tienen mayor energía térmica (la temperatura es mayor) las cadenas tienden a tomar configuraciones más enrolladas, a temperaturas mayores la distancia extremo-extremo fluctúa alrededor de un valor, la temperatura donde la distancia extremo-extremo parece estabilizarse corresponde a una temperatura abajo de donde se encuentra el sistema en desorden.

5 monómeros

La proporción utilizada en las cadenas de 5 monómeros es de 3 monómeros de la especie A y 2 monómeros de la B, con una razón f de 0.4.

Al igual que en las cadenas de 4 monómeros, en las temperaturas más bajas hay separación de especies sin una forma bien definida tendiendo a ser lamelas. A partir de la temperatura $T^* = 0.4$ se forman lamelas, en la figura 5.7 se muestra el mismo sistema pero simulado a temperaturas diferentes, se puede observar que cuando la temperatura es baja la formación de una fase lamelar no está definida, en cambio en la $T^* = 1.0$ la formación de lamelas

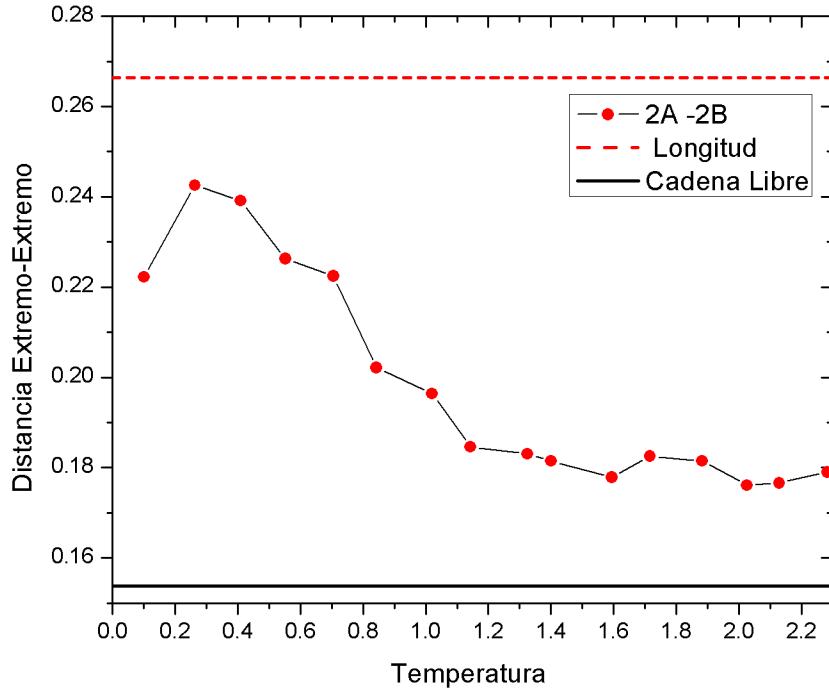
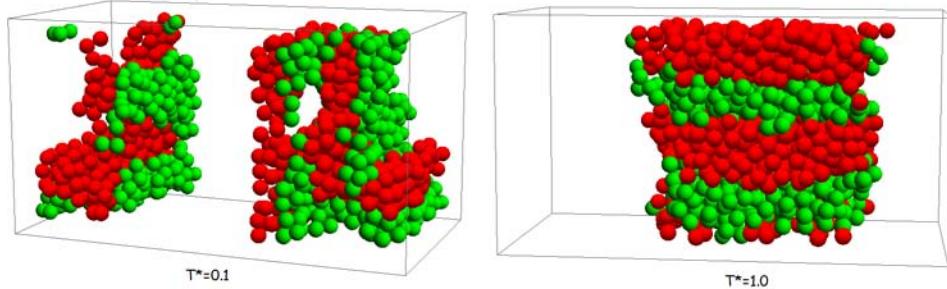


Figura 5.6: Distancia Extremo Extremo cadenas de 4 monómeros.

es mucho más clara.

Las lamelas se encuentran hasta la temperatura $T^* = 1.15$ donde hay indicios de coexistencia de fases, esto basado en que el perfil de densidad tiene un comportamiento similar al encontrado para 4 monómeros en 5.5, donde se encuentran las densidades correspondientes a dos fases diferentes.

Por último a $T^* = 1.3$ el sistema se encuentra en una fase desordenada.

Figura 5.7: Sistema de 5 monómeros, la figura izquierda corresponde a una $T^* = 0.1$ y la figura derecha a una $T^* = 1.0$, en la figura derecha se observa que la formación de estructuras lamelares está mejor definida que en la $T^* = 0.1$.

Al igual que en cadenas de 4 monómeros se calculó el promedio de la distancia extremo-extremo para cadenas de 5 monómeros, mostrado en la figura 5.8, al igual que en la longitud pasada, parece ser que hay una tempe-

ratura donde en promedio las cadenas se encuentran más estiradas, a partir de esa temperatura la distancia extremo-extremo desciende hasta estabilizarse alrededor de la $T^* = 1.3$, la cual corresponde al sistema en desorden.

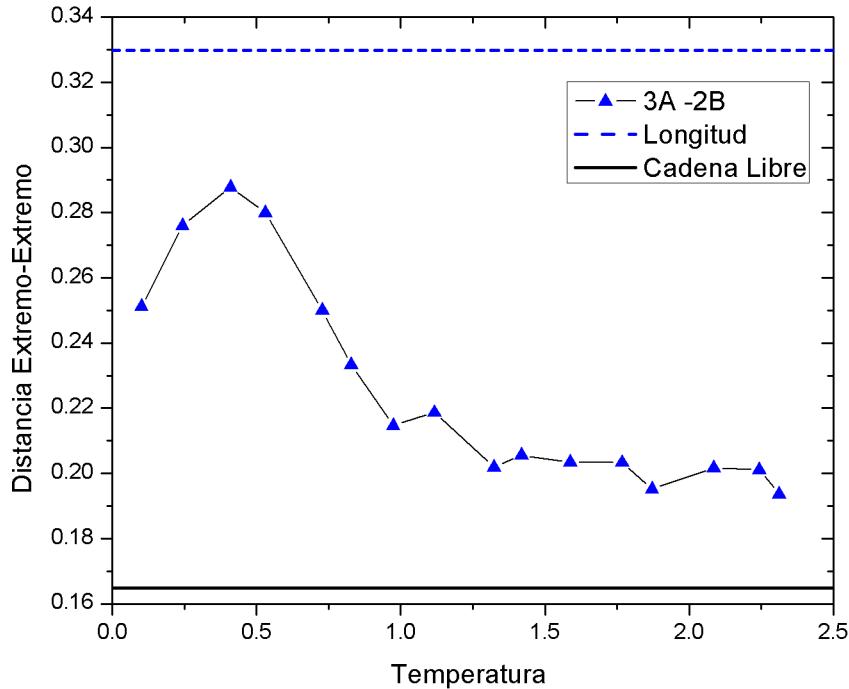


Figura 5.8: Distancia Extremo Extremo cadenas de 5 monómeros.

6 monómeros

A partir de esta longitud, el número de combinaciones posibles es mayor y se puede apreciar mejor la dependencia de la razón entre las especies. En este caso las combinaciones posibles son: 5 monómeros de la especie A y uno de la B sumando 6 monómeros, siendo una proporción $f = 0.17$ y la combinación 3 monómeros de la especie A y 3 de la B con $f = 0.5$.

En las simulaciones realizadas a temperaturas bajas se forman una vez más aglomerados de una especie sin tener una estructura bien definidas, en el caso de la proporción $f = 0.17$, 5A-1B, estos aglomerados se encuentran en el intervalo de temperaturas desde 0.1 hasta $T^* = 0.55$, en la figura 5.9 se muestra el sistema a $T^* = 0.1$, se observan los aglomerados sin embargo no se observa una fase bien estructurada.

Debido a la proporción que guarda este sistema es de esperarse encontrar la fase cilíndrica como se muestran en los diagramas de fase experimental y teórico, y a la $T^* = 0.7$ y $T^* = 0.85$ se encuentra la formación de columnas

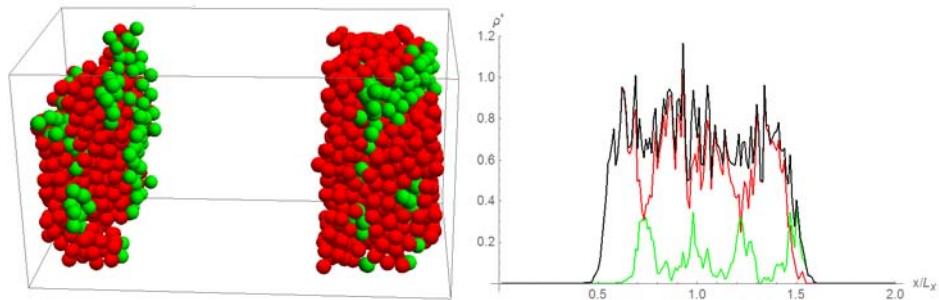


Figura 5.9: Sistema de 6 monómeros a $T^* = 0.1$, se observa la separación de especies, pero no la formación de una fase bien estructurada.

cilíndricas, teniendo así una fase cercana a la fase cilíndrica. La prueba visual de esta fase se muestra en la figura 5.10 donde se puede observar que en el lado derecho de la figura una formación de cilindros, para facilitar la visualización de éstos, se grafica únicamente la especie minoritaria, en estas imágenes el color verde corresponde a la especie de menor proporción pintada en la figura izquierda.

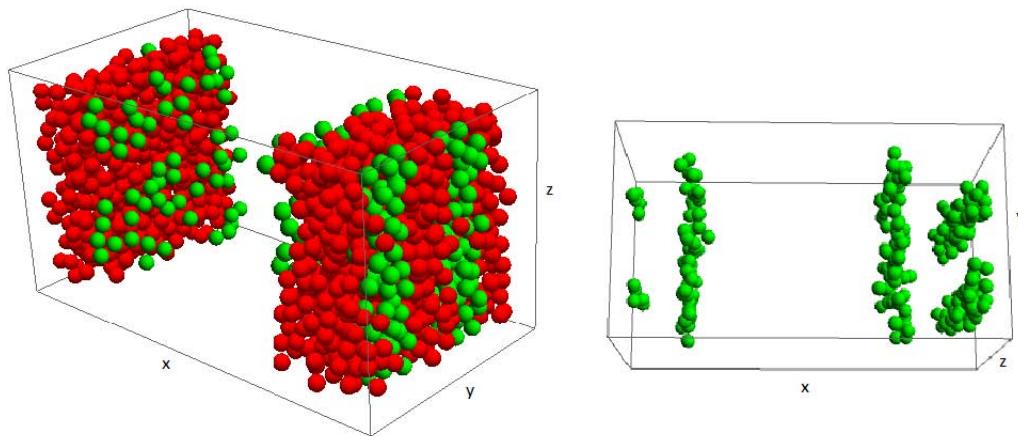


Figura 5.10: Fase Cilíndrica en el sistema de 6 monómeros a $T^* = 0.7$, de lado derecho se observa la formación de columnas tipo cilíndricas. La segunda figura corresponde al mismo sistema solo que se pintan únicamente las moléculas de la especie minoritaria.

A partir de la temperatura $T^* = 1.3$ en el sistema 5A-1B se encuentra el sistema en la fase desordenada.

Comportamientos similares tiene la proporción 3A-3B, donde la fase lamelar bien definida se encuentra a temperatura $T^* = 0.55$ y hasta $T^* = 1.15$, como se muestra en la figura 5.11 a $T^* = 1.3$ parece ser que hay coexistencia de fases con base en los perfiles de densidad encontrados, a partir de $T^* = 1.45$ se encuentra la fase desordenada. Debido a que la coexistencia se encuentra justo en temperaturas menores de donde el sistema pasa a una fase desordenada, se podría suponer que la coexistencia es entre una fase

lamelar y la fase desordenada.

