



# INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA

Departamento de Ingeniería Química

## DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA DEL SDS EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE DINÁMICA MOLECULAR

Por:

I.Q. Sergio Animas Rivera

PRESENTADA

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE

### MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Celaya, Guanajuato.

Junio 2016

Celaya, Gto., 2016-SEPTIEMBRE-20

DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA  
**Oficio No.316/2016**

**Asunto: Aprobación de Impresión  
Tesis de MAESTRÍA**

**DRA. CRISTINA CORONADO VELASCO**  
JEFE DE DEPARTAMENTO DE ING. QUÍMICA  
PRESENTE

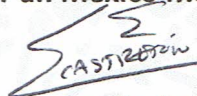
De acuerdo con la convocatoria hecha por esa Jefatura a su cargo, con el fin de determinar la Aprobación de Impresión del Proyecto de **MAESTRIA**, titulado:

**DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA DEL SDS EN SOLUCIÓN ACUOSA  
MEDIANTE DINÁMICA MOLECULAR**

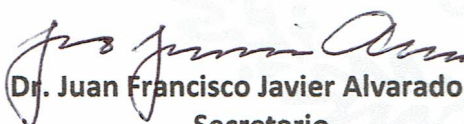
El (la) **C. SERGIO ANIMAS RIVERA**, comunica a usted que esta Comisión Revisora de Tesis ha tenido a bien aprobar la impresión de este trabajo.

Lo anterior, para los efectos consiguientes.

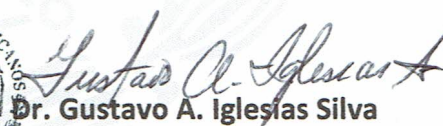
Atentamente  
**La Técnica por un México Mejor®**



**Dr. Edgar Omar Castrejón González**  
Presidente



**Dr. Juan Francisco Javier Alvarado**  
Secretario



**Dr. Gustavo A. Iglesias Silva**  
Vocal

c.c.p. expediente  
/crl\*

SECRETARIA DE  
EDUCACION PUBLICA  
TECNOLÓGICO NACIONAL  
DE MEXICO  
INSTITUTO TECNOLÓGICO  
DE CELAYA  
DEPTO. ING. QUIMICA





# Resumen

El uso extenso de surfactantes en diferentes aplicaciones es lo que le da su importancia de estudio, desde aplicaciones de detergencia, hasta en la industria farmacéutica y petrolera, sus aplicaciones son amplias. En este documento se reporta un análisis para determinar la concentración micelar crítica (CMC) del Dodecil sulfato de sodio (SDS), el cual es uno de los surfactantes más usados.

La simulación molecular permite complementar los resultados obtenidos mediante estudios experimentales. Una de las técnicas es la dinámica molecular, la cual fue utilizada para complementar resultados experimentales sobre el efecto de la temperatura sobre la CMC del SDS. Se utilizó el modelo de Gao con ciertas modificaciones para obtener valores similares a los experimentales, y con esto determinar la formación micelar por medio de la visualización de las moléculas del SDS a través de las simulaciones.

Al usar el modelo de agua propuesto por Gao no se obtuvieron resultados similares a los experimentales, sin embargo, al cambiarlo por el modelo SSD (por sus siglas en inglés: Soft Sticky Dipole), se obtienen valores cercanos a los experimentales. Aún cambiando el modelo del agua no se observó la formación micelar. Por lo anterior, se decide reproducir las concentraciones experimentales con sistemas con un número mayor de moléculas y visualizar el punto de la concentración micelar crítica agregando cargas a las moléculas del SDS.

Dirigida por:  
Dr. Edgar Omar Castrejón González



# Dedicatoria

Este documento se lo dedico a mis Padres, a mis Hermanos y Alicia, por todo el apoyo que me brindaron y que sé que nunca lo dejaron de hacer.

En muy especial, le quiero dedicar esta tesis a mi Madre, que fue un claro ejemplo de lucha contra las adversidades que nos puede presentar la vida.

# Agradecimientos

Al Dr. Omar Castrejón, por toda la orientación y comentarios durante todo el trabajo. En especial por toda su paciencia hacia mi.

Al Dr. Alvarado y el Dr. Iglesias, por todas sus aportaciones al trabajo, los cuales fueron de mucha ayuda.

A mis padres y hermanos, que sin ellos no sería posible llegar a ningún lugar.

A mis compañeros de generación, Héctor Hugo, Matilde, Diana, José Luis, Sergio Damian, Manuel, Gil, Julio y Raúl. A mis hermanos de casa, Erik, Gerardo, Raúl, Mi compadre Toño y el Doc Efraín. En general a todos mis amigos del grupo de trabajo y de la maestría. Sin ustedes no hubiera sido lo mismo.

Al CONACYT, por la beca de estudios.

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>II</b>
<b>Dedicatoria</b>	<b>III</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>IV</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>VII</b>
<b>Índice de tablas</b>	<b>X</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes . . . . .	3
1.2. Objetivo General . . . . .	6
1.2.1. Objetivos Específicos . . . . .	6
1.3. Hipótesis . . . . .	7
<b>2. Marco Teórico</b>	<b>8</b>
2.1. Surfactantes . . . . .	8
2.2. Dinámica Molecular . . . . .	12
2.2.1. Ecuaciones de movimiento . . . . .	16
<b>3. Metodología</b>	<b>18</b>
3.1. Función de distribución radial . . . . .	19
3.2. Medidas de estructura . . . . .	21

---

3.3. Modelos moleculares . . . . .	24
3.3.1. Modelo de Gao . . . . .	24
<b>4. Resultados y Discusión</b>	<b>27</b>
4.1. Modelo de Gao . . . . .	27
4.2. Surfactante de Gao más SSD . . . . .	28
4.3. Variantes del modelo de Gao . . . . .	35
4.3.1. Lamelas . . . . .	35
4.3.2. Esférica . . . . .	37
4.4. Concentración micelar critica CMC . . . . .	40
4.4.1. Modificación a Gao . . . . .	42
<b>5. Conclusiones</b>	<b>57</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>59</b>
<b>A. Algoritmo de Verlet</b>	<b>65</b>
<b>B. Resultados usando el modelo de Gao</b>	<b>67</b>
<b>C. Archivos de entrada de LAMMPS</b>	<b>74</b>

# Índice de figuras

1.1. Representaciones de los modelos del agua [52]. (a) TIP3P, (b) y (c) TIP4P y (d) TIP5P. . . . .	6
2.1. Comportamiento de la tensión superficial en función de la concentración para determinar CMC [15]. . . . .	10
2.2. Agregación de moléculas de surfactante [15]. . . . .	11
3.1. Descripción de la función de distribución radial [43]. . . . .	20
3.2. Esquema de una celda de dispersión de luz: (a) Vista de perfil, (b) Vista superior [47]. . . . .	22
3.3. Simplificación de la estructura molecular. . . . .	25
4.1. Análisis de simulación del ensamble NPT a 298.15 K, del sistema surfactante de Gao más SSD. . . . .	30
4.2. Análisis de simulación del ensamble NVT a 298.15 K, del sistema surfactante de Gao más SSD. . . . .	31
4.3. Función de distribución radial para las moléculas de agua en el sistema de 38 moléculas de SDS y 7000 de agua con el modelo del SSD. . . . .	32
4.4. Imágenes de la simulación NPT del sistema de 38 moléculas de surfactante y 7000 de agua, para una temperatura de 298.15 K. . . . .	33
4.5. Densidades experimentales y por simulación obtenidas con el modelo de surfactante de Gao más SSD. . . . .	34

---

4.6. Imagen del sistema de 60 moléculas de SDS y 2730 de agua a un tiempo de 10 ns de simulación. . . . .	35
4.7. Factores de estructura para el sistema de 60 moléculas de SDS y 2730 de agua a un tiempo de 10 ns de simulación. . . . .	36
4.8. Función de distribución radial para las moléculas de agua en el sistema de 60 moléculas de SDS y 2730 de agua con el modelo de Gao. . . . .	37
4.9. Imagen del sistema de 60 moléculas de SDS y 2730 de agua para un tiempo de simulación de 10 ns. . . . .	38
4.10. Factores de estructura para el eje XY del sistema de 60 moléculas de SDS y 2730 de agua a un tiempo de 10 ns de simulación. . . . .	39
4.11. Factores de estructura para el eje XZ del sistema de 60 moléculas de SDS y 2730 de agua a un tiempo de 10 ns de simulación. . . . .	39
4.12. Función de distribución radial para las moléculas de agua en el sistema de 60 moléculas de SDS y 2730 de agua con el modelo de Gao. . . . .	40
4.13. Conformaciones de 108 moléculas de SDS y 23922 de agua, a lo largo de la simulación. Por cuestiones de claridad no se muestran las moléculas de agua. . .	41
4.14. Desarrollo de las estructuras moleculares entre los tiempos de 30 ns a 40 ns de la simulación de 108 moléculas de SDS y 23922 de agua. . . . .	42
4.15. Función de distribución radial para la simulación de 108 moléculas de SDS y 23922 de agua a 293 K. . . . .	44
4.16. Imágenes de la simulación de 108 moléculas de SDS y 23922 de agua, con la metodología de dos partes de simulación. . . . .	45
4.17. Densidades experimentales e imágenes obtenidas por simulación para la obtención de la CMC a 293 K. . . . .	47
4.18. Densidades experimentales e imágenes obtenidas por simulación para la obtención de la CMC a 313 K. . . . .	48
4.19. Densidades experimentales e imágenes obtenidas por simulación para la obtención de la CMC a 333 K. . . . .	49

---

4.20. Factores de estructura para los sistemas que se encuentran a la temperatura de 293 K. . . . .	50
4.21. Factores de estructura para los sistemas que se encuentran a la temperatura de 293 K. . . . .	51
4.22. Factores de estructura para los sistemas que se encuentran a la temperatura de 313 K. . . . .	52
4.23. Factores de estructura para los sistemas que se encuentran a la temperatura de 313 K. . . . .	53
4.24. Factores de estructura para los sistemas que se encuentran a la temperatura de 333 K. . . . .	54
4.25. Factores de estructura para los sistemas que se encuentran a la temperatura de 333 K. . . . .	55
B.1. Análisis de simulación del ensamble NPT a 298.15 K, para el modelo de Gao. . .	69
B.2. Densidades obtenidas a diferentes temperaturas. . . . .	70
B.3. Comparación entre densidad experimental y por simulación a 298 K. . . . .	71
B.4. Comparación entre densidad experimental y por simulación a 313 K. . . . .	72
B.5. Comparación entre densidad experimental y por simulación a 328 K. . . . .	73

# Índice de tablas

3.1. Parámetros de LJ. . . . .	26
3.2. Constantes $c$ , $s$ y $d$ para el potencial usado por <i>Gao</i> . . . . .	26
4.1. Parámetros de LJ con el modelo de SSD para el agua. . . . .	28
4.2. Sistemas analizados usando el modelo de agua SSD . . . . .	29
4.3. Cargas para el ion Alquil Sulfato . . . . .	43
4.4. Número de moléculas para las molalidades con el modelo de Gao más cargas . . . . .	46
B.1. Sistemas analizados parte I . . . . .	68
B.2. Sistemas analizados parte II . . . . .	68



# Capítulo 1

## Introducción

Los surfactantes están entre los productos más versátiles de la industria química, encontrándose en diversos productos como en el aceite de motor, en productos farmacéuticos, en los detergentes y también en la industria del petróleo y flotación de minerales.

El uso extenso de moléculas anfifílicas, como los surfactantes, lípidos o bloques de copolímeros, que no sólo se emplean en las industrias tradicionales, como en catálisis, detergencia o alimenticia, sino también en el nuevo desarrollo de nanotecnología, por ejemplo, en la síntesis de nuevos materiales y fabricación de dispositivos pequeños [1].

En particular los surfactantes, cuando se mezclan con agua o aceite, tienden a auto-ensamblarse y formar estructuras, denominadas micelas. Cuando se agregan moléculas de surfactante en agua, éstas solo se encuentran dispersas a bajas concentraciones; sin embargo, si seguimos agregando suficientes moléculas de surfactante hasta una cierta concentración, se forman micelas, a esta concentración se le llama concentración micelar crítica (CMC), por encima de esta concentración se considera un fluido complejo, cuyo comportamiento no cumple con la ley de Newton de la viscosidad, lo que indica que muestra un comportamiento viscoso no lineal, dentro de este tipo de fluidos se encuentran, por ejemplo las emulsiones, geles, espumas y polímeros.

La solubilización de soluciones micelares juega un papel importante en los procesos biológicos,

farmacéuticos e industriales. En el cuerpo humano, la solubilización de sales biliares de materias grasas es un proceso que ocurre naturalmente, y en la industria farmacéutica, los solubilizantes se utilizan para aumentar la solubilidad de fármacos poco solubles. En la industria en general, la solubilidad de aceites en las micelas es un factor importante tanto en detergencia como en productos cosméticos, y en la recuperación de petróleo mejorada, así como en la catálisis y separación.

En el caso particular del aceite, el mecanismo de solubilización de éste en soluciones de surfactantes se ha estudiado desde hace casi 20 años; sin embargo, aún existe poca comprensión a nivel molecular del proceso de transferencia de moléculas de aceite de la fase oleosa a la solución de surfactante. El mecanismo de esta solubilización depende de las características químicas del agente tensioactivo, de las moléculas solubilizadas, de los tamaños de moléculas, de las formas micelares, de las interacciones entre las fases, de los agregados y las moléculas no ensambladas [2].

En los procesos de recuperación mejorada de crudos, en los cuales se utilizan surfactantes, se pretende siempre disminuir la tensión superficial del sistema crudo/agua, a valores ultrabajos (10-3 dinas/cm, muy baja energía libre interfacial), con las mínimas concentraciones posibles de surfactantes. Las fallas en estos procesos, han sido de orden económico, al no poder lograrse resultados satisfactorios utilizando concentraciones bajas de surfactantes.

