UNIVERSIDAD AUTONOMA DE TLAXCALA

Facultad de Ciencias Básicas Ingeniería y Tecnología

CÁLCULO DE LA ENERGÍA LIBRE DEL PROCESO DE MICELIZACIÓN DE POLÍMEROS ASOCIATIVOS EN SOLUCIONES MEDIANTE DINÁMICA MOLECULAR

TESIS

QUE PARA OBTNER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA

BULMARO QUIROZ HERNÁNDEZ

ASESOR

Dr. JORGE CASTILLO TEJAS

APIZACO TLAX., FEBRERO 2023

Universidad Autónoma de Tlaxcala

Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología

Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología

C. M.C.
BULMARO QUIROZ HÉRNANDEZ
PASANTE DEL DOCTORADO
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA.

P R E S E N T E

Por medio del presente, comunico a usted que considerando el dictamen de la comisión revisora integrada por los ***CC. Dr. Arturo Elías Domínguez, Dr. Pedro Raymuindo García Morán, Dra. Shirley Carro Sánchez, Dr. Fernando Pérez Villaseñor y Dr. Jorge Castillo Tejas,*** para el examen de **TESIS** titulada **"CÁLCULO DE LA ENERGÍA LIBRE DE PROCESO MICELIZACIÓN DE POLÍMEROS ASOCIATIVOS EN SOLUCIONES MEDIANTE DINÁMICA MOLECULAR"**. Se autoriza la impresión del mismo para continuar con los trámites de titulación del Doctorado en Ciencias Ingeniería Química.

Sin otro particular a que referirme, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial y afectuoso saludo.

A T E N T A M E N T E
"POR LA CULTURA A LA JUSTICIA SOCIAL"
Apizaco, Tlax., 9 de febrero de 2023.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE TLAXCALA MCMLXXVI
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA SECRETARÍA

DR. MIGUEL ÁNGEL MUNIVE ROJAS
SECRETARIO DE LA FACULTAD

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE TLAXCALA

Facultad de Ciencias Básicas Ingeniería y Tecnología

División de Estudios de Posgrado

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental y de Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de investigación realizadas durante el periodo que me fue asignado para desarrollar mi trabajo de tesis y que dicha información pertenece a la Universidad Autónoma de Tlaxcala.

Apizaco, Tlaxcala; a 9 de Febrero de 2023.

BULMARO QUIROZ HERNÁNDEZ

Nombre y firma del Sustentante.

CÁLCULO DE LA ENERGÍA LIBRE DEL PROCESO DE MICELIZACIÓN DE POLÍMEROS ASOCIATIVOS EN SOLUCIONES MEDIANTE DINÁMICA MOLECULAR

Por: Bulmaro Quiroz Hernández

Resumen

En este trabajo de Dinámica Molecular de equilibrio se predice el cambio de la energía libre de Helmholtz (ΔA), para soluciones de polímeros asociativos del tipo telequélico. La ΔA se calcula utilizando el método de Integración Termodinámica. Las cadenas de polímero y los sitios de solvente son simulados utilizando una escala de grano grueso en un ensamble NVT. Las simulaciones tienen lugar en el intervalo de concentración $0.03 \leq c \leq 0.25$, de modo que es posible la formación de agregados. Considerando como configuración inicial un sistema con cadenas totalmente dispersas, un aumento en las interacciones de los stickers indica el inicio del proceso de micelización. Los resultados permiten establecer que en el proceso de micelización, la solución con mayor concentración experimenta una mayor cinética de agregación sin cambios significativos en el radio de giro y con formación de redes transitorias entre flores micelares. La disminución de la energía libre está asociada al movimiento de los stickers para formar agregados y alcanzar la estabilidad. Cuando las soluciones son termodinámicamente estables, la energía libre y la entropía configuracional disminuye y aumenta de forma no lineal con la concentración, respectivamente. Por debajo de la CMC, este comportamiento está asociado, con la formación del primer agregado termodinámicamente estable. Arriba de la CMC, se sugiere que la distribución de agregados más estable aumenta con la concentración de la solución, de modo que la energía libre continúa disminuyendo porque las asociaciones entre los agregados pueden conducir a una red transitoria de agregados (formación de puentes entre agregados).

Dirigida por:

Dr. Jorge Castillo Tejas

Agradecimientos

A Dios, por las bendiciones que ha derramado en mi vida, por enseñarme su infinita bondad y amor.

A Vero, por tu Amor y apoyo que me das. Gracias por estar a mi lado estos años, por compartir conmigo momentos de dicha y alegría y también de tristeza... Te amo.

A mis hijos Emmanuel y Samuel, por ser el motor que me impulsan a ser mejor cada día, por su cariño, por el amor que me brindan día a día.

A mis padres Isabel y Juan por ser un ejemplo en mi vida de superación, a mi hermana Adriana por su cariño y mi hermana María de los Ángeles (1992-2008) que está en el cielo, a mi sobrino Santiago.

A la familia Romero Montiel por las muestras de amor y apoyo que hemos recibido.

Al Dr. Jorge Castillo Tejas, por la oportunidad de trabajar con él, por sus enseñanzas, apoyo y paciencia. Me han enseñado una filosofía del mundo de la ciencia que agradezco de corazón. Gracias Dr.

A la comisión revisora por su contribución al enriquecimiento al presente trabajo.

Agradecer al Dr. Fernando Pérez Villaseñor por el apoyo brindado como coordinador del posgrado.

Al proyecto DGAPA-UNAM (IN100620)

De este trabajo de investigación derivó en una publicación:

Free energy calculations in associative polymers using molecular dynamics, Molecular Simulation. B. Quiroz-Hernández, J. Castillo-Tejas y O. Manero. Molecular Simulation, 2022, 48, 1062-1071.

Índice

Resumen i

Agradecimientos ii

Índice iv

Índice de Figuras vii

Índice de Tablas viii

NOMENCLATURA ix

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN 1

CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO 5

2.1 Fluidos Complejos 5

2.2 Mecánica estadística 7

2.2.1 El método Monte Carlo 9

2.2.2 Dinámica Molecular 10

2.3 Modelo de interacción molecular 12

2.3.1 Potencial Lennard-Jones 13

2.3.2 Potencial FENE 14

2.3.3 Potencial Atractivo 14

2.4 Ecuaciones de movimiento 15

2.5 Condiciones de frontera periódicas 15

2.6 Unidades reducidas 18

2.7 Energía libre 19

CAPÍTULO 3 DETALLES DE SIMULACIÓN 21

3.1 Sistema de estudio 21

3.2 Unidades del sistema 22

3.3 Condiciones de las simulaciones 23
3.4 Simulación 23
3.5 Inicialización 24
3.5.1 Posiciones iniciales 24
3.5.2 Algoritmo de integración 25
3.6 Equilibración 26
3.7 Producción 27
3.7.1 Calculo de la Energía Libre 27
3.7.2 Calculo de la Entropía 30
3.7.3 Número de coordinación 30
3.7.4 Cálculo del área superficial 31
3.7.5 Función de distribución radial 32
3.7.6 Radio de giro 33
3.7.7 Análisis del número de agregados (cluster) 34
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN 35
4.1 Función de la energía potencial ($\boldsymbol{U}(\mathbf{r}^{\mathbf{N}}, \boldsymbol{\lambda})$) y Parámetro de acoplamiento $\boldsymbol{\lambda}$ 35
4.2 Formación de agregados 37
4.3 Cambio de energía libre y cambio de entropía 41
4.4. Área superficial disponible $\boldsymbol{A_{surf}}$ y energía atractiva $\boldsymbol{U_A}$ 43
4.5 Análisis estructural 44
4.5.1 Distribución de probabilidad en la formación de agregados 44
4.5.2 Función de distribución radial y número de coordinación 45
4.5.3 Radio de giro $\boldsymbol{R_g^2}$ 47
4.6 Configuraciones finales 48
CONCLUSIONES 50

SUGERENCIAS 51

REFERENCIAS 52

APÉNDICE A 61

Índice de Figuras

Figura 2.2 a) Representación esquemática de los polímeros asociativos tipo telequelico y b) forma de los agregados formados. 7

Figura 2.3 a) Representación esquemática de los polímeros asociativos del tipo multi sticker. 7

Figura 2.4 Condiciones de frontera periódicas en dos dimensiones. 17

Figura 2.5 Convención de mínima imagen en un sistema de dos dimensiones. El círculo punteado representa el potencial del radio de corte. 17

Figura 3.1 Representación esquemática de los polímeros asociativos (molécula telequelica). 22

Figura 3.2 Posiciones iniciales $\mathbf{r^N}$ para las moléculas de solvente (color verde) y cadenas de polímero fundido (cadenas rojas). 25

Figura 3.3 Distribución normal de la componente $\boldsymbol{x}$ del vector de velocidad para las partículas del sistema. 27

Figura 3.4 Representación esquemática de la reducción del área superficial. 32

Figura 3.5 Función de distribución radial. 33

Figura 3.6 Representación del radio de giro de una molécula. 34

Figura 4.1 Función de energía potencial $U(\mathrm{r}^N, \lambda)$ con respecto al tiempo para una solución de polímeros asociativos para los valores de referencia del parámetro de acoplamiento λ a una concentración fija de 0.20. 36

Figura 4.2 Derivada de la energía potencial con respecto a λ, para una solución de polímeros asociativos ($c = 0.20$) 37

Figura 4.3 Energía atractiva U_A respecto al tiempo, para soluciones de polímeros asociativos ($\lambda = 1$). 38

Figura 4.4 Cambio en el área superficial (ΔA_{Surf}) como función del tiempo a las concentraciones por sitio de 0.05 y 0.025. 39

Figura 4.5 Cambio en el radio de giro (ΔR_g^2) como función del tiempo a las concentraciones por sitio de 0.05 y 0.025. 40

Figura 4.6 Conformación molecular a varios tiempos: (a) ($t = 0$), (b) ($t = 2500$) y (c) etapa final ($t = 12000$) para polímeros asociativos (λ = 1) a una concentración fija (0.05).

Puntos azules (stickers), cadenas rojas (sitios no stickers) y puntos verdes (sitios de solvente). 41
Figura 4.7 Energía libre de Helmholtz respecto a la concentración por sitio (c), para los polímeros asociativos. 42
Figura 4.8 Entropía del proceso de micelización variando la concentración por sitio (c), para polímeros asociativos. 43
Figura 4.9 (a) Área superficial disponible de los stickers (A_{Surf}) y (b) energía atractiva UA, para soluciones de polímeros asociativos ($\lambda = 1$) en el rango de concentración $0.03 \leq c \leq 0.25$. 44
Figura 4.10 Distribución del tamaño de cluster m para polímeros asociativos variando la concentración por sitio ($\lambda = 1$). 45
Figura 4.11 Función de distribución radial a 0.05 de concentración por sitio para polímeros asociativos ($\lambda = 1$). 46
Figura 4.12 Variación de número de coordinación (n_c) como una función de la concentración por sitio (c) para polímeros asociativos ($\lambda = 1$). 47
Figura 4.13 Cambio en el radio de giro ΔR_g^2 como una función de la concentración por sitio (c) para polímeros asociativos ($\lambda = 1$). 48
Figura 4.14 Configuración final para soluciones de polímeros asociativos ($\lambda = 1$), debajo y arriba de la concentración micelar crítica (CMC): (a) $c = 0.05$ y (b) $c = 0.20$. Puntos azules (stickers), cadenas rojas (sitios no-stickers). 49

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Ensambles usados en Simulación Molecular 8
Tabla 3.1 Condiciones de simulación 22
Tabla 3.2 Variables normalizadas utilizadas en las simulaciones 23

NOMENCLATURA

A_{sp}	Área de sitio esférico
A_{surf}	Área superficial disponible de los sitios hidrófobos
ΔA	Diferencia de energía libre de Helmholtz
A	Energía libre de Helmholtz
$\mathbf{a}_i$	Vector de aceleración
(c)	Concentración por sitio
CAC	Concentración de Asociación Crítica
CAT	Temperatura de Asociación Crítica
CFP	Condición de frontera periódica
CMC	Concentración Micelar Critica
DM	Dinámica Molecular
E_i	Energía del sistema
$E_i(\boldsymbol{p}^N, \boldsymbol{r}^N)$	Energía del sistema en el estado *i*
E_k	Energía cinética instantánea
El	Número de segmentos en la cadena
FEP	Perturbación de la energía libre
$\mathbf{F}_i$	Fuerza sobre la partícula *i*
$H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$	Hamiltoniano
$g(r)$	Función de distribución radial
$g_{HS}(r)$	Función de distribución radial de los sitios hidrófobos
HS	Sitios Hidrófobos
k_B	Constante de Boltzman
k_v	Constante del resorte
$\mathbf{L}$	Momento angular total
L	Longitud de la caja de simulación
L_g	Número de grados de libertad acoplados al termostato
M	Número de cadenas lineales de polímero asociativo
m_i	Masa de cada sitio

m	Tamaño del cluster
$\mathbf{M}$	Momento lineal total
MC	Monte Carlo
N	Número de partículas
N_{HS}	Número de stickers en la solución
n	Exponente de la parametrización no lineal en el cálculo de la energía libre
n_c	Número de coordinación
$n_{c,max}$	Número de coordinación máximo
P	Presión
PAS	Polímeros Asociativos
$p(m)$	Tamaño de cluster
$\mathbf{p}^N$	Momento de las N partículas
$\mathbf{P}_i$	Momento sobre la partícula *i*
Q_i	Función de partición
Q	Masa del termostato
r_{ij}	Distancia escalar entre las partículas *i* y *j*
r_C	Radio de corte
R_g	Radio de giro
R_0	Máxima extensión que puede tener el enlace entre dos sitios adyacentes de una cadena
$\mathbf{r}^N$	Vector de posición de las N partículas
$\mathbf{r}_m$	Centro de masa de las cadenas
$\mathbf{r}_i$	Posición sobre la partícula *i*
S	Número de partículas de solvente
SM	Simulación Molecular
ΔS	Diferencia de entropía
T	Temperatura
t	Instante de tiempo
Δt	Incremento finito de tiempo
TI	Integración termodinámica

U_i	Energía potencial del estado i
$U_{LJ}(r_{ij})$	Energía potencial Lenard-Jones
$U_{LJM}(r_{ij})$	Energía potencial Lenard-Jones modificada
$U_{FENE}(r_{ij})$	Energía potencial FENE
$U_A(r_{ij})$	Energía potencial atractiva
$U(r^N)$	Energía potencial del sistema
$U(\mathrm{r}^N,\lambda)$	Energía potencial parametrizada
$U(r_{ij})$	Energía potencial entre pares de partículas
$V(\mathbf{r})$	Potencial efectivo en el Hamiltoniano
$\mathbf{v}^N$	Vector de velocidad de las N partículas
$\mathbf{v_i}$	Velocidad sobre la partícula *i*
V_ξ	Coordenada de velocidad del termostato

GRIEGAS

β	Temperatura recíproca $(1/k_BT)$
ρ	Densidad por sitio
ε_c	Parámetro energético del potencial atractivo
ε	Parámetro energético del potencial Lenard-Jones
λ	Parámetro de acoplamiento usado en la alquimia computacional
σ	Diámetro de los sitios
ω	Densidad del espacio fase
ω_p	Frecuencia con la que el termostato fluctúa

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

Las moléculas anfifilas son macromoléculas que contienen grupos hidrófobos conocidos como stickers, colocados a lo largo de la cadena o en los extremos de la cadena y una columna vertebral hidrófila flexible. Los grupos hidrófobos interactúan fuertemente en soluciones acuosas mientras que las interacciones hidrófilas no exhiben fuertes interacciones [1]. La formación de agregados es un fenómeno natural que ocurre en moléculas anfifilas en solución acuosa denominado micelización, en el cual, los sitios hidrófobos de las moléculas reducen su contacto con el solvente [2]. La presencia de agregados en la solución, modifica las propiedades fisicoquímicas de la misma, como la viscosidad, conductividad eléctrica, tensión superficial, presión osmótica y la energía libre, entre otras [3]. Típicamente, la formación de agregados ocurre cuando la concentración excede la Concentración Micelar Critica (CMC) [4], abajo de la CMC el sistema es predominantemente disperso [5]. El proceso de micelización ha generado un especial interés en los últimos años [6], puesto que la solución que forma agregados puede utilizarse como modificador de la viscosidad, emulsificante, lubricante, en el tratamiento de aguas residuales, en operaciones de recuperación de petróleo [7], y en aplicaciones biológicas [8].

Entre los sistemas con moléculas anfifilas se encuentran las soluciones de polímeros asociativos y de surfactantes. Los polímeros asociativos son cadenas hidrófilas que contienen grupos hidrófobos o iónicos denominadas en este trabajo como stickers, de modo que, al aumentar la concentración se asocian entre sí para forman agregados [9]. Los

polímeros asociativos tipo telequelicos son cadenas solubles en agua con stickers situados en los extremos de la cadena [10].

La formación de agregados y la CMC se han estimado mediante técnicas experimentales como fluorescencia, dispersión de luz estática, dispersión de luz dinámica, calorimetría dinámica, resonancia paramagnética de electrones, resonancia magnética nuclear y dispersión de neutrones de ángulo pequeño [11-16]. Utilizando modelos teóricos, la formación de agregados se ha analizado mediante las contribuciones del estiramiento de las cadenas en el núcleo, la energía de la interfase y el volumen excluido de la corona [17-20]. Recientemente, la Simulación Molecular (SM) se ha utilizado para analizar las propiedades de equilibrio y flujo de polímeros asociativos en el proceso de micelización [21,22]. Además, se han utilizado cálculos de energía libre para describir: (1) la formación espontanea de agregados en soluciones de surfactantes y distribuciones del tamaño de micelas durante el proceso de micelización [17], y (2) cambios conformacionales de macromoléculas en soluciones acuosas (como el plegamiento de proteínas [23,24], o unión proteína-ligando) y la difusión de sustancias químicas a través de la membrana celular [25].

En el proceso de micelizacion de polímeros asociativos del tipo telequélico en solución generalmente se produce la formación de puentes entre agregados. La existencia de puentes entre agregados genera un aumento en la entropía configuracional y un mínimo en la energía libre [10,26]. Para soluciones ideales de polímeros telequélicos sin efectos de volumen excluidos, Bahia y col. [27] predicen un incremento en la entropía de $0.69\mathrm{k_B}$ y un cambio de energía libre de $-0.69k_BT$ por cadena durante la formación de agregados. Por otro lado, Meng y Russell [19] predicen el número de agregación a partir de la energía libre, estructura molecular y tensión superficial de los sitios hidrófilos y stickers. Los autores establecen que el número de agregación más probable está asociado con un mínimo en la energía libre, el cual, depende de las fluctuaciones térmicas. Otros autores [28] establecen que al aumentar la concentración de la solución se forma una red transitoria tridimensional. Bajo estas condiciones, aumenta el número de cadenas por agregado y disminuye la energía libre de la solución.