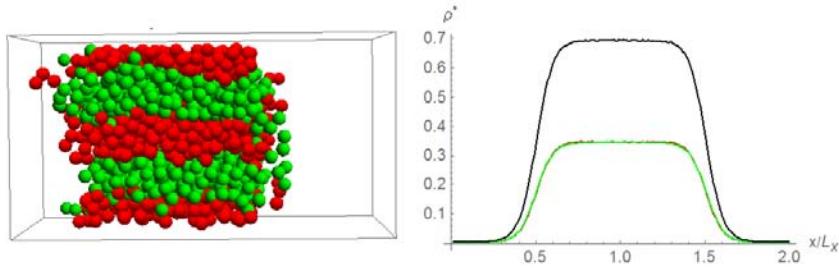


Figura 5.11: Sistema de cadenas de 6 monómeros flexible, 3A3B, a $T^* = 1.15$ se muestra la formación de lamelas y el respectivo perfil de densidad.

Para conocer la evolución de la estructura de las cadenas, se muestra la distancia extremo-extremo de ambas proporciones en la figura 5.12, el comportamiento es similar a los anteriores pareciera que hay una temperatura donde en promedio las cadenas se encuentran más estirados y después la distancia extremo-extremo disminuye. En las razones donde es más marcada la diferencia en proporción la distancia extremo-extremo es más chica que cuando es más equilibrada la proporción, esto debido a la forma en que se enrollan las cadenas, cuando la temperatura es alta, la cadena tiende a doblarse interactuando los monómeros de la misma especie de la misma cadena.

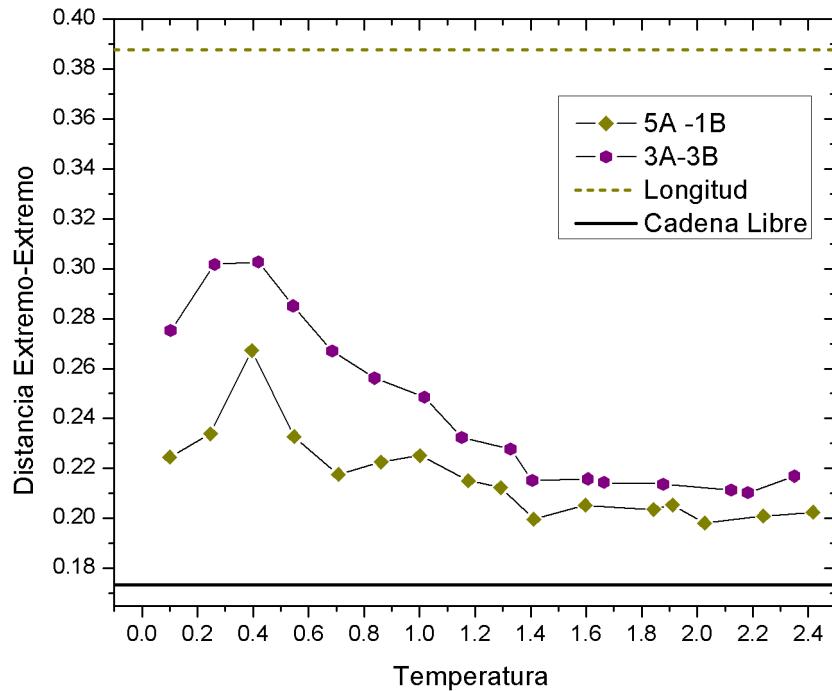


Figura 5.12: Distancia Extremo-Extremo cadenas de 6 monómeros.

7 monómeros

Las combinaciones con 7 monómeros son más ricas gracias a la longitud de las cadenas: 6 monómeros de la especie A y 1 de la B, 5 de A y 2 de B, y por último 4 de la A y 3 de la B, las fracciones correspondientes f son: 0.14, 0.28 y 0.43 respectivamente.

En la proporción 6A-1B, $f = 0.14$ en las simulaciones a temperaturas bajas se encuentra la formación de lamelas agujeradas hasta la $T^* = 0.55$, en la figura 5.13 se muestra la formación de lamelas agujeradas a la $T^* = 0.25$.

En las simulaciones a $T^* = 0.7$ se forman una vez columnas cilíndricas, esto sucede hasta la $T^* = 1.0$. y por último se pierde el orden a partir de $T^* = 1.45$.

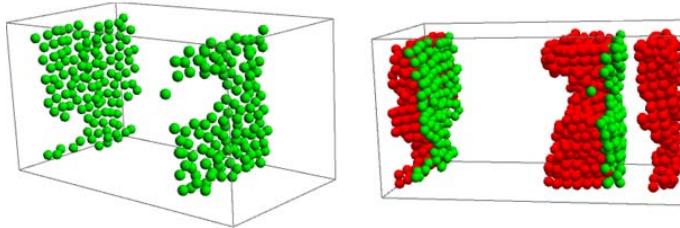


Figura 5.13: Sistema de cadenas de 7 monómeros flexible, 6A-1B, a $T^* = 0.25$ se muestra en el lado izquierdo la imagen final de la simulación con solo la especie minoritaria pintada para observar las lamelas agujerada, de lado derecho se encuentra el sistema completo.

En la proporción 5A-2B en temperaturas bajas se encuentra una vez más la fase lamelar agujerada. Entre las simulaciones de la temperatura 0.7 y 0.85 se encuentra una fase similar a la cilíndrica, donde se forman columnas compuestas de una sola especie, sin embargo no son cilíndricas, teniendo formas curvas, como se muestran en 5.14. Al hacer simulaciones con temperaturas más elevadas se recupera la estructura de lamelas agujeradas, hasta la $T^* = 1.3$ donde se encuentran la fase desordenada.

En esta longitud es más fácil apreciar como afecta la proporción de las cadenas en la distancia extremo-extremo, ésta es más pequeña en cadenas donde la razón entre especies es muy marcada a comparación con otras proporciones a la misma temperatura, esto se observa en la figura 5.15.

8 monómeros

El comportamiento con 8 monómeros es muy similar al de cadenas de 7 monómeros, las proporciones utilizadas son: 7 de la especie A y 1 de la B, 6 de la especie A y 2 de la especie B, 5 de la especie A y 3 de la especie B,

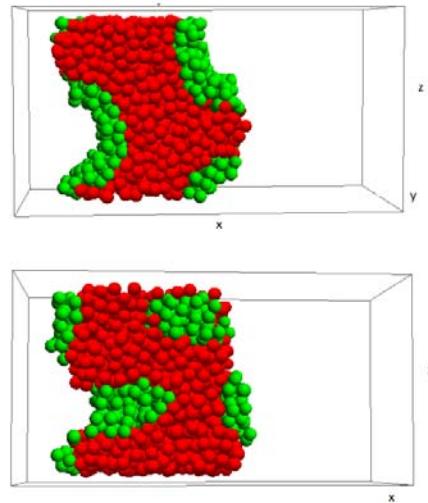


Figura 5.14: En este diagrama se muestra la formación de columnas no cilíndricas, la figura superior está a $T^* = 0.7$ y la inferior a $T^* = 0.85$

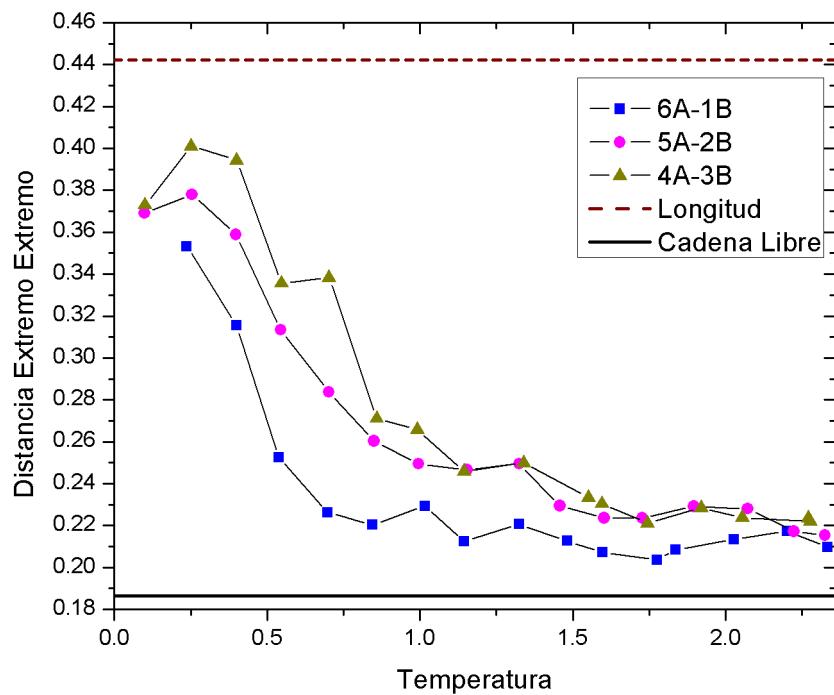


Figura 5.15: Distancia Extremo-Extremo cadenas de 7 monómeros.

por último 4 de la A y 4 de la B que corresponden a las siguientes razones, f 0.125, 0.25, 0.375 y 0.5.

En la proporción 7A-1B, la fase lamelar agujerada predomina a temperaturas bajas y en las simulaciones a $T^* = 0.7$ y hasta $T^* = 1.0$ la fase cilíndrica es la que predomina en el sistema.

La fase que se encuentra con características similares a la fase cilíndrica, a la cual llamaremos columnar, esto porque en algunas proporciones los cilindros no están bien definidos como se mostró en 5.14, esta fase se encuentra también en las proporciones 6A-2B y 5A-3B, en un intervalo de temperaturas pequeño entre $T^* = 0.7$ y $T^* = 1.0$.

La distancia extremo-extremo mostró un comportamiento similar a las cadenas previas, figura 5.16, habiendo a temperaturas bajas un máximo donde las cadenas se encuentran en proporción más estiradas.

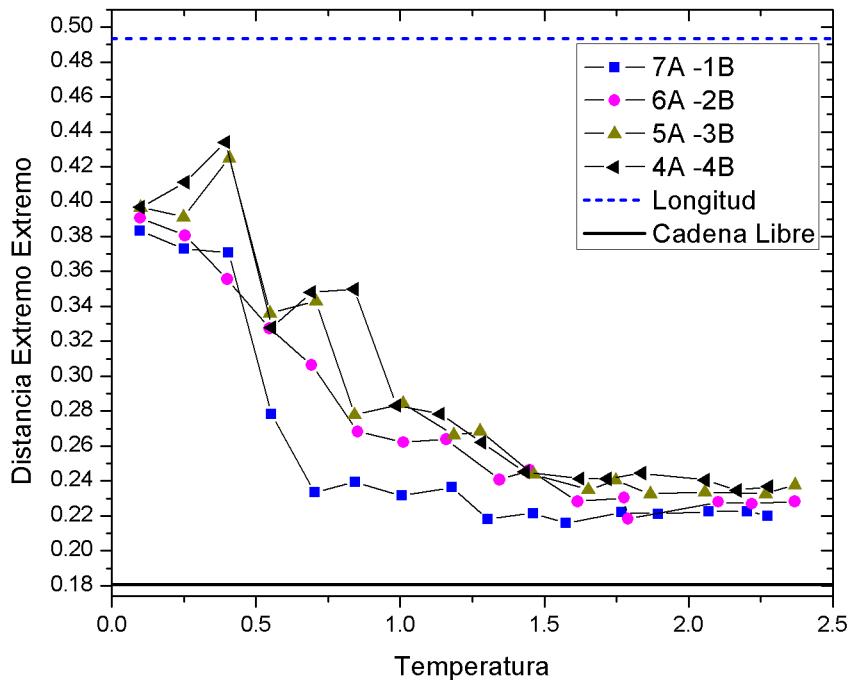


Figura 5.16: Distancia Extremo-Extremo cadenas de 8 monómeros.