El desarrollo de las computadoras digitales a partir de la década de los '50, y su aplicación a la resolución de problemas científicos, ha permitido la introducción de una metodología, la simulación computacional. Dentro de ésta, las técnicas de Dinámica Molecular (DM) y Monte Carlo (MC) son muy útiles para investigar las características microscópicas de la materia. Para investigar las características a nivel molecular de las soluciones de surfactantes, varios investigadores [2, 25], han aplicado las simulaciones DM y MC de sistemas surfactantes. Sin embargo, se ha encontrado que los modelos atomistas del auto-ensamblaje de surfactantes van todavía más allá del poder de las computadoras para realizar simulaciones por largo tiempo

del sistema a gran escala [25].

## 1.1. Antecedentes

Los surfactantes se han estudiado tanto de manera experimental como por parte de la simulación molecular. De manera experimental se han hecho determinaciones de la CMC por diferentes técnicas, como lo son la espectroscopia UV-vis [20], la absorción UV, la espectroscopía fluorescente y la conductividad eléctrica [21]. Existen estudios donde se usa la técnica de conductimetría para la determinación de la CMC del SDS, variando la concentración con respecto a su conductividad [22]. Este mismo estudio lo realizaron agregando pequeñas concentraciones del orden de  $5\mu M$  y  $8\mu M$  de pireno, encontrando muy poca variación entre la CMC, con y sin pireno. Por el mismo método de conductimetría se ha estudiado el efecto de la urea y la glucosa en la CMC del SDS [27]. También se han hecho estudios experimentales para conocer el efecto de la temperatura sobre la CMC, como en el caso del dodecil dimetilamonio de bromo [33].

Se han hecho estudios del cambio de la CMC con respecto a la temperatura por medio de la tensión superficial usando un tensiómetro DuNouy, en los que encontraron que para temperaturas de entre 20 y 25 °C se encuentra la CMC mas baja [23]. También se ha usado la misma técnica en el estudio del Dodecil Sulfato de Amonio [32].

Se han hecho estudios relacionados con la cantidad de moléculas de SDS que conforman una micela en el punto de la CMC, en el caso experimental, se ha encontrado que es de 49 moléculas, que fue determinado por *X-band* con un espectrómetro Bruker 300ESP [24].

Por parte de la simulación molecular se han hecho comparaciones entre diferentes modelos como se presenta en el trabajo de Shelley y Shelley [25] en el que se comparan los modelos usados por la mecánica cuántica donde se manejan escalas del orden de 1 Å a 100 Å para la

longitud y de fs a ns para escalas de tiempo.

En el caso de los modelos atomísticos, todos los átomos o en algunos casos, pequeños grupos de átomos, son representados por sitios individuales refiriéndose a ellos como pseudo-átomos, para los cuales su energía potencial está en función de las siguientes interacciones [25]:

1. Potencial de enlace químico.
2. Potencial de ángulo de enlace.
3. Potencial de torsión (Ángulo diedro).
4. Potencial electrostático.
5. Potencial de No enlace y No electrostático.

En simulaciones como la de Watanabe y Shelley [26] en la que su sistema es una solución de SDS y agua a 1.1 M, la cual consiste en 1901 moléculas de SDS y 42 de agua, junto con 42 iones de Na, en donde la micela la formaron aparte del solvente y la simularon por 11 ps para posteriormente agregarle el solvente, en total el tiempo de simulación fue de 182 ps que les consumió alrededor de 700 horas de computo en una IBM 3090 200 VF, cabe aclarar que usaron el modelo del agua SPC/E.

Se han hecho estudios por dinámica molecular de otros surfactantes como el *n*-Decil -trimetilamonio de Bromo [28], *n*-Decil -trimetilamonio de Cloro [29] y compuestos que forman micelas como lo son el Dodecilsulfato de Cloro [30] y Octanoato de Sodio [31], solo por mencionar algunos.

Una alternativa común es el uso de modelos de tensioactivos secundarios para imitar los sistemas. Las simulaciones del modelo de grano grueso, sin embargo, proporcionan sólo los resultados cualitativos, que son suficientemente indicativos, pero no son cuantitativamente comparables con los resultados experimentales. Es por ello que se busca, mediante DM, encontrar la concentración micelar crítica del Dodecil sulfato de Sodio (SDS) en agua,

utilizando un modelo más simple que el atomístico.

El agua es el solvente más importante en la naturaleza por tener muchas especiales e inusuales propiedades. Algunas de estas propiedades especiales se deben a la habilidad de la molécula del agua para formar puentes de hidrógeno con otras moléculas de agua.

Algunos de los modelos más usados para el agua en dinámica molecular son el TIP3P (Transferable intermolecular potential 3P) [34], SPC (Simple point charge) [35] y SPC/E (Extended simple point charge) [36]; sin embargo, hay más modelos como: SSD (Soft sticky dipole) [37], TIP4P [49] y TIP5P [50].

El TIP3P surge como una opción simple de proponer parámetros que den resultados tanto energéticos como estructurales para algunos líquidos y tendencias para algunos dímeros. En este modelo se especifican 3 sitios rígidos para la molécula del agua con cargas y parámetros de Lennard-Jones para cada átomo [48]. El modelo original lo propuso Jorgensen [34].

El modelo TIP4P es una extensión del modelo de tres puntos (TIP3P), en donde se adiciona un sitio, usualmente sin masa, donde se agrega una carga asociada con el átomo de Oxígeno. Este sitio se encuentra a una distancia fija lejos del Oxígeno a lo largo de la bisectriz del ángulo de enlace  $HOH$  [49]. Al modelo del TIP5P se le adiciona otro sitio el cual no tiene masa pero si tiene carga [50], al igual del modelo del TIP4P. Estas diferencias se pueden observar en la Figura 1.1.

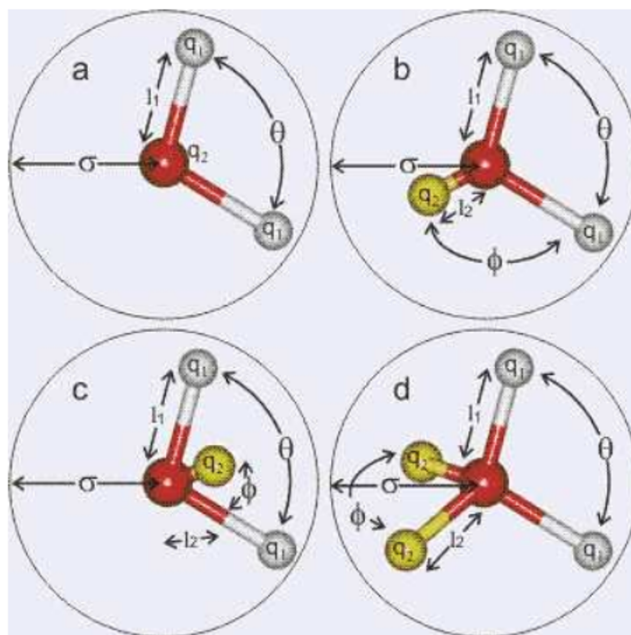


Figura 1.1: Representaciones de los modelos del agua [52]. (a) TIP3P, (b) y (c) TIP4P y (d) TIP5P.

## 1.2. Objetivo General

Determinar la concentración micelar crítica (CMC) de la solución de SDS con agua, utilizando un modelo molecular simplificado.

### 1.2.1. Objetivos Específicos

1. Probar el modelo de Gao [16] para obtener densidades a diferentes concentraciones.
2. Proponer los parámetros necesarios para reproducir las densidades experimentales del sistema SDS-agua.
3. Estudiar el efecto de la temperatura sobre la CMC.

### 1.3. Hipótesis

Mediante técnicas de simulación molecular es posible encontrar la CMC de la solución SDS-Agua utilizando un modelo molecular simplificado.

# Capítulo 2

## Marco Teórico

### 2.1. Surfactantes

La palabra surfactante es una contracción del termino "agente de actividad superficial". Químicamente, los surfactantes se caracterizan por tener una parte hidrófoba, junto a otra parte hidrófila. Normalmente, el grupo hidrófobo es una cadena de carbonos lineal o ramificada, mientras que la porción hidrófila es un grupo con cierto carácter polar. Dependiendo de la naturaleza de la parte hidrofílica, los surfactantes son clasificados como: [41]

1. *Aniónico*. Su actividad interfacial se debe a una carga negativa, por ejemplo,  $RCOO^-Na^+$  (jabón),  $RC_6H_4SO_3^-Na^+$  (Sulfonato de alquilbenceno).
2. *Catiónico*. Su actividad interfacial se debe a una carga positiva, por ejemplo,  $RNH_3^+Cl^-$  (sal de una amina con cadena larga),  $RN(CH_3)_3^+Cl^-$  (Cloruro de Amonio Cuaternario).
3. *Zwitteriónico*. Ambas cargas positiva y negativa se encuentran, por ejemplo,  $RN^+H_2CH_2COO^-$  (Aminoácido de cadena larga),  $RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2SO_3^-$  (Sulfobetaina).
4. *No iónico*. Surfactante donde no aparecen cargas, por ejemplo,  $RCOOCH_2CHOHCH_2OH$



(monoglicérido de ácido graso de cadena larga),  $RC_6H_4(OC_2H_4)_xOH$  (alquilfenol polioxietileno),  $R(OC_2H_4)_xOH$  (alcohol polioxietileno).

Cuando los surfactantes presentes en bajas concentraciones en un sistema se adsorben en las superficies o interfaces, modifican substancialmente la energía superficial o interfacial de tales sistemas. Así pues, cuando un surfactante se disuelve en agua, se produce una adsorción de las moléculas de dicho surfactante en la superficie del agua, disminuyendo la tensión superficial de ésta, lo cual es una medida de la disminución de la energía libre superficial del sistema.

Existen casos donde dos fases inmiscibles, tales como el aceite y el agua, están en contacto con un sólido. En este caso la presencia de un surfactante en el sistema puede modificar las energías interfaciales: líquido – líquido o líquido – sólido. Este fenómeno se manifiesta como un cambio en los ángulos de contacto de un líquido u otro por el sólido [3].

En disolventes polares, por ejemplo agua, este doble carácter anfifílico conduce a la auto-asociación o micelización; las moléculas de surfactante se aglomeran en agregados moleculares organizados llamados micelas. La parte hidrófoba del agregado forma el núcleo de la micela, mientras que los grupos de cabeza polares se localizan en la interfase agua-micela. Dependiendo de la estructura química del surfactante, la micela puede ser catiónica, aniónica, amfófila, o no iónica. Esta propiedad única de surfactantes hace que las soluciones acuosas de surfactantes tenga medios microheterogéneos, aunque a menudo son homogéneos macroscópicamente. Por encima de la CMC, monómero y micelas existen en equilibrio dinámico [6].

### Actividad Superficial e Interfacial

Aquí se discutirá solamente la variación de la tensión superficial con la concentración del surfactante. En la Figura 2.1 se indica la variación de la tensión superficial en función de la concentración del surfactante y posee todas las características del caso general. A partir del valor que corresponde al agua pura (72 mN ó dina/cm), se observa una disminución de

la tensión superficial con el aumento de concentración de surfactante; en esta primer zona (I), la mayoría de las moléculas de surfactante se adsorben en la superficie agua-aire, y la concentración superficial crece rápidamente.

A partir de un cierto valor, la superficie está ocupada por una capa monomolecular de surfactante y la tensión interfacial decrece linealmente con el logaritmo de la concentración, esto indica que la concentración superficial permanece constante. En esta segunda zona (II) la superficie es por lo tanto saturada y las moléculas de surfactante que se añadan deben solubilizarse en la fase acuosa, lo que es poco favorable desde el punto de vista energético, por la presencia del grupo no-polar.

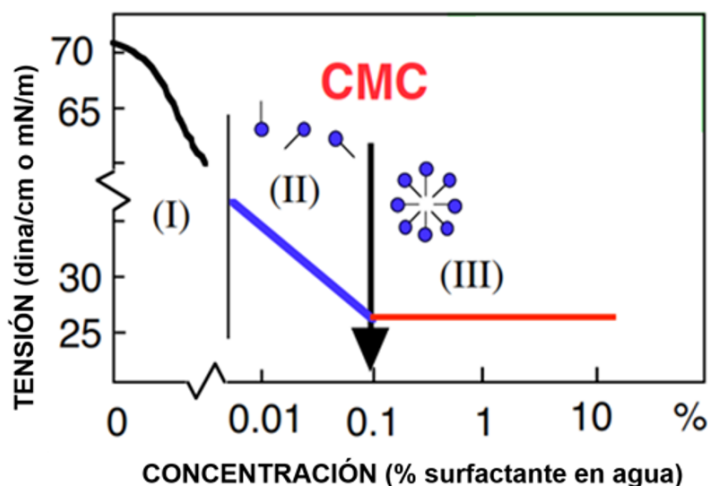


Figura 2.1: Comportamiento de la tensión superficial en función de la concentración para determinar CMC [15].

A partir de una cierta concentración, la fase acuosa se "satura" en moléculas individuales, y se observa el cambio a la tercera zona (III) de la Figura 2.1, en la cual la tensión superficial permanece constante. En esta región cualquier molécula suplementaria de surfactante se encuentra encima de su límite de "saturación" en fase acuosa, y su "solubilización" ocurre en agregados de tipo coloidal llamados micelas.

En medio acuoso las micelas pueden agrupar decenas y aún algunos centenares de moléculas; la dimensión y la geometría de estos conglomerados dependen esencialmente de la estructura del surfactante y del ambiente físico-químico [4]. Se observa en la Figura 2.2 que la estructura satisface la doble afinidad de las moléculas de surfactante.