Utilizando un esquema isobárico Semi-Gran Canónico Monte Carlo en combinación con Umbruella Sampling, Pool y col. [29] determinaron la energía libre del proceso de

micelización de surfactantes en un solvente del tipo Lenard-Jones. Los autores establecen que el tamaño óptimo del agregado corresponde al número de agregación, en el cual, la energía libre es un mínimo. Resultados similares son obtenidos por Yoshii y col. [21], utilizando Dinámica Molecular (DM) con Integración Termodinámica (TI) para calcular la energía libre del proceso de micelización de una solución acuosa de dodecil sulfato de sodio. Nuevamente, el mínimo en la energía libre está asociado al tamaño óptimo y estructura de las micelas formadas. Yoshii and Okazaki [30] realizaron un estudio de la estabilidad estructural de las micelas del dodecil sulfato de sodio, utilizando el algoritmo de poliedros de Voronoi mediante DM. Los autores encontraron que el área superficial del grupo hidrófobo en contacto con el solvente disminuye al aumentar el tamaño de la micela. Esto implica que los grupos hidrófobos se asocian, disminuyendo el contacto con el agua. La eliminación del agua de hidratación de la superficie del grupo hidrófobo aumenta la entropía total del sistema, estabilizando el agregado. Este resultado corresponde a la disminución de la energía libre del proceso de micelización en función del tamaño de la micela.

Liu y col. [31,32] utilizaron Dinámica Molecular y Perturbación de Energía Libre (FEP) para estudiar la compensación de entalpía-entropía de soluciones de surfactantes iónicos. Los autores mostraron que el proceso de micelizacion es impulsado por los cambios en la entropía configuracional y establecen que un incremento en el número de átomos de carbono en las cadenas hidrófobas, aumentan la estabilidad termodinámica de los agregados. Cass y col. [33], utilizaron dinámica browniana para predecir la formación de agregados en polímeros asociativos, encontraron que la distribución de agregados obtenida en las simulaciones se puede comparar favorablemente con las predicciones de la teoría de la energía libre de Meng-Russell [19].

Con Dinámica Molecular se ha analizado el proceso de formación de agregados [7,34,35] en condiciones de flujo. Khalatur y col. [34] encontraron que el esfuerzo de corte reduce la energía libre y aumenta el número de agregación, debido a que disminuye la fracción de cadenas en forma de flor micelar e incrementa la que forman puentes entre los agregados. Además, los autores demuestran que el número de agregación más probable corresponde a un mínimo en la energía libre.

A partir de los trabajos previos se puede establecer que el proceso de micelización ha sido abordado con trabajos experimentales, teóricos y de Simulación Molecular llegando a las siguientes conclusiones: (1) el proceso de micelización afecta la formación de puentes entre agregados y el número de agregación; (2) los puentes entre agregados generan un incremento en la entropía configuracional y reducción en la energía libre; (3) la mayoría de los trabajos indican que el tamaño óptimo del agregado está relacionado con el número de agregación más probable y a un mínimo en la energía libre; (4) el cambio en la energía libre está asociado con el tamaño del agregado y la estructura de la micela; (5) y finalmente, al incrementarse el tamaño del agregado disminuye el área de contacto entre los stickers y sitios hidrófilos. Basados en estas conclusiones, en este trabajo se implementó un análisis configuracional del proceso de micelizacion de polímeros asociativos del tipo telequélico mediante DM y cálculos de la energía libre.

Por lo anterior, el objetivo principal del presente trabajo es predecir los cambios de energía libre observados durante el proceso de micelización en soluciones de polímeros telequélicos, mediante DM utilizando Integración Termodinámica en condiciones de equilibrio.

Para cumplir con el objetivo principal se proponen los siguientes objetivos específicos:

- Proponer la parametrización correspondiente al modelo del potencial molecular, para determinar la energía libre, mediante la Integración Termodinámica (computational alchemy), utilizando un enfoque no lineal similar al utilizado por Resat y Mezei [36] y Mezei [37,38].
- Analizar el proceso de formación de agregados (cuando los stickers forman los primeros agregados y hasta cuando el sistema alcanza el estado estable).
- Determinar las propiedades estructurales y de conformación de los polímeros asociativos (radio de giro, área de contacto entre stickers), para encontrar una relación entre la conformación molecular y la energía libre del sistema, por encima y por abajo de la CMC.

CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO

2.1 Fluidos Complejos

Los fluidos complejos poseen propiedades mecánicas intermedias entre los líquidos y los sólidos ordinarios. Muchos fluidos complejos son intermedios entre el sólido y el líquido, ya que mientras mantienen su forma por un tiempo, finalmente fluyen. Son sólidos en cortos tiempos y líquidos por largos tiempos; por lo tanto, son conocidos como viscoelásticos. El tiempo requerido para que cambien de sólido a líquido varía de fracciones de segundo a días o incluso años, dependiendo del fluido. Los ejemplos de fluidos complejos con grandes tiempos de relajación estructural o molecular incluyen líquidos que forman vidrio, polímeros fundidos, soluciones micelares, entre otros [39].

Los Polímeros Asociativos (PAS) pertenecen a los fluidos complejos. Los PAS contienen stickers que tienen una tendencia a asociarse en presencia de solventes selectivos. Los stickers se pueden distribuir aleatoriamente a lo largo de la cadena o se pueden agrupar en bloques [40]. Uno de los principales usos de los PAS es transmitir propiedades reológicas útiles a las soluciones, como el aumento de la viscosidad, gelificación, adelgazamiento y el espesamiento [9].

Los PAS pueden contener un solo bloque hidrófobo (sticker) conectado a uno o más bloques solubles, como se observa en la Figura 2.1a. Los stickers se ensamblan por encima de una concentración de asociación crítica (CAC) y / o temperatura (CAT), con una variedad de morfologías, de las cuales las esferas y gusanos son las más comunes, análogo a las soluciones de surfactante (ver Figura 2.1b).

Si los polímeros contienen más de un bloque hidrófobo, estos bloques pueden asociarse en los mismos agregados o en diferentes agregados mediante puentes entre los agregados. El caso más simple es el de los polímeros telequélicos que contienen bloques hidrófobos o stickers situados en los extremos de las cadenas (ver Figura 2.2a). La agregación reversible conduce a la formación de agregados como flores micelares, puentes entre flores (ver Figura 2.2b), con un aumento en la concentración se forma de una red transitoria reversible [9,41].

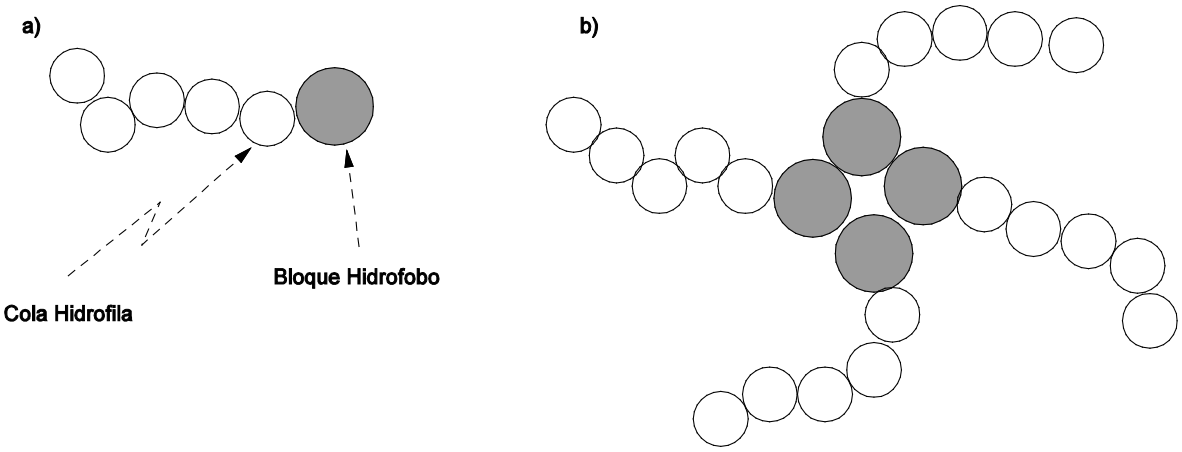

Figura 2.1 a) Representación esquemática de los polímeros asociativos de un solo bloque hidrófobo y b) forma de los agregados formados.

La asociación de polímeros que contienen varios bloques hidrófobos a lo largo de la cadena hidrófila (polímeros multi-sticker) es más complicada, ya que las coronas y núcleos no están bien definidos y una cadena se puede unir a varios núcleos (ver Figura 2.3). Los agregados resultan de interacciones tanto intra como intermoleculares y su contribución respectiva es una función de la concentración del polímero. Los polímeros multi-sticker pueden formar una red transitoria como los polímeros telequélicos. En cuanto a sus homólogos telequélicos, el tamaño y la naturaleza química de los bloques hidrófobos afectan tanto a las propiedades estáticas como a las dinámicas, pero también debe considerarse su distribución a lo largo de la cadena del polímero [9].

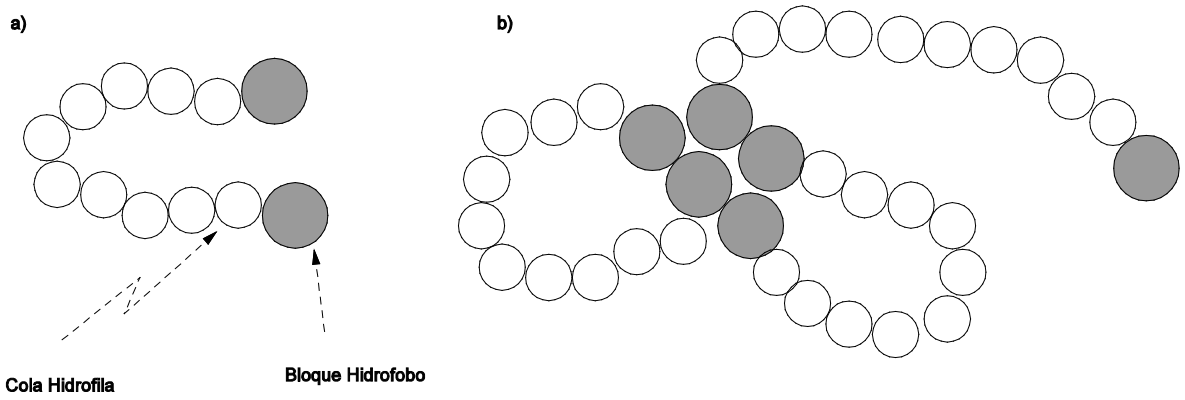

Figura 2.2 a) Representación esquemática de los polímeros asociativos tipo telequelico y b) forma de los agregados formados.

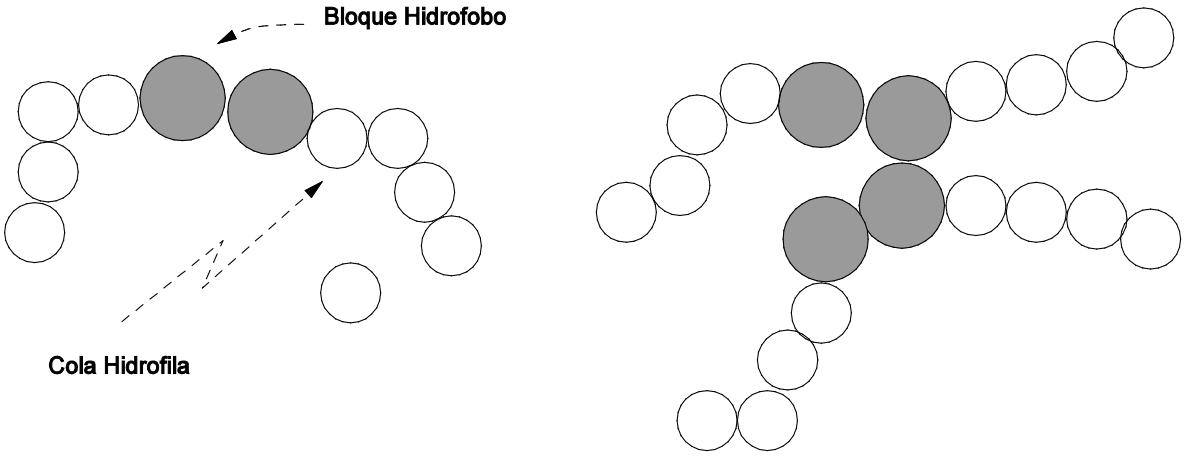

Figura 2.3 a) Representación esquemática de los polímeros asociativos del tipo multi sticker.

2.2 Mecánica estadística

La mecánica estadística es la rama de la Física que estudia sistemas macroscópicos desde un punto de vista microscópico o molecular. Tiene como objetivo el entendimiento y predicción de fenómenos macroscópicos así como el cálculo de propiedades macroscópicas a partir de las propiedades de las moléculas que conforman el sistema.

La hipótesis ergódica [42], fundamental en la mecánica estadística, postula que los promedios de las magnitudes termodinámicas efectuados sobre un ensamble dado son iguales al promedio temporal cuando el sistema se encuentra en equilibrio. Un ensamble es un gran número de réplicas con diferentes configuraciones microscópicas y con estados termodinámicos (macroscópicos) idénticos. Esta hipótesis, apoyada por evidencias

experimentales, hace posible la termodinámica estadística y por lo tanto los métodos de Simulación Molecular (SM).

En la Tabla 2.1 se muestran diferentes tipos de ensambles utilizados en Simulación Molecular. Dependiendo de la aplicación deseada, se pueden utilizar diferentes ensambles. Para un problema determinado, la selección del tipo de ensamble se hace generalmente de tal manera que las variables corresponden a las que son controladas experimentalmente. En el ensamble canónico (NVT) se definen la temperatura, el número de moléculas y el volumen. En este ensamble se pueden predecir, entre otras propiedades, la energía, la presión y el potencial químico promedio [43].

Tabla 2.1. Ensambles usados en Simulación Molecular

Ensamble	**Abreviatura**
Microcanónico	NVE
Canónico	NVT
Gran Canónico	μVT
Isobárico Isotérmico	NPT

Los orígenes de la SM datan en la teoría de muestreo estadístico y ha ido evolucionando como una herramienta ampliamente usada [44]. Metrópolis y col. [45] realizaron los primeros trabajos de simulación en el campo de la física. Mediante SM se obtiene la relación entre las propiedades macroscópicas y el detalle microscópico, a partir de modelos moleculares que describen las interacciones que se llevan a cabo entre las moléculas que conforman el sistema de interés.

Dentro de la SM existen diversas técnicas de simulación, las de mayor relevancia son la Dinámica Molecular (DM) y Monte Carlo (MC) [46-48]. La información generada por DM en cada instante de tiempo son las posiciones y las velocidades, mientras que con el método MC se obtienen solamente las posiciones de las partículas. La diferencia entre estas técnicas es que el método MC es estocástico, mientras que el método de DM es determinístico.

Unas de las principales ventajas de la SM es que con ella es posible estudiar propiedades termodinámicas y dependientes del tiempo como coeficientes de transporte [46,48,49]. La

SM permite evaluar de una manera eficiente propiedades como capacidad calorífica, comprensibilidad, equilibrio de fases, propiedades interfaciales. Además es usada para el estudio de polímeros, solidos, biomoléculas, dinámica de fluidos entre otras [48].

2.2.1 El método Monte Carlo

La técnica Monte Carlo MC es un método puramente estocástico. Se usa para el cálculo de propiedades de equilibrio (estáticas), el cual, se basa en la generación de nuevas configuraciones aleatorias en el sistema, y en función de estas configuraciones de moléculas en equilibrio se puede generar un promedio de la propiedad macroscópica (capacidades caloríficas, entalpías, presiones de vapor, análisis del equilibrio de fases, etc.).

El método normalmente empleado es el esquema MC de Metropolis [45]; se seleccionan configuraciones con una probabilidad $exp(-U/k_BT)$ y se ponderan uniformemente. Esto se hace de la siguiente forma. Las N partículas son colocadas en una configuración inicial. Cada partícula es tentativamente desplazada al azar. Para cada movimiento, se calcula el cambio en la energía potencial ΔU, si ΔU es negativa, entonces se permite el movimiento. Si ΔU es positiva, se permite el movimiento con una probabilidad igual a $exp(-U/k_BT)$. Para decidir si permitir el movimiento o no, se genera un numero aleatorio entre 0 y 1. Si el número aleatorio es menor que $exp(-U/k_BT)$, el movimiento se permite, si el número aleatorio es mayor a $exp(-U/k_BT)$ se rechaza el movimiento y la partícula se queda en su posición anterior. Después de que cada partícula es movida se cumple un ciclo MC.

Al igual que con una simulación de DM, la simulación MC se inicia con la asignación de posiciones y orientaciones iníciales de todas las partículas involucradas. Seguido de la etapa de equilibración donde se generan diferentes configuraciones, hasta que las propiedades del sistema fluctúan alrededor de un valor promedio. Posteriormente, viene la etapa de producción que es cuando el sistema está en equilibrio y donde se obtienen el promedio de la propiedad de interés. Una forma de identificar que el sistema ha llegado al equilibrio es cuando la temperatura, densidad y presión fluctúan alrededor de un valor constante y cabe mencionar que la configuración inicial es independiente del valor de la propiedad. Esto es, si se llegara a probar diferentes configuraciones iniciales del sistema el

valor de la propiedad no se tiene que ver afectado, esta es otra manera de comprobar si el sistema está en equilibrio [50].

2.2.2 Dinámica Molecular

Los métodos de Dinámica Molecular (DM) emplean la mecánica Newtoniana para generar los movimientos de las moléculas a partir de las fuerzas intermoleculares del modelo molecular. En DM se determina el movimiento de moléculas individuales dentro de un grupo de moléculas que describan sistemas sólidos, líquidos y/o gases. El movimiento de las moléculas está descrito por los cambios de sus posiciones, velocidades y orientación en el tiempo. Para obtener la evolución en el tiempo se resuelven las ecuaciones de movimiento propuestas por Newton para un modelo molecular [46].