En la figura 5.17 se muestra un diagrama de fases cualitativo con base en las observaciones de la configuración final del sistema y los perfiles de densidad obtenidos, se observa que la fase cilíndrica-columnar se encuentra en un espacio pequeño del diagrama, como está predicho en los diagramas de fase experimental y teóricos.

En el apéndice A se detallan las fases encontradas con respecto a la temperatura y la composición de las cadenas.

Para caracterizar el hecho de que en algunas temperaturas y algunas proporciones pareciera haber indicios de una coexistencia de fases, se encuentran las densidades ortobáricas obtenidas de los perfiles de densidad.

La densidad que se obtiene es la correspondiente al sistema completo, en los perfiles de densidad mostrados es la línea negra. En la figura 5.18 y

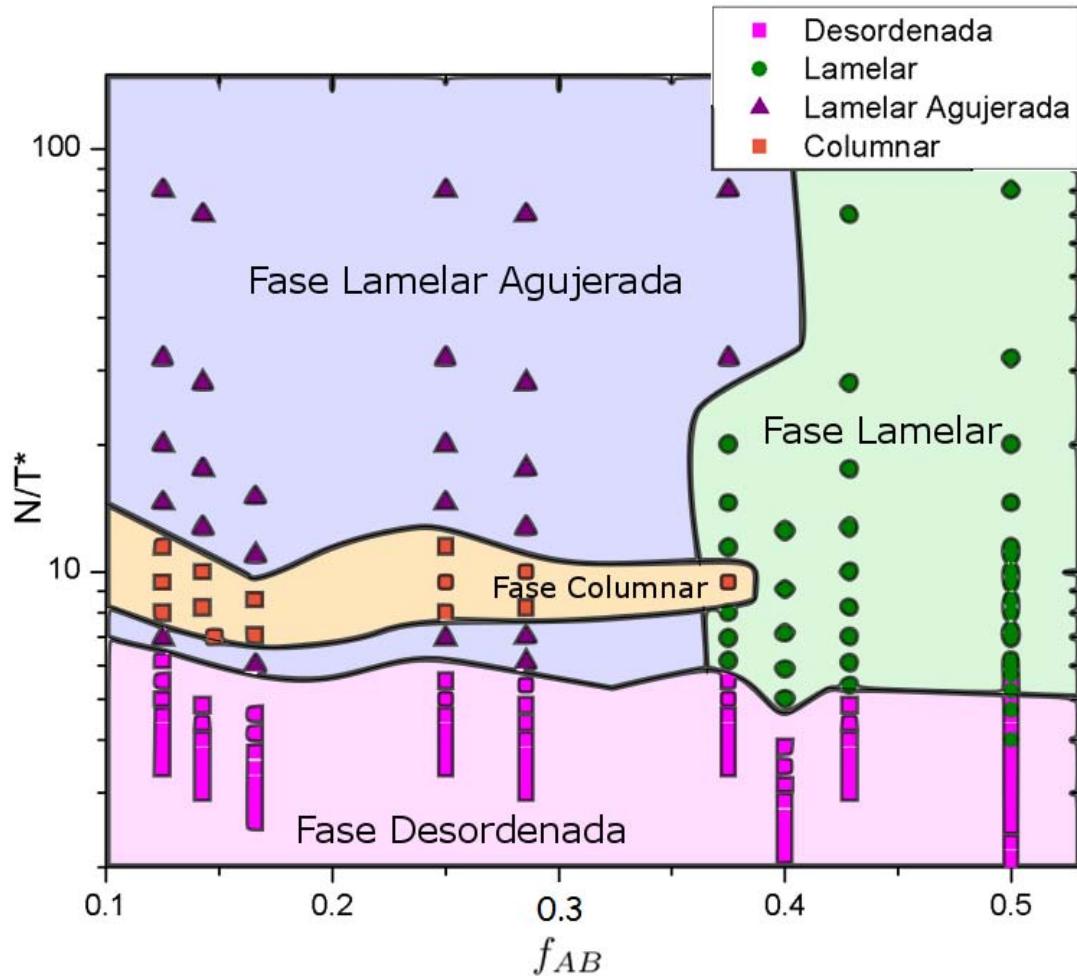


Figura 5.17: Se muestra el diagrama de fases cualitativo de cadenas flexiles, cada punto representa un sistema a condiciones específicas simulado. El diagrama de fase es f_{AB} vs. N/T^* , donde f_{AB} es la razón entre especies, N el número de monómeros y T^* la temperatura reducida.

5.19 se muestran las densidades encontradas. A ciertas temperaturas el perfil de densidad indica que hay dos fases en el mismo sistema con diferentes densidades como es el caso mostrado en la figura 5.5.

El comportamiento de las densidades ortobáricas es parecido a una curva de coexistencia líquido-vapor, pero por las observaciones y la base teórica, se sabe que el sistema en lugar de formar vapor llega a la fase desordenada, y la fase con la que coexiste es la fase lamelar.

Para poder dar una mejor idea de como es el sistema cuando llega a la fase desordenada se calculó la función de distribución radial para algunos de los sistemas cuando ya estaban en esta fase. Se calculó la $g(r)$ de todos los monómeros, en la figura 5.20 se muestra la $g(r)$ del sistema de 4 monómeros a una $T^* = 2.35$, se observa que hay un mínimo a 1.5σ el cual corresponde al

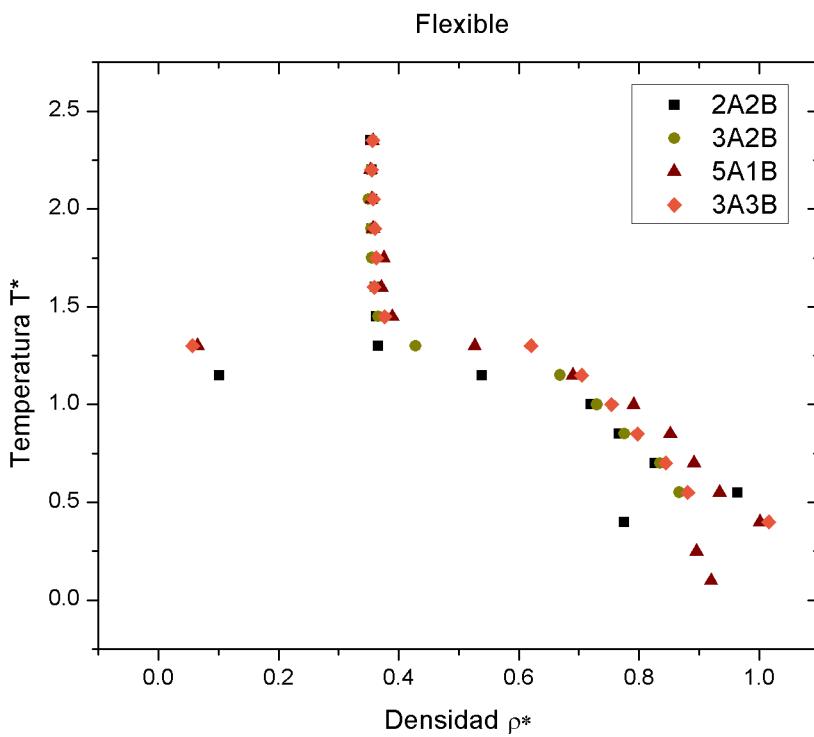


Figura 5.18: Se muestran las densidades encontradas del sistema a diferentes temperaturas de 4 a 6 monómeros flexibles.

alcance del pozo cuadrado utilizado en la interacción.

5.2. Cadenas Rígidas

El análisis de las cadenas rígidas difiere un tanto al de las flexibles, esto debido a la semejanza que tienen con Cristales Líquidos (CL), se calcularon otras propiedades, como es el parámetro de orden.

En los sistemas de cadenas rígidas no se encontró la fase cilíndrica o columnar, la fase que predominó fue la lamelar y lo que parece ser una coexistencia entre fases se encuentra más marcada en los perfiles de densidad que en las cadenas flexibles.

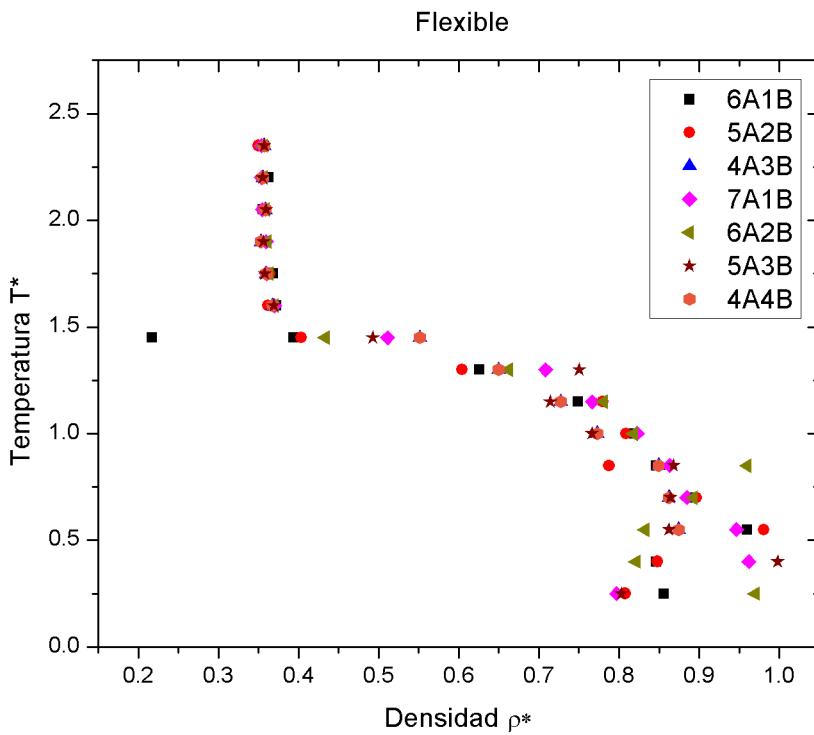


Figura 5.19: Se muestran las densidades características encontradas del sistema a diferentes temperaturas de 8 y 9 monómeros flexibles.

4 monómeros

En las simulaciones obtenidas para 4 monómeros de cadenas rígidas, a temperaturas bajas al igual que en las cadenas flexibles se forman aglomerados sin estructura clara como se muestra en la figura 5.21. Existe separación de especies en bloques pequeños, debido a las interacciones intermoleculares. La información obtenida de simulaciones a temperaturas mayores indica que los aglomerados se unen, sin embargo no llegan a formar una fase bien estructurada. A $T^* = 0.55$ se forman lamelas agujeradas y a partir de $T^* = 0.75$ y hasta $T^* = 1.15$ se encuentra la fase lamelar, cada lamela está compuesta solo por una especie, esto obtenido de la información del perfil de densidad. A partir de la $T^* = 1.3$ el sistema llega a la fase desordenada.