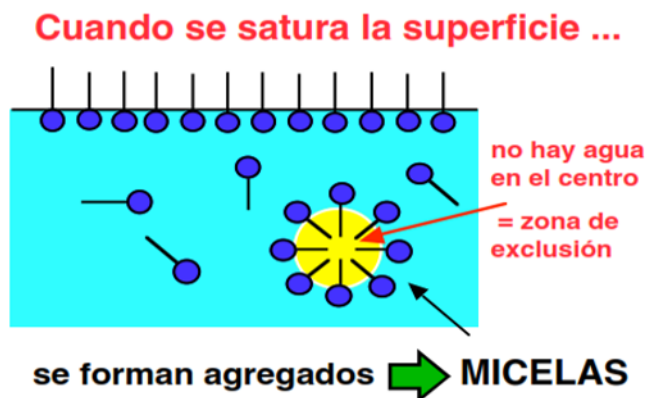


Figura 2.2: Agregación de moléculas de surfactante [15].

La concentración micelar crítica (CMC) corresponde a la transición entre las zonas II y III de la Figura 2.2; ésta no es un valor exacto, sino un cierto rango de concentración, que puede ser relativamente amplio si el surfactante es una mezcla de especies químicas notablemente diferente entre sí.

La concentración micelar crítica, se refiere a la zona de aparición de las primeras micelas, puede detectarse mediante numerosos métodos, ya que diversas propiedades presentan en esta zona una discontinuidad en su variación. Los métodos más empleados se basan en la variación de la tensión superficial y de la conductividad electrónica de las soluciones.

## 2.2. Dinámica Molecular

La primer simulación molecular fue realizada en 1957 por Alder and Wainwright [42] que fue de un fluido de esfera rígida, desde entonces se ha avanzado bastante en las técnicas de simulación que han llegado a ser bastantes poderosas, tanto que actualmente se pueden simular sistemas con gran cantidad de átomos y tan complejos como DNA [53–55], cristales [61, 63], polímeros [51, 58] y membranas [59, 60].

Dentro de la simulación molecular las técnicas más usadas son la dinámica molecular (DM) y monte carlo (MC). En esta sección solo nos enfocaremos en la dinámica molecular, la cual consiste en generar trayectorias del sistema por medio de la segunda ley de Newton, lo cual permite calcular propiedades dinámicas. La información que genera una corrida de dinámica molecular es la posición y la velocidad de cada partícula del sistema en cada instante de tiempo. Empleando las técnicas tradicionales de la mecánica estadística es posible pasar de esta información microscópica a la obtención de magnitudes macroscópicas que nos permitan conectar con el experimento [43].

Supongamos que estamos tratando un sistema puro compuesto de  $N$  partículas, encerrado en un volumen  $V$  y con una energía fija  $E$ . Las posiciones y velocidades definen un espacio de fases de  $6N$  dimensiones. Obtener la posición y la velocidad de cada una de las partículas, en cada instante, significa obtener la trayectoria de un punto  $\Gamma$  del espacio de fase en función del tiempo, esto es  $\Gamma(t)$ . Denotemos por  $A$  como el valor instantáneo en un instante de tiempo. El promedio de esta cantidad  $A$  está dado por la Ecuación 2.2.1.

$$\langle A \rangle_{obs} = \langle A \rangle_{tiempo} = \frac{1}{\tau_{obs}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{obs}} A(\Gamma(\tau)) \quad (2.2.1)$$

donde  $\tau$  representa un tiempo discreto, que para fines de este trabajo es el tamaño de paso de simulación y  $\tau_{obs}$  son los pasos totales de la simulación. Suponiendo que el sistema es ergódico, podemos asociar directamente este promedio con el promedio usual sobre ensamble de la

Mecánica Estadística que se muestra en la Ecuación 2.2.2.

$$\langle A \rangle_{obs} = \langle A \rangle_{tiempo} = \langle A \rangle_{ens} \quad (2.2.2)$$

En otras palabras, por medio del formalismo de la simulación, lo que se hace es generar una sucesión de diferentes estados (puntos) del espacio de fases compatibles con las condiciones externas ( $N, V, E$ , en este caso), sobre los cuales se toman los promedios. La elección del ensamble depende del tipo de problema a tratar.

Los sistemas se representan por ensambles, los cuales están definidos en términos de variables termodinámicas. Las propiedades del sistema se calculan a través de los promedios de dichos ensambles. En el ensamble canónico, se especifican el número de partículas  $N$ , el volumen  $V$  y la temperatura  $T$ . Algunos tipos de ensambles son los siguientes:

1. Microcanónico: donde se define  $NVE$
2. Canónico: donde se define  $NVT$
3. Gran canónico: donde se define  $\mu VT$
4. Isobárico Isotérmico: donde se define  $NPT$

La técnica de DM puede describir el comportamiento microscópico de los átomos o moléculas que forman un sistema. Existen dos clasificaciones importantes en DM:

1. Dinámica molecular en Equilibrio (DME) utilizada para calcular propiedades de sistemas que no se encuentran sometidos a flujo.
2. Dinámica Molecular fuera del equilibrio (DMFE) utilizada para simular efectos de flujo.

En ambos tipos de simulaciones se generará una trayectoria dinámica, la cual implica tres actividades: inicialización, equilibración y producción. A continuación se describen cada una

de éstas [5].

**Inicialización:** En esta etapa se define el sistema de unidades a utilizar, el método de integración, los potenciales de interacción y el valor de los parámetros. La longitud de la región de simulación está asociada al volumen del sistema  $V$  el cual se obtiene de la densidad reducida  $\rho^* = N\sigma^3/V$ . Para una región cubica  $L_x = L_y = L_z = (N/\rho)^{1/3}$ . Con la asignación inicial de la temperatura, de la densidad y de la dimensión de la región de simulación, se procede a ubicar la posición y velocidad inicial de las moléculas.

**Equilibración:** Al resolver las ecuaciones de movimiento el sistema se relaja desde sus condiciones iniciales hasta un estado de equilibrio. A esta fase de relajación se le conoce como equilibración y el tiempo para alcanzarla depende del sistema y de las condiciones iniciales. Una vez alcanzado el equilibrio, se pueden calcular los promedios de las propiedades en el tiempo. Algunos criterios para identificar el equilibrio son que la energía total debe oscilar alrededor de un valor constante y que las propiedades termodinámicas deben fluctuar alrededor de un valor promedio.

**Producción:** La etapa de producción se inicia una vez que el sistema ha alcanzado el equilibrio. Lo anterior implica seguir resolviendo las ecuaciones de movimiento para generar una porción de la trayectoria dinámica del sistema y acumular las contribuciones a las propiedades promedio por calcular.

Una parte importante de todo programa de DM lo constituye el algoritmo de integración. Las ecuaciones de movimiento de Newton son ecuaciones ordinarias acopladas, no-lineales, de segundo orden. Ellas deben ser resueltas numéricamente dadas las posiciones y velocidades iniciales a un tiempo inicial  $t_0$ , la tarea del algoritmo es entregar las posiciones y velocidades al tiempo  $t_0 + \Delta t$ .

Cabe mencionar que generalmente en DM el momentum también es una cantidad conservada

cuando las paredes del recipiente son reemplazadas por condiciones de frontera periódicas. Esto significa que existe una ligadura adicional, que se reflejará en las propiedades termodinámicas calculadas en simulación. Sin embargo, se ha demostrado que tales efectos son despreciables para sistemas de más de cien partículas.

Existen numerosos algoritmos para integrar las ecuaciones de Newton. Todos ellos convierten las ecuaciones diferenciales en ecuaciones de diferencias finitas. En DM la elección del algoritmo es un compromiso entre el grado de precisión requerido y el costo computacional. Los algoritmos más usados son el Verlet [7] que se encuentra en el apéndice A, el *velocity Verlet* y el algoritmo de Beeman. Otros algoritmos muy usados en DM son los del tipo corrector-predictor como el de Gear.

Notemos que la forma mostrada de conducir la dinámica es, integrando las ecuaciones de movimiento y avanzando con un tiempo subdividido en porciones  $\delta t$  es eficiente para el caso de potenciales continuos, pero si tenemos un potencial tipo esferas de radio  $r_0$ , o sea  $V(r) = \{\infty \quad \text{si } r < r_0\}$  y  $V(r) = \{0 \quad \text{si } r > r_0\}$ , es mejor usar lo que se denomina *dinámica dirigida por eventos*. Supongamos que tenemos un conjunto de  $n$  esferas duras en una caja cúbica y damos a cada esfera una cierta velocidad inicial ('temperatura'); entonces el próximo evento que ocurrirá será i) el choque de una esfera con la pared, o ii) el choque entre dos esferas. Dado que sabemos el radio de las esferas, así como la velocidad y posición inicial, se puede calcular exactamente cuál será el próximo evento y el tiempo  $t_e$  en el que ocurrirá. Entonces en vez de integrar las ecuaciones de movimiento, es más eficiente mover directamente cada una de las esferas desde su posición  $r_i$  a la nueva posición  $r_i' = v_i t_e$ . Tanto para el choque de una esfera contra la pared o el choque entre dos esferas entre ellas, se puede suponer una colisión elástica y por tanto solo cambiar el sentido y dirección de la velocidad según la ley de choques elásticos [43].

En resumen, un programa de dinámica molecular trabaja de la siguiente forma:

1. Se leen los parámetros que especifican las condiciones de la simulación tales como la

temperatura inicial, el número de partículas, la posición de las partículas, la densidad, el paso de tiempo y el tiempo total de simulación, etc.

2. Se inicializa el sistema, lo que significa, asignar posiciones y velocidades iniciales.
3. Se calculan las fuerzas sobre todas las partículas.
4. Se integran las ecuaciones de movimiento propuestas por Newton. Este paso así como el anterior conforman el lazo central de la simulación, los cuales son repetidos hasta el número de pasos antes especificado. En este paso se van imprimiendo en archivos de escritura las posiciones, velocidades, fuerzas, etc, todas las propiedades que queramos para cada paso o cada cierto número de pasos.
5. Al término del número de pasos especificado, la simulación acaba.

### 2.2.1. Ecuaciones de movimiento

Para un sistema aislado donde existe  $N$  partículas esféricas que interactúan entre sí por medio de una función de potencial, son aplicadas las ecuaciones de movimiento de Newton. Para el control de la temperatura puede ser aplicado un método feed-back, en el cual las ecuaciones de movimiento se modifican de tal forma que se introduce una ecuación diferencial adicional para cada partícula, tal es el caso del termostato de Nosé-Hoover [10] .

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{v_i}{m_i} \quad (2.2.3)$$

$$\frac{dv_i}{dt} = F_i - \xi v_i \quad (2.2.4)$$



$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{Q} \left[ \sum_i m_i p_i^2 - LT \right] \quad (2.2.5)$$

Donde  $r_i$ ,  $v_i$ ,  $F_i$  son la posición, la velocidad y la fuerza sobre una partícula  $i$ ,  $T$  es la temperatura objetivo del sistema,  $L$  el grado de libertad,  $Q$  la masa del termostato y  $m_i$  el coeficiente de fricción termodinámico. La solución de estas ecuaciones permiten conocer la posición y la velocidad de una partícula en cualquier instante y en condiciones de equilibrio.

# Capítulo 3

## Metodología

En el presente capítulo se muestra el modelo molecular utilizado para la molécula de Dodecil Sulfato de Sodio (SDS), el cual fue propuesto por *Gao et al.* Esta molécula es uno de los tensoactivos de gran importancia comercial, puesto que es una sustancia neutra, con propiedades detergentes, espumantes y tiene una buena solubilidad en agua fría, además de poseer gran compatibilidad con la piel, el amplio uso de este compuesto lo ha llevado a ser uno de los más estudiados experimentalmente en las últimas décadas [12]. En cuanto a trabajos teóricos se han realizado simulaciones para tratar de comprender el proceso de formación micelar [13, 14].

Las propiedades estructurales estáticas de un sistema se pueden describir a través de la función de distribución de pares (FDP),  $g(r)$  y del factor de estructura estático  $S(\mathbf{q})$ . La primera está dada por la siguiente ecuación:

$$g(r) = \frac{\langle n(r, r + \Delta r) \rangle V}{4\pi r^2 \Delta r N}$$

donde  $n(r, r + \Delta r)$  indica el número de partículas que hay en una capa entre  $r$  y  $r + \Delta r$ , teniendo como origen una determinada partícula. La función de distribución de pares es proporcional a la probabilidad de encontrar dos partículas separadas por una distancia  $r + \Delta r$ . También se puede graficar la función de distribución radial  $FDR = 4\pi\rho_0g(r)r^2$ ; aquí el área

encerrada por el primer pico es proporcional al número de coordinación mientras que el cociente entre la posición del primer y segundo pico informa sobre las distancias interatómicas [43].

Experimentalmente lo que se obtiene, mediante dispersión de neutrones y rayos  $X$ , es el factor de estructura estático,  $S(\mathbf{q})$ . En el caso de líquidos y materiales amorfos, este sólo depende del módulo ( $q$ ) y puede representarse como una integral sobre  $g(r)$  como en la siguiente ecuación:

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^R r^2 [g(r) - 1] \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr$$

Donde el valor de  $R$  debe escogerse menor que la mitad de la longitud de la caja de simulación.

En el caso de los sólidos cristalinos una cantidad importante, que permite caracterizar el desorden de las diferentes capas atómicas, es el factor de estructura estático definido como:

$$S(k, l) = \left\langle \frac{1}{N_l^2} \left| \sum_{j=1}^{N_l} \exp(ik \cdot r_j) \right|^2 \right\rangle$$

Donde  $k$  es un vector de la red recíproca de una capa atómica,  $N_l$  es el número total de partículas en la capa  $l$  y el índice  $j$  se refiere a cada una de las partículas en esa capa.