El estado dinámico de un sistema de *N* partículas que interactúan entre sí por medio del modelo molecular, se representa por el vector de posición $\mathbf{r}^N$ y el vector de momento generalizado $\mathbf{p}^N$. Las posiciones y velocidades de las moléculas cambian con el tiempo al resolver las ecuaciones de movimiento de Newton. Sin embargo, la forma funcional de la segunda ley de Newton no depende del tiempo. Por consecuencia existe una función conocida como Hamiltoniano del sistema, la cual es una constante en el tiempo y es dependiente de la posición y velocidad de las moléculas [46], dada por:

$$H(\mathbf{p},\mathbf{r}) = C \tag{2.1}$$

donde *H* es el Hamiltoniano. En su forma clásica, el Hamiltoniano puede ser expresado como la suma de la energía cinética más la energía potencial dada por:

$$H(\mathbf{p},\mathbf{r}) = \frac{1}{2m}\sum_i \mathbf{p}_i + U(\mathbf{r}) \tag{2.2}$$

donde $\mathbf{P}_i$es el momento cinético de la partícula i, y $U(\mathbf{r})$ es la energía potencial. Es posible obtener las ecuaciones de movimiento utilizando el Hamiltoniano del sistema. Por lo que, primero se obtiene la derivada total respecto al tiempo de la ecuación (2.1):

$$\frac{dH}{dt} = \sum_i \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i}\dot{\mathbf{p}}_i + \sum_i \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i}\dot{\mathbf{r}}_i = 0 \tag{2.3}$$

De la misma forma, de la ecuación de la ecuación (2.3) se obtienen la derivada total respecto al tiempo:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{m}\sum_i \mathbf{p}_i \dot{\mathbf{p}}_i + \sum_i \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i}\dot{\mathbf{r}}_i = 0 \tag{2.4}$$

Comparando cada termino de las ecuaciones (2.3) y (2.4) se obtiene la primera ecuación de movimiento

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\dot{\mathbf{p}}_i}{m} \tag{2.5}$$

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \tag{2.6}$$

Sustituyendo la ecuación (2.5) en la ecuación (2.3) se obtiene lo siguiente:

$$\sum_i \left[\dot{\mathbf{p}}_i + \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i}\right]\dot{\mathbf{r}}_i = 0 \tag{2.7}$$

Para que la igualdad de la ecuación (2.7) se cumpla se necesita que:

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{F}_i \tag{2.8}$$

la ecuación (2.8) representa la segunda ecuación de movimiento. Para estudiar la dinámica de un sistema, las ecuaciones de movimiento son resueltas para cada partícula del sistema. Una vez conocida la fuerza $\mathbf{F}_i$ que actúa sobre una partícula i, así como su posición $\mathbf{r}_i$ y velocidad $\mathbf{v}_i$ en el instante t, es posible calcular la nueva posición de la partícula transcurrido un incremento finito de tiempo (Δt). En ausencia de cualquier campo externo (condición de equilibrio), las Ecuaciones de Movimiento por si solas permiten que se conserven ciertas propiedades del sistema: (1) la energía total del sistema que es el Hamiltoniano (H), (2) el momento lineal total ($\mathbf{M}$) y el momento angular total ($\mathbf{L}$) [51].

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{p}_i \tag{2.9}$$

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i \tag{2.10}$$

Una vez dispuestas las expresiones necesarias para tratar el movimiento de las partículas, se escogen las condiciones en las que la simulación tendrá lugar. Esta elección puede, en ocasiones, venir impuesta por la naturaleza del sistema que se esté estudiando. En general, en la mayoría de los procesos químicos existe conservación en el número total de partículas N que definen el sistema. Otro factor decisivo sobre las condiciones de trabajo será la disponibilidad de datos experimentales con los que comparar resultados [43,44,52].

2.3 Modelo de interacción molecular

El modelo de interacción molecular en un sistema contienen dos tipos de interacciones: (1) entre las moléculas del sistema y (2) entre las moléculas y los alrededores. La energía potencial del sistema se puede expresar como suma de las contribuciones entre moléculas individuales, pares de moléculas, ternas de moleculas, etcétera.

$$U(r^N) = \sum_{i=1}^{N} U_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\sum_{k>j>i}^{N} U_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \ldots + U_{ijk\ldots N} \tag{2.11}$$

El primer término proviene de la presencia de un campo externo, el cual en la mayoría de ocasiones se considera nulo en la simulación. El segundo término da cuenta de las interacciones entre las parejas de moléculas, y solo depende de la distancia relativa de las mismas $\mathrm{r_{ij}} = |\mathrm{r_j} - \mathrm{r_i}|$. El tercer término involucra las interacciones entre tres moléculas, cuya contribución es normalmente despreciable. Los términos restantes corresponden a interacciones entre múltiples moléculas y su magnitud suele ser despreciable frente a las contribuciones anteriores. En general, se supone que el potencial puede describirse, de forma lo suficientemente precisa, únicamente mediante la suma de interacciones entre parejas de moléculas. De este modo se puede reescribir el potencial intermolecular como:

$$U(r^N) = \sum_{i>j}\sum U(r_{ij}) \tag{2.12}$$

La energía potencial permitirá determinar la fuerza que actúa sobre una partícula i. Se considera que la fuerza es conservativa, ya que la energía potencial únicamente depende de la posición de las partículas y se relacionan mediante el gradiente de la función del potencial:

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial r_i} \tag{2.13}$$

La diferencia de energía libre ΔA, puede ser calculada usando el método de Integración Termodinámica. Las interacciones moleculares entre los sitios hidrófilos y stickers de las soluciones de polímeros asociativos estudiados en este trabajo, son modelados por los potenciales atractivos, repulsivos y Lennard-Jones.

2.3.1 Potencial Lennard-Jones

Los polímeros asociativos están en solución con partículas de solvente. El modelo molecular para este sistema de estudio ha sido utilizado en trabajos previos [7,35]. Se incluye un potencial Lennard-Jones modificado para la interacción entre todos los sitios del sistema, un potencial FENE para reproducir el enlace químico entre sitios adyacentes de una misma cadena, y un potencial atractivo para la interacción entre sitios hidrófobos. Este modelo visualiza la cadena de polímero como una colección de segmentos conectados por enlaces tipo resorte elástico no armónico [43].

Todas las partículas del sistema interactúan entre sí por medio del potencial Lennard-Jones (LJ) para las interacciones de no enlace. Este potencial es truncado y suavizado a una distancia de corte $r_C = 2.5\sigma$ de acuerdo a:

$$U_{LJM}(r_{ij}) = U_{LJ}(r_{ij}) - (r_{ij} - r_c)\left[\frac{dU_{LJ}}{dr_{ij}}\right]_{r_{ij}=r_c} - U_{LJ}(r_c) \tag{2.14}$$

con

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6}\right] \tag{2.15}$$

donde ε es un parámetro energético del potencial, σ es el tamaño de cada sitio. Este potencial contiene un término repulsivo de corto alcance, de la forma $1/\mathrm{r}^{12}$, y un término atractivo de largo alcance, que decae según $-1/\mathrm{r}^{6}$. En el caso de potenciales de interacción de corto alcance, puede reducirse drásticamente el número de interacciones a evaluar

imponiendo una distancia de corte del potencial r_C, de modo que, más allá de esa distancia el potencial se considera despreciable. Por lo tanto, no se evalúan las interacciones entre pares de moléculas separados por distancias mayores que la distancia de corte, lo que define un potencial truncado [43,44,46].

2.3.2 Potencial FENE

En las interacciones de enlace, la conectividad entre segmentos dentro de las cadenas de polímero está dada por la parte repulsiva del potencial de LJ y el potencial atractivo FENE, el cual, es adecuado para representar los fenómenos que se presentan en las soluciones poliméricas [53]. Para las moléculas con enlaces químicos, se agrega un potencial elástico no lineal finitamente extensible (FENE) [54,55]. El potencial FENE se da como:

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} -0.5k_v R_0^2 \ln\left[1-\left(\frac{r_{ij}}{R_0}\right)^2\right] & |r_{ij} \le R_0 \\ \infty & |r_{ij} \ge R_0 \end{cases} \tag{2.16}$$

donde k_v es la constante del resorte, R_0 es la máxima extensión que puede tener el enlace ($R_0 = 1.5\sigma$). El modelo de cadena FENE no solo es adecuado para polímeros fundidos enredados y desenredados, sino que también es aplicable a polímeros monodispersos y polidispersos.

2.3.3 Potencial Atractivo

Para representar la asociación entre stickers se utiliza un potencial atractivo, dado por:

$$U_A(r_{ij}) = \frac{-\varepsilon_c}{r_{ij}}\left[1-\left(\frac{r_{ij}}{r_c}\right)\right]^2 \tag{2.17}$$

en el cual ε_c es un parámetro energético con valor de 5.4, valor utilizado en trabajos previos [7,56]. La ecuación 3.6 corresponde a un potencial de corto alcance porque se aplica únicamente cuando $r_{ij} \le r_C$ [34,56-58]. Khalatur y col. [34] asumió que la energía de atracción entre los stickers debe ser mucho mayor que k_BT. El valor del parámetro energético ε_c genera la atracción entre los sitios de la etiqueta, lo que facilita el desarrollo

del proceso de micelización. A partir del valor de temperatura reducido utilizado en este trabajo, se mantiene un valor moderado alto del parámetro de energía en las simulaciones ($\varepsilon_c \sim 4k_BT$).

2.4 Ecuaciones de movimiento

En este trabajo se realizan dinámicas de equilibrio manteniendo la temperatura constante, mediante el uso del termostato de Nosé-Hoover [59]. Acorde con lo anterior, la dinámica de las partículas obedece las siguientes ecuaciones movimiento:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \tag{2.18}$$

$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - V_\xi \mathbf{v}_i \tag{2.19}$$

$$\frac{dV_\xi}{dt} = \frac{1}{Q}\left[\sum_i m_i v_i^2 - L_g T\right] \tag{2.20}$$

donde $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{v_i}$ y $\mathbf{F}_i$ son los vectores de posición, velocidad y fuerza en una partícula i respectivamente, T es la temperatura del sistema, Q es la masa del termostato y V_ξ es la variable dinámica del termostato. La masa del termostato está dada por $Q = L_g T/\omega_p^2$, donde ω_p es la frecuencia con la que el termostato fluctúa y $L_g = (3N)$ es el número de grados de libertad acoplados al termostato. En este trabajo $1/\omega_p$ es igual a 0.01054, valor similar al usado previamente por Xu y col. [60]. La solución del sistema de ecuaciones de movimiento es realizada utilizando el algoritmo propagador de sistema explícito reversible (RESPA) [61].

2.5 Condiciones de frontera periódicas

Para simular las propiedades de bulto es habitual usar Condiciones de Frontera Periódicas (CFP), donde una caja cúbica que contiene las partículas se repite periódicamente a lo largo de las tres direcciones del espacio, para formar una red infinita (Figura 2.4). En la simulación las cadenas de PAS se mueven dentro de la caja original y sus imágenes periódicas se mueven de la misma manera, es decir, sí una cadena abandona la caja de simulación su imagen periódica entrará desde la cara opuesta. De tal manera que no existan

paredes en la caja central. Las dimensiones de la caja central deben elegirse suficientemente grandes para evitar efectos de superficie y la periodicidad impuesta no afecte a las propiedades físicas del sistema. Para un sistema de N partículas se debe cumplir la siguiente relación $r_C < L$; donde r_C es el radio de corte y L es la longitud de la caja de simulación. La longitud de la caja de simulación está calculada a partir del número de partículas en la región de simulación y de la densidad reducida de las partículas de acuerdo a:

$$L = \sqrt[3]{\frac{N}{\rho^*}} \tag{2.21}$$

donde ρ^* es la densidad reducida del sistema.

La implementación de las CFP requiere la evaluación de las fuerzas que se ejercen sobre cada molécula por todas las demás moléculas del sistema. Si se considera un sistema cuya caja central contiene N moléculas y se supone que el potencial se expresa como la suma de interacciones entre pares de moléculas, entonces existen $N - 1$ términos en esa suma. Pero en principio se debe incluir también las interacciones con las moléculas de las imágenes periódicas. Esta suma contiene, por tanto, infinitos términos, y en la práctica su evaluación resulta complicada. Este problema se soluciona con la construcción de una caja imaginaria de las mismas dimensiones que la caja original, donde solo se consideran las interacciones que están dentro de esta caja, es decir, con las imágenes más próximas de las otras $N - 1$ moléculas (ver figura 2.5). Este procedimiento se denomina convención de mínima imagen, y es una consecuencia natural del uso de las CFP [43,44].

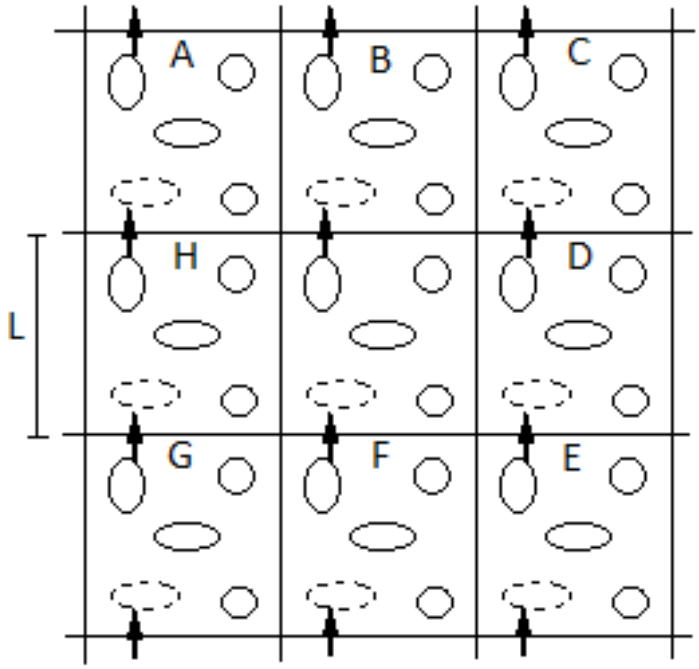

Figura 2.4 Condiciones de frontera periódicas en dos dimensiones.

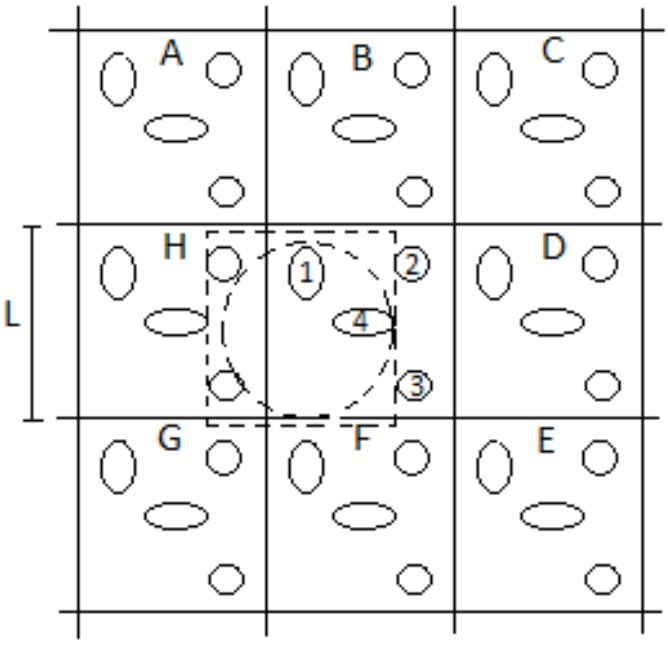

Figura 2.5 Convención de mínima imagen en un sistema de dos dimensiones. El círculo punteado representa el potencial del radio de corte.

2.6 Unidades reducidas

En una simulación es importante expresar las propiedades termodinámicas en términos de unidades reducidas para trabajar de forma adimensional, además de que se prefiere tener los valores de las propiedades cerca de la unidad y no valores muy pequeños asociados a escalas atómicas. La adimensionalización de las variables se realiza al definir algunas unidades fundamentales, tales como energía y longitud, una elección común de dichas unidades son los parámetros del potencial de interacción Lennard-Jones: σ (unidad de longitud), ε (unidad de energía) y m unidad de masa. A continuación se listan algunas cantidades derivas de las unidades reducidas que se ocupan en este trabajo [43,44].

$$\rho^* = \rho\sigma \tag{2.22}$$

$$T^* = \frac{k_B}{\varepsilon} T \tag{2.23}$$

$$U^* = \frac{U}{\varepsilon} \tag{2.24}$$

$$t^* = \left(\frac{\varepsilon}{m\sigma^2} \right)^{0.5} t \tag{2.25}$$

$$P^* = \frac{P\sigma^3}{\varepsilon} \tag{2.26}$$

El uso de las unidades reducidas tiene las siguientes ventajas:

- Las variables adimensionales de acuerdo al principio de estados correspondientes, pueden tener muchas combinaciones que corresponden al mismo estado.
- El uso de variables reducidas permite trabajar con cantidades en el rango 10^{-4} a 10^{4}, lo que evita tener errores numéricos por el uso de números en el orden de millones o billones.

2.7 Energía libre

La energía libre es posiblemente la magnitud más importante de la termodinámica, juega un papel fundamental en todos los procesos químicos [62], el cálculo de la energía libre ayuda a predecir la solvatación, la unión entre los enlaces químicos, la estabilidad de las sustancias, el equilibrio de fases, también es una medida de la cantidad de trabajo que puede obtenerse realmente de un sistema [62,63].

La energía libre de Helmholtz (ΔA) es apropiada para sistemas que contienen el número de partículas, volumen y temperatura constantes (NVT), la energía libre de Gibbs (ΔG), por su parte, se emplea cuando se mantienen constantes el número de partículas, la temperatura y la presión (NPT). En cualquier caso, para sistemas incompresibles, como la mayor parte de los líquidos, la diferencia entre ambas energías libres no es muy importante y puede considerarse una u otra indistintamente [62]. Termodinámicamente, la energía libre es un mínimo en el equilibrio. Por desgracia, la energía libre es una magnitud difícil de calcular, especialmente en sistemas que tienen muchas configuraciones separadas por barreras energéticas de poca magnitud, como líquidos y macromoléculas flexibles [43]. La energía libre de un sistema está directamente relacionada con la función de partición. En el ensamble canónico la expresión para la energía libre de Helmholtz es:

$$A = -k_B \ln Q_i \tag{2.27}$$

donde k_B es la constante de Boltzman y Q_i es la función de partición.

Resulta mucho más sencillo de calcular la diferencia de energía libre entre dos estados. La energía libre de Helmholtz es el potencial termodinámico cuyas variables naturales independientes son las del ensamble canónico. Una cuestión importante es que la formulación de la energía libre se hace en términos de la función de partición Q_i y el Hamiltoniano $H(\boldsymbol{r}^N, \boldsymbol{p}^N)$, que incluyen contribuciones de energía cinética y potencial.

Una forma de calcular la energía libre es conocida como “alquimia computacional” (computational alchemy), esta involucra la simulación de la transformación de un sistema químico a un estado diferente no físico en el cual se determina el cambio de la energía libre asociada a esta transformación [64]. El formalismo usado para calcular la diferencia de

energía libre es el método del parámetro de acoplamiento (λ) de Kirkwood [43,65]. La variación de λ de cero a uno permite una inter-conversión entre dos estados en una simulación. Dependiendo del camino que se tome en el sistema, de un estado A a otro B, el cambio de una región del espacio fase de alta energía a otro estado de baja energía, genera insuficiencias en la forma del muestreo del espacio conformacional (los valores de λ) [66], lo que puede contribuir de forma importante a la diferencia energía libre [43,62].

En el campo de la simulación molecular existen diferentes rutas para el cálculo de la energía libre, métodos clásicos como la integración termodinámica (Thermodynamic Integration, TI) y perturbación de la energía libre (Free Energy Perturbation, FEP). Existen nuevos enfoques para la determinación de la energía libre, Jarzynski [67] y Crooks [68] establecieron estrategias para generar trayectorias de no equilibrio en el cálculo de la energía libre [69].