En el caso de las cadenas rígidas en los sistemas donde se encuentra la fase lamelar, la orientación de muchas de éstas no es paralela a ninguno de los ejes del sistema como se muestra en la figura 5.22 , por tanto fue necesario calcular un plano que más se ajustara a la orientación de las lamelas, posterior a esto se calculó el perfil de densidad con respecto al plano calculado. Debido a la gran dificultad de encontrar este plano y a la poca información que proporcionaban los perfiles de densidad calculados de este modo solo

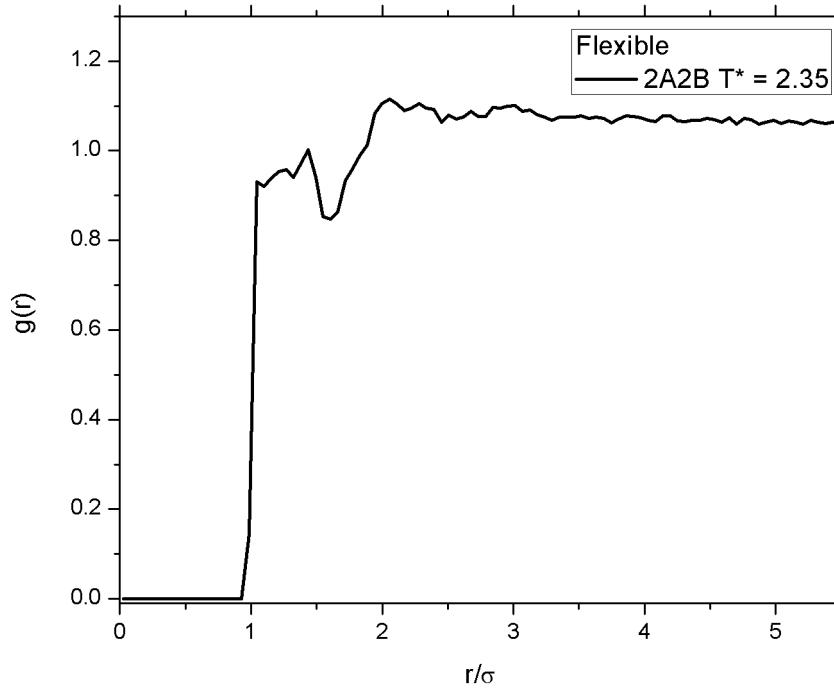
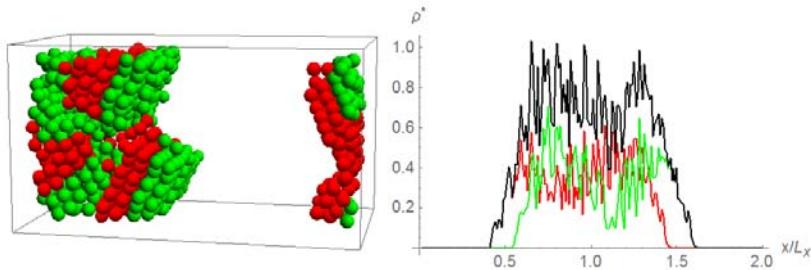


Figura 5.20: Función de distribución radial de cadenas de 4 monómeros a $T^* = 2.35$.



se realizaron para un par de sistemas sin mucho éxito.

En la figura 5.23 se muestra el parámetro de orden nemático para las cadenas de 4 monómeros, el cálculo se realizó de acuerdo a 4.3.1. El parámetro de orden ayudó a discernir el orden orientacional dentro de las fases. Como ya se había encontrado mediante la inspección visual, en las primeras 4 temperaturas, el sistema no presenta una fase estructurada, esto se ve reflejado en el parámetro de orden nemático, donde la medida de éste es menor a 0.7, a partir de la temperatura $T^* = 0.7$ donde ya hay formación de estructuras lamelares el parámetro de orden tiene un valor cercano a uno, lo cual indica que las cadenas se encuentran en completo orden orientacional. En la

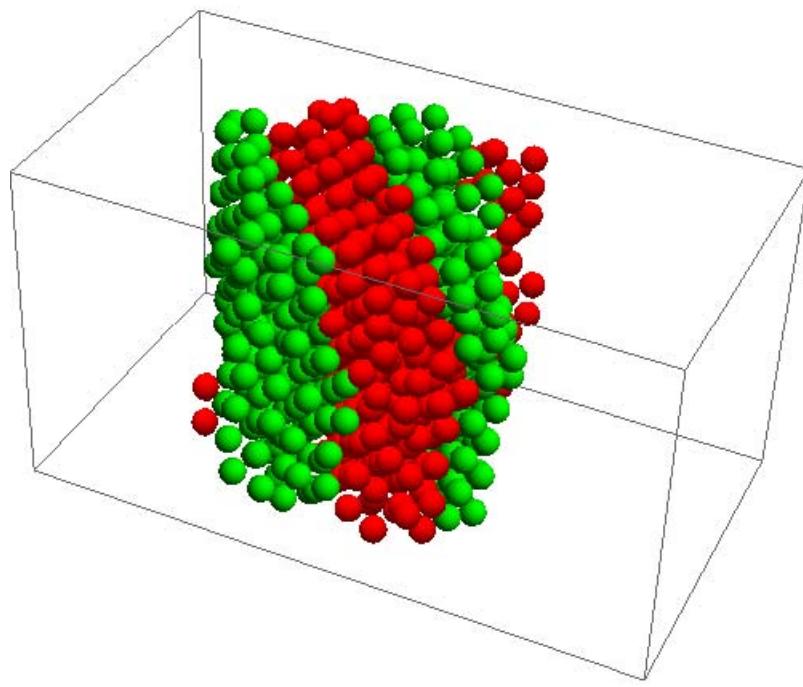


Figura 5.22: Sistema de 4 monómeros, proporción 2A-2B, se observa la formación de lamelas con una orientación a un plano diferente a los ejes coordinados.

$T^* = 1.3$ donde el sistema está en la fase desordenada el valor numérico del parámetro de orden es cercano a cero.

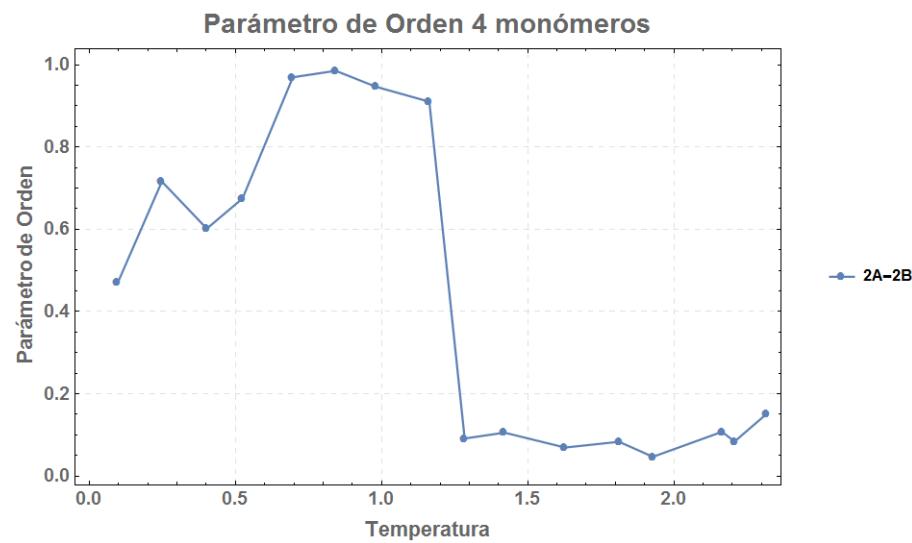


Figura 5.23: Parámetro de Orden para el sistema de cadenas de 4 monómeros.

Para asegurarse de que las cadenas permanecen rígidas, se calculó también la distancia extremo-extremo y el radio de giro, los cuales fluctúan al-

rededor de un valor como se muestra en 5.24, la línea continua es el valor de la longitud de la cadena, la diferencia entre esa longitud y la distancia fluctúa alrededor de 0.001 y 0.002, indicando que la cadena no sufre cambios estructurales debido a la temperatura.

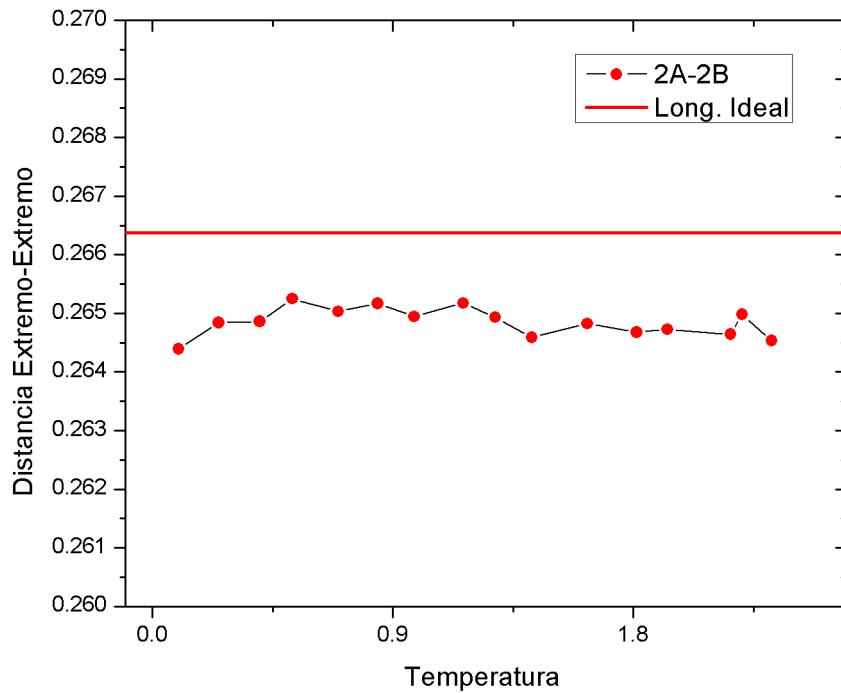


Figura 5.24: Distancia Extremo-Extremo de cadenas rígidas de 4 monómeros.

5 monómeros

La proporción hecha para 5 monómeros fue de 3A-2B, al igual que en la cadena pasada en simulaciones a temperaturas bajas se encuentra separación de especies, pero sin llegar a formar una fase ordenada, hay bloques con diferentes orientaciones teniendo a la especie minoritaria formando una capa, como se muestra en la figura 5.25.

En la $T^* = 1.3$ se forman lamelas para pasar en la siguiente temperatura a lo que parece ser una coexistencia entre fases, siendo una de éstas lamelar. A la temperatura $T^* = 1.6$ el sistema llega a la fase desordenada.

El parámetro de orden para el sistema de 5 monómeros se muestra en la figura 5.26, se ve reflejado en el parámetro que los bloques formados a bajas temperaturas tienen diferentes orientaciones entre ellos. En $T^* = 1.3$ donde se forma la fase lamelar el parámetro de orden tiene un valor entre 0.9 y 1.0, lo cual nos dice que las cadenas dentro del bloque se encuentran alineadas, a la siguiente temperatura $T^* = 1.45$ donde hay indicios de coexistencia de

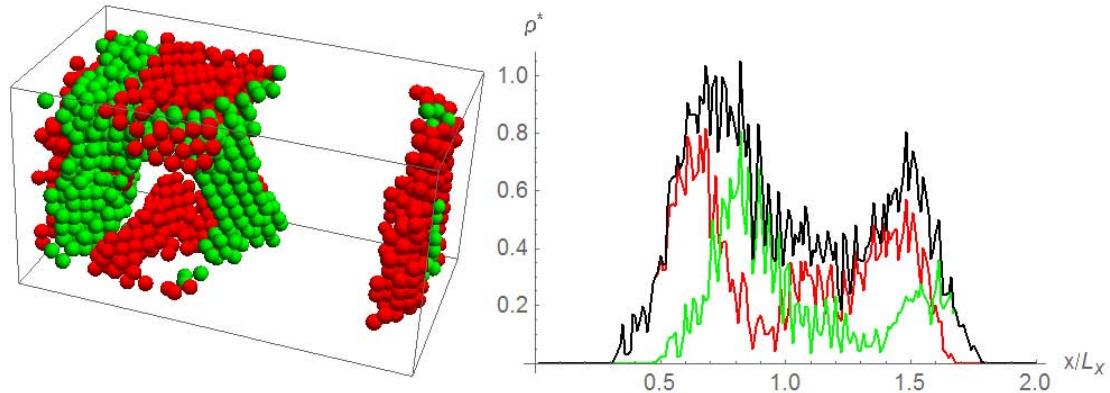


Figura 5.25: Sistema de 5 monómeros de cadenas rígidas con proporción 3A2B a $T^* = 0.25$, se muestra la separación de especies pero sin llegar a una fase bien ordenada, el perfil de densidad muestra lo inhomogéneo del sistema.

fase el parámetro de orden baja hasta llegar a $T^* = 1.6$ donde el sistema se encuentra en la fase desordenada y el parámetro de orden tiene un valor cercano a cero.