### 3.1. Función de distribución radial

El estado de un fluido se caracteriza por la ausencia de una estructura definida permanente. Sin embargo hay correlaciones estructurales mediante las cuales es posible conocer el estado de agregación de un sistema. La función de distribución radial (FDR) describe el promedio de la organización esférica alrededor de un átomo central definido. La definición de  $g(r)$  para un material isotrópico está dada por:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho} \quad (3.1.1)$$

Donde  $\rho(r)$  es la densidad del número local de las partículas dentro de una coraza esférica de radio  $r \rightarrow r+dr$  y  $\rho$  es la densidad macroscópica. En la Figura 3.1 se esquematiza este concepto.

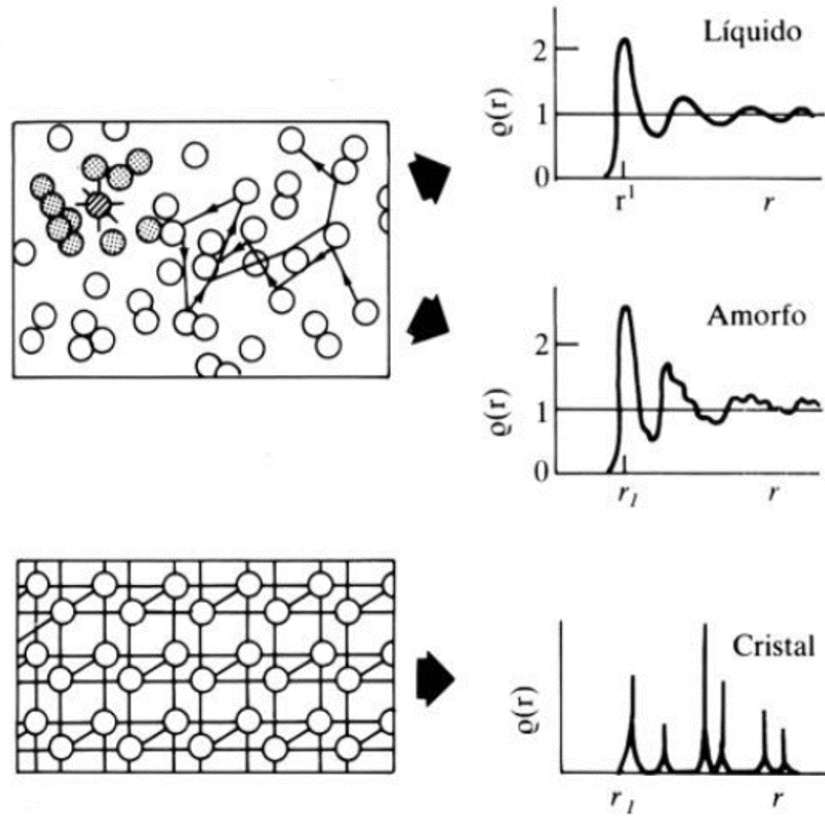


Figura 3.1: Descripción de la función de distribución radial [43].

Es posible obtener una ecuación para ser usada en simulación, partiendo de la siguiente definición de  $g(r)$ :

$$\rho g(r) = \frac{2}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{j<i}^N \delta[r - r_{ij}] \right\rangle \quad (3.1.2)$$

Donde  $N$  representa el número de partículas en el sistema, el símbolo  $\delta$  denota una operación de conteo de partículas, la densidad  $\rho$  es expresada en términos de número de partículas y del volumen mediante  $\rho = N/V$ ,  $r$  es la magnitud de la distancia entre dos partículas y  $r_{ij}$  es la

distancia entre los centros de las partículas  $i$  y  $j$ . La Ecuación 3.1.3 se normaliza al integrar sobre todos los pares de partículas posibles:

$$\rho \int g(r) dr = \frac{2}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{j<i}^N \delta [r - r_{ij}] dr \right\rangle \quad (3.1.3)$$

donde  $\mathbf{r}$  representa el vector de posición. la condición de normalización del símbolo  $\delta$  puede ser escrita de dos maneras:

$$\int \delta [r - r_{ij}] dr = 1 \quad (3.1.4)$$

y

$$\int \sum_i^N \delta (r - r_{ij}) dr = N \quad (3.1.5)$$

de manera que la Ecuación 3.1.6 se reduce a:

$$\rho \int g(r) dr = N - 1 \approx N \quad (3.1.6)$$

La Ecuación 3.1.6 ilustra que al posicionarse en una partícula y contar el resto de las partículas en el sistema se encontrarán  $N - 1$ . Esta ecuación también sirve como base para la interpretación probabilística de  $g(r)$ , la cual describe la probabilidad de que el centro de una partícula se encuentre en una región esférica de radio  $r$  y espesor  $\Delta r$ .

## 3.2. Medidas de estructura

Para conocer las medidas de estructura para los sistemas que se estudiaron se uso la técnica de dispersión de luz que ha sido utilizada para caracterizar cadenas poliméricas en solución. Con esta técnica es posible determinar, entre otras propiedades, el peso molecular promedio  $M_w$  [44], la forma de las cadenas poliméricas [45] y la fluctuación de la concentración ocasionada por el flujo [46], lo que con otros métodos se dificulta.

En la Figura 3.2 se muestra un esquema de la celda de dispersión de luz. El esquema presenta un tubo cilíndrico de prueba que contiene la solución polimérica a analizar, el tubo está inmerso en un recipiente de vidrio que contiene un fluido con índice de refracción cercano al vidrio denominado *index-matching liquid*. Para efectuar la dispersión se introduce un haz de luz coherente y colimado en el líquido a través del recipiente hasta el tubo de prueba. Casi todos los fotones del haz de luz incidente (*incident beam*) siguen una trayectoria recta hasta el haz de salida (*forward scattered beam*) debido a las moléculas presentes en el tubo de prueba. La intensidad de la luz dispersa es medida por uno o más fotodetectores, típicamente un fotomultiplicador localizado horizontalmente a un ángulo  $\theta$  (ángulo de dispersión) de la dirección del haz de salida.

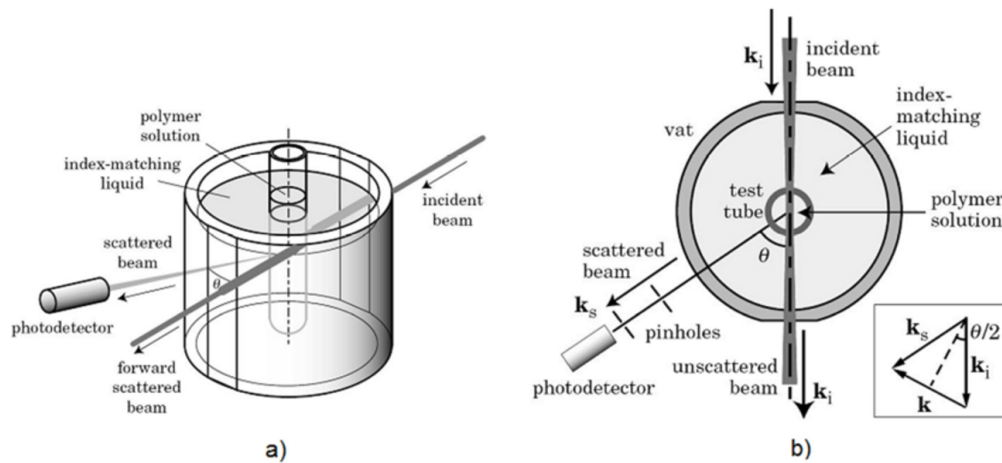


Figura 3.2: Esquema de una celda de dispersión de luz: (a) Vista de perfil, (b) Vista superior [47].

El haz incidente tiene un vector de onda  $k_i$ . El vector de onda es paralelo a la dirección de propagación del rayo y tiene una magnitud de  $2\pi/(\lambda/n_{sol})$  donde  $\lambda/n_{sol}$  representa la longitud de onda de la luz en el solvente cuyo índice de refracción es  $n_{sol}$ ;  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz en el vacío. Al cambio en el vector de onda, después de la dispersión, se le conoce como vector de dispersión  $\mathbf{k}$  (*scattering vector*), definido como;

$$\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s \quad (3.2.1)$$

El factor de estructura estático se determina mediante la técnica de dispersión de luz estática, donde se supone que las moléculas del fluido están en reposo, de manera que el vector de entrada  $\mathbf{k}_i$  y el vector de dispersión  $\mathbf{k}_s$  tienen magnitudes iguales. El hecho de suponer que  $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_s|$  no está alejado de la realidad, pues el movimiento de las moléculas genera cambios muy pequeños en la magnitud del vector dispersado.

La FDR está relacionada con el factor de estructura  $S(\mathbf{k})$  a través de la transformada de Fourier. Dicho factor se puede medir experimentalmente utilizando la técnica de dispersión de luz antes descrita. La definición general del  $S(\mathbf{k})$  es:

$$S(\mathbf{k}) = \left\langle \frac{1}{N} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right\rangle \quad (3.2.2)$$

Donde  $\rho_{\mathbf{k}}$  es una componente de Fourier de la densidad microscópica, dada por:

$$\rho_{\mathbf{k}} = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (3.2.3)$$

$$\rho_{-\mathbf{k}} = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (3.2.4)$$

Sustituyendo ambas ecuaciones anteriores en la Ecuación 3.2.2 se obtiene

$$S(\mathbf{k}) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right\rangle \quad (3.2.5)$$

La Ecuación 3.2.5 junto con la identidad de Euler,  $e^{\pm ia} = \cos(a) \pm i \operatorname{sen}(a)$ , se utilizan en la implementación computacional del cálculo del factor de estructura estático.

El vector de dispersión,  $\mathbf{k}$ , puede descomponerse en vectores unitarios en la dirección de los ejes coordenados:

$$\mathbf{k} = k_x \hat{\mathbf{x}} + k_y \hat{\mathbf{y}} + k_z \hat{\mathbf{z}} \quad (3.2.6)$$

Donde  $\hat{\mathbf{x}}$ ,  $\hat{\mathbf{y}}$  y  $\hat{\mathbf{z}}$  son los vectores unitarios;  $k_x$ ,  $k_y$  y  $k_z$  son las componentes del vector de dispersión. Si se usa una caja de simulación cúbica de longitud  $L$ , las componentes de  $\mathbf{k}$  se restringen, como consecuencia de las condiciones periódicas, a múltiplos de  $2\pi/L$ , el *vector de dispersión mínimo*. Suponiendo que el vector de dispersión sólo tiene componentes en  $x$  y en  $z$ , deben analizarse vectores de dispersión tales que

$$\mathbf{k} = k_x \hat{\mathbf{x}} + k_z \hat{\mathbf{z}} = (n_x) \left( \frac{2\pi}{L} \right) \hat{\mathbf{x}} + (n_z) \left( \frac{2\pi}{L} \right) \hat{\mathbf{z}} \quad (3.2.7)$$

Donde  $n_x$  y  $n_z$  son enteros.

### 3.3. Modelos moleculares

#### 3.3.1. Modelo de Gao

El modelo que *Gao* propuso, fue el simplificar modelos atomísticos basado en la observación de que las características hidrófilas e hidrófobas y la estructura molecular del surfactante son los factores dominantes, por lo que hicieron las simplificaciones siguientes:

1. Simplificación de la estructura molecular.
2. Simplificación de las interacciones entre las partículas del modelo.

En cuanto a la simplificación de la estructura, ésta se muestra en la Figura 3.3, en donde el grupo de la cabeza solo incluye un átomo de azufre y cuatro átomos de oxígeno, lo cual es representado por cinco partículas. Para la cadena de hidrocarburos, el radical  $CH_n$  en el SDS es modelado por una sola partícula de  $C_x$ . Por lo que la estructura molecular del SDS es bien representada, especialmente por el carácter anfifílico, tal como las distancias entre los radicales



$CH_n$  de la cadena y la estructura del radical  $SO_4$ .

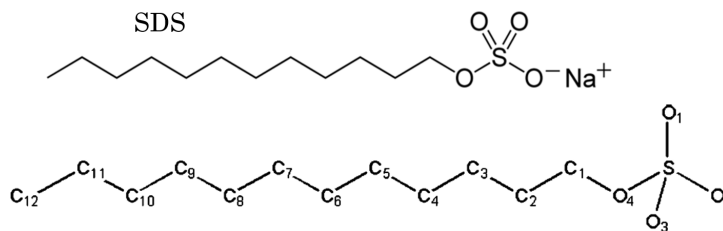


Figura 3.3: Simplificación de la estructura molecular.

Una de las finalidades de la simplificación del modelo fue conservar las características anfífilas de la molécula de SDS. En este modelo, la molécula de agua es representada por el potencial SPC/E.

Para la molécula de SDS, las fuerzas electrostáticas se consideran implícitamente por el ajuste del potencial entre los radicales  $SO_4$ . La simplificación debe ser razonable para las simulaciones de estructuras de agrupación primaria tales como micelas, donde las moléculas de surfactante están muy juntas. En DM, la interacción electrostática entre dos partículas, en general, es calculada por  $q_i q_j / r_{ij}$ , donde  $q_i$  representa la carga Coulómbica en el átomo  $i$ .

$$U_{ij}(\vec{r}_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.3.1)$$

El modelo propuesto por Gao, es el siguiente:

$$U_{ij}(\vec{r}_{ij}) = 4d\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{s(r_{ij} - r_0) + r_0} \right)^{12} - c \left( \frac{\sigma_{ij}}{s(r_{ij} - r_0) + r_0} \right)^6 \right] - U_{ij}(r_{ij}^{cut}) \quad r_{ij} < r_{ij}^{cut} \quad (3.3.2)$$

$$U_{ij}(\vec{r}_{ij}) = 0 \quad r_{ij} > r_{ij}^{cut} \quad (3.3.3)$$

Donde  $r_{ij}$  es la distancia de separación entre dos partículas y  $r_0$  es el valor de  $r_{ij}$  cuando  $U_{ij}$  es 0. Los valores de los parámetros de LJ usados por Gao se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Parámetros de LJ.