CAPÍTULO 3 DETALLES DE SIMULACIÓN

3.1 Sistema de estudio

Las soluciones de polímeros asociativos (PAS) del tipo telequélico constan de 8000 partículas; el sistema consiste en M cadenas lineales de polímero con 20 sitios cada una, inmersas en S partículas de solvente. En este trabajo se usó un modelo molecular bajo una escala de simulación de grano grueso, debido a que la simulación de polímeros asociativos con modelos atomísticos representa un gran costo computacional. Con la escala de grano grueso ha sido posible reproducir la formación de agregados de PAS [7,35]; y predecir el fenómeno de exceso de presión observado en fluidos Boger [70] y el flujo bandeado de soluciones micelares [71].

Las simulaciones fueron desarrolladas considerando un intervalo de concentración por sitio (c) de 0.03-0.25, donde c es definido como la relación del número de sitios de cadena entre los sitios totales, es decir $M/(M+S)$. El intervalo de concentración corresponde al régimen diluido y semi-diluido, tal que en este último régimen de concentración asegura la formación de agregados [7,71].

La densidad y temperatura reducida de las soluciones de polímeros asociativos fue de 1.0 y 1.5 [7,35], respectivamente. La densidad se fija sobre la base de que el sistema está en estado líquido (medido en términos de la función de distribución radial). Este valor de densidad ya se ha fijado en estudios previos de DM para soluciones de polímeros y polímeros fundidos [72,73].

En la Tabla 3.1 se presentan las condiciones de las simulaciones realizadas en este trabajo, la concentración, número de sitios de solvente, número de cadenas, stickers disueltos en la solución. En la Figura 3.1 se muestra una representación esquemática de los polímeros asociativos del tipo telequélicos usados en este estudio, donde las modificaciones hidrófobas (stickers) se ubican en el principio y final de la cadena. Todos los sitios tienen el mismo tamaño (σ).

Tabla 3.1 Condiciones de simulación

Concentración	Sitios de solvente	Número de Cadenas de	Stickers
0.03	7760	12	24
0.05	7600	20	40
0.08	7360	32	64
0.10	7200	40	80
0.15	6800	60	120
0.20	6400	80	160
0.25	6000	100	200

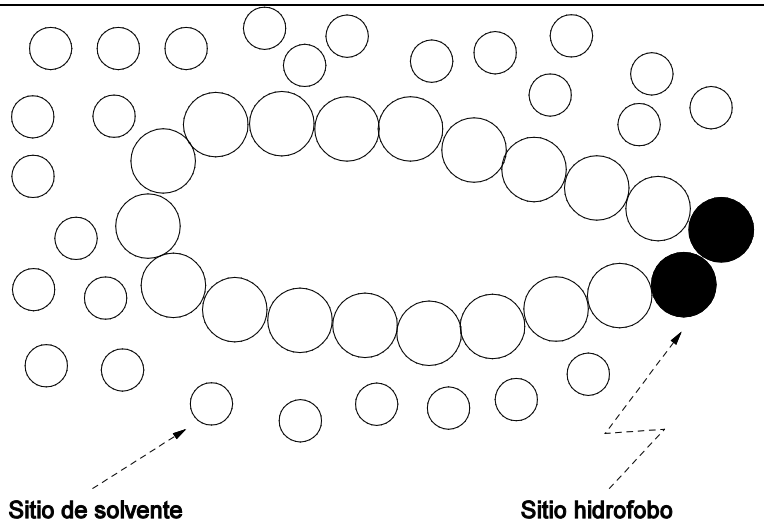

Figura 3.1 Representación esquemática de los polímeros asociativos (molécula telequelica).

3.2 Unidades del sistema

Las variables y parámetros de las simulaciones son expresadas en forma adimensional o reducida, utilizando a la longitud σ, masa m_i de cada sitio y energía ε. Una vez reducidas las variables, a los parámetros utilizados se les asigna un valor de $\sigma = m_i = \varepsilon = 1$. En la Tabla 3.2 se muestran las principales variables reducidas usadas en las simulaciones, con

sus respectivos factores de conversión para obtener variables reales, usando como sitio de referencia la molécula de CH_2 [7,35]. Es importante mencionar que las simulaciones se realizan a una escala de simulación de grano-grueso, tal que, un sitio de interacción es de mayor tamaño que la molécula de CH_2.

Tabla 3.2 Variables normalizadas utilizadas en las simulaciones

Propiedad física	LJ unidades	SI unidades para CH_2 (referencia)
Longitud	σ	$3.93\text{x}10^{-10}$m
Masa	m	$14K$g/Kmol
Energía	ε	$6.489\text{x}10^{-22}$J
Densidad	$1.0/\sigma^3$	16.47nm^{-3}
Temperatura	ε/k_B	47K
Tiempo	$(m\varepsilon)^{1/2}/\sigma^2$	$2.35\text{x}10^{-12}$s

3.3 Condiciones de las simulaciones

El tamaño del sistema de simulación es de 8000 partículas. Las partículas están contenidas en una región cubica de simulación, de longitud por lado 20σ. El concepto de frontera periódica y mínima imagen es aplicada en las tres direcciones del sistema coordenado. En soluciones de polímeros telequélicos, se ha determinado experimentalmente el radio de las flores micelares de 10 a 20 nm. Cuando las flores forman la red de agregados, los puentes entre ellos tienen una longitud característica de 15 a 40 nm[74]. Considerando la escala de simulación, cada sitio debe contener más de tres sitios CH_2, de manera que $\sigma > 0.9$ nm. Con este tamaño de sitio, la longitud de la región de simulación sería mayor que las longitudes características del sistema. Finalmente, el tiempo de simulación corresponde a 12 millones de pasos de integración con $\Delta t = 0.001$, donde se da un proceso cinético continuo de ruptura-reformación de los agregados (flores micelares) antes de que el sistema alcance el estado estacionario, por lo que este proceso requiere 10 millones de pasos de integración para alcanzar el equilibrio.

3.4 Simulación

En el capítulo dos se definieron los modelos de interacciones moleculares, para estudiar la relación entre la mecánica estadística y obtención de propiedades macroscópicas. También se estableció como es la interacción del sistema con los alrededores mediante el uso de

condición de mínima imagen y concepto de frontera periódica. Con las ecuaciones de movimiento y el modelo molecular se tiene lo necesario para iniciar una simulación a través de la DM. Toda simulación por DM requiere una inicialización del sistema en la que se plantean las condiciones de la simulación, la orientación y posiciones de las moléculas, la velocidad. Después se da pie a la primera etapa, llamada equilibración en la cual se generan ciertas configuraciones de las partículas para que el sistema llegue al equilibrio, seguida de la etapa de producción que proporciona la información necesaria para calcular las propiedades en estudio.

3.5 Inicialización

En esta etapa se debe asignar posiciones y velocidades iniciales a todas las partículas del sistema. También se incluye el sistema de unidades en la que se llevará a cabo los cálculos. En la mayoría de simulaciones las propiedades son calculadas en términos de propiedades reducidas, como se describió en la sección 2.6 del capítulo 2.

3.5.1 Posiciones iniciales

Las posiciones iniciales de las moléculas pueden ser asignadas a partir de alguna estructura o enrejado. Para DM no se pueden utilizar valores iniciales asignados de manera aleatoria, debido a que se pueden producirse fuerzas repulsivas extremadamente grandes que desestabilizan el algoritmo de integración. La forma de asignar las posiciones iniciales de las partículas cerca del equilibrio depende fundamentalmente de la fase o estado de la materia que se pretenda simular. En este trabajo se simulan líquidos, en principio no se conoce su estructura de equilibrio la asignación inicial se realiza partiendo de un enrejado (Figura 3.2). Considerando que los valores de velocidad y posición inicial son tales que el enrejado es inestable, la asignación de velocidades iniciales se realiza según una distribución de Maxwell-Boltzmann en el intervalo [-0.5, 0.5]. De tal forma que éstas velocidades sean compatibles con la temperatura objetivo y que el momentum lineal total del sistema sea cero.

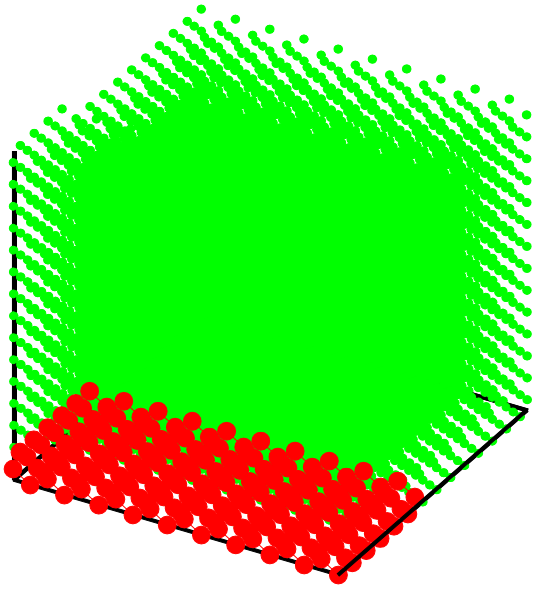

Figura 3.2 Posiciones iniciales $\mathbf{r}^N$ para las moléculas de solvente (color verde) y cadenas de polímero fundido (cadenas rojas).

3.5.2 Algoritmo de integración

Por su importancia en la DM se realiza en esta sección un análisis de la selección del algoritmo de integración. La solución de las ecuaciones de movimiento se puede resolver como si fuera un problema de valor inicial. La solución del problema consiste en que se avance en el tiempo por medio de pequeños intervalos Δt (tamaño de paso). El tamaño de paso puede ser constante o variable durante la simulación. Existen ciertas consideraciones que se deben tomar en cuenta cuando se selecciona el algoritmo de integración.

1) Reducir el total de evaluaciones de la fuerza en la simulación. Con el propósito de disminuir el tiempo de simulación.
2) Que permita usar un tamaño de paso Δt tan grande como sea posible.
3) Sea estable y preciso.
4) Satisfaga las leyes de conservación de energía, momentum y reversibilidad en el tiempo.

La selección del integrador depende también de la naturaleza de las fuerzas de interacción entre moléculas del sistema, las cuales pueden ser de diferentes tipos y por lo tanto, generan movimientos a diferentes escalas de tiempo. En las moléculas de polímero existen interacciones intermoleculares e intramoleculares. Las fuerzas intermoleculares se originan por la cercanía de sitios de distintas moléculas. Las fuerzas intramoleculares se originan por la vibración del enlace y la interacción Lennard-Jones entre sitios de la misma cadena. Las fuerzas intramoleculares generan movimiento a una escala de tiempo más corta que las fuerzas intermoleculares. La selección de Δt debe coincidir con el movimiento más rápido para asegurar estabilidad y exactitud en el proceso de integración.

En la literatura se encuentran integradores reversibles en el tiempo en los que se puede manejar múltiples escalas de tiempo [61,75], donde existen vibraciones de enlace (fuerzas intranoleclares) y fuerzas de largo alcance (fuerzas Intermoleculares). El fundamento teórico de los integradores se basa en el formalismo del operador Liouville de la mecánica Hamiltoniana [61]. El algoritmo de integración utilizado para llevar acabo las simulaciones de este trabajo es conocido como RESPA [61]. En el apéndice A se explica el desarrollo del algoritmo de integración.

3.6 Equilibración

La solución de las ecuaciones de movimiento genera que el sistema se relaje desde sus condiciones iniciales hasta un estado de equilibrio. El tiempo que tarde el sistema en alcanzar el equilibrio depende del sistema a estudiar y de las condiciones iniciales. Una vez que se llega al equilibrio se pueden calcular los promedios en el tiempo de las propiedades. Los criterios para identificar el equilibrio son:

1) La energía total debe mantenerse constante.
2) Cada componente cartesiano de la distribución de la velocidad de las moléculas debe describir una distribución de Maxwell (ver Figura 3.3).
3) Las propiedades termodinámicas como la presión y temperatura deben fluctuar alrededor de un valor promedio.
4) Los promedios de las propiedades deben ser estables a pequeñas perturbaciones.

Arbitrariamente se puede fijar la duración de la etapa de equilibración, hay que tener cuido para al momento de tomar la cantidad adecuada de pasos de integración.

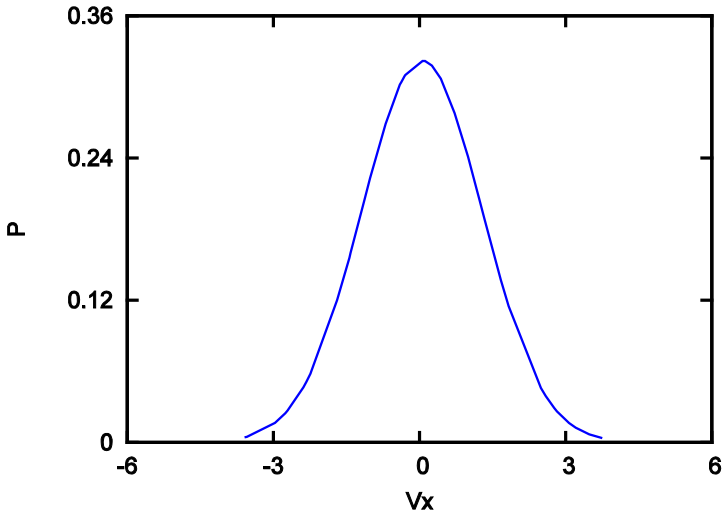

Figura 3.3 Distribución normal de la componente $\boldsymbol{x}$ del vector de velocidad para las partículas del sistema.

3.7 Producción

La información que se tiene de una simulación son las propiedades promedio. Estas pueden calcularse una vez que el sistema está en equilibrio. Lo anterior implica seguir resolviendo las ecuaciones de movimiento para generar una porción de la trayectoria dinámica del sistema y acumular promedios de las propiedades por calcular. A continuación se describen las propiedades que se estiman en este trabajo.

3.7.1 Calculo de la Energía Libre

En este trabajo, el cálculo de la diferencia de la energía libre ΔA de las soluciones de polímeros asociativos se realiza por el método de Integración Termodinámica (TI) [43]. Este método utiliza un parámetro de acoplamiento (λ) como coordenada artificial no espacial adicional, para conectar dos sistemas de interés a lo largo de una trayectoria no física [64]. El uso del parámetro λ permite transformar suavemente el sistema simulado entre los dos estados de interés o de referencia correspondientes a $\lambda = 0$ y $\lambda = 1$, respectivamente.

Las ecuaciones de movimiento (2.18–2.20) se obtienen del Hamiltoniano (H) del sistema, el cual, está dado por la suma de la energía cinética y potencial, que dependen del vector de velocidad ($\mathbf{v}_i^N$) y de posición ($\mathbf{r}_i^N$), respectivamente. Al emplear el método TI, el Hamiltoniano es modificado con el parámetro de acoplamiento λ, tal que, $H(\mathrm{r}_i^N, \mathrm{v}_i^N, \lambda)$. Trabajos previos han establecido que el parámetro de acoplamiento únicamente afecta la energía potencial del sistema, porque las contribuciones de la energía cinética al Hamiltoniano se anulan en un ciclo termodinámico, debido a que son iguales en los dos estados de referencia ($\lambda = 0$ y $\lambda = 1$) [50,76].

El método TI depende de una adecuada parametrización de la energía potencial (lineal, cuadrática, polinomial y separación-desplazada "núcleo-suave"). El caso más simple es un acoplamiento lineal respecto a λ,

$$U(\mathbf{r}^N, \lambda) = (1-\lambda)U_0 + \lambda U_1 \tag{3.1}$$

donde U_0 y U_1 representan la energía potencial de los estados de referencia ($\lambda = 0$ y $\lambda = 1$). Este acoplamiento puede generar una inestabilidad numérica o un muestreo ineficiente de los valores de la función de energía potencial a lo largo del integrando. Para solucionar esta problemática, Resat y Mezei [36] proponen utilizar una parametrización en forma de polinomio:

$$U(\mathbf{r}^N, \lambda) = (1-\lambda)^n U_0 + \lambda^n U_1 \tag{3.2}$$

donde n es el exponente que hace no lineal a la función parametrizada de la energía potencial. La elección de la potencia debe asegurar la existencia de un integrando suave y monotónico para obtener resultados confiables [36].

Para determinar el cambio de la energía libre, en este trabajo se utiliza un enfoque no lineal similar al utilizado por Resat y Mezei [36] y Mezei [37,38] dado por la ecuación (3.2), donde el valor de n toma un valor de 3. La parametrización de $U(\mathbf{r}^N, \lambda)$ en consistencia con el modelo molecular (ver Ecuaciones 2.14–2.17), está dada por:

$$U(\mathbf{r}^N, \lambda) = (1-\lambda)^n U_{LJM} + \lambda^n (U_{LJM} + U_A) + U_{FENE} \tag{3.3}$$

La expresión anterior permite establecer que el parámetro λ afecta las interacciones de no enlace, tipo Lennard-Jones (ver Ecuación 2.14), y las interacciones entre los stickers (ver Ecuación 2.17). Las interacciones de enlace no se parametrizan con la finalidad de mantener la integridad conformacional de las cadenas lineales durante el proceso de transformación. Note que cuando $\lambda = 0$, $U(\mathbf{r}^N, \lambda)$ corresponde a la energía de cadenas Lennard-Jones en solución. Cuando $\lambda = 1$, $U(\mathbf{r}^N, \lambda)$ corresponde al de una solución de polímeros asociativos. Ambos valores de λ definen los estados de referencia durante la transformación del sistema.

Con la parametrización de la energía potencial se busca predecir el cambio en la energía libre asociado a la formación de agregados, a partir de una solución que exhibe una completa dispersión de las cadenas en el dominio del sistema. Así, el cálculo de la energía libre del sistema está dado por:

$$\Delta A = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U(\mathbf{r}^N, \lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda d\lambda \tag{3.4}$$

donde

$$\frac{\partial U(\mathbf{r}^N, \lambda)}{\partial \lambda} = -n(1-\lambda)^{n-1} U_{LJM} + n\lambda^{n-1}(U_{LJM} + U_A) \tag{3.5}$$

En la derivada anterior, las energías U_{LJM} y U_A son consideradas constantes. Sin embargo, la parametrización de la energía $U(\mathbf{r}_i^N, \lambda)$ altera el cálculo de la fuerza de interacción entre las partículas que componen el sistema en cada instante de tiempo y, por lo tanto, los vectores $\mathbf{r}_i^N$ y $\mathbf{v}_i^N$. Ahora, la fuerza de interacción que experimenta una partícula *i* está dada por $F_i = -\nabla U(\mathbf{r}_i^N, \lambda)$, donde λ es considerada constante [77]. El cálculo del cambio en la energía libre con el método de TI requiere de un número de simulaciones, en condiciones de equilibrio, a diferentes valores del parámetro λ en el intervalo $0 \leq \lambda \leq 1$ [36,78-80]. Finalmente, se menciona que la evaluación de la integral de la Ecuación 11 no puede ser realizada analíticamente, tal que, en este trabajo se usa la regla de Simpson 1/3.