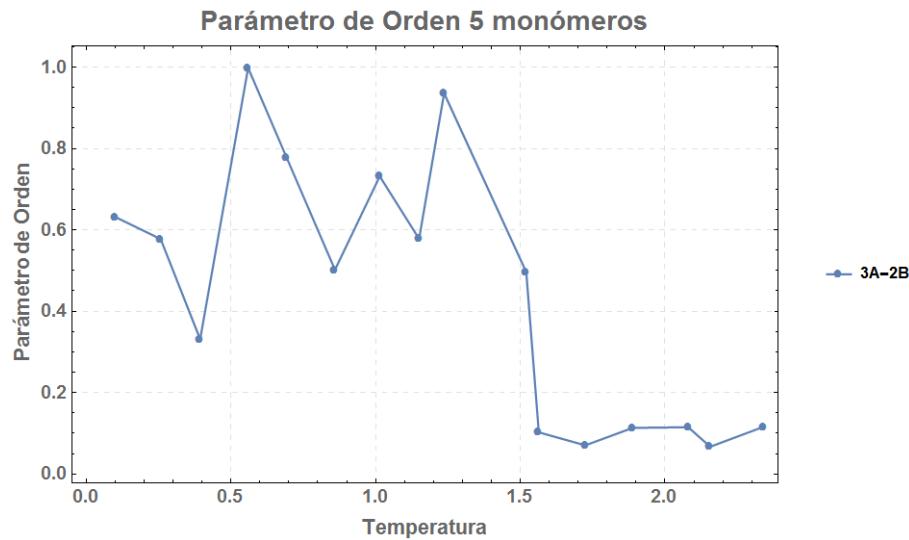


Figura 5.26: Parámetro de Orden para el sistema de cadenas de 5 monómeros.

6 monómeros

A temperaturas bajas en el sistema con proporción 5A-1B permanece el comportamiento de las cadenas anteriores, habiendo separación de especies sin estructura definida, a partir de la $T^* = 0.85$ se forma un bloque de la especie mayoritaria y lamelas de la especie minoritaria como se muestra en la figura 5.27.

Contrario a las cadenas flexibles éstas no se acomodan en lamelas bien definidas y las orientaciones de las cadenas son variadas, a $T^* = 1.75$ se llega a la fase desordenada.

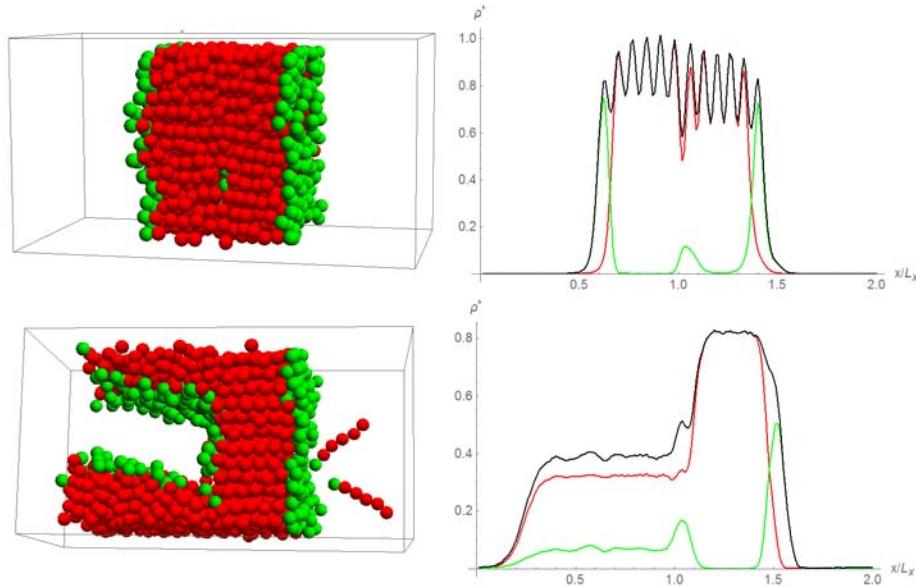


Figura 5.27: Sistema de 6 monómeros de cadenas rígidas con proporción 5A-1B a $T^* = 0.85$ en la parte superior, se muestra el bloque de la especie mayoritaria. El perfil de densidad muestra que las orillas del bloque están conformadas por la especie minoritaria. En la imagen inferior se muestra el mismo sistema a $T^* = 1.45$ donde se puede observar la formación del bloque una vez más.

Para la proporción 3A-3B, a temperaturas bajas hay segregación de especies pero sin formar una fase bien ordenada, es hasta la temperatura $T^* = 0.7$ donde se encuentra la fase lamelar con bloques inclinados y a temperatura $T^* = 1.45$ el sistema pasa a la fase desordenada.

El parámetro de orden mostrado en la figura 5.28 muestra la tendencia de las dos proporciones en temperaturas bajas a formar estructuras sin un orden bien definido, donde hay bloques que tienen una orientación y otros con otra. Entre $T^* = 0.7$ y $T^* = 0.85$ para la proporción 5A-1B y 3A-3B respectivamente se alcanza a formar una fase bien ordenada donde el valor del parámetro de orden es cercano a uno, en la proporción correspondiente a $f = 0.5$ el sistema aún cuando forma lamelas, dentro de las lamelas las cadenas tienen diferentes orientaciones, mostrados en el descenso del parámetro de orden hasta llegar a la fase desordenada.

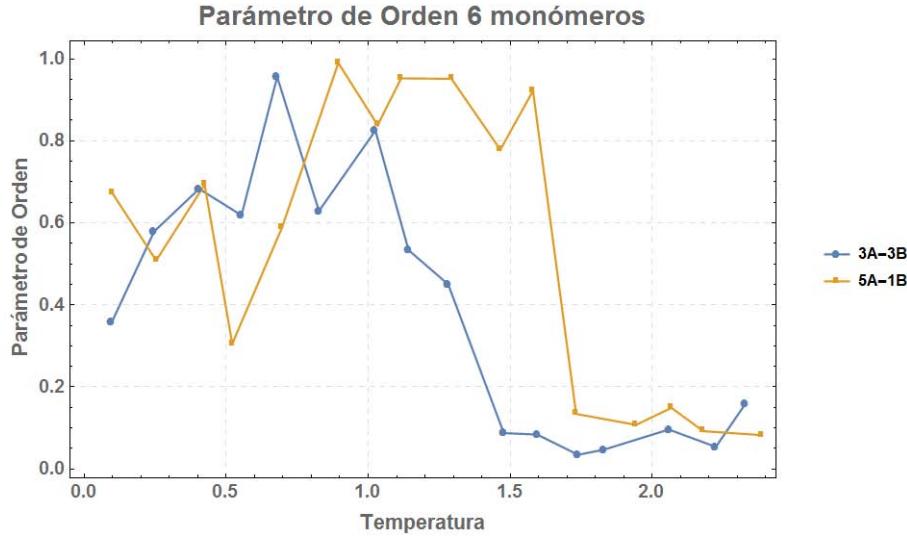


Figura 5.28: Parámetro de Orden para el sistema de cadenas de 6 monómeros.

7 monómeros

Cuando se tienen cadenas de 7 monómeros, la fase lamelar es predominante en las diferentes temperaturas que se simularon, en la proporción 6A-1B se encuentra la fase lamelar en todas las temperaturas simuladas hasta llegar a $T^* = 1.9$ donde se tiene la fase lamelar pero pareciera ser que en coexistencia con otra fase de menor densidad, como se muestra en 5.29. A $T^* = 2.05$ el sistema pasa a la fase desordenada.

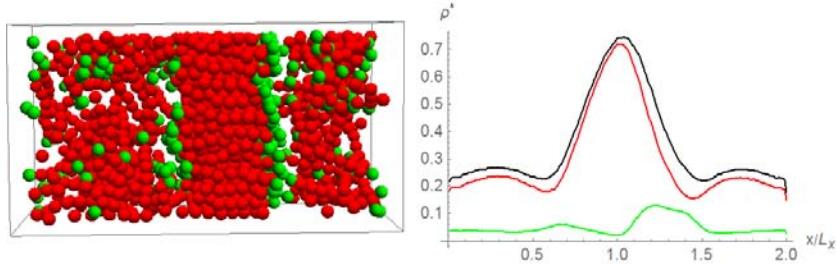


Figura 5.29: Sistema de 7 monómeros de cadenas rígidas con proporción 6A-1B a $T^* = 1.9$, el perfil de densidad muestra que hay indicios de la existencia de dos fases con densidades diferentes.

En la proporción 5A-2B la fase lamelar se encuentra desde la $T^* = 0.1$ hasta $T^* = 1.9$. En las temperaturas $T^* = 2.05$ y 2.2 vuelve a haber indicios de una coexistencia de fases con la fase lamelar y a partir de la $T^* = 2.35$ se encuentra la fase desordenada.

Con cadenas con la proporción 4A-3B, a temperaturas bajas se encontró la fase lamelar, a temperaturas $T^* = 1.45$ y 1.75 se encuentra la fase lamelar

agujerada, con los resultados de las simulaciones a una temperatura más elevada nuevamente hay indicios de una coexistencia de fases, entre la fase lamelar y una fase poco densa. Nuevamente a $T^* = 2.35$ el sistema llega a la fase desordenada.

En general en las cadenas de 7 monómeros fue más claro observar la formación de lamelas, esto también se ve reflejado en el parámetro de orden mostrado en la figura 5.30, la información dada por el parámetro nos habla de la orientación que tienen las cadenas dentro de los bloques formados por lamelas, estos tienen mayor orden entre si, estando alineados. En los casos donde el parámetro de orden desciende, se debe a que el bloque de lamelas está formado por dos bloques de menor magnitud con orientaciones diferentes como se muestra en la figura 5.31, que muestra el sistema de proporción 5A-2B a temperatura $T^* = 0.4$ que corresponde al punto del parámetro de orden donde su valor desciende alrededor de 0.45.

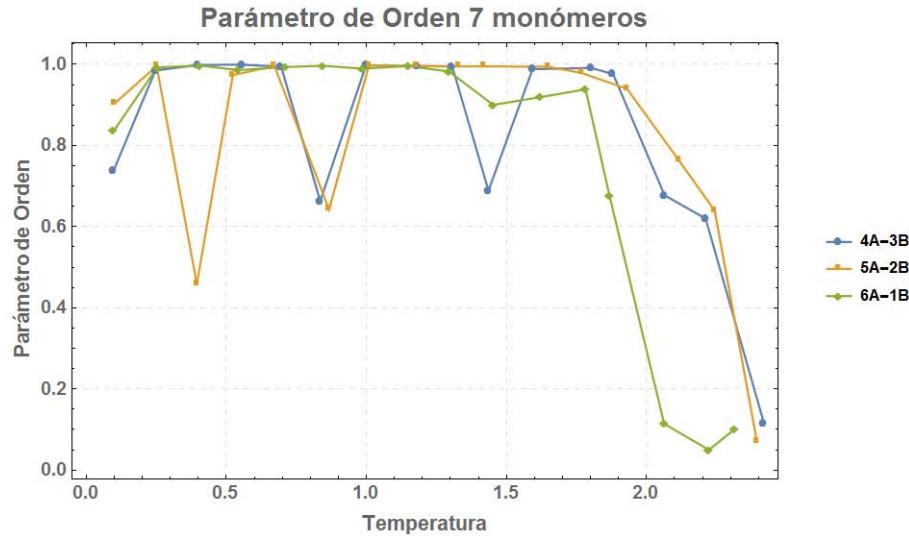


Figura 5.30: Parámetro de Orden para el sistema de cadenas de 7 monómeros.