	Agua	$CH_n$	O	S
$\epsilon$ (kcal/mol)	0.155	0.118	0.2	0.25
$\sigma$ (Å)	3.133	3.905	3.15	3.55

las constantes  $c$ ,  $s$  y  $d$  se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Constantes  $c$ ,  $s$  y  $d$  para el potencial usado por Gao.

	$c$	$s$	$d$
O	0.9	0.8	1
S	0.8	0.8	1
O-S	1.1	0.9	1

# Capítulo 4

## Resultados y Discusión

### 4.1. Modelo de Gao

Para las simulaciones referentes al modelo de *Gao* se utilizó un potencial de LJ Ecuación 4.1.1.

$$U_{ij}(\vec{r}_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4.1.1)$$

El enlace fue reproducido mediante un tipo armónico dado por la Ecuación 4.1.2:

$$E = \frac{1}{2}K(\theta - \theta_0)^2 \quad (4.1.2)$$

Donde  $\theta_0$  es el valor del ángulo de equilibrio, y  $K$  es un prefactor con el valor de 520  $kJ/mol$ . Se utilizaron dos diferentes radios de corte en la simulación. El primero de  $2^{1/6}\sigma_{ij}$ , que resulta en un potencial puramente repulsivo, el cual es usado para el cálculo de las interacciones entre *Agua* –  $CH_n$ ,  $CH_n$  –  $O$  y  $CH_n$  –  $S$ . El segundo es  $2.5\sigma_{ij}$ , esto indica, que el potencial tiene en adición una parte atractiva de corto alcance, el cual es usado para el cálculo de las interacciones entre Agua-Agua, Agua-O, Agua-S y O-S.

Utilizando el modelo propuesto por *Gao* no se obtienen resultados congruentes a los experimentales, lo cual se muestra en el Apéndice B.

## 4.2. Surfactante de Gao más SSD

Con el fin de encontrar los valores de las densidades experimentales por simulación molecular, se buscó algún otro modelo de agua parecido al usado por Gao. Uno de los modelos más simples del agua es el SSD [17] (Soft sticky dipole), el cual consiste en representar la molécula del agua como una esfera al igual que la representa el modelo de Gao.

Los parámetros de LJ usados son los que se muestran en la Tabla 4.1:

Tabla 4.1: Parámetros de LJ con el modelo de SSD para el agua.

	Agua (SSD)	$CH_n$	O	S
$\epsilon$ (kcal/mol)	3.6613	0.118	0.2	0.25
$\sigma$ (Å)	3.016	3.905	3.15	3.55

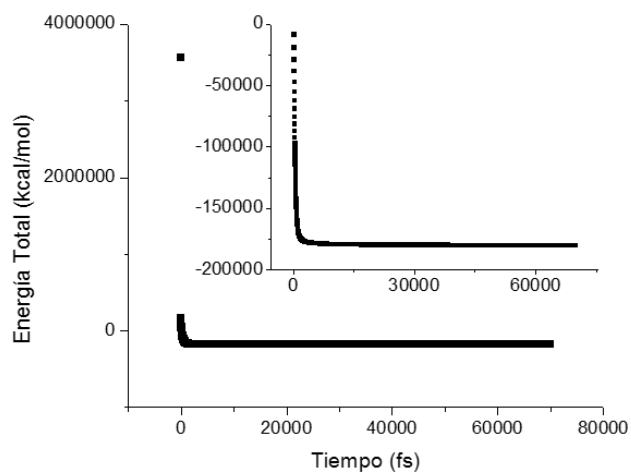
Si comparamos la Tabla 4.1 con la Tabla 3.1 referentes a los valores usados para los parámetros de LJ del modelo de agua que propone Gao, podemos observar que hay una gran variación en el parámetro de la energía, por lo que nos da indicios de obtener diferentes propiedades en los sistemas que se estudian, a diferencia del modelo propuesto por Gao.

En la Figura 4.5 se presenta una comparación entre densidad experimental y por simulación a 298 K. Las simulaciones se realizaron con un potencial LJ y un potencial de enlace tipo armónico, con un radio de corte de 10.0 Å, primero se realizó un ensamble NPT a 298.15 K, a 1 atm, con un tamaño de paso de 0.002 fs y un número de pasos de  $3.2 \times 10^7$ , dando 64 ps de simulación. Posterior al ensamble NPT, se realizó un NVT, con la misma temperatura, pero con un tamaño de paso de 1 fs y  $5 \times 10^6$  de pasos, simulando en total 5 ns en este ensamble. En la Tabla 4.2, se muestra la cantidad de moléculas que se requieren para poder obtener concentraciones similares a las usadas de manera experimental.

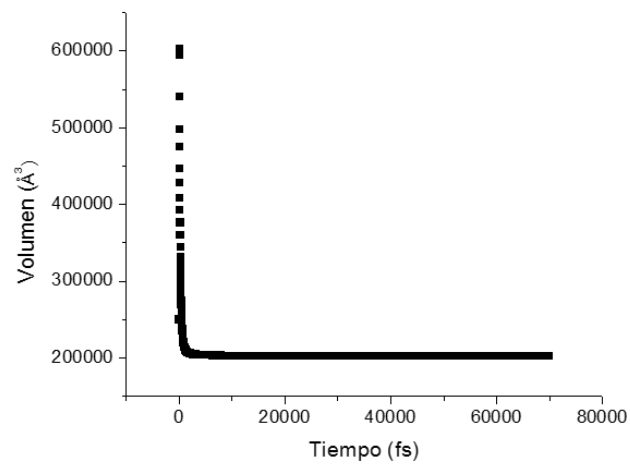
Tabla 4.2: Sistemas analizados usando el modelo de agua SSD

<b>SDS</b>	<b>Agua</b>	<b>Molalidad</b>
<i>No. de moléculas</i>	<i>No. de moléculas</i>	<i>mol/kg</i>
2	7000	0.0158
16	56000	0.015874
5	10700	0.0396
4	8500	0.026145
5	7000	0.039685
7	7000	0.0555
10	7000	0.0793
13	7000	0.1031
16	7000	0.1269
18	7000	0.1428
23	7000	0.1828
26	7000	0.2063
30	7000	0.2381
34	7000	0.2698
38	7000	0.3016
128	68928	0.10318

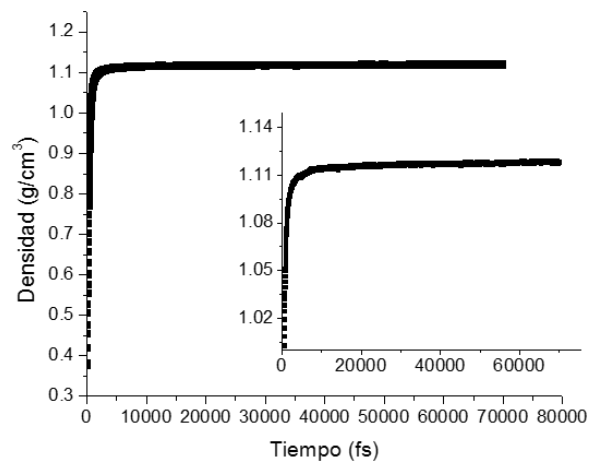
Los detalles de la simulación para el ensamble NPT, se presentan en la Figura 4.1, y del ensamble NVT en la Figura 4.2, que corresponden al sistema de 38 moléculas de surfactante y 7000 de agua, para una temperatura de 298.15 K, obteniéndose una densidad de  $1.1178 \text{ g/cm}^3$ , con tiempos de simulación de 29.13 h y 4.23 h para el ensamble NPT y NVT respectivamente, utilizando 10 procesadores.



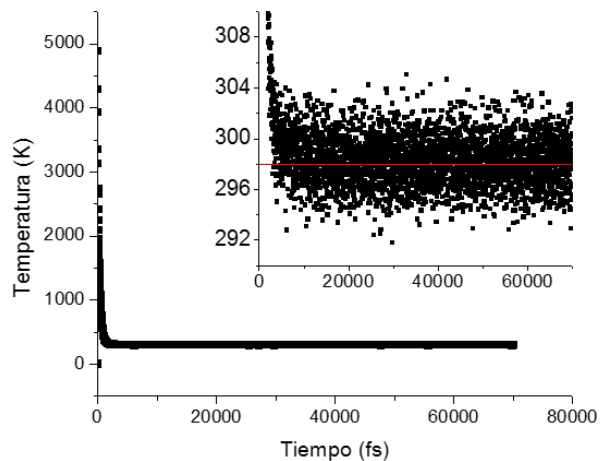
(a) Energía total del sistema



(b) Volumen del sistema

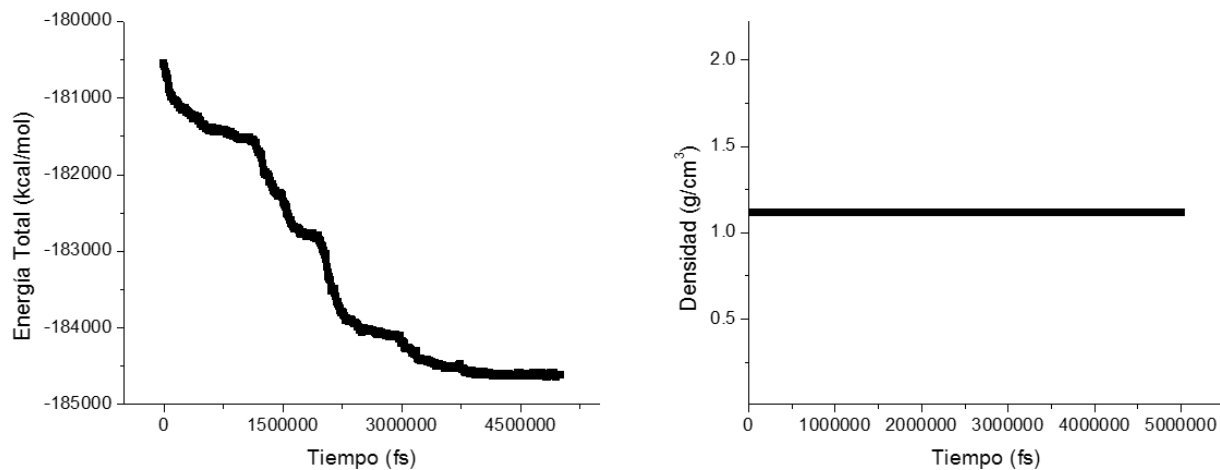


(c) Densidad del sistema



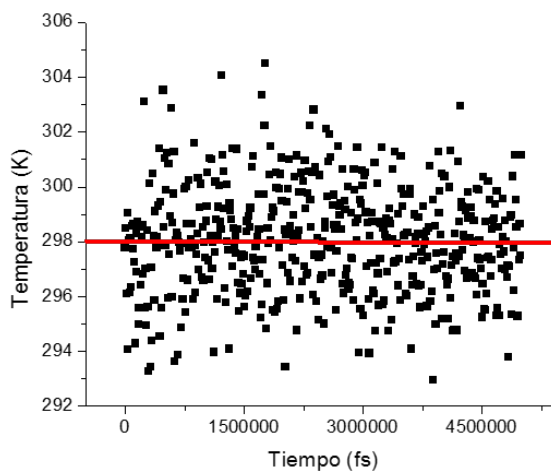
(d) Temperatura del sistema

Figura 4.1: Análisis de simulación del ensamble NPT a 298.15 K, del sistema surfactante de Gao más SSD.



(a) Energía total del sistema

(b) Densidad del sistema



(c) Temperatura del sistema

Figura 4.2: Análisis de simulación del ensamble NVT a 298.15 K, del sistema surfactante de Gao más SSD.

En la Figura 4.3 se muestra la función de distribución radial para el sistema de 38 moléculas de SDS y 7000 de agua con el modelo de SSD, en el cual se aprecia un comportamiento correspondiente al estado líquido.

En la Figura 4.4 se muestra el sistema al inicio del ensamble NPT. En esta parte podemos observar que son prácticamente las mismas imágenes sólo con un ligero cambio en las posiciones de las moléculas de SDS. Mientras que en las imágenes del ensamble NVT ocurre lo mismo.

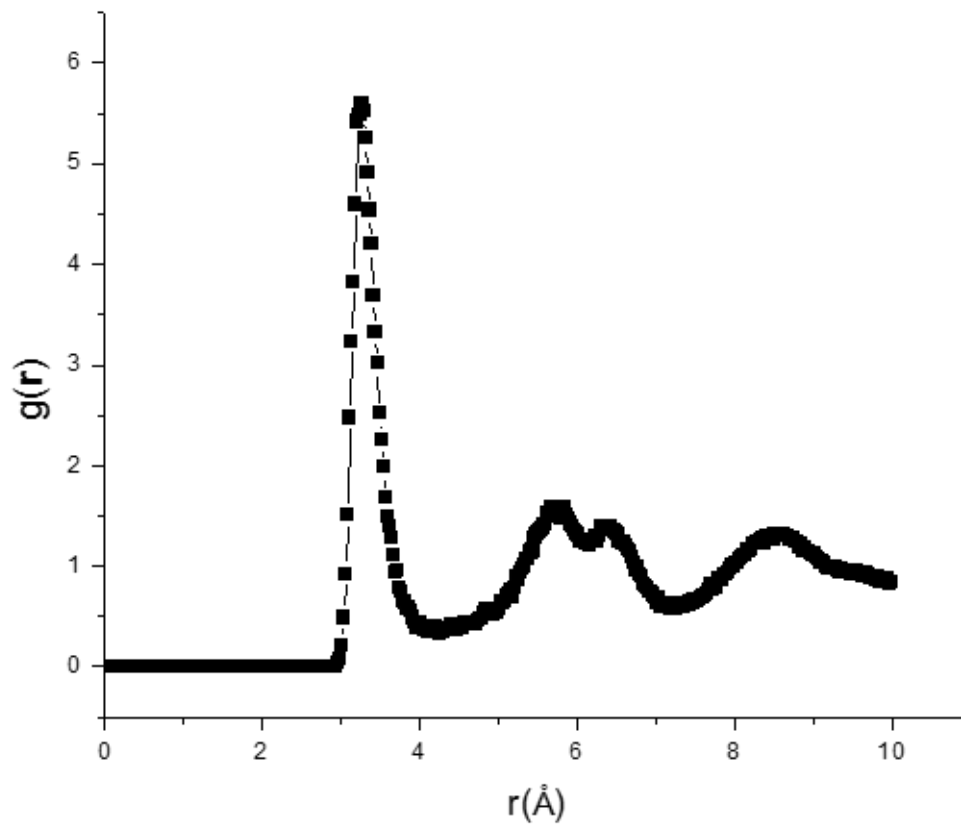


Figura 4.3: Función de distribución radial para las moléculas de agua en el sistema de 38 moléculas de SDS y 7000 de agua con el modelo del SSD.