3.7.2 Calculo de la Entropía

La entropía, en términos de la densidad del espacio de fase ω, se da de acuerdo a:

$$S = k_B \ln[\omega(\lambda)] \tag{3.6}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann. Notar que ω es una función de λ. Al derivar la ecuación anterior se obtiene la expresión para el cálculo de la entropía:

$$\Delta S = -k_B\left(\frac{3N}{2}-1\right)\int_0^1 \left\langle E_k^{-1}\left(\frac{\partial U(\mathbf{r}^N,\lambda)}{\partial\lambda}\right)\right\rangle_\lambda d\lambda \tag{3.7}$$

donde E_k es la energía cinética instantánea, N es el número de partículas del sistema [46]. La entropía es determinada mediante el método Simpson 1/3 aplicación múltiple. La entropía está relacionada con el grado de orden existente en el sistema (número de microestados posibles asociados a una determinada energía). En este trabajo se muestra como la entropía está relacionada con la formación de agregados.

3.7.3 Número de coordinación

En este trabajo se establece la relación entre la formación de agregados y la energía libre del sistema. La formación de agregados es una consecuencia directa del proceso de micelización, es decir, del grado de interacción entre stickers, y entre grupos hidrófilos y stickers. En trabajos previos sobre DM [7,35] se ha mostrado la formación de agregados a una concentración por sitio de 0.08. En este trabajo, para los polímeros asociativos, arriba de una concentración por sitio de 0.05 aparecen flores micelares. La existencia de agregados se determina mediante el número de coordinación de los stickers (n_c) y un análisis configuracional. El número de coordinación es calculado a partir de la función de distribución radial de los stickers ($g_{HS}(r)$). Su magnitud es una medida de que tan compactos están empacados los sitios hidrófobos: cuanto mayor es el número de coordinación, más juntos están los stickers, como en el núcleo de la flor. El número de coordinación está dado por:

$$n_c = \frac{4N_{HS}\pi}{V}\int_0^{r_m} g_{HS}(r)r^2 dr \tag{3.8}$$

donde N_{HS} es el número de stickers, g_{HS} es la función de distribución radial de los stickers y V es el volumen del sistema [7].

3.7.4 Cálculo del área superficial

En este trabajo, con la intención de medir las magnitudes de interacción entre los stickers y no stickers, se procede a calcular el área superficial de los stickers (A_{surf}). Grandes valores del área indican que no existe la formación de agregados pues los sitios hidrófobos estarían dispersos en el dominio de la simulación; y valores del área superficial cercanos a cero revelan una disminución en su dispersión y la consecuente asociación entre ellos, característica de la formación de agregados. En la Figura 3.4 se muestra una representación esquemática del proceso de micelización; al inicio del proceso (Figura 3.4 a), las moléculas se encuentran dispersas en el dominio de la simulación, y durante el mismo, las porciones hidrófobas se asocian para formar un agregado (Figura 3.4 b). En el agregado, los sitios hidrófobos pueden llegar a organizarse en capas con un $n_{c,max}$~8.0, disminuyendo el área de contacto con el solvente (Figura 3.4 c). Como una primera aproximación, se considera que el área superficial disponible (A_{surf}) de un sitio hidrófobo en contacto con el solvente es igual a la diferencia entre el área del sitio esférico ($A_{sp} = 4\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^2$) y la fracción de área que interactúa con otro(s) sitios hidrófobos ($\frac{n_c}{n_{c,max}} A_{sp}$), tal que:

$$A_{surf} = 4\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^2\left(1-\frac{n_c}{8}\right) \tag{3.9}$$

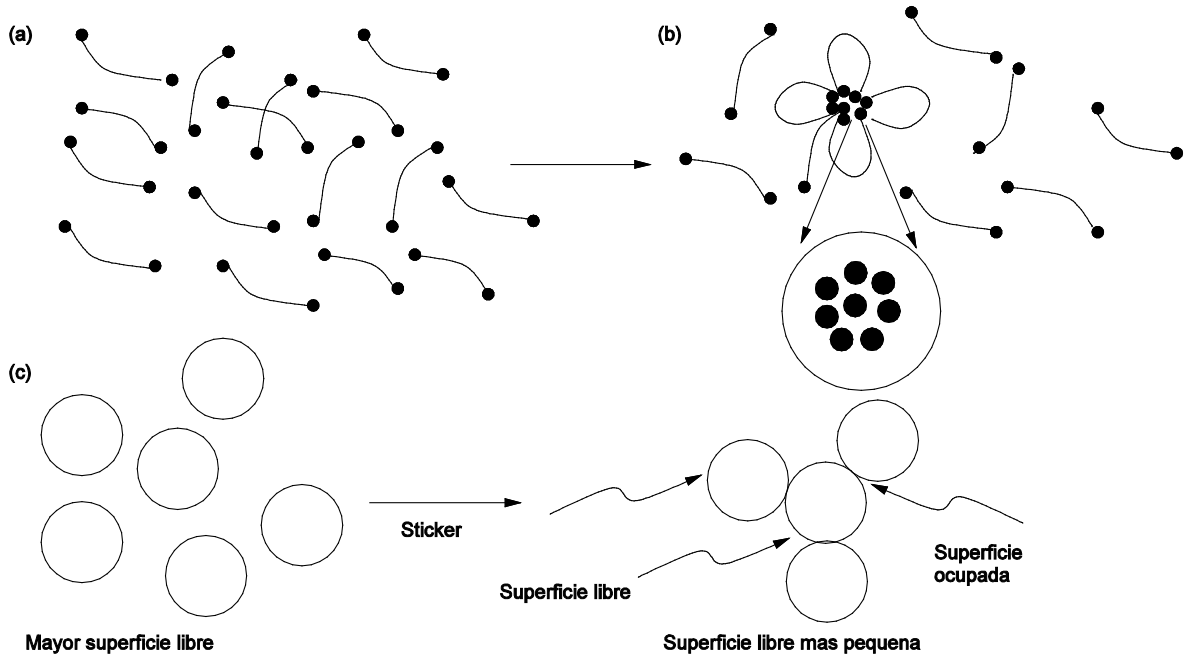

Figura 3.4 Representación esquemática de la reducción del área superficial.

3.7.5 Función de distribución radial

La función de distribución radial $g(r)$ establece el ordenamiento de las moléculas del fluido. La función de distribución radial para un líquido, es un factor estructural del sistema, que está directamente relacionada con la probabilidad de encontrar otras moléculas en función de la distancia, mostrando picos en 1σ, 2σ, 3σ, etc. donde el primer pico 1σ indica la primera capa de solvatación de moléculas alrededor de la molécula central, en 2σ aparece la segunda capa de solvatación, y así sucesivamente los picos indican la presencia de vecinos formando las capas de solvatación como se observa en la Figura 3.5. Se puede observar que más allá de 3σ desaparece el aglutinamiento de partículas alrededor de la partícula central.

La función de distribución radial es una propiedad accesible experimentalmente mediante técnicas de scattering de neutrones o rayos X. En simulación molecular, esta magnitud se puede evaluar como la razón entre la densidad promedio de partículas alrededor de una partícula a cierta distancia r y el valor que le correspondería a un gas ideal en dicha posición:

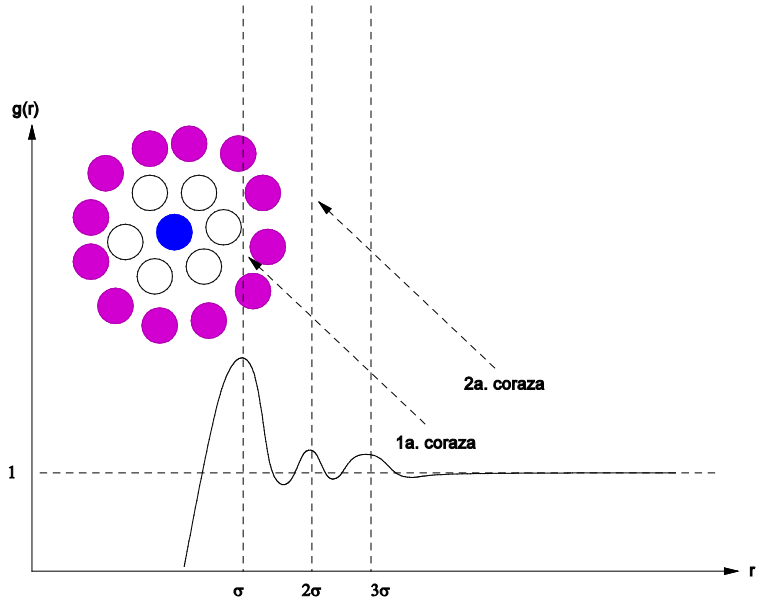

Figura 3.5 Función de distribución radial.

3.7.6 Radio de giro

El radio de giro R_g^2, es el parámetro que da información sobre la distribución de la masa de la partícula alrededor del centro de gravedad, como se muestra en la Figura 3.6. Siendo un parámetro importante especialmente cuando en la partícula se pueden adoptar varias conformaciones. En el proceso de micelización, las distintas conformaciones generadas por las cadenas de los polímeros asociativos pueden ser analizadas calculando el radio de giro, con el cual se puede obtener una distribución global de las cadenas y estudiar el impacto de las conformaciones en el comportamiento de la energía libre. El radio de giro está dado por:

$$R_g^2 = \frac{1}{El}\left\langle \sum_{i=1}^{El} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_m)^2 \right\rangle \tag{3.10}$$

donde $\mathbf{r}_m$ es el centro de masa de las cadenas y El es el número de segmentos en la cadena. El radio de giro describe la amplitud de las moléculas en todas las direcciones.

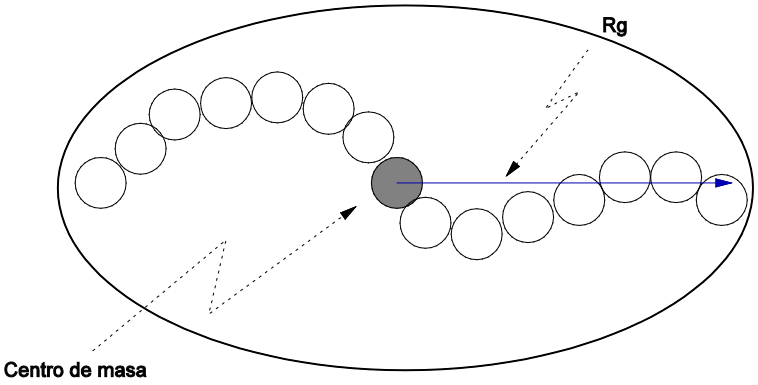

Figura 3.6 Representación del radio de giro de una molécula.

3.7.7 Análisis del número de agregados (cluster)

Para determinar el número de agregados (cluster) y el número de stickers que componen cada agregado se utiliza el método de análisis configuracional propuesto por Rapaport [48]. Una vez alcanzado el equilibrio, cada cierto número de pasos de integración se almacenan las configuraciones de las soluciones de polímeros asociativos, las cuales, son utilizadas para determinar los sitios por agregado y el número de agregados, como a continuación se describe:

1. Primero, en este trabajo se considera que un agregado m está formado por un cierto número de stickers. Para determinar este número, primero, se calcula la distancia de interacción entre un sticker i y el resto de los stickers, tal que, el agregado m estará formado por aquellos pares de sitios que se encuentran a una distancia menor a 2.5σ (según el modelo molecular). De acuerdo con lo anterior, en este momento se tendrían $m = (N_{HS} - 1)$ agregados, donde N_{HS}, es el número de stickers en la solución.
2. Ahora, el número de agregados se reduce fusionando aquellos que tienen stickers en común, para formar uno solo.
3. Una vez completado los pasos 1 y 2, se almacena el agregado al que pertenece cada sticker. Los stickers que pertenecen a un agregado son identificados o almacenados mediante una lista de vecinos.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En todas las simulaciones, la configuración inicial $\left(\mathbf{r}_i^N(0), \mathbf{v}_i^N(0)\right)$ es la de soluciones con cadenas dispersas aleatoriamente equilibradas con DM a una concentración determinada. Debido a la dispersión de los stickers en el dominio de simulación (ver Figura 4.6), esta configuración es termodinámicamente inestable y corresponde a las configuraciones iniciales de cada simulación para todos los valores discretos de λ en el cálculo de ΔA. El análisis del proceso de micelización incluye tres secciones: (1) los detalles de los cálculos de energía libre (2) antes y (3) bajo condiciones de equilibrio. Las propiedades conformacionales utilizadas para analizar el proceso de formación de agregados corresponden al estado de referencia $\lambda = 1$.

4.1 Función de la energía potencial ($U(\mathbf{r}^{\mathbf{N}}, \boldsymbol{\lambda})$) y Parámetro de acoplamiento $\boldsymbol{\lambda}$

En la Figura 4.1 se presenta la evolución de la función de energía potencial $U(\mathrm{r}^{\mathrm{N}}, \lambda)$ con respecto al tiempo, para los dos estados de interés (que corresponden a λ=0 y λ=1, respectivamente), a una concentración por sitio de 0.20. A largos tiempos de simulación el sistema alcanza el equilibrio, donde $U(\mathrm{r}^{\mathrm{N}}, \lambda)$ disminuye del estado $(\lambda = 0)$ al estado $(\lambda = 1)$, lo que representa la evolución del sistema a lo largo de una trayectoria no física [64] relacionado con la diferencia de energía libre en el sistema. Observe que $U(\mathrm{r}^{\mathrm{N}}, \lambda)$ fluctua con el tiempo alrededor de un valor constante. Cuando $\lambda = 0$, $U(\mathrm{r}^{\mathrm{N}}, \lambda)$ corresponde a una solución de polímeros en ausencia de modificaciones hidrófobas (stickers), de manera

que las cadenas se distribuyen aleatoriamente en el dominio de la simulación antes de iniciar la formación de agregados. Una vez que el sistema alcanza el equilibrio, se calcula el cambio de la función de energía potencial con respecto al parámetro de acoplamiento λ.

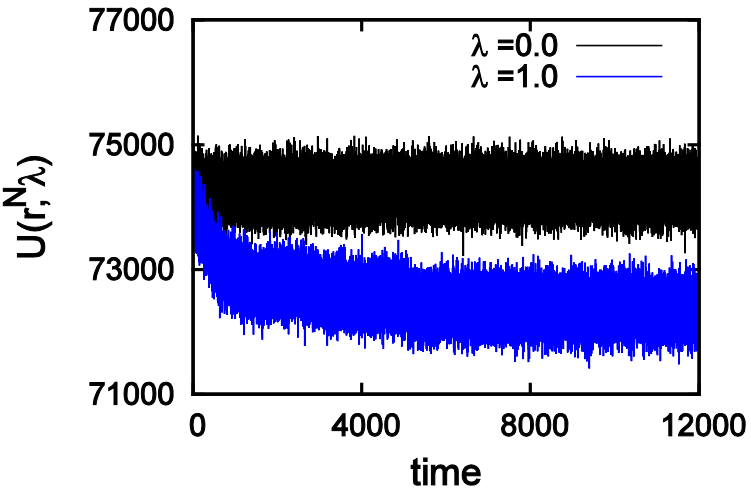

Figura 4.1 Función de energía potencial $U(\mathrm{r}^N, \lambda)$ con respecto al tiempo para una solución de polímeros asociativos para los valores de referencia del parámetro de acoplamiento λ a una concentración fija de 0.20.

En la Figura 4.2, se presenta el valor medio de la derivada $\partial U(\mathbf{r}^N, \lambda)/\partial\lambda$ como función de λ a una concentración de 0.20. En el intervalo $0 \leq \lambda \leq 0.9$, el parámetro de acoplamiento varía con incrementos de 0.1; mientras que en el intervalo $0.9 \leq \lambda \leq 1$ cambia con incrementos de 0.02. Los resultados indican que la derivada $\partial U(\mathbf{r}^N, \lambda)/\partial\lambda$ disminuye con respecto al valor de λ, exhibiendo tres regiones con diferente pendiente, -0.38, 0.04 y -2.21. El mayor cambio en la derivada se presenta cuando $\lambda \to 1$, tal que, la evaluación de la integral en esta región debe realizarse con mayor cuidado. El integrando en la Ecuación 3.4 se calcula a lo largo de los valores discretos de λ, de modo que el valor de la integral depende de la curvatura y suavidad del integrando. Hay que resaltar que la evaluación integral requiere de muchos valores discretos de λ, a lo largo de la región de curvas con valores altos en la pendiente. El área bajo la curva de $\partial U(\mathbf{r}^N, \lambda)/\partial\lambda$ versus λ representa el cambio en la energía libre ΔA entre estados de referencia, es decir, entre soluciones con o sin stickers.

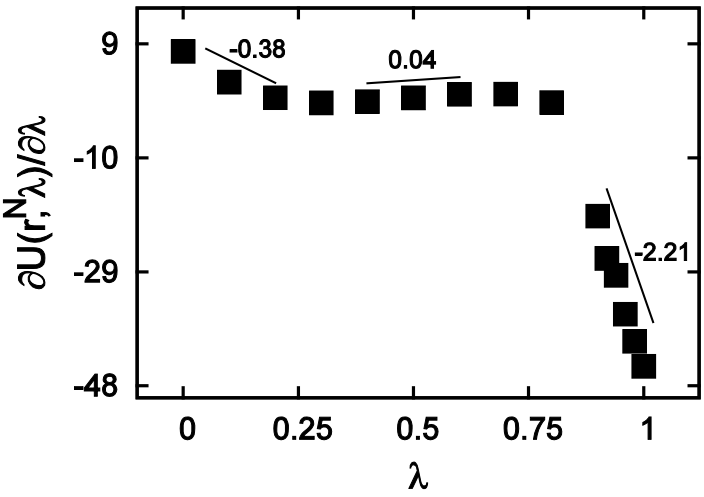

Figura 4.2 Derivada de la energía potencial con respecto a λ, para una solución de polímeros asociativos ($c = 0.20$)

4.2 Formación de agregados

En la Figura 4.3, se presenta la energía atractiva (U_{A}) con respecto al tiempo para las concentraciones por sitio de 0.05, 0.08 y 0.10. La energía atractiva corresponde al estado de referencia $\lambda = 1$. Los resultados indican que U_{A} disminuye con el tiempo (ver Ecuación 2.17), que es quasi lineal para las concentraciones por sitio de 0.05 y 0.08 y no lineal para 0.10. La energía atractiva en t=0, para todas las concentraciones, presenta un valor promedio de -0.21, debido a la dispersión de los stickers en el dominio de simulación (ver Figura 4.6a). Una decrecimiento en U_{A} implica un aumento de las interacciones entre los stickers, lo que revela un cambio en las configuraciones de las partículas de solvente y los stickers. Por lo que el modelo, para calcular U_{A} proporciona la base teórica para interpretar las características de los sistemas poliméricos asociativos y predecir sus propiedades fisicoquímicas [81].