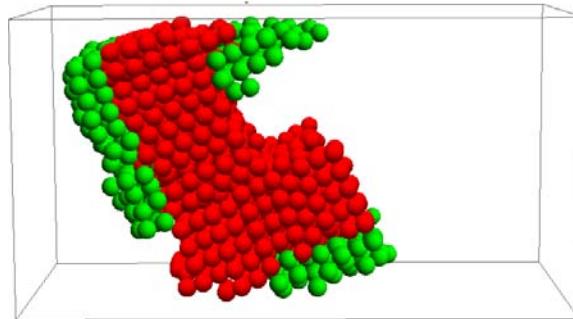


Figura 5.31: Sistema de cadenas de 7 monómeros rígidos, 5A-2B, $T^* = 0.4$, se muestra que la estructura encontrada está formada por dos bloques con orientaciones diferentes.

8 monómeros

En las cadenas de 8 monómeros una vez más se encuentra que la fase lamelar predomina exceptuando algunas temperaturas donde hay indicios de coexistencia entre una fase ordenada (lamelar) y la fase desordenada, en la proporción 7A-1B se encuentra a temperatura $T^* = 2.05$ y $T^* = 2.2$, la temperatura donde se encuentra el sistema en desorden es a $T^* = 2.35$.

En la proporción 5A3B la coexistencia de fases es muy clara y se da a partir de $T^* = 1.6$ hasta $T^* = 2.35$. En la figura 5.32 se muestra el sistema de 8 monómeros en coexistencia a $T^* = 1.6$ y 1.75 , en los perfiles se ve claramente las dos fases con densidades diferentes, una mayor que la otra.

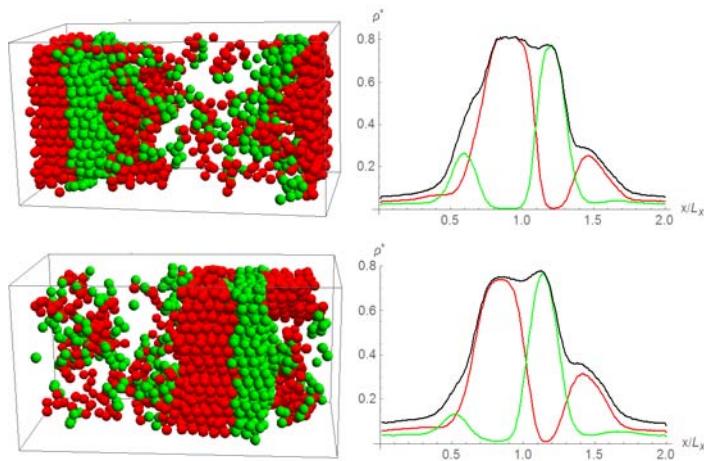


Figura 5.32: En la parte superior se muestra un sistemas de 8 monómeros de cadenas rígidas con proporción 5A3B a $T^* = 1.6$ donde se observa la coexistencia de fases lamelar-desordenada, esto se corrobora con el diagrama de fase, en la imagen inferior se muestra el mismo sistema a $T^* = 1.75$ también en coexistencia.

Al igual que en las cadenas flexibles se calculó la función de distribución radial para algunos de los sistemas a temperaturas donde se encontraban ya en desorden, se muestra el caso de las cadenas de 4 monómeros en la figura 5.33, de igual modo se encuentra un mínimo a 1.5σ correspondiente al alcance del potencial, pero a diferencia de las cadenas flexibles, después de 1σ se presenta un máximo, que corresponde a que los monómero de otras cadenas se acercan casi hasta llegar a colisionar, en el caso de los flexibles debido a que las cadenas están enrolladas, la interacción entre monómeros de diferentes cadenas es difícil cercano a 1σ .

Al igual que en las cadenas flexibles, se muestra el diagrama de fases cualitativo para cadenas rígidas en la figura 5.34, éste no es un diagrama tan rico a comparación del pasado ya que se encuentran menos fases en las cadenas rígidas.

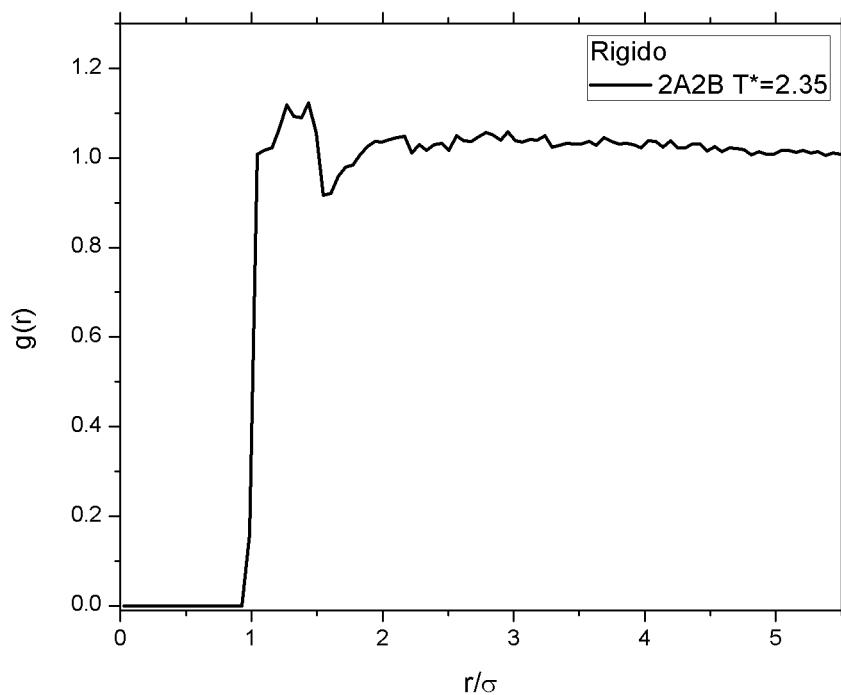


Figura 5.33: Función de distribución radial de cadenas de 4 monómeros rígidas a $T^* = 2.35$.

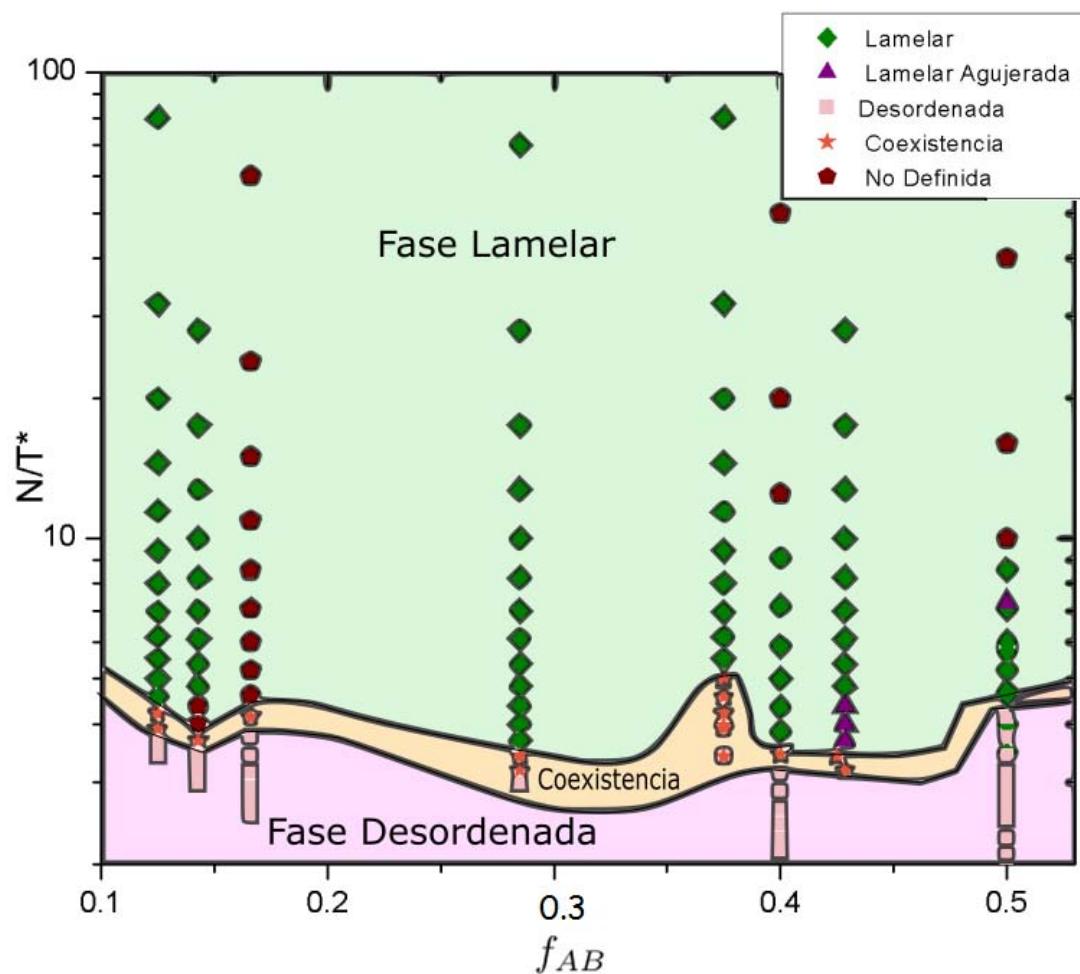


Figura 5.34: Se muestra el diagrama de fases cualitativo de cadenas rígidas, cada punto representa un sistema a condiciones específicas simulado. El diagrama de fase es f_{AB} vs. N/T^* , donde f_{AB} es la razón entre especies, N el número de monómeros y T^* la temperatura reducida.

Capítulo 6

Conclusiones

*La tarea no es tanto ver lo que nadie ha visto,
como pensar lo que nadie ha pensado
acerca de lo que todos ven.
Erwin Schrödinger*

En el presente capítulo se discutirán los resultados encontrados mediante simulaciones de Dinámica Molecular Discontinua para diferentes sistemas de cadenas flexibles y rígidas.

Uno de los objetivos principales del presente trabajo es la elaboración de un diagrama de fase para el modelo propuesto, los cuales se muestran en las figuras 5.17 y 5.34, y entender la física detrás de la formación de estructuras ordenadas.

Como era de esperarse, el modelo reporta las fases más comunes de los copolímeros dibloque: lamelar, lamelar agujerada, cilíndrica y la fase desordenada, esto habla de la sencillez de las interacciones que rigen la formación de estas fases, las cuales como se describieron anteriormente consistieron únicamente en interacciones repulsivas de esfera dura para monómeros de diferentes especies y esfera dura más pozo cuadrado para modelar la atracción para monómeros de la misma especie.

Haber encontrado las fases características de copolímeros sirve como prueba de que para modelar las fases y el autoensamblaje de sistemas específicos, se puede utilizar un modelo de interacción sencillo reproduciendo el comportamiento experimental. El modelo presentado se podría ajustar para acercarse al diagrama de fase experimental de algún copolímero real, jugando con la profundidad del pozo y el diámetro de las moléculas, para asemejar a las características de un polímero.

Capítulo 6. Conclusiones

Hubo diferencias significativas entre el modelo rígido y el flexible, así como en la formación de fases y el comportamiento estructural de las cadenas con dependencia en la temperatura. A continuación se hablará acerca de estas diferencias.

El diagrama de fase para los flexibles mostrado en 5.17 es más rico, en el modelo flexible se encontró la fase cilíndrica o columnar, la cual no se encontró en los rígidos, también en una gran variedad de proporciones y temperaturas se encontraron la fase lamelar, lamelar agujerada y la fase desordenada.

Que se hayan encontrado más fases que en el modelo flexible tiene que ver con la manera en que la estructura de cada cadena cambia, a medida que la temperatura aumenta, los monómeros tienen mayor energía cinética, y la cadena tiende a doblarse, al hacer esto los monómeros de la misma especie interactúan con sus iguales en la misma cadena, haciendo que las cadenas tomen una forma enrollada. Esto es lo que permite la formación de estructuras como la cilíndrica, donde es más fácil para el sistema mover las cadenas a comparación de las rígidas.