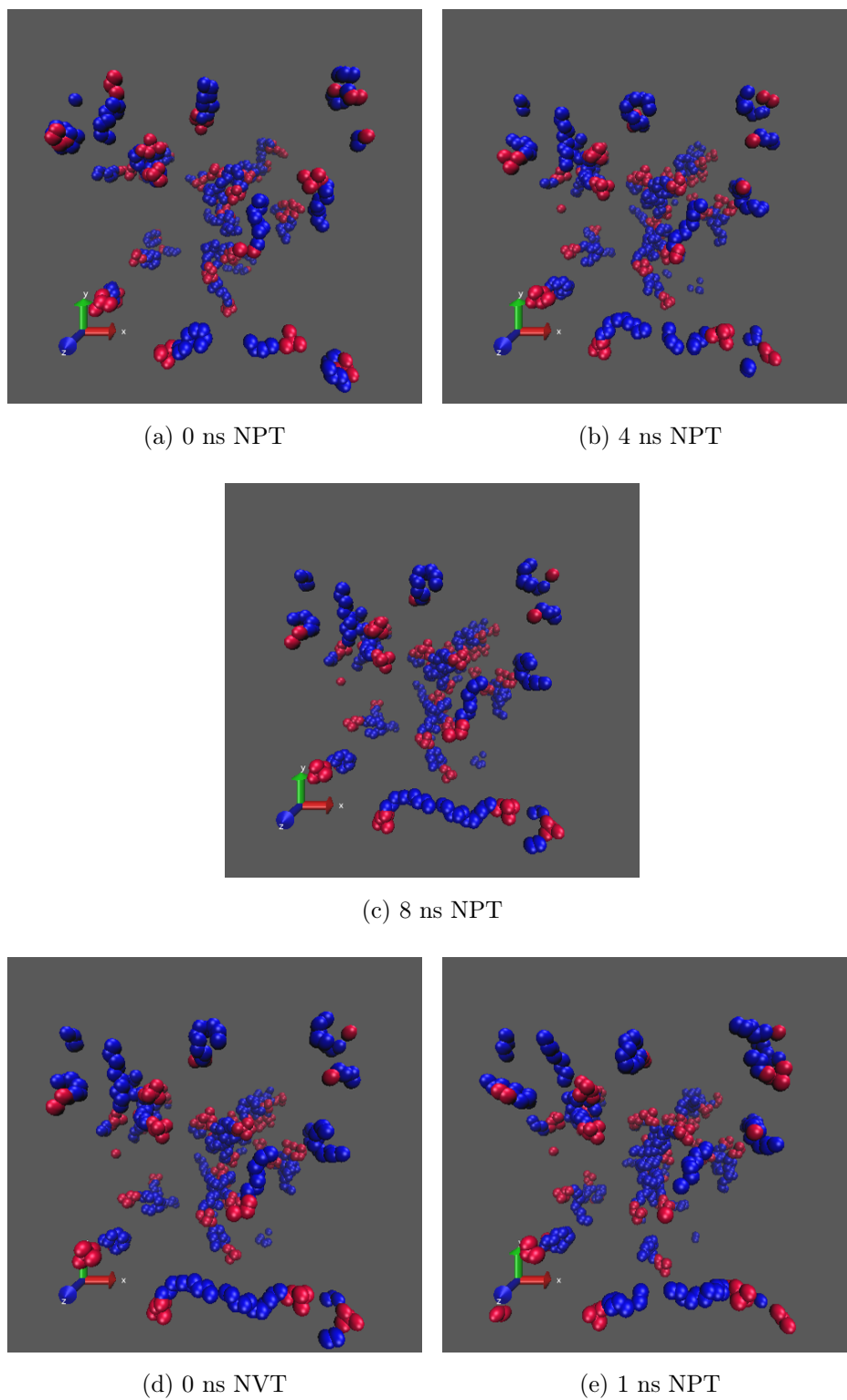


Figura 4.4: Imágenes de la simulación NPT del sistema de 38 moléculas de surfactante y 7000 de agua, para una temperatura de 298.15 K.

A pesar de que no se observaron formaciones micelares, se obtuvieron densidades cercanas a las experimentales, las cuales se muestran en la Figura 4.5, en la que se observa una comparación entre las densidades experimentales y las encontradas por simulación.

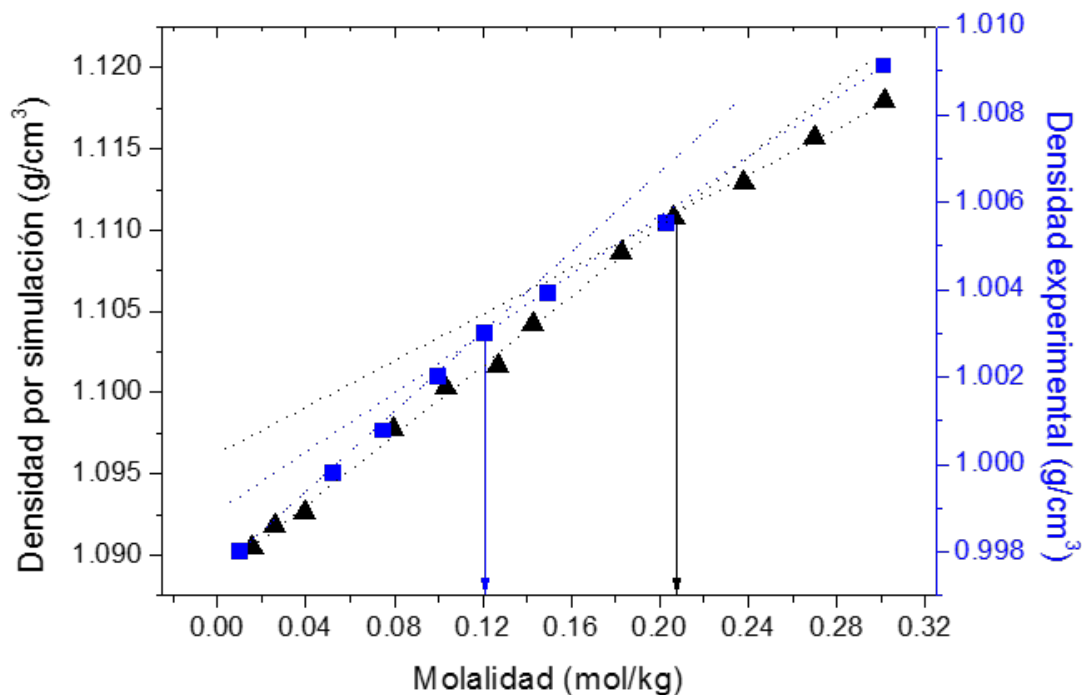


Figura 4.5: Densidades experimentales y por simulación obtenidas con el modelo de surfactante de Gao más SSD.

En la Figura 4.5, se observan cambios de pendiente en las densidades, este cambio de pendiente se encontró graficando individualmente cada serie de densidades y encontrando su ajuste lineal entre diferentes secciones de las mismas, mostrando en la Figura 4.5 el mejor ajuste entre secciones de datos. Los tiempos de simulación son muy importantes y dependen de la cantidad de moléculas que introducimos en el sistema, por ejemplo, en el caso del sistema que tiene 128 SDS y 68928 moléculas de agua, de molalidad de  $0.1031 \text{ mol/kg}$ , el tiempo de simulación fue de 207.95 h y 20.14 h para los ensambles NPT y NVT respectivamente, mientras que para el

sistema de 13 SDS y 7000 de agua, correspondiente a la misma molalidad anterior, el tiempo de simulación fue de 23.94 h y 2.28 h, lo que nos indica que el sistema de 128 SDS tardó 8.7 veces más que el sistema de 13 SDS.

### 4.3. Variantes del modelo de Gao

#### 4.3.1. Lamelas

Se decidió hacer una prueba del modelo de Gao con sistemas más grandes en cantidad de moléculas, simulando sólo un ensamble NVT para visualizar el comportamiento de las moléculas sin el ensamble NPT, el cual influye en las interacciones por tener un barostato que modifica la caja de simulación y por consiguiente las interacciones entre las moléculas.

La prueba consistió en un ensamble NVT de 0.1 fs de tamaño de paso y  $1 \times 10^6$  pasos que equivalen a 0.1 ns, posterior a este ensamble se utilizó otro NVT con un tamaño de paso de 2 fs y  $5 \times 10^6$  de pasos que equivalen a 10 ns de tiempo de simulación. El sistema analizado estuvo constituido por 60 moléculas de SDS y 2730 de agua. La imagen final de la simulación se presenta en la Figura 4.6. Esta simulación tardó, en el primer ensamble NVT, 14.30 min y en el segundo ensamble NVT, 1.58 hrs de tiempo de cómputo, usando 10 procesadores.

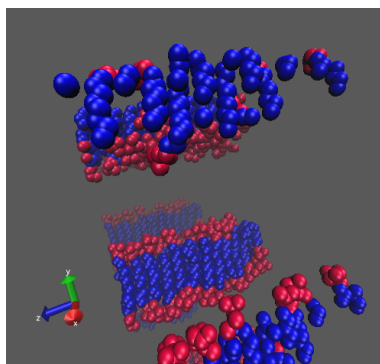


Figura 4.6: Imagen del sistema de 60 moléculas de SDS y 2730 de agua a un tiempo de 10 ns de simulación.

En la Figura 4.6 se puede apreciar una formación micelar denominada lamela, esta formación no se había observado en las primeras simulaciones presentadas en este capítulo, donde los sistemas consistían en molalidades muy bajas puesto que el número de moléculas de SDS era muy pequeño mientras que el del agua era del orden de los miles.

En la Figura 4.7 se muestra el factor de estructura para el sistema antes descrito, tanto para el eje XY como para el eje XZ. En el Figura 4.7 -(b) se muestra la imagen que se forma resultado de la incidencia de los vectores sobre la lamela formada.

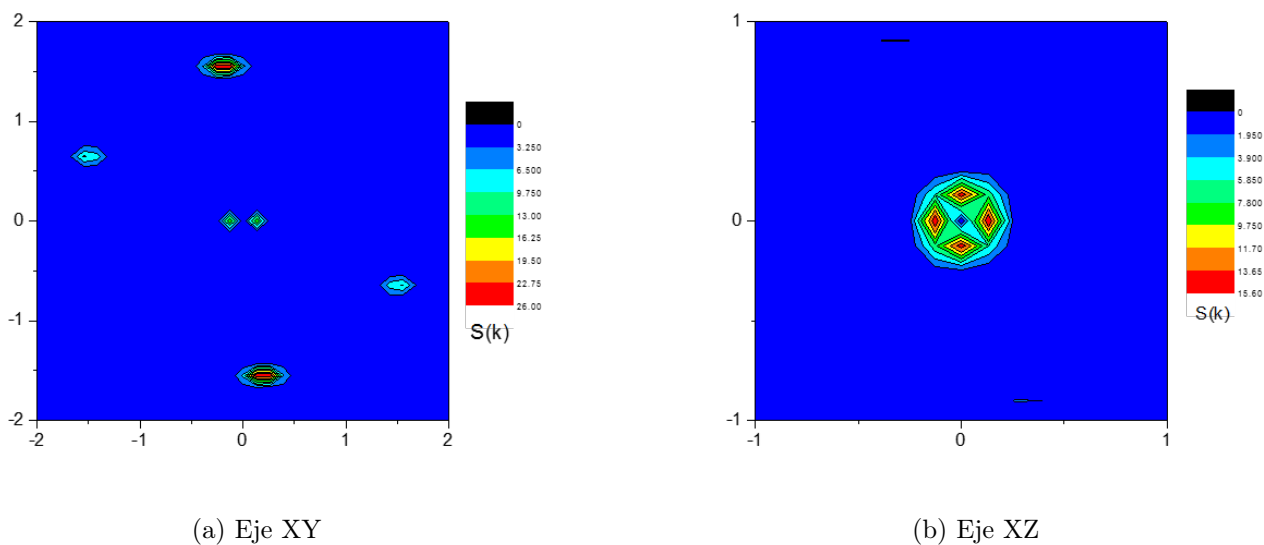


Figura 4.7: Factores de estructura para el sistema de 60 moléculas de SDS y 2730 de agua a un tiempo de 10 ns de simulación.