En la Figura 4.4 se muestran los cambios en el área superficial (ΔA_{Surf}) con respecto al tiempo, a las concentraciones por sitio de 0.05 y 0.20. Estos cambios se definen como $\Delta A_{Surf} = A_{Surf}\big|_{\lambda=0} - A_{Surf}\big|_{\lambda=1}$. Los resultados indican que la diferencia de área superficial disponible de los stickers (concentración por sitio de 0.05) aumenta linealmente con el tiempo, de un valor de 0 en $t = 0$, a 2.16 en $t = 12000$. Por otro lado, a la concentración de 0.25, ΔA_{Surf} cambia de cero en $t = 0$ a 2.23 en $t = 5000$, lo que indica

que a altas concentraciones se exhibe una cinética de micelización rápida. En el intervalo de tiempo $5000 \leq t \leq 12000$, ΔA_{Surf} fluctúa alrededor de un valor constante de 2.27, lo que sugiere que en tiempos superiores a 5000 la conformación del sistema no presenta cambios significativos (ver Figura 4.5), sin embargo, presenta la formación de redes transitorias entre flores micelares.

El valor de ΔA_{Surf} en $\mathrm{t} = 0$ corresponde al área de un sitio de tamaño σ, con disponibilidad total para interactuar con cualquier partícula, ya las cadenas se encuentran dispersas en el dominio de la simulación para ambos estados de referencia. La disminución en A_{Surf} de la solución de polímeros asociativos ($\lambda = 1$) es consistente con el efecto hidrofóbico (principal fuerza impulsora para formar agregados) presentado por Tanford [82] y Yoshii [30], donde las moléculas presentan la tendencia de formar agregados para evitar el contacto entre stickers y partículas de solvente, lo que genera que el sistema tienda al equilibrio termodinámico.

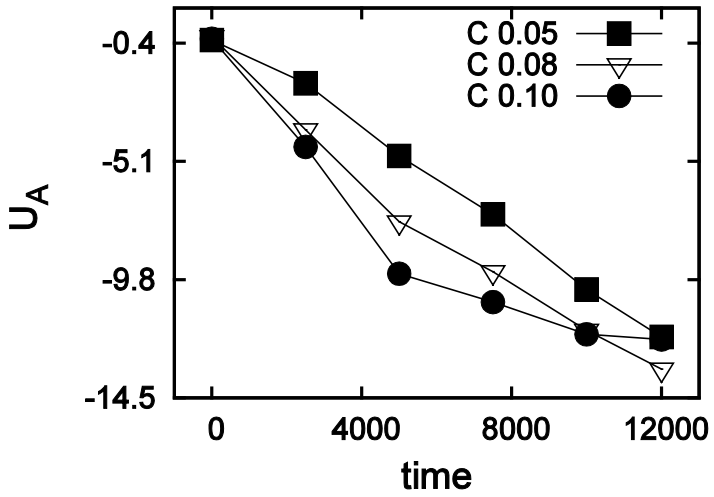

Figura 4.3 Energía atractiva U_A respecto al tiempo, para soluciones de polímeros asociativos ($\lambda = 1$).

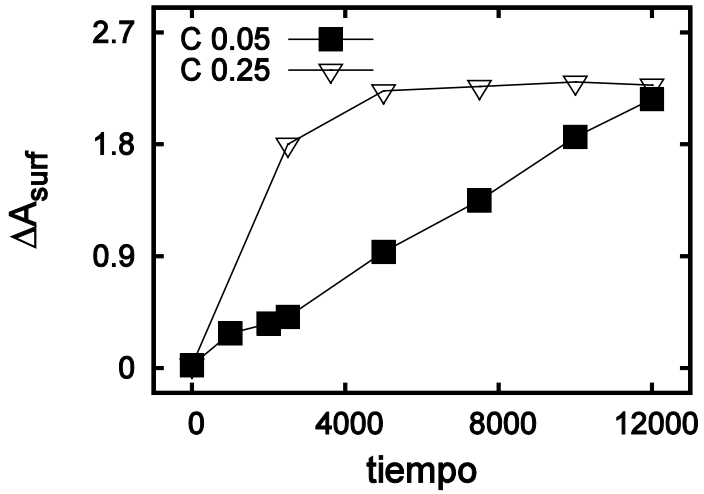

Figura 4.4 Cambio en el área superficial (ΔA_{Surf}) como función del tiempo a las concentraciones por sitio de 0.05 y 0.025.

Respecto a la conformación de las soluciones, en la Figura 4.5 se presenta el cambio en el radio de giro ΔR_g^2 con respecto al tiempo, para soluciones de concentración 0.05 y 0.25. En $t = 0$, ambas soluciones tienen la misma conformación molecular ($\Delta R_g^2 \sim 0$) en ambos estados de referencia; cuando $t = 5000$, ΔR_g^2 aumenta a 0.41 y 0.18 para las concentraciones de 0.05 y 0.25, respectivamente. La solución de mayor concentración experimenta un menor cambio conformacional. Para tiempos mayores a 5000, la conformación de la solución de mayor concentración experimenta pocos cambios, pues su ΔR_g^2 se mantiene alrededor de 0.25. Mientras que la conformación de la solución de menor concentración experimenta un fuerte cambio, pues su ΔR_g^2 aumenta hasta $\sim$1.5.

Finalmente, es importante establecer que aun cuando la energía U_A (Figura 4.3), área superficial disponible ΔA_{surf} (Figura 4.4) y conformación molecular ΔR_g^2 (Figura 4.5) continúan evolucionando con el tiempo, en este trabajo se sugiere que la dinámica de asociación entre stickers puede ser transitoria. Note que la energía total de la configuración alcanza el estado estable (ver Figura 4.1) revelando una etapa de equilibrio, donde es posible determinar propiedades.

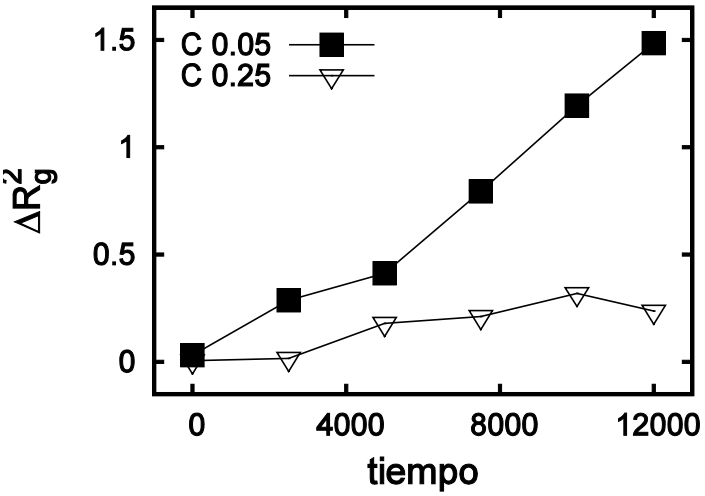

Figura 4.5 Cambio en el radio de giro (ΔR_g^2) como función del tiempo a las concentraciones por sitio de 0.05 y 0.025.

En la Figura 4.6 se presenta la evolución del proceso de micelización con respecto al tiempo a $c = 0.05$ (estado de referencia $\lambda = 1$). En la Figura 4.6a se muestra la configuración inicial ($t = 0$), en la cual, los sticker se encuentran dispersos (partículas de color azul) y las cadenas se distribuyen aleatoriamente en el dominio de la simulación con A_{Surf}~3.14. En la Figura 4.6b, la configuración es extraida a $t = 2500$; en este tiempo, los stickers se asocian para formar el primer agregado en forma de flor micelar, alterando la distribución de las partículas de solvente. En la Figura 4.6c ($t = 12000$) se muestran los agregados en forma de flor micelar formados por el proceso de agregación. Se asume que la principal fuerza impulsora para formar agregados es el efecto hidrófobo, donde las moléculas forman agregados para repeler el solvente de tal manera que hay una reducción en A_{surf} a valores cercanos a cero indicando auto ensamblado en forma de flores micelares. Entonces, se esperaría que los agregados de flores micelares fueran energéticamente estables (reducción de la energía libre) mediante la disminución de A_{surf} entre los stickers y no stickers.

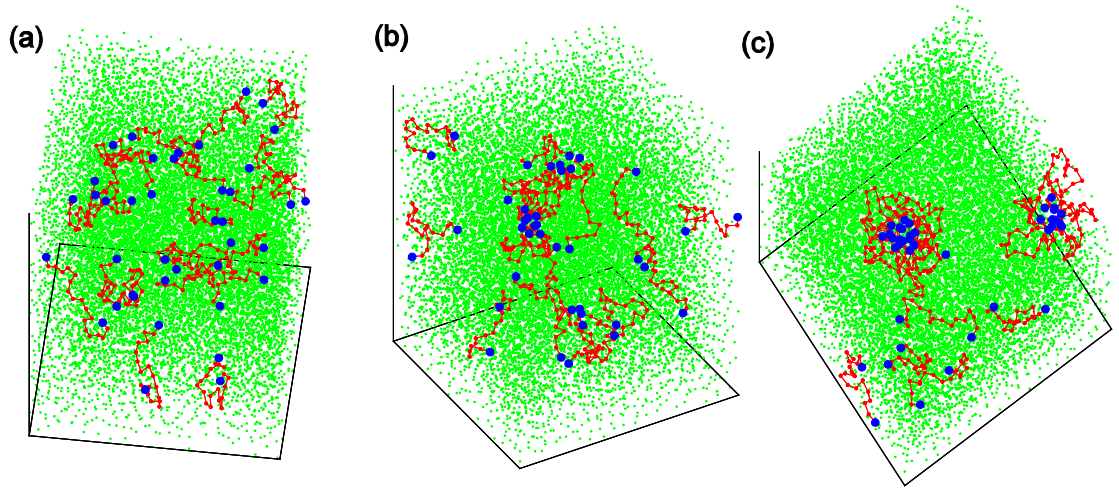

Figura 4.6 Conformación molecular a varios tiempos: (a) ($t = 0$), (b) ($t = 2500$) y (c) etapa final ($t = 12000$) para polímeros asociativos ($\lambda = 1$) a una concentración fija (0.05). Puntos azules (stickers), cadenas rojas (sitios no stickers) y puntos verdes (sitios de solvente).

4.3 Cambio de energía libre y cambio de entropía

El proceso de micelización se inicia tan pronto como los stickers interactúan entre sí, promoviendo la formación de agregados y cambiando la distribución de las partículas de solvente y la de los grupos de stickers. La micelización es un proceso cinético de ruptura-reformación de agregados. En la Figura 4.7 se presenta la variación del cambio en la energía libre (ΔA) como una función de la concentración (c). Los resultados indican que la energía libre exhibe un ligero incremento de -0.57 a -0.45 a las concentraciones de 0.03 y 0.05, respectivamente. Este incremento está asociado a una mayor interacción entre los sticker y las partículas de solvente. En el intervalo $0.05 \leq c \leq 0.25$, la energía libre disminuye de forma no lineal con respecto a la concentración, de - 0.45 a -3.30.

La disminución de la energía libre (ΔA) se debe a las asociaciones entre stickers para formar agregados y alcanzar la estabilidad. Es el trabajo que debe realizar el sistema para inducir un cambio en la distribución de la configuración inicial de las partículas del solvente, creando una cavidad en el solvente. Estas cavidades son ocupadas por los grupos de stickers para formar agregados [2]. Por lo tanto, la formación de micelas es un mecanismo alternativo para la adsorción en las interfaces, en la cual se elimina el contacto entre los sickers y las partículas de solvente, lo que reduce la energía libre del sistema [83].

El comportamiento de la entropía contrasta con el de la energía libre (Figura 4.8). A bajas concentraciones, ΔS disminuye de 0.38 a 0.31 a las concentraciones de 0.03 y 0.05, respectivamente. En el intervalo $0.05 \leq c \leq 0.25$, la entropía experimenta un crecimiento no lineal de 0.31 a 2.20, sugiriendo que el desorden molecular asociado a las concentraciones induce a configuraciones estables. Aquí, el desorden molecular está asociado con la "eliminación" de las partículas de solvente que rodean a los stickers, generando formación de agregados y la transferencia de stickers hacia dentro agregado [2]. El valor negativo de la energía libre de micelzación indica regímenes estables acompañados de la formación de agregados. Los valores positivos para la contribución de la entropía están relacionados con la fuerza impulsora de la micelización. Eso significa que la formación de micelas es un proceso entrópicamente favorable [84].

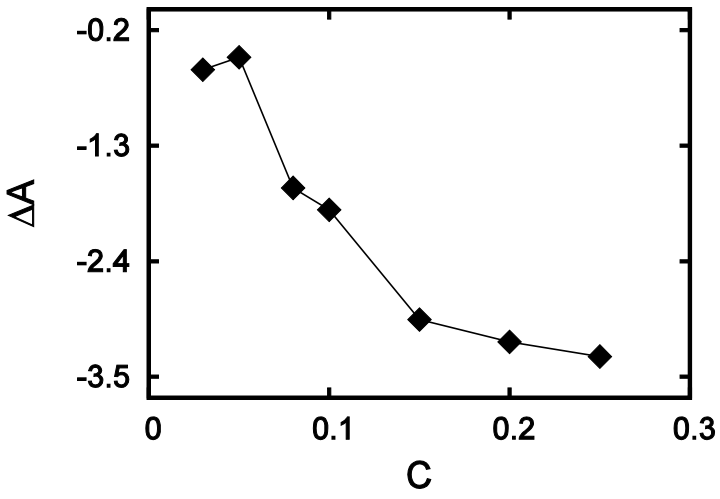

Figura 4.7 Energía libre de Helmholtz respecto a la concentración por sitio (c), para los polímeros asociativos.

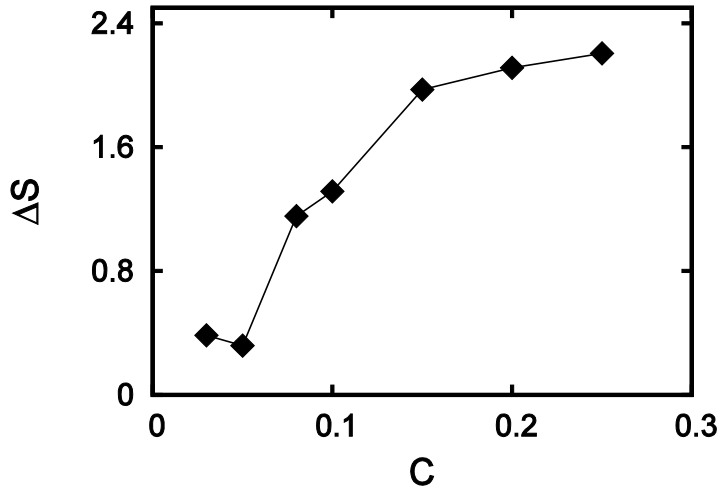

Figura 4.8 Entropía del proceso de micelización variando la concentración por sitio (c), para polímeros asociativos.

4.4. Área superficial disponible A_{surf} y energía atractiva U_{A}

En la Figura 4.9 se presenta el área superficial disponible A_{surf} y energía atractiva U_{A} como función de la concentración para el estado de referencia $\lambda = 1.0$. U_{A} y A_{surf} exhiben el mismo comportamiento de concentración, lo que revela una clara relación entre las interacciones de los stickers y A_{surf}. Para $c \leq 0.08$, A_{surf} (Figura 4.9a) y $U_{\mathrm{A}}(r^{\mathrm{N}}, \lambda)$ (Figura 4.9b) disminuyen de 1.46 a 0.76 y de -9.23 a -12.4, respectivamente; para altas concentraciones estas propiedades fluctúan alrededor de un valor constante. La disminución de A_{surf} se debe a la eliminación de los sitios de solvente que están en contacto con los stickers, lo que induce un incremento en la entropía (ver Figura 4.8) y simultáneamente una disminución de la energía libre (ver Figura 4.7), lo que genera que el sistema alcance el equilibrio termodinámico.

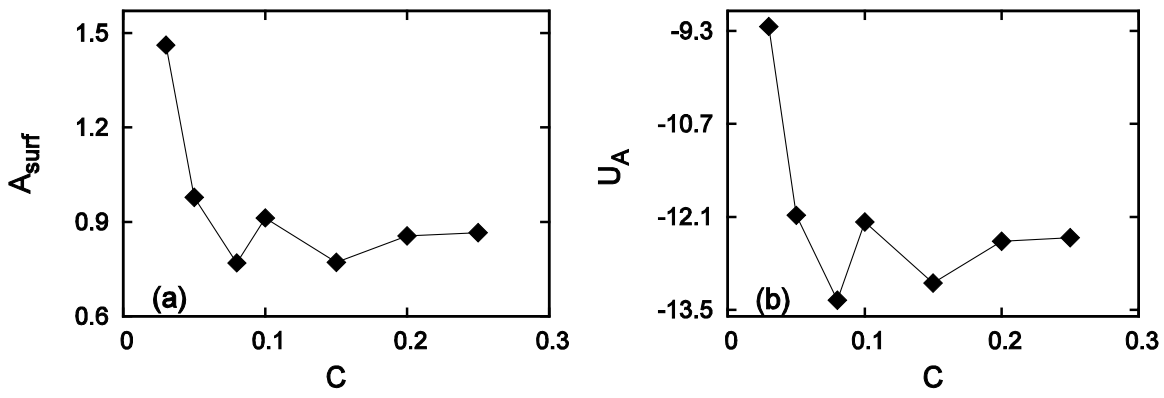

Figura 4.9 (a) Área superficial disponible de los stickers (A_{Surf}) y (b) energía atractiva U_A, para soluciones de polímeros asociativos ($\lambda = 1$) en el rango de concentración $0.03 \leq c \leq 0.25$.

Castillo-Tejas y col. [7] calcularon la CMC en soluciones de polímeros telequélicos considerando la curva de c versus η_0. A partir de los cambios en la pendiente de la curva, la transición entre los regímenes diluido y semidiluido sin enredos ocurre a la concentración de $c \cong 0.08$. Los resultados sugieren que abajo de la CMC, ΔA y ΔS dependen de la disminución de A_{surf} de los stickers (incremento entre las interacciones) que contribuyen a un incremento del tamaño del agregado. Por arriba de la CMC la energía libre sigue disminuyendo, aunque A_{surf} fluctúa en torno a un valor constante (mismo comportamiento presenta el número de coordinación n_c). Por lo tanto, por arriba de la CMC, la disminución de ΔA no está relacionada con nuevas asociaciones, sino con el aumento en el número de agregados dentro de la solución, como se verá en la distribución del tamaño de los agregados.

4.5 Análisis estructural

4.5.1 Distribución de probabilidad en la formación de agregados

La formación de agregados por las moléculas anfifílicas es un proceso natural, termodinámicamente estable, llevado a cabo por la interacción entre los stickers y los sitios hidrófilos con los sitios del solvente. La presencia de agregados es responsable de cambios en las propiedades fisicoquímicas. En la Figura 4.10 se muestra la distribución de probabilidad de encontrar un cluster de tamaño m para las concentraciones de 0.08, 0.15 y 0.20 (las propiedades presentadas en la Figura corresponden al estado de referencia $\lambda = 1$).