A bajas temperaturas, las primeras T^* simuladas, no se encuentran fases con estructura definida, ni en los flexibles ni en los rígidos, esto debido a la energía térmica que tiene el sistema, ya que es pequeña a comparación de la energía del pozo cuadrado, cuando los monómeros encuentran con quien interactuar de manera atractiva se quedan dentro del pozo cuadrado sin que tengan la energía suficiente para salir del pozo.

Cuando el sistema tiene mayor energía térmica las cadenas continúan moviéndose hasta encontrar configuraciones donde la energía es mínima, y el área de interacción entre especies diferentes también es mínima.

La fase que parece ser la que maximiza el área de interacción entre monómeros de la misma especie es la fase lamelar. La formación de bicapas en las cadenas rígidas hace que las cadenas se acomoden frente a frente, de la misma manera en que lo hacen compuestos anfifílicos.

La orientación de las cadenas que conforman cada capa es similar y no necesariamente la misma que de la otra capa. Esto se pudo constatar con el parámetro de orden nemático calculado para las cadenas rígidas, donde en las temperaturas donde hay formación de lamelas, no siempre se acerca a uno, ya que en muchos de los casos cada capa tenía una orientación diferente. En cambio cuando el sistema llega a la fase desordenada el parámetro de orden nemático se acerca a cero, indicando que ya no hay orden orientacional en esta fase.

En el caso de las cadenas flexibles, en la formación de lamelas, las cade-

Capítulo 6. Conclusiones

nas no se encuentran con alguna orientación particular, ya que éstas no se encuentran en una conformación estirada, para corroborar que se encuentran dobladas, se calculó la distancia extremo-extremo y se observó que conforme la temperatura es mayor, las cadenas tienden a compactarse, esto una vez más se debe a la energía térmica que se les da a las cadenas, la energía que tienen permite que las cadenas se doblen y los monómeros de la misma cadenas interactúan, minimizando su propia energía. Después, cada cadena se acomoda dejando regiones dominadas por una o la otra especie formando bicapas.

Las temperaturas donde se forman cilindros en los sistemas de cadenas flexibles son pocas, y cuando se aumenta un poco más la temperatura de las fases cilíndricas, se puede inferir lo que le sucede a los cilindros; la energía térmica hace que éstos se deshagan, y pareciera que se desdoblan, como esta fase solo aparece cuando uno de los monómeros es diferente en la cadena, el número de monómeros de la especie minoritaria no es suficiente para formar una estructura lamelar completa y por tanto solo se forman lamelas agujeradas.

En otras proporciones no se forman los cilíndros ya que el sistema prefiere formar lamelas para minimizar la energía.

Como se mencionó en las cadenas rígidas, aunque el número de análisis que se pueden hacer es más grande que en los flexibles, solo se encontraron las fases lamelar y desordenada, ya que ahora para poder mover la cadena es necesario tener espacio suficiente para moverla completa ya que no se puede doblar, por lo que la fase más sencilla que puede hacer el sistema con esta densidad es la lamelar. En los rígidos, como es de esperarse, el radio de giro y la distancia extremo-extremo no varía con respecto a la temperatura, a diferencia de los flexibles.

En las cadenas rígidas, parece ser que el tamaño de la cadena es importante para la formación de la fase, puesto que se observó que en las cadenas cortas a temperaturas bajas no se alcanza a formar una fase bien estructurada, no fue hasta las simulaciones realizadas con 7 monómeros donde las fases fueron más definidas, esto puede deberse a la manera en que se acomodan las cadenas por volumen excluido, lo cual se ve reflejado también en el cálculo del parámetro de orden nemático, el calculado para 7 monómeros presenta un comportamiento menos errático que las cadenas con menor número de monómeros.

A ciertas temperaturas, un par antes de que el sistema entre a la fase desordenada, hay evidencias de que existe una coexistencia de fases. Mediante la inspección visual se observa un bloque con una densidad mucho más grande que la densidad inicial del sistema, con apariencia similar a la fase lamelar, y a su vez se observa un área de la caja de la simulación donde

Capítulo 6. Conclusiones

se encuentran algunas cadenas sin ningún orden particular, la densidad de estas partes de la caja es mucho menor a la del bloque, el perfil de densidad muestra estas regiones con diferentes densidades.

Los diagramas de fase experimental y teórico muestran una línea de coexistencia entre la fase desordenada y la fase lamelar cuando la proporción entre especies es cercana a $f = 0.5$, dándonos una idea de que es probable que exista una coexistencia entre estas fases en las simulaciones realizadas.

Aún con esta información, son necesarios más cálculos para corroborar y caracterizar la coexistencia entre fases. En las simulaciones presentadas esta coexistencia se extiende por casi todas las proporciones, esto es factible ya que no se encontraron en las cadenas rígidas las fases cilíndrica, giroide y esférica, y donde habría coexistencia entre estas fases y la fase desordenada, encontramos coexistencia pero con la fase lamelar.

La temperatura en la que el sistema pasa de un estado ordenado a uno desordenado, en las cadenas flexibles parece no depender de la longitud de la cadena ni de la proporción, ya que se observó que en todas las longitudes y proporciones entre la temperatura $T^* = 1.3$ y $T^* = 1.45$ el sistema ya se encuentra en la fase desordenada.

En cambio en las cadenas rígidas, esta temperatura depende de la longitud, aumentando conforme la longitud de la cadena aumenta. Como se mencionó antes también se debe a que la energía térmica que necesitan las cadenas para romper la estructura formada por la interacción de los pozos cuadrados y por la dificultad de mover toda la cadena a esa densidad es mayor. Es por eso que cuando la longitud es de 7 monómeros la energía térmica necesaria para poder moverlos y perder la estructura es más grande que la necesaria para una cadena de 4 monómeros.

Para caracterizar la fase desordenada a la que las cadenas pasan a temperaturas altas, se calculó la función de distribución radial, por la forma que se comporta la $g(r)$ se puede decir que estamos hablando de un fluido muy diluido.

Para resumir las conclusiones hechas, con los potenciales más sencillos posibles se logró reproducir las fases típicas de copolímeros dibloque. Con esto se elaboró un diagrama de fases tanto para el modelo flexible como el rígido, donde se observó que el modelo flexible es más rico ya que en éste se encontró la fase cilíndrica. Este modelo permite explorar la formación de fases desde un enfoque sencillo, abriendo la posibilidad de explorar la física detrás de los copolímeros dibloque.

El modelo presentado tiene un futuro prometedor para el entendimiento de la formación de diferentes estructuras ordenadas de copolímeros, ya que

Capítulo 6. Conclusiones

se lograron reproducir y caracterizar algunas de las fases representativas. Se puede jugar ahora con la profundidad del pozo y el diámetro de los monómeros, dependiendo de las características físicas y químicas de diferentes polímeros, para constatar la eficacia del modelo.

Apéndice A

Fases Copolímeros

En el siguiente apéndice se muestra la relación de la fase encontrada mediante la inspección visual por cada proporción y cada temperatura. El tipo de fase que se encuentra se designa mediante inspección visual y la interpretación de los perfiles de densidad obtenidos.

Las primeras tres tablas A.1, A.2 y A.3, corresponden a las cadenas flexibles, de 4 a 6 monómeros, 7 y 8 monómeros respectivamente. En las cadenas flexibles se encuentran las fases: lamelar, lamelar agujerada y en alguna proporciones y unas temperaturas determinadas se encuentra una fase parecida a la fase cilíndrica ya reportada.

En cambio en las cadenas rígidas, encontradas en las tablas A.4, A.5 y A.6, se encontraron la fase lamelar, lamelar agujerada y formación de cúmulos sin estructura definida en diversas temperaturas y diferentes proporciones. A comparación de las cadenas flexibles, en los sistemas formados por cadenas rígidas a bajas temperaturas no se forman fases bien definidas.

		Cadenas Flexibles			6 Monómeros	
T*/Composición	4 Monómeros	5 Monómeros	3A2B	5A1B	3A3B	
Razón <i>f</i>	2A2B	0.5	0.4	0.166	0.5	
0.1	Lamelas sin estructura					
0.25	Lamelas sin estructura					
0.4	Lamelas sin estructura	Lamelas sin estructura	Lamelas sin estructura	Lamelas Agujeradas	Lamelas sin estructura	Lamelas sin estructura
0.55	Lamelas	Lamelas	Lamelas	Lamelas Agujeradas	Lamelas	Lamelas
0.7	Lamelas	Lamelas	Lamelas	Cilíndrica	Lamellar	Lamellar
0.85	Lamelas	Lamelas	Lamelas	Cilíndrica	Lamellar	Lamellar
1.0	Lamellar	Lamellar	Lamellar	Lamellar Agujerada	Lamellar	Lamellar
1.15	Coexistencia de fases	Coexistencia de fases	Coexistencia de fases	Coexistencia de fases	Lamellar	Lamellar
1.30	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Coexistencia de fases	Coexistencia de fases
1.45	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada
1.6	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada
1.75	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada
1.9	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada
2.05	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada
2.2	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada
2.35	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada

Tabla A.1: Fases Cadenas Flexibles: 4-6 monómeros

T*/Composición Razón f	7 Monómeros			4A3B
	6A1B 0.14285	5A2B 0.285	4A3B 0.4285	
0.1	Lamela Agujerada	Lamela Agujerada	Lamela Agujerada	Lamellar
0.25	Lamela Agujerada	Lamela Agujerada	Lamela Agujerada	Lamellar
0.4	Lamela Agujerada	Lamela Agujerada	Lamela Agujerada	Lamellar
0.55	Lamela Agujerada	Lamela Agujerada	Lamela Agujerada	Lamellar
0.7	Cilíndrica	Columnar	Columnar	Lamellar
0.85	Cilíndrica	Columnar	Columnar	Lamellar
1	Cilíndrica	Lamela Agujerada	Lamela Agujerada	Lamellar
1.15	Coexistencia	Lamela Agujerada	Lamela Agujerada	Lamellar
1.3	Coexistencia	Desordenada	Desordenada	Lamellar
1.45	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada
1.6	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada
1.75	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada
1.9	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada
2.05	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada
2.2	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada
2.35	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada

Tabla A.2: Fases Cadenas Flexibles: 7 monómeros

$T^*/\text{Composición}$ Razón f	8 Monómeros				4A4B 0.5
	7A1B 0.125	6A2B 0.25	5A3B 0.375	4A4B 0.5	
0.1	Lamelar Agujerada	Lamelar Agujerada	Lamelar Agujerada	Lamelar Agujerada	Lamelar
0.25	Lamelar Agujerada	Lamelar Agujerada	Lamelar Agujerada	Lamelar Agujerada	Lamelar
0.4	Lamelar Agujerada	Lamelar Agujerada	Lamelar Agujerada	Lamelar	Lamelar
0.55	Lamelar Agujerada	Lamelar Agujerada	Lamelar Agujerada	Lamelar	Lamelar
0.7	Cilíndrica	Columnar	Lamelar	Lamelar	Lamelar
0.85	Cilíndrica	Columnar	Columnar	Lamelar	Lamelar
1	Cilíndrica	Columnar	Lamelar	Lamelar	Lamelar
1.15	Lamelar Agujerada	Lamelar Agujerada	Lamelar Agujerada	Lamelar	Lamelar
1.3	Desordenada	Coexistencia	Lamelar	Lamelar	Lamelar
1.45	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada
1.6	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada
1.75	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada
1.9	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada
2.05	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada
2.2	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada
2.35	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada