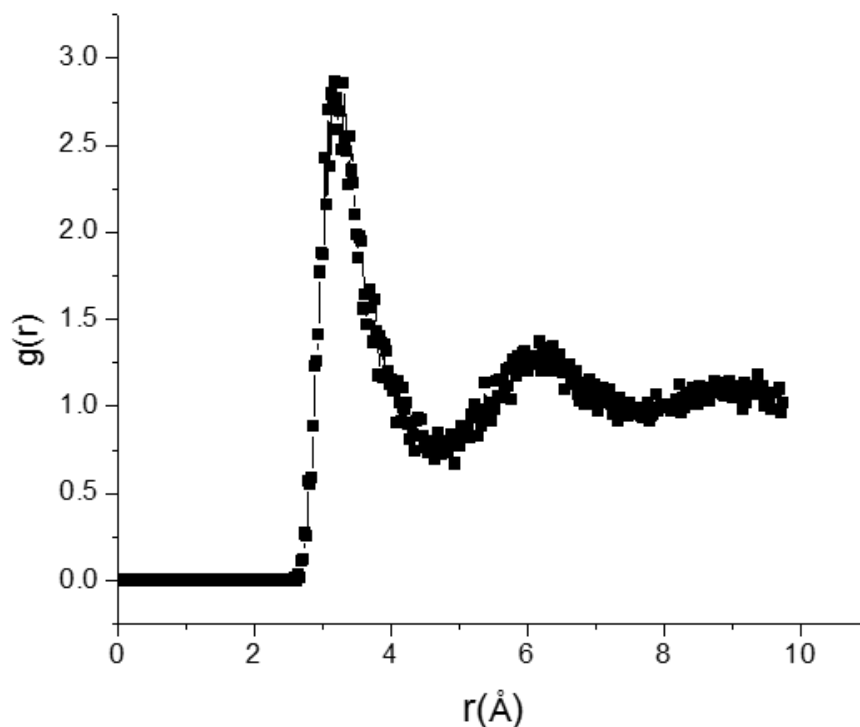


Figura 4.8: Función de distribución radial para las moléculas de agua en el sistema de 60 moléculas de SDS y 2730 de agua con el modelo de Gao.

En la Figura 4.8 se muestra la función de distribución radial del sistema, que corresponde a la del estado líquido.

### 4.3.2. Esférica

En la sección anterior se encontró una formación micelar tipo lamela con solo definir los radios de corte para las interacciones repulsivas y atractivas de la molécula del SDS. En esta sección se realizó una simulación con el mismo sistema anterior de 60 moléculas de SDS y 2730 de agua, pero en este caso, no se incluirán los radios de corte de las interacciones atractivas y repulsivas, esto con el fin de observar si existe la formación micelar, la prueba consistió en un ensamble NVT de 0.1 fs de tamaño de paso y  $1 \times 10^6$  pasos que equivalen a 0.1 ns

y otro ensamble NVT de 2 fs de tamaño de paso y  $5 \times 10^6$  de pasos que equivalen a 10 ns de tiempo de simulación, la Figura 4.9 es la imagen del sistema al tiempo de simulación de 10 ns.

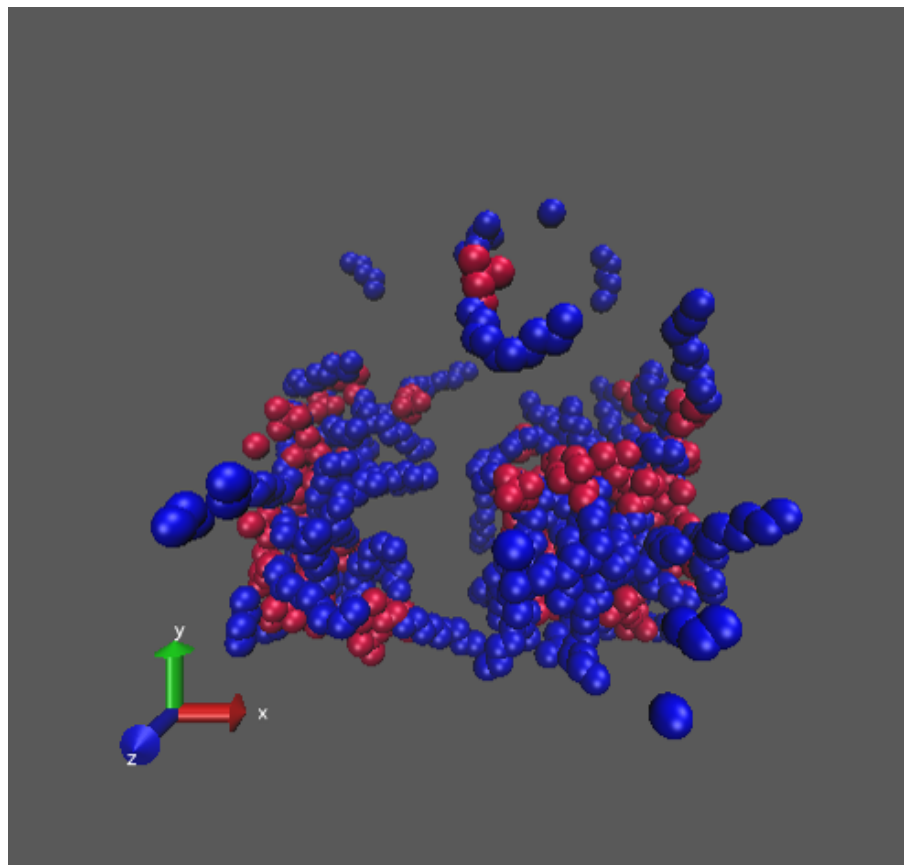


Figura 4.9: Imagen del sistema de 60 moléculas de SDS y 2730 de agua para un tiempo de simulación de 10 ns.

En la Figura 4.9 se observa una aglomeración de moléculas de SDS; sin embargo, no se aprecia una formación micelar definida, solo se aprecia una aglomeración sin forma y varias moléculas dispersas.

En la Figuras 4.10 y 4.11 se muestran los factores de estructura para los eje XY y XZ, en los incisos b) de cada una corresponde al cambio de escala de los ejes, esto con el fin de observar la figura formada, la cual difiere de la que se forma en la sección anterior con la formación de

lamelas.

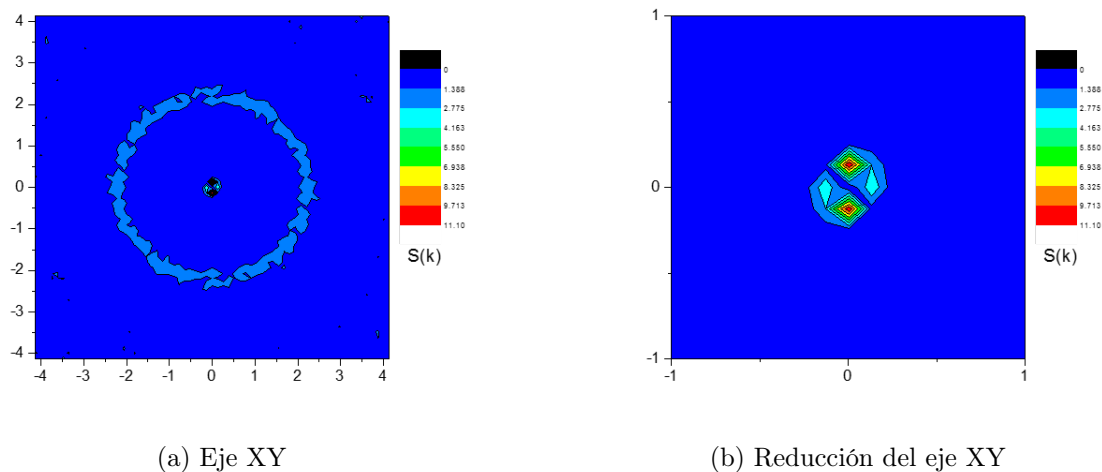


Figura 4.10: Factores de estructura para el eje XY del sistema de 60 moléculas de SDS y 2730 de agua a un tiempo de 10 ns de simulación.

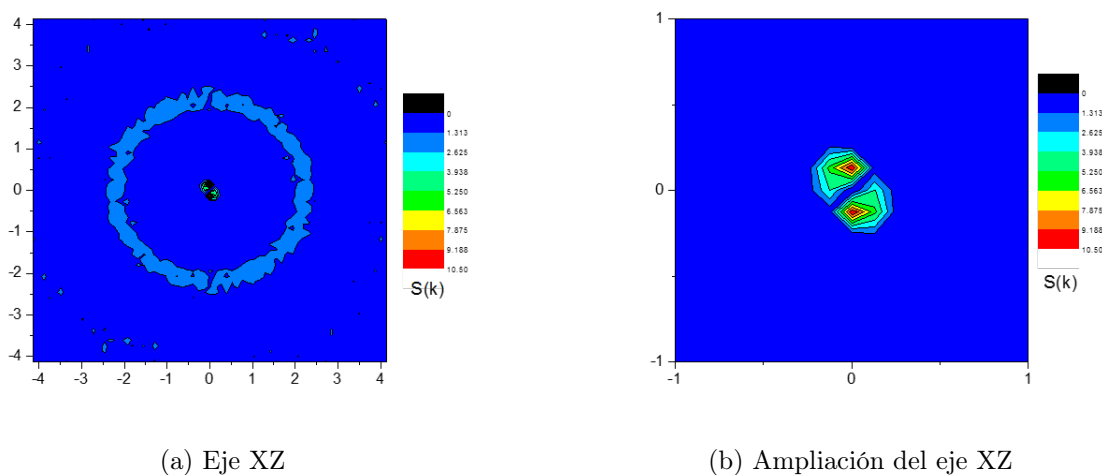


Figura 4.11: Factores de estructura para el eje XZ del sistema de 60 moléculas de SDS y 2730 de agua a un tiempo de 10 ns de simulación.

La función de distribución radial, para el sistema anterior, se presenta en la Figura 4.12; Nuevamente se observa que corresponde al estado líquido.

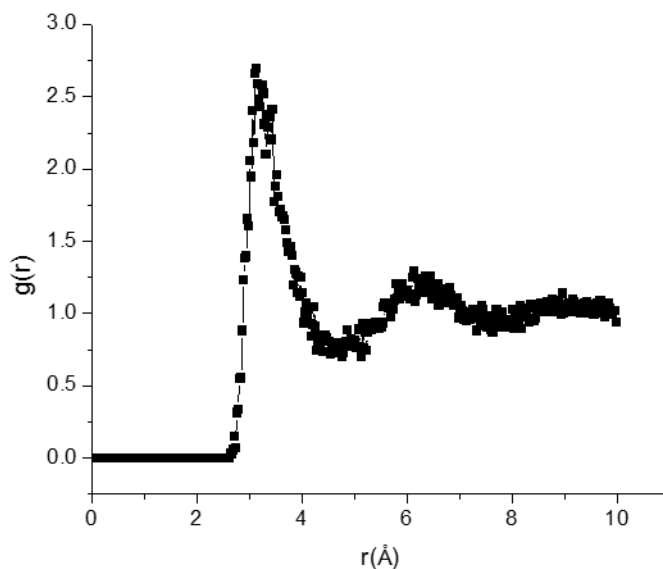


Figura 4.12: Función de distribución radial para las moléculas de agua en el sistema de 60 moléculas de SDS y 2730 de agua con el modelo de Gao.

#### 4.4. Concentración micelar crítica CMC

Lo que se busca en esta sección es corroborar que, mediante simulación, se observe la formación micelar a las mismas condiciones que en la experimentación, por lo que se utilizó el modelo de Gao sin definir los radios de corte de las interacciones atractivas y repulsivas de la molécula del SDS. Esto se hizo usando sistemas con las mismas molalidades que los datos experimentales y definiendo el tamaño de caja en cada uno, con el fin de obtener densidades similares a las experimentales, las cuales se simularon en un ensamble NVT para ver la formación micelar.

Primero se realizó una prueba de un sistema de 108 moléculas de SDS y 23922 de agua, con las cuales se obtiene una molalidad de 0.25082 kg/mol, esto se logra especificando el tamaño



de cada lado de la caja cúbica de simulación en  $91.134265 \text{ \AA}$ , se consideró un ensamble NVT a  $298 \text{ K}$ . La simulación se realizó con tamaños de paso de  $0.5 \text{ fs}$  y 60 millones de pasos, que equivale a un tiempo de simulación de  $30 \text{ ns}$ . Las configuraciones moleculares obtenidas se muestran en la Figura 4.13, esta simulación tardó 7.28 días usando 8 procesadores.

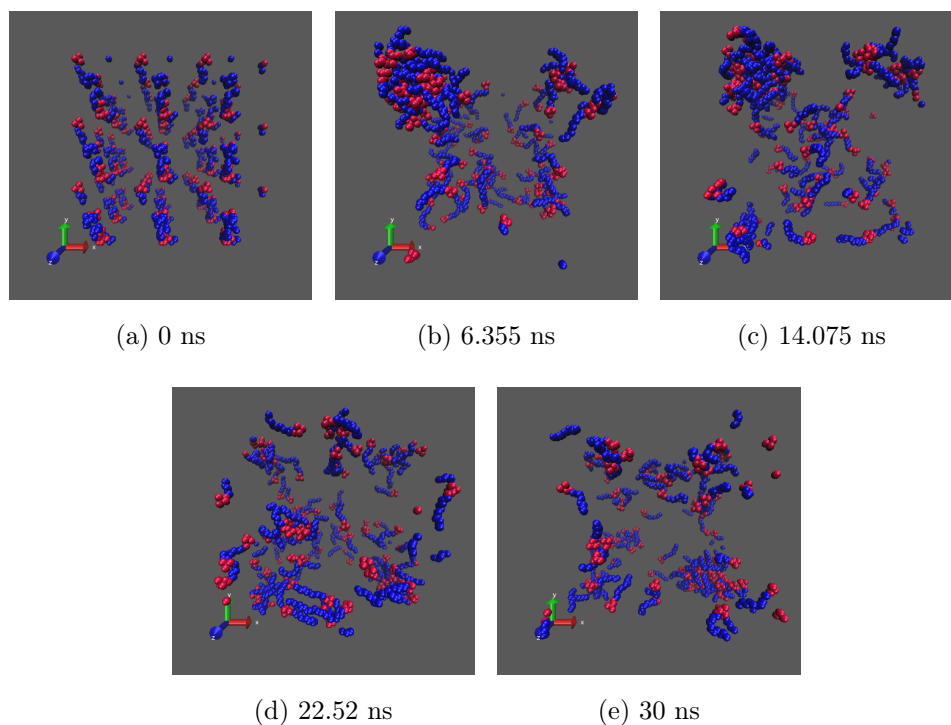


Figura 4.13: Conformaciones de 108 moléculas de SDS y 23922 de agua, a lo largo de la simulación. Por cuestiones de claridad no se muestran las moléculas de agua.