Se puede observar que la curva de distribución de probabilidad corresponde a una distribución Guassiana, donde la amplitud y la dispersión de la curva dependen de la concentración. Para la concentración de 0.05, la distribución más probable es de 4 agregados con una probabilidad de 35 %. A la CMC ($c = 0.08$), la máxima probabilidad ($= 24$ %) corresponde a 7 agregados. Para la concentración de 0.20, la distribución más probable es de 20 agregados con un 15 % de probabilidad. Con el incremento en la concentración, las distribuciones más probables exhiben un mayor número de agregados.

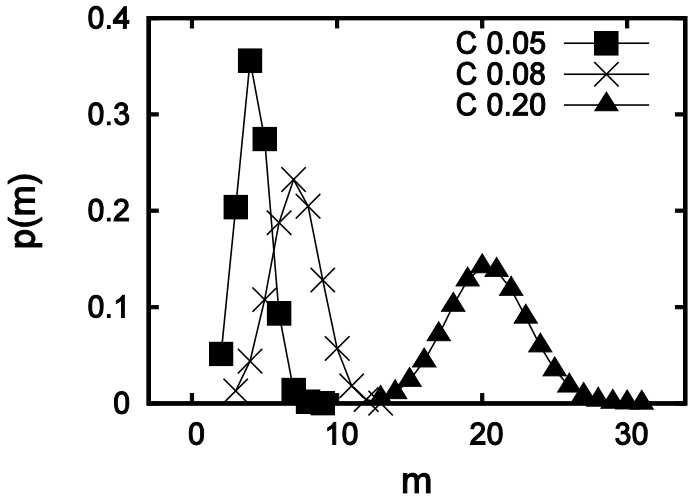

Figura 4.10 Distribución del tamaño de cluster m para polímeros asociativos variando la concentración por sitio ($\lambda = 1$).

4.5.2 Función de distribución radial y número de coordinación

En la Figura 4.11 se muestra la función de distribución radial para los sitios hidrófobos de los polímeros asociativos para el estado de referencia $\lambda = 1$. Se puede observar que en la función de distribución radial el primer pico está situado entre 1σ y 1.5σ que corresponde a la primer capa de stickers vecinos, lo que revela la existencia de agrupamiento entre los stickers y por lo tanto la reducción de la energía libre (ver Figura 4.7) e incremento en la entropía (ver Figura 4.8).

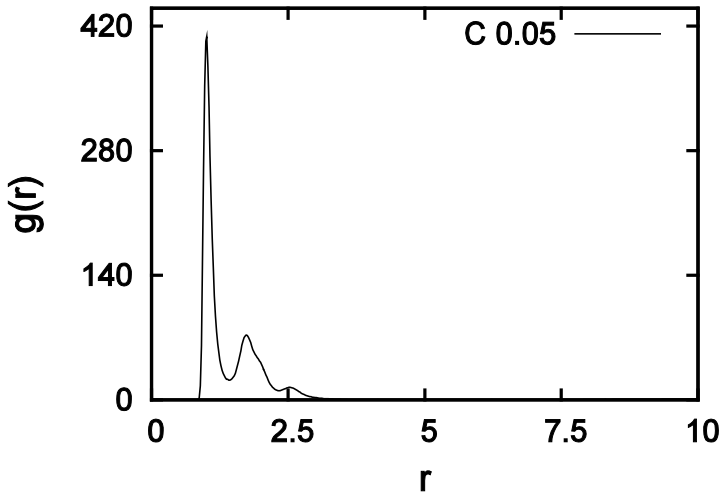

Figura 4.11 Función de distribución radial a 0.05 de concentración por sitio para polímeros asociativos ($\lambda = 1$).

El número de coordinación como función de la concentración por sitio es presentado en la Figura 4.12 para los polímeros asociativos en el estado de referencia ($\lambda = 1$). En la Figura 4.11 se muestra que los picos de la función de distribución radial corresponden al número de capas formadas por asociaciones entre stickers como los núcleos de las flores micelares. Para concentraciones menores de 0.08, n_c aumenta de 4.3 a 5.9, y por arriba de la CMC, n_c fluctúa alrededor de 5.8. El incremento de n_c implica un mayor número de stickers juntos y la disminución del área superficial disponible. Por lo tanto, la disminución de la energía libre (ΔA) para concentraciones inferiores a la CMC se debe a un proceso paso a paso a lo largo del cual los grupos de stickers se juntan para formar el primer agregado termodinámicamente estable. Por arriba de la CMC, n_c y A_{surf} fluctúan alrededor de un valor constante, lo que revela que no se agregan nuevas porciones de stickers a los agregados ya formados. Sin embargo, la Figura 4.10 sugiere que la distribución de agregados más estable aumenta con la concentración de la solución, de modo que ΔA continúa disminuyendo porque las asociaciones entre los agregados pueden conducir a una red transitoria de agregados (formación de puentes entre agregados).

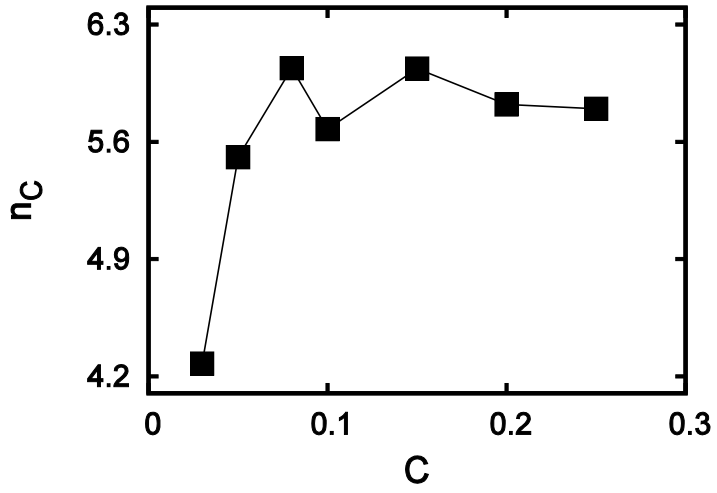

Figura 4.12 Variación de número de coordinación (n_c) como una función de la concentración por sitio (c) para polímeros asociativos ($\lambda = 1$).

4.5.3 Radio de giro R_g^2

En el estado de referencia $\lambda = 0$ el cambio en el radio de giro ΔR_g^2 fluctúa alrededor de un valor cercano a 4.8. En la Figura 4.13 se muestra el comportamiento de ΔR_g^2 en el estado de referencia $\lambda = 1$. Se puede observar que abajo de la CMC, las cadenas de polímeros presentan una mayor conformación originada por la formación de agregados como se observó en n_c (diminución en ΔA). En la concentración de 0.05, el ΔR_g^2 exhibe el mayor cambio conformacional de los sistemas estudiados en este trabajo y corresponde al valor donde la energía libre presenta un máximo como se observa en la Figura 4.7. Para el intervalo de concentración $0.15 \leq C \leq 0.25$, ΔR_g^2 fluctúa entre los valores de 0.1 para las concentraciones de 0.15 y 0.25 respectivamente y 0.2 para la concentración de 0.20, esto representa un menor cambio conformacional en el sistema, que confirma que arriba de la CMC el cambio en la energía libre ΔA es generado por la formación de una red transitoria entre agregados.

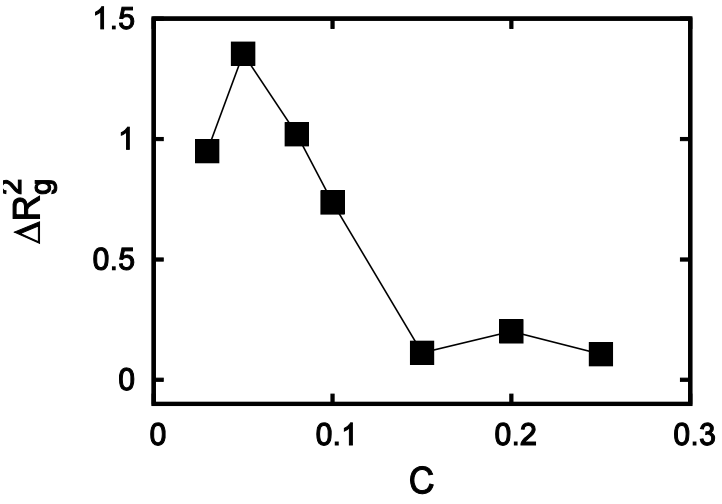

Figura 4.13 Cambio en el radio de giro ΔR_g^2 como una función de la concentración por sitio (c) para polímeros asociativos ($\lambda = 1$).

4.6 Configuraciones finales

En la Figura 4.14 se exhiben las configuraciones finales de las soluciones de polímeros asociativos al estado de referencia $\lambda = 1$. La Figura 4.14a corresponde a una concentración por sitio de 0.05 (abajo de la CMC). A partir de una curva de viscosidad en tasa cero η_0 versus la concentración c, con condiciones de simulación similares a las utilizadas en este trabajo como: densidad, temperatura reducida, longitud de cada sitio, masa, parámetro energético y cadenas de polímero de 20 sitios, Castillo-Tejas y col. [7] encontraron un valor para la CMC de ∼0.08. Esta es la concentración a la cual se forma la primera flor micelar, con un núcleo formado con más de una coraza de sitios hidrófobos. La Figura 4.14a presenta flores micelares en una concentración de sitio de 0.05, es decir, por abajo de la CMC (∼0.08). Lo anterior implica que en la Figura 4.14a, el núcleo de las flores únicamente contiene solo una coraza de sitios hidrófobos, con capacidad aceptar más sitios hidrófobos en su núcleo. Por lo que los primeros agregados a una concentración por sitio de 0.05 se encuentran en una etapa de crecimiento, como se puede observar en el comportamiento de A_{surf} (ver Figura 4.9a) y n_c (ver Figura 4.12). Note que n_c se incrementa con los cambios en la concentración de 0.03 a 0.08 (CMC). Abajo de la CMC, las nuevas asociaciones entre stickers implican una disminución de la energía libre, un aumento en n_c y una disminución de A_{surf}.

La Figura 4.14b corresponde a una concentración por sitio de 0.20 (arriba de la CMC). La configuración final exhibe una red de flores micelares conectadas por puentes. Las interconexiones de flores no implican nuevas asociaciones, ya que n_c y A_{surf} fluctúan alrededor de un valor constante. Esta situación implica que un sticker situado en el extremo de la cadena se disocia de los núcleos para asociarse con otra flor, formando un puente entre los agregados. Esta configuración incluye cadenas colgantes pero no cadenas aisladas. A medida que continúa este proceso, una red de agregados es termodinámicamente más estable a medida que disminuye la energía libre. El incremento de la concentración genera grupos de lazos cerrados que forman flores micelares, puentes entre las cadenas de las flores, cadenas que cuelgan y grupos de lazos colgantes [85]. La dinámica de las redes transitorias incluye etapas de equilibrio entre las interacciones intra e intercadenas controladas por el tiempo de vida de las asociaciones entre las stickers [86].

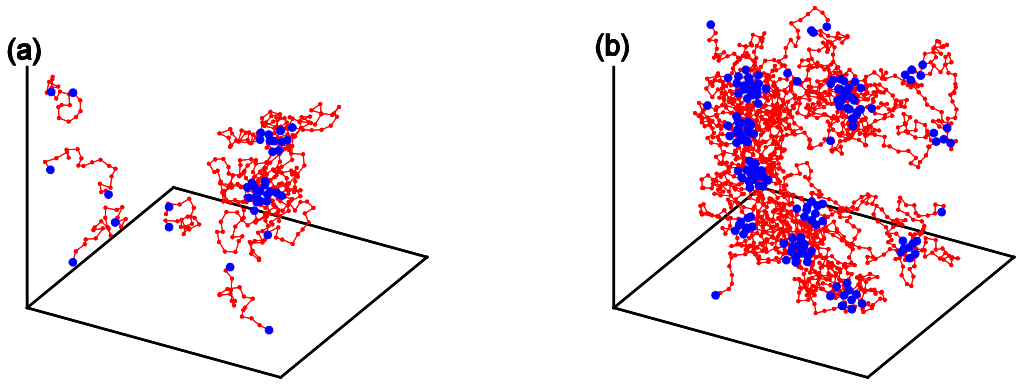

Figura 4.14 Configuración final para soluciones de polímeros asociativos ($\lambda = 1$), debajo y arriba de la concentración micelar crítica (CMC): (a) $c = 0.05$ y (b) $c = 0.20$. Puntos azules (stickers), cadenas rojas (sitios no-stickers).

CONCLUSIONES

En este trabajo, Simulación por Dinámica Molecular mediante un ensamble NVT es empleada para describir el efecto de los grupos de stickers en el comportamiento de la energía libre del proceso de micelización, para soluciones de polímeros asociativos del tipo telequélico. Las moléculas de las cadenas poliméricas son simuladas bajo una escala de grano grueso y las simulaciones fueron realizadas en el régimen diluido y semi diluido de concentración, la temperatura se mantiene constante mediante un termostato Nose-Hoover. El cambio de energía libre (ΔA) fue evaluada mediante el método de Integración Termodinámica (TI) no lineal.

Se considera como configuración inicial un sistema con cadenas totalmente dispersas. Un aumento de las interacciones de los stickers y una disminución del área superficial indican el inicio del proceso de micelización. El aumento en las interacciones de los stickers se evidencia por una disminución en U_A y A_{surf} de los stickers. Esto sugiere que la dinámica de asociación entre stickers puede ser transitoria. Durante este proceso, la solución con mayor concentración exhibe la cinética de micelización más rápida y la conformación del sistema no muestra cambios significativos, sin embargo presenta la formación de redes transitorias entre flores micelares.

Las soluciones de polímeros asociativos exhiben un decrecimiento no lineal en ΔA con respecto a la concentración, alcanzando una inestabilidad a una concentración de 0.05 debido a un incremento en las interacciones entre los sitios de stickers y no stickers. La minimización de la energía libre es consistente con el aumento de la movilidad molecular de las cadenas poliméricas en las soluciones (en términos de ΔS). La reducción de la energía libre está relacionada con un aumento de nuevas asociaciones entre stickers cuando la concentración de la solución es inferior a la CMC. Pero, por arriba de la CMC, la disminución de ΔA está relacionada con la formación de una red de flores micelares, puesto que n_c y A_{surf} fluctúan alrededor de un valor constante con la concentración, la minimización en ΔA se relaciona con la formación de una red de flores micelares. La configuración se vuelve energéticamente más estable al agregar nuevas flores micelares a la red.

SUGERENCIAS

A continuación se listan algunos tópicos a cubrir en posteriores investigaciones:

- El estudio del proceso de micelización de polímeros asociativos del tipo telequélico se llevó a cabo en condiciones de volumen y temperatura constante. Sin embargo, en condiciones experimentales al menos una superficie del solvente se encuentra en contacto con la atmósfera. Por esta razón se recomienda realizar simulaciones a presión constante en un ensamble NPT.
- La metodología propuesta en este trabajo, puede ser implementada para simular el proceso de micelización de soluciones de polimeros asiciativos de un solo bloque y multi-sticker. Además de simular moléculas de surfactantes donde se estudie de forma cualitativa la micelización de este tipo de moléculas.
- Un reto para analizar el proceso de micelización por DM es realizar simulaciones de no equilibrio. Por lo que se recomienda hacer un análisis detallado en la literatura para verificar si es posible determinar por SM la diferencia de energía libre de una solución de polímeros asociativos del tipo telequélico en flujo.

REFERENCIAS

[1] P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov, J.N. Kovalenko and D.A. Mologin, Molecular dynamics study of the solution of semiflexible telechelic polymer chains with strongly associating end-groups, J. Chem. Phys. 110 (1999) 6039–6049.

[2] M.J. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena, third ed., Wiley, New York, 2004.

[3] A. Kumar, R. K. Gupta, Fundamentals of Polymers Engineering, second ed., Marcel Dekker, inc. USA, 2003.

[4] G. Odian, Principles of Polymerization, fourth ed., Wiley, New York, 2004.

[5] S. Puwada, D. Blankschtein, Molecular-thermodynamic approach to predict micellization, phase behavior and phase separation of micellar solutions. I. Application to nonionic surfactants, J. Chem. Phys. 92 (1990) 3710–3724.

[6] A. N. Semenov, I.A. Nyrkova, A.R. Khokhlov, Polymers with Strongly Interacting Groups: Theory for Nonspherical Multiplets, Macromolecules. 28 (1995) 7491–7500.

[7] J. Castillo-tejas, O. Castrejón-gonzález, S. Carro, V. González-coronel, Associative polymers. Part III: Shear rheology from molecular dynamics, Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects. 491 (2016) 37–49.

[8] M. J. Cass, D.M. Heyes, R. J. English, Brownian Dynamics Simulations of Associating Diblock Copolymers, Langmuir. 23 (2007) 6576–6587.

[9] C. Chassenieux, T. Nicolai, L. Benyahia, Rheology of associative polymer solutions, Current Opinion in Colloid and Interface Science. 16 (2011) 18–26.

[10] A. N. . Semenov, J.F. Joanny, A.R. Khokhlov, Associating polymers: Equilibrium and linear viscoelasticity, Macromolecules, 28 (1995) 1066–1075.

[11] K. Persson, P.C. Griffiths, P. Stilbs, Self-diffusion coefficient distributions in solutions containing hydrophobically modified water-soluble polymers and

surfactants, Polymer. 37 (1996) 253–261.

[12] E. Alami, M. Almgren, W. Brown, J. François Aggregation of Hydrophobically End-Capped Poly (ethylene oxide) in Aqueous Solutions . Fluorescence and Light-Scattering Studies, Macromolecules. 29 (1996) 2229–2243.

[13] Y. Séréro, R. Aznar, G. Porte, J.-F. Berret, D. Calvet, A. Collet, M. Viguier, Associating Polymers : From " Flowers " to Transient Networks, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 5584–5587.

[14] O. Vorobyova, W. Lau, M.A. Winnik, Aggregation Number Determination in Aqueous Solutions of a Hydrophobically Modified Poly (ethylene oxide) by Fluorescence Probe Techniques, Langmuir. 17 (2001) 1357–1366.

[15] Y Feng, P. Luo, C. Luo, Q. Yan, Direct visualization of microstructures in hydrophobically modified polyacrylamide aqueous solution by environmental scanning electron microscopy, Polym. Int. 51 (2002) 931–938.

[16] P. T. Elliott, L. Xing, W. H. Wetzel, J.E. Glass, Influence of Terminal Hydrophobe Branching on the Aqueous Solution Behavior of Model Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane Associative Thickeners, Macromolecules. 36 (2003) 8449–8460.

[17] R. Nagarajan, E. Ruckenstein, Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach, Langmuir. 7 (1991) 2934–2969.

[18] H. Li, T. A. Witten, Polymers Grafted to Convex Surfaces: a variational approach, Macromolecules. 27 (1994) 449–457.

[19] X.X. Meng, W.B. Russel, Structure and Size of Spherical Micelles of Telechelic Polymers, Macromolecules. 38 (2005) 593–600.