Tabla A.3: Fases Cadenas Flexibles: 8 monómeros

		Cadenas Rígidas			6 Monómeros	
T*/Composición	4 Monómeros	5 Monómeros	3A2B	5A1B	3A3B	
Razón <i>f</i>	2A2B	0.5	0.4	0.166	0.5	
0.1	Separación de especies, sin estructura definida					
0.25	Separación de especies, sin estructura definida					
0.4	Separación de especies, sin estructura definida					
0.55	Lamelar Agujerado	Lamelar	Lamelar	Separación de especies, sin estructura definida	Separación de especies, sin estructura definida	Separación de especies, sin estructura definida
0.7	Lamelar	Lamelar	Lamelar	Separación de especies, sin estructura definida	Lamellar	Lamellar
0.85	Lamelar	Lamelar	Lamelar	Bloque con segregación de especies	Lamellar	Lamellar
1.0	Lamelar	Lamelar	Lamelar	Bloque con segregación de especies	Lamellar	Lamellar
1.15	Lamelar	Lamelar	Lamelar	Bloque con segregación de especies	Lamellar	Lamellar
1.30	Desordenada	Desordenada	Lamelar	Bloque con segregación de especies	Lamellar	Lamellar
1.45	Desordenada	Coexistencia		Coexistencia	Desordenada	Desordenada
1.6	Desordenada	Desordenada		Desordenada	Desordenada	Desordenada
1.75	Desordenada	Desordenada		Desordenada	Desordenada	Desordenada
1.9	Desordenada	Desordenada		Desordenada	Desordenada	Desordenada
2.05	Desordenada	Desordenada		Desordenada	Desordenada	Desordenada
2.2	Desordenada	Desordenada		Desordenada	Desordenada	Desordenada
2.35	Desordenada	Desordenada		Desordenada	Desordenada	Desordenada

Tabla A.4: Fases Cadenas Rígidas: 4-6 monómeros

		7 Monómeros		
T*/Composición	6A1B	5A2B	4A3B	
Razón <i>f</i>	0.14285	0.285	0.4285	
0.1	Lamelar	Lamelar	Lamelar	Lamelar
0.25	Lamelar	Lamelar	Lamelar	Lamelar
0.4	Lamelar	Lamelar	Lamelar	Lamelar
0.55	Lamelar	Lamelar	Lamelar	Lamelar
0.7	Lamelar	Lamelar	Lamelar	Lamelar
0.85	Lamelar	Lamelar	Lamelar	Lamelar
1	Lamelar	Lamelar	Lamelar	Lamelar
1.15	Lamelar	Lamelar	Lamelar	Lamelar
1.3	Lamelar	Lamelar	Lamelar	Lamelar
1.45	Lamelar	Lamelar	Lamelar	Lamelar
1.6	Lamelar no definido	Lamelar	Lamelar Agujerada	Lamelar Agujerada
1.75	Lamelar no definido	Lamelar	Lamelar Agujerada	Lamelar Agujerada
1.9	Coexistencia	Lamelar	Lamelar Agujerada	Lamelar Agujerada
2.05	Desordenada	Coexistencia	Coexistencia	Coexistencia
2.2	Desordenada	Coexistencia	Coexistencia	Coexistencia
2.3	Desordenada	Desordenada	Desordenada	Desordenada

Tabla A.5. Fases Cadenas Rígidas: 7 monómeros

		8 Monómeros			
T*/Composición	Razón <i>f</i>	7A1B	5A3B	4A4B	
0.1		Lamellar	Lamellar	Lamellar	Lamellar
0.25		Lamellar	Lamellar	Lamellar	Lamellar
0.4		Lamellar	Lamellar	Lamellar	Lamellar
0.55		Lamellar	Lamellar	Lamellar	Lamellar
0.7		Lamellar	Lamellar	Lamellar	Lamellar
0.85		Lamellar	Lamellar	Lamellar	Lamellar
1		Bloques, con segregación de especies	Lamellar	Lamellar	Lamellar
1.15		Bloques, con segregación de especies	Lamellar	Lamellar	Lamellar
1.3		Lamellar	Lamellar	—	—
1.45		Lamellar	Lamellar	—	—
1.6		Lamellar	Coexistencia	—	—
1.75		Lamellar	Coexistencia	—	—
1.9		Coexistencia	Coexistencia	—	—
2.05		Coexistencia	Coexistencia	—	—
2.2		Desordenada	Coexistencia	—	—
2.35		Desordenada	Desordenada	—	—

Tabla A.6: Fases Cadenas Rígidas: 8 monómeros

Apéndice B

Unidades Reducidas

Para simplificar las simulaciones moleculares, y no manejar cifras muy grandes o muy pequeñas, se acostumbra usar unidades reducidas. Otro objetivo de utilizar las unidades reducidas es poner algunas de las propiedades en términos de las características del sistema como es σ y ϵ , de modo que el algoritmo de las simulaciones no cambia, y solo es necesario variar los parámetros para hacer simulaciones de diferentes sistemas.

Las unidades reducidas utilizadas para las simulaciones moleculares realizadas en este trabajo son las siguientes [27]:

- **Densidad Reducida ρ^***

$$\rho^* = \frac{N\sigma^3}{V} = \rho\sigma^3 \quad (\text{B.1})$$

Donde ρ corresponde a la densidad numérica.

- **Temperatura T^***

$$T^* = k_B T / \epsilon \quad (\text{B.2})$$

- **Energía E^***

$$E^* = E / \epsilon \quad (\text{B.3})$$

- **Longitud L^***

$$L^* = L / \sigma \quad (\text{B.4})$$

Referencias

- [1] P. J. Denning and T. G. Lewis, "Exponential laws of computing growth," *Communications of the ACM*, vol. 60, no. 1, p. 54, 2017.
- [2] L. Leibler, "Theory of microphase separation in block copolymers," *Macromolecules*, vol. 13, p. 1602, 1980.
- [3] G. H. Fredickson and E. Helfand, "Fluctuation effects in the theory of microphase separation in block copolymers," *J. Chem. Phys.*, vol. 87, no. 1, p. 697, 1987.
- [4] D. Andelman and R. E. Rosensweig, "Modulated phases: Review and recent results," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, p. 3785, 2009.
- [5] N. Hadjichristidis, S. Pispas, and G. A. Floudas, *Block Copolymers, Synthetic Strategies, physical properties and applications*. John Wiley and Sons Inc., 2002.
- [6] M. Murat, G. S. Grest, and K. Kremer, "Statics and dynamics of symmetric diblock copolymers: A molecular dynamics study," *Macromolecules*, vol. 32, p. 595, 1999.
- [7] R. G. Larson, "Simulation of lamellar phase transitions in block copolymers," *Macromolecules*, vol. 27, p. 4198, 1994.
- [8] A. J. Schultz, C. K. Hall, and J. Genzer, "Computer simulation of co-polymer phase behavior," *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 22, p. 10329, 2002.
- [9] R. O. Ebewele, *Polymer Science and Technology*. New York: CRC Press, 1996.
- [10] T. A. Osswald and G. Menges, *Material Science of Polymers for Engineers*. München: Hanser Publishers, 2012.
- [11] L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*. New Jersey: Wiley-Interscience, 2006.
- [12] A. Dobry and F. Boyer-Kawenoki, "Phase separation in polymer solution," *J. of Polymer Science*, vol. 2, no. 1, p. 90, 1947.

- [13] J. D. Vavasour and M. D. Whitmore, "Self-consistent mean field theory of the microphases of diblock copolymer," *Macromolecules*, vol. 25, p. 5477, 1992.
- [14] M. W. Matsen and M. Schick, "Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, no. 16, p. 2660, 1994.
- [15] G. Gaucher, M. H. Dufresne, V. P. Sant, N. Kang, D. Maysinger, and J. C. Leroux, "Block copolymer micelles: preparation, characterization and application in drug delivery," *Journal of Controlled Release*, vol. 109, p. 169, 2005.
- [16] C. M. Bates, M. J. Maher, D. W. Janes, C. J. Ellison, and G. Willson, "Block copolymer lithography," *Macromolecules*, vol. 47, 2014.
- [17] M. L. Huggins, "Some properties of solutions of long-chain compounds," *J. Chem. Phys.*, vol. 46, p. 151, 1942.
- [18] P. J. Flory, "Thermodynamics of high polymer solutions," *J. Chem. Phys.*, vol. 10, p. 51, 1942.
- [19] K. H. Meyer *Zeits. f. physik. Chemie*, vol. B44, p. 383, 1939.
- [20] I. Teraoka, *Polymer Solutions. An Introduction to Physical Properties*. New York: John Wiley and Sons Inc., 2002.
- [21] J. Tang, Y. Jiang, X. Zhang, D. Yan, and J. Z. Y. Chen, "Phase diagram of rod-coil diblock copolymer melts," *Macromolecules*, vol. 48, p. 9060, 2015.
- [22] M. W. Matsen, "Effect of architecture on the phase behavior of ab-type block copolymer melts," *Macromolecules*, vol. 45, p. 2161, 2012.
- [23] T. Kawakatsu, *Statistical Physics of Polymers. An Introduction*. Tokyo: Springer, 2001.
- [24] R. G. Larson, "Monte carlo lattice simulation of amphiphilic systems in two and three dimensions," *J. Chem. Phys.*, vol. 89, p. 1642, 1988.
- [25] B. J. Alder and T. E. Wainwright, "Studies in molecular dynamics. i. general method," *J. Chem. Phys.*, vol. 31, no. 2, p. 459, 1959.
- [26] A. L. Benavides, L. A. Cervantes, and J. Torres, "Discrete perturbation theory for the jagla ramp potential," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, p. 16006, 2007.
- [27] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Clarendon Press, 1987.

- [28] M. Rubi and G. Franzese, *Aspects of Physical Biology, Lecture Notes in Physics*. Heidelberg: Springer, 2008.
- [29] R. K. Pathria and P. D. Beale, *Statistical Mechanics*. Oxford: Elsevier, 3rd ed., 2011.
- [30] K. Huang, *Statistical Mechanics*. Canadá: John Wiley and Sons, 2nd ed., 1987.
- [31] W. Greiner, L. Neise, and H. Stöcker, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*. Springer, 1995.
- [32] H. B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. Canadá: John Wiley and Sons, 2nd ed., 1985.
- [33] S. F. W and G. L. Salinger, *Termodinámica, Teoría Cinética y Termodinámica Estadística*. Barcelona: Editorial Reverté, 2nd ed., 1978.
- [34] R. J. Sadus, *Molecular Simulation of Fluids Theory, Algorithms and Object-Orientation*. Victoria: Elsevier, 2002.
- [35] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulations From Algorithms to Applications*. San Diego: Academic Press, 2002.
- [36] G. A. Chapela, G. Saville, and J. S. Rowlinson, "Computer simulation of the gas/liquid surface," *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 59, p. 22, 1975.
- [37] G. A. Chapela, G. Saville, and J. S. Rowlinson, "Computer simulation of a gas-liquid surface part 1.," *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 73, p. 1133, 1977.
- [38] S. C. Wallwork, *Introduction to the Calculation of Structure Factors*. Cardiff: University College Cardiff Press, 2001.
- [39] D. Adriienko, "Introduction to liquid crystals," *International Max Planck Research School*, p. 1, 2006.
- [40] P. J. Collings and M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics*. Philadelphia: Taylor and Francis, 2009.
- [41] G. A. Chapela, E. Díaz-Herrera, J. C. Armas-Pérez, and J. Quintana-H, "Effect of flexibility on liquid-vapor coexistence and surface properties of vibrating square well chains in two and three dimensions," *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 224509, p. 1, 2003.
- [42] D. C. Rapaport, "Molecular dynamics study of a polymer chain in solution," *J. Chem. Phys.*, vol. 71, p. 3299, 1979.

- [43] G. A. Chapela, S. E. Martínez-Casas, and J. Alejandre, "Molecular dynamics for discontinuous potentials," *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics.*, vol. 53, no. 1, p. 139, 1984.