[20] N. Zoeller, L. Lue, D. Blankschtein, Statistical-Thermodynamic Framework to Model Nonionic Micellar Solutions, Langmuir. 13 (1997) 5258–5275.

[21] N. Yoshii, K. Iwahashi, S. Okazaki, N. Yoshii, K. Iwahashi, S. Okazaki, A

molecular dynamics study of free energy of micelle formation for sodium dodecyl sulfate in water and its size distribution, J. Chem. Phys. 124 (2006) 184901–6.

[22] P. P. Shi, H. Zhang, L. Lin, C. Song, Q. Chen, Z. Li, Molecular dynamics simulation of four typical surfactants in aqueous solution, RSC Adv. 9 (2019) 3224–3231. https://doi.org/10.1039/c8ra09670h.

[23] T. Simonson, G. Archontis, M. Karplus, Free Energy Simulations Come of Age: Protein−Ligand Recognition, Acc. Chem. Res. 35 (2002) 430–437.

[24] E. M. Boczko, C.L. Brooks, First-principles calculation of the folding free energy of a three-helix bundle protein, Science. 269 (1995) 393–396.

[25] A. Pohorille, C. Chipot, Free Energy Calculations, first ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.

[26] S. T. Milner, T. A. Witten, Bridging attraction by Telechelic Polymers, Macromolecules. 25 (1992) 5495–5503.

[27] S. R. Bhatia, W. B. Russel, End- Capped Associative Polymer Chains between Nanospheres: Attractions in Ideal Solutions, Macromolecules. 33 (2000) 5713–5720.

[28] J. Sprakel, N. A. M. Besseling, M. A. C. Stuart, F. A. M. Leermakers, Phase behavior of flowerlike micelles in a SCF cell model, Eur. Phys. J. E. 25 (2008) 163–173.

[29] R. R. Pool, P.G. Bolhuis, Accurate Free Energies of Micelle Formation, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 6650–6657.

[30] N. Yoshii, S. Okazaki, A molecular dynamics study of structural stability of spherical SDS micelle as a function of its size, Chemical Physics Letters. 425 (2006) 58–61.

[31] G. Liu, D. Gu, H. Liu, W. Ding, Z. Li, Enthalpy – entropy compensation of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants in aqueous solutions : A free energy

perturbation study, Journal of Colloid and Interface Science. 358 (2011) 521–526.

[32] G. Liu, D. Gu, H. Liu, W. Ding, H. Luan, Y. Lou, Thermodynamic properties of micellization of Sulfobetaine-type Zwitterionic Gemini Surfactants in aqueous solutions – A free energy perturbation study, Journal of Colloid And Interface Science. 375 (2012) 148–153.

[33] M. J. Cass, D. M. Heyes, R. Blanchard, R. J. English, Simulations and experiments of self-associating telechelic polymer solutions, J. Phys.:Condens. Matter. 20 (2008) 335103–335114.

[34] P. G. Khalatur, A.R. Khokhlov, D.A. Mologin, Simulation of self-associating polymer systems. I. Shear-induced structural changes, J. Chem. Phys, 109,(1998) 9602–9613.

[35] J. Castillo-Tejas, S. Carro, O. Manero, Shear Banding in Telechelic Associative Polymers by Molecular Dynamics, ACS Macro Lett. 6 (2017) 190–193.

[36] H. Resat, M. Mezei, Studies on free energy calculations . I . Thermodynamic integration using a polynomial path, J. Chem. Phys. 99 (2010) 6052–6061.

[37] M. Mezei, D. L. Beveridge, Free energy simulations, Annals of the New York Academy of Sciences. 482 (1986) 1–23.

[38] M. Mezei, Polynomial Path for the Calculation of Liquid State Free Energies from Computer Simulations Tested on Liquid Water, J. Computational Chemistry. 13 (1992) 651–656.

[39] R. G. Larson, The structure and rheology of Complex Fluids, first ed., Oxford University Press, New York, 1999.

[40] Q. T. Pham, W. B. Russel, J. C. Thibeault, W. Lau, Micellar Solutions of Associative Triblock Copolymers: Entropic Attraction and Gas - Liquid Transition, Macromolecules. 32 (1999) 2996–3005.

[41] F. Lafleche, D. Durand, T. Nicolai, Association of Adhesive Spheres Formed by

Hydrophobically End-Capped PEO. 1. Influence of the Presence of Single End-Capped PEO, Macromolecules. 36 (2003) 1331–1340.

[42] R. O. Contreras–Camacho Ph. D. thesis. Universitat Rovira I Virgili, Tarragona, España (2002).

[43] D. Frenkel, B. Smit, Understanding Molecular Simulation, second ed., Academic Press, San Diego, California, 2002.

[44] M. P. Allen, D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, first ed., Oxford University Press, Oxford, 1987.

[45] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, Equation of state calculations by fast computing machines, J. Chem Phys. 21 (1953) 1087–1092.

[46] J. M. Haile, Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods, first ed., Wiley, New York, 2003.

[47] D.W. Heermann, Computer Simulation Methods in Theoretical Physics, second ed., Springer-Verlag, Berlin, 1990.

[48] D. C. Rapaport, The Art of Molecular Dynamics Simulation, second ed., Cambridge University Press, New York, 2004.

[49] C. Alba–Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwinska–Bartkowiak, Effects of confinement on freezing and melting, J. Phys.: Condens. Matter. 18 (2006) R15–R68.

[50] A. R. Leach, Molecular Modelling: Principles and Applications, second ed., Prentice Hall. United Kingdom, 2001.

[51] J. Castillo-Tejas,Ph. D. thesis, Instituto Tecnológico de Celaya, Celaya, México (2004).

[52] S. Ferrer–Castillo, Ph. D. thesis. Universidad de Valencia, Valencia, España (2006).

[53] J. G. Hernández Cifre, S. Hess, M. Kröger, Linear Viscoelastic Behavior of Unentangled Polymer Melts via Non-Equilibrium Molecular Dynamics, Macromol. Theory Simul. 13 (2004) 748–753.

[54] G. S. Grest, K. Kremer, Molecular dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath, Phys Rev. A. 33 (1986) 3628–3631.

[55] K. Kremer, G. S. Grest, Dynamics of entangled linear polymer melts : A molecular dynamics simulation, J. Chem Phys. 92 (1990) 5057–5086.

[56] C. Ayyagari, D. Bedrov, G.D. Smith, A molecular dynamics simulation study of the influence of free surfaces on the morphology of self-associating polymers, Polymer. 45 (2004) 4549–4558.

[57] P. G. Khalatur, A.R. Khokhlov, D.A. Mologin, Simulation of self-associating polymer systems. II. Rheological properties, J. Chem. Phys. 109 (1998) 9614–9622.

[58] D. Bedrov, G. Smith, J.F. Douglas, Structural and dynamic heterogeneity in a telechelic polymer solution, Polymer. 45 (2004) 3961–3966.

[59] S. Nosé, A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, J. Chem. Phys. 81 (1984) 511–519.

[60] Z. Xu, R. Khare, J.J. de Pablo, S. Kim, On the calculation of transport properties of polymer melts from nonequilibrium molecular dynamics, J. Chem. Phys. 106 (1997) 8285–8286.

[61] G. J. Martyna, M.E. Tuckerman, D.J. Tobias, M. L. Klein, Explicit reversible integrators for extended systems dynamics, Molecular Physics. 87 (1996) 1117–1157.

[62] I. Fernández-Galván, Ph. D. thesis. Universidad de Extremadura, Extremadura, España (2004).

[63] J. Michel, Ph. D. thesis. University of Southampton, Inglaterra (2006).

[64] T. Steinbrecher, D.L. Mobley, D.A. Case, Nonlinear scaling schemes for Lennard-Jones interactions in free energy calculations, J. Chem. Phys. 127 (2007) 214108-13.

[65] J. G. Kirkwood, Statistical Mechanics of Fluid Mixtures, J. Chem. Phys. 3 (1935) 300–313.

[66] M. Zacharias, T. P. Straatsma, J. A. McCammon, Separation-shifted scaling , a new scaling method for Lennard-Jones interactions in thermodynamic integration, J. Chem. Phys. 100 (1994) 9025–9031.

[67] C. Jarzynski, Nonequilibrium Equality for Free Energy Differences, Phys, Rev. Lett. 78 (1997) 2690–2693.

[68] G. E. Crooks, Nonequilibrium Measurements of Free Energy Differences for Microscopically Reversible Markovian Systems, Journal of Statistical Physics. 90 (1998) 1481–1487.

[69] R. Chelli, S. Marsili, A. Barducci, P. Procacci, Generalization of the Jarzynski and Crooks nonequilibrium work theorems in molecular dynamics simulations, Phys. Rev. 75 (2007) 050101–4.

[70] J. Castillo-Tejas, O. Castrejon-Gonzalez, J. F. J. Alvarado, O. Manero, Prediction of excess pressure drop in contraction-expansion flow by molecular dynamics: Axisymmetric and planar configurations, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 210 (2014) 1–11.

[71] J. Castillo-Tejas, J.F.J. Alvarado, S. Carro, F. Pérez-Villaseñor, F. Bautista, O. Manero, Rheology of wormlike micelles from non-equilibrium molecular dynamics, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 166 (2011) 194–207.

[72] B. Busic, J. Koplik, J. R. Banavar, Molecular dynamics simulation of liquid bridge extensional flows, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 109 (2003) 51–89.

[73] J. Castillo-Tejas, S. Carro, O. Manero, Elastic response from pressure drop

measurements through planar contraction – expansion geometries by molecular dynamics: structural effects in melts and molecular origin of excess pressure drop, Rheol Acta. 52 (2013) 767–783.

[74] J. Sprakel, E. Bartscherer, G. Hoffmann, M. A. C. Stuart, J. Van Der Gucht, Dynamics of polymer bridge formation and disruption, Phys. Rev. E. 78 (2008) 040802–4.

[75] M. Tuckerman, B. J. Berne, G. J. Martyna, Reversible multiple time scale molecular dynamics, J. Chem. Phys. 97 (1992) 1990–2001.

[76] J. W. Pitera, W. F. van Gunsteren, A Comparison of Non-Bonded Scaling Approaches for Free Energy Calculations, Molecular Simulation. 28 (2002) 45–65.

[77] T. C. Beutler, A. E. Mark, R. C. van Schaik, P. R. Gerber, W. F. van Gunsteren, Avoiding singularities and numerical instabilities in free energy calculations based on molecular simulations, Chemical Physics Letters. 222 (1994) 529–539.

[78] A. J. Cross, Influence of Hamiltonian Parameterication on Convergence of Kirkwood Free Energy Calculations, Chemical Physics Letters. 128 (1986) 198–202.

[79] J. T. Wescott, L. R. Fisher, S. Hanna, Use of thermodynamic integration to calculate the hydration free energies of n-alkanes, J. Chem. Phys. 116 (2010) 2361–2369.

[80] M. R. Shirts, J. W. Pitera, W. C. Swope, V.S. Pande, Extremely precise free energy calculations of amino acid side chain analogs: Comparison of common molecular mechanics force fields for proteins, J. Chem. Phys. 119 (2003) 5740–5761.

[81] P. G. Khalatur, A. R. Khokhlov, I. A. Nyrkova, A. N. Semenov, Aggregation processes in self-associating polymer systems : Computer simulation study of micelles in the superstrong segregation regime, Macromol. Theory Simul. 5 (1996) 713–747.

[82] C. Tanford, The Hydrophobic Effec, second ed., Wiley, New York, 1980.

[83] K. Holmberg, B. Jönsson , B. Kronberg, Surfactants and Polymers in Aqueous

Solution, second ed., Wiley, New York, 2003.

[84] B. Kanoje, S. Padshala, J. Parikh, S. K. Sahoo, K. Kuperkar, P. Bahadur, Synergism and aggregation behaviour in an aqueous binary mixture of cationic–zwitterionic surfactants: physico-chemical characterization with molecular simulation approach, Phys. Chem. Chem. Phys. 20 (2018) 670–681.

[85] F. Tanaka, T. Koga, Intramolecular and intermolecular association in thermoreversible gelation of hydrophobically modified associating polymers, Computational and Theoretical Polymer Science. 10 (2000) 259–267.

[86] M. Rubinstein, A.N. Semenov, Dynamics of Entangled Solutions of Associating Polymers, Macromolecules. 34 (2001) 1058–1068.

APÉNDICE A

DESARROLLO DEL ALGORTIMO DE INTEGRACIÓN

Por su importancia en la Dinámica Molecular, en este apéndice se realiza una descripción detallada del algoritmo de integración. En la elección de un algoritmo se debe considerar que:

- Disminuya el número total de evaluaciones de la fuerza en la simulación.
- Permita el empleo del tamaño de paso Δt tan grande como sea posible.
- Sea estable y exacto.
- Satisfaga las leyes de conservación de energía, momentum y reversibilidad en el tiempo.
- No requiera un aumento de memoria si el sistema es demasiado grande.

Para moléculas del tipo poliméricas es necesario desarrollar integradores eficientes que permiten manejar múltiples escalas de tiempo y así reducir el costo computacional [51,61]. A continuación se describen las reglas de transformación que dan origen al algoritmo de integración. Se aplica el operador Liouville a las ecuaciones de movimiento descritas en la Sección 2.4. Para un sistema de N partículas, el espacio fase $\Gamma(t)$ depende del vector de posición $\mathbf{r}(t)$ y de velocidad $\mathbf{v}(t)$, de acuerdo a $\Gamma(t) = \Gamma(\mathbf{r}(t), \mathbf{v}(t))$. Tomando la derivada con respecto al tiempo:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \dot{\mathbf{r}}\frac{\partial\Gamma}{\partial\mathbf{r}} + \dot{\mathbf{v}}\frac{\partial\Gamma}{\partial\mathbf{v}} \tag{A.1}$$

donde $\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}$ y $\dot{\mathbf{v}} = \mathbf{F}_i/m_i$. A partir del modelo molecular se pueden establecer dos tipos de fuerza: la de corto alcance $\mathbf{F}_{s,i}$ y la de largo alcance $\mathbf{F}_{l,i}$, realizando las sustituciones correspondientes en la ecuación (A.1) se tiene que:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \mathbf{v}\frac{\partial\Gamma}{\partial\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}_{s,i}}{m_i}\frac{\partial\Gamma}{\partial\mathbf{v}} + \frac{\mathbf{F}_{s,i}}{m_i}\frac{\partial\Gamma}{\partial\mathbf{v}} \tag{A.2}$$

El operador Liouville está dado por: $iL = \dot{\mu}\partial/\partial\mu$, por lo tanto:

$$iL = iL_r + iL_{v1} + iL_{v2} \tag{A.3}$$

Comparando término a término de las ecuaciones (A.2) y (A.3) se puede observar que:

$$iL_r = \mathbf{v}\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}} \tag{A.4}$$

$$iL_{v1} = \frac{F_{s,i}}{m_i}\frac{\partial}{\partial\mathbf{v}} \tag{A.5}$$

$$iL_{v2} = \frac{F_{l,i}}{m_i}\frac{\partial}{\partial\mathbf{v}} \tag{A.6}$$

Utilizando el operador Liouville la ecuación (A.2) tiene la siguiente solución general:

$$\Gamma(t) = Exp[iLt]\Gamma(0) = Exp\left[\mathbf{v}\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}_{s,i}}{m_i}\frac{\partial}{\partial\mathbf{v}} + \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i}\frac{\partial}{\partial\mathbf{v}}\right]\Gamma(0) \tag{A.7}$$

Para continuar con el desarrollo es necesario hacer uso de la fórmula de expansión de Trotter [75] la cual está dada por:

$$Exp[iL\Delta t] = \left\{\left[\prod_{k=1}^{n-1} iL_k(\Delta t/2)\right] iL_n(\Delta t)\left[\left[\prod_{k=1}^{n-1} iL_{n-k}(\Delta t/2)\right]\right]\right\}^P \tag{A.8}$$

La fórmula de Trotter permite asignar pasos de tiempo más cortos a los operadores que así lo requieren. A los operadores iL_r y iL_{v1} se les denomina operadores de referencia. Utilizando la expansión de Trotter en la solución general queda de la siguiente manera:

$$\Gamma(t) = Exp\left[\frac{\Delta t}{2}\frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i}\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}}\right] Exp\left[\Delta t(iL_r - iL_{v1})\right] Exp\left[\frac{\Delta t}{2}\frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i}\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}}\right]\Gamma(0) \tag{A.9}$$

donde

$$Exp\left[\Delta t(iL_r - iL_{v1})\right] = \left[Exp\left(\frac{\delta t}{2}\frac{\mathbf{F}_{s,i}}{m_i}\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}}\right) Exp\left(\delta t \mathbf{v}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right) Exp\left(\frac{\delta t}{2}\frac{\mathbf{F}_{s,i}}{m_i}\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}}\right)\right]^P \tag{A.10}$$

con $\delta t = \Delta t/P$.

Aplicando la fórmula de Trotter a cada término del operador Liouville, la ecuación (A.9) se puede separar en cada operador, por ejemplo:

$$Exp\left[\frac{\Delta t}{2}\frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i}\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}\right]\Gamma(0) \tag{A.11}$$

Con la siguiente propiedad explicita de los operadores $Exp\left[c\frac{\partial}{\partial q}\right] f(q) = f(q+c)$, donde c es independiente de q, aplicando la propiedad a la ecuación (A.11) se tiene que:

$$Exp\left[\frac{\Delta t}{2}\frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i}\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}\right] = f\left(\mathbf{v}_i + \frac{\Delta t}{2}\frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i}\right) \tag{A.12}$$

La ecuación (3.11) demuestra que el efecto del operador sobre el espacio fase $\Gamma(0)$ es propagar la velocidad de las partículas **v** sin afectar a las demás coordenadas. Lo anterior da lugar a la siguiente regla de transformación para este propagador:

$$\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v} + \frac{\Delta t}{2}\frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i} \tag{A.13}$$

De manera análoga, para los operadores iL_r y iL_{v1} se obtienen las respectivas reglas de transformación:

$$\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \delta t \mathbf{v} \tag{A.14}$$

$$\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v} + \frac{\delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{s,i}}{m_i} \tag{A.15}$$

El algoritmo de integración se deriva aplicando las reglas de transformación (A.13), (A.14) y (A.15).

A continuación se describe el algoritmo de integración que se obtiene al aplicar de forma secuencial las ecuaciones (A.9) y (A.10):

1. Actualizar la velocidad de los sitios de las moléculas con las fuerzas de largo alcance (Fuerzas de Lennard-Jones).
2. Para cada n propagación del sistema de referencia, se calculan y actualizan las variables dinámicas del termostato, posiciones y velocidades.
3. Actualizar las fuerzas de corto alcance originadas por el potencial FENE .
4. Actualizar velocidades
5. Actualizar las fuerzas de corto alcance originadas por el potencial FENE .
6. Actualizar la velocidad de los sitios de las moléculas con las fuerzas de largo alcance (Fuerzas de Lennard-Jones).