En la Figura 4.13 (a) se observa la conformación de las moléculas de SDS en el sistema al inicio de la simulación, conforme avanza se observa que tanto en la Figura 4.13 (b) y 4.13 (c) existe una aglomeración de moléculas de SDS; sin embargo, al continuar la simulación esta formación desaparece y se vuelve a esparcir a través de la caja de simulación, tal como se observa en las Figuras 4.13 (d) y Figura 4.13 (e).

Debido a que la aglomeración de moléculas se deshace al transcurrir el tiempo de simulación,

se decidió extender este tiempo agregando otros 10 ns, en los cuales ocurre el mismo efecto de ruptura-reformación, esto se visualiza en la Figura 4.14.

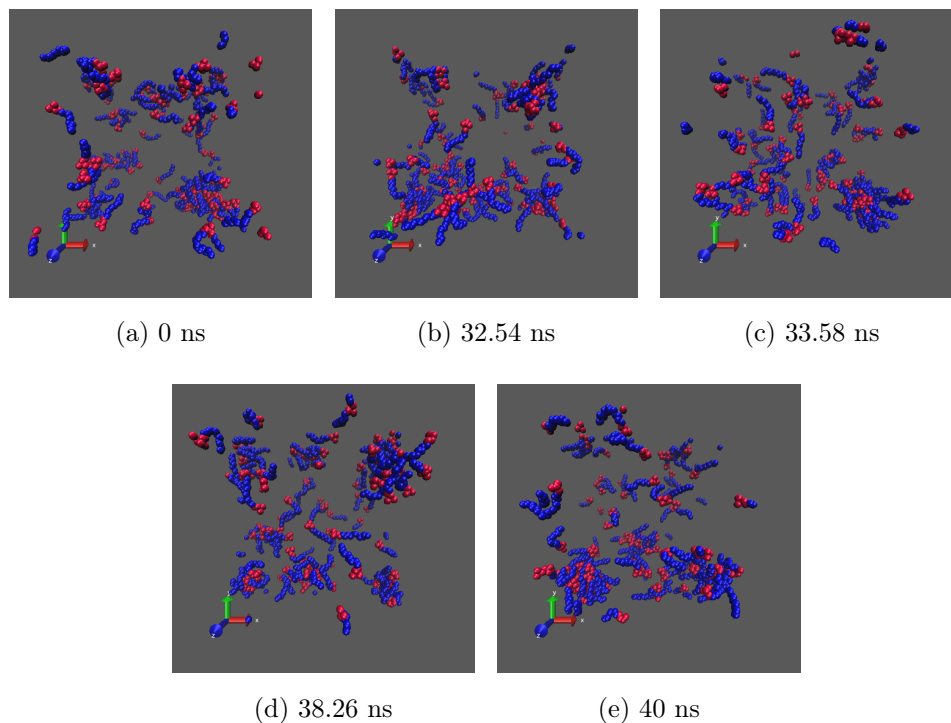


Figura 4.14: Desarrollo de las estructuras moleculares entre los tiempos de 30 ns a 40 ns de la simulación de 108 moléculas de SDS y 23922 de agua.

Con este modelo, se observan aglomeraciones de SDS; sin embargo, a estas formaciones no se les clasifica como micela, puesto que en las micelas la parte hidrófila apunta hacia afuera y la hidrófoba hacia adentro. Por otro lado, en las estructuras de las Figuras 4.13 y 4.14 se encuentran acomodadas de forma irregular.

#### 4.4.1. Modificación a Gao

Como en el modelo anterior no se observó la conservación estructural de una micela, se utilizó el modelo de Gao agregando cargas en la cabeza del surfactante, en este caso se usaron las

cargas del Alquil Sulfato propuestas por Canongia [18], las cuales se muestran en la Tabla 4.3, los radios de corte se especificaron conforme el modelo de Gao [16].

Tabla 4.3: Cargas para el ion Alquil Sulfato

átomos	q (e)
$S_O$	1.180
$O_{S4}$	-0.650
$O_{C4}$	-0.450
$C_{S4}$	0.220
$C_S$	-0.120
$H_{S4}$	0.000

Las siguientes simulaciones se llevaron en 2 partes, la primera parte consiste de un tamaño de paso de 0.01 fs y  $1 \times 10^6$  de pasos, lo que en total equivale a un tiempo de simulación de 0.01 ns, mientras que la segunda parte consiste en iniciar con las últimas posiciones de la primera parte y continuar la simulación con un tamaño de paso de 2 fs y  $5 \times 10^6$  de pasos, lo que equivale a 10 ns de tiempo de simulación, para un sistema tan grande como el de la Figura 4.13 que tardaría 2.42 días en simular 10 ns, con esta metodología tarda 1.49 horas para la primera parte y 8.28 horas para la segunda parte.

Primero se hizo una prueba para visualizar la formación micelar, la cual se muestra en la Figura 4.16, donde se observa que desde los 800 ps se empieza a efectuar la formación micelar y ya desde los 4 ns se observa la estructura estable a través del resto de la simulación.

Para el sistema anterior se presenta la función de distribución radial en la Figura 4.15, donde se observa que sigue el comportamiento del estado líquido.

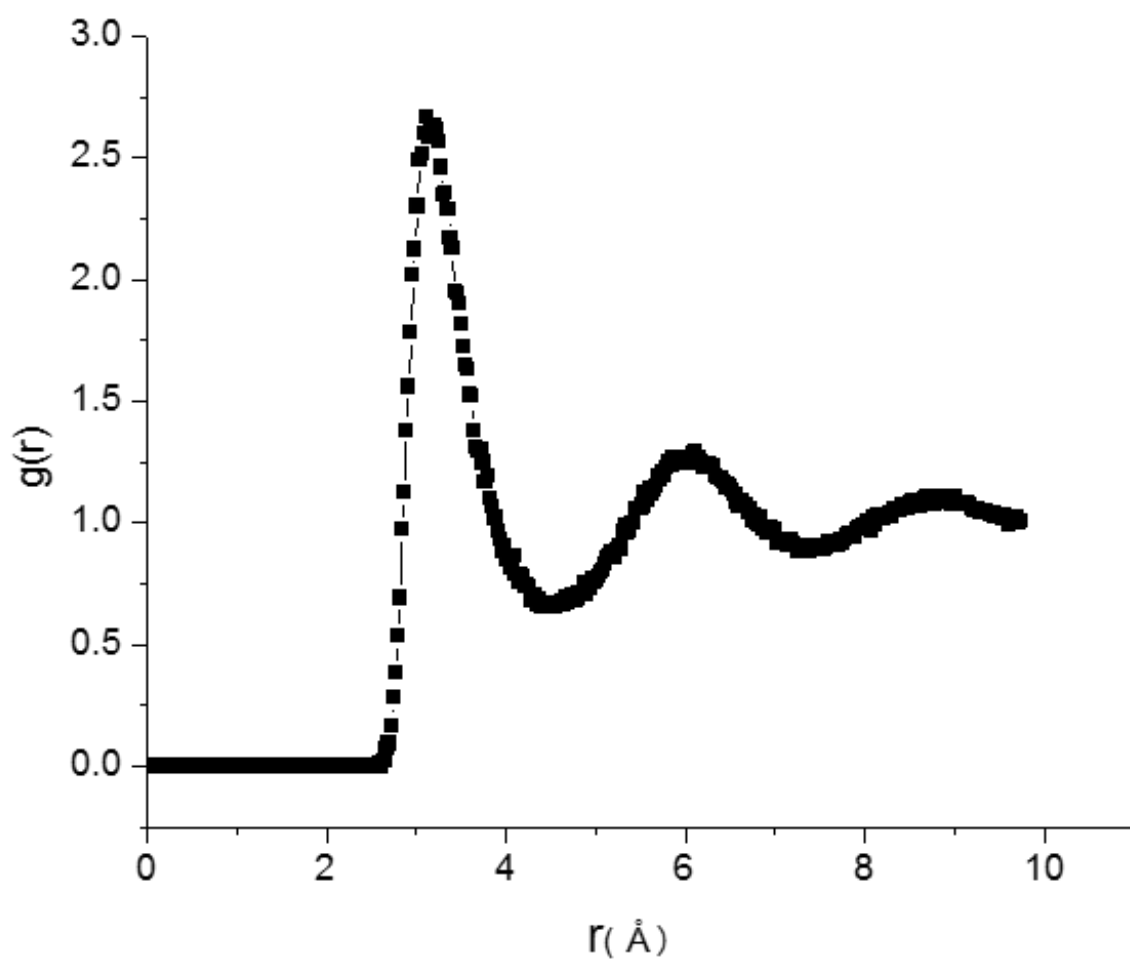


Figura 4.15: Función de distribución radial para la simulación de 108 moléculas de SDS y 23922 de agua a 293 K.

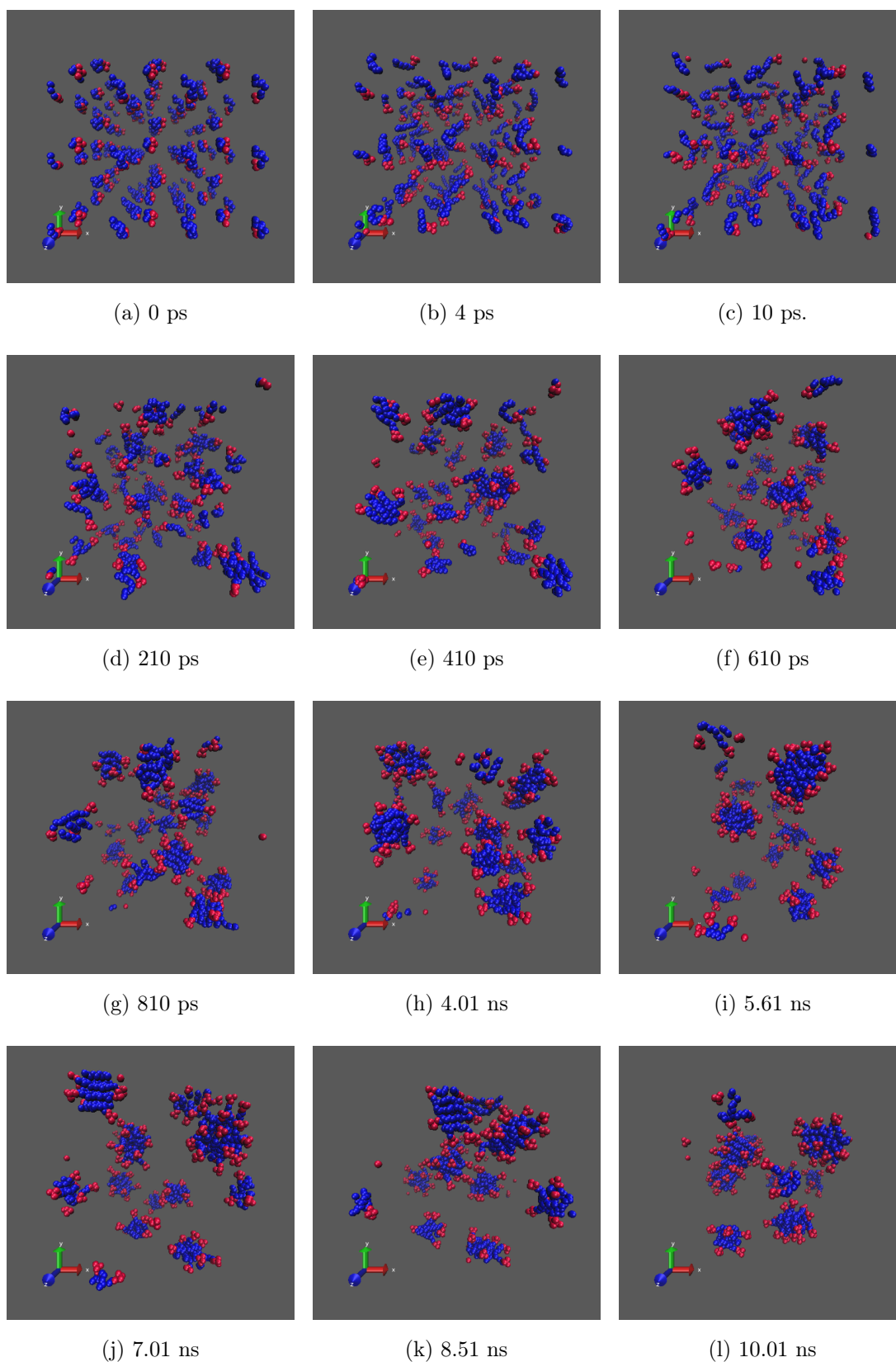


Figura 4.16: Imágenes de la simulación de 108 moléculas de SDS y 23922 de agua, con la metodología de dos partes de simulación.

En la Figura 4.16 se observa cómo las moléculas del SDS se aglomeran y forman una micela, en donde la parte hidrófila (cabeza) apunta hacia el agua y la parte hidrófoba está orientada hacia el centro de la micela. Durante la primer parte de la simulación, no se observa formación micelar; sin embargo, al transcurrir la segunda parte sí se observa la formación micelar y su conservación de la misma hasta el final de la simulación. La formación micelar se logra a partir de los 4 ns.

Con este modelo, al agregar las cargas a la molécula del SDS con los parámetros dados por Gao, se observa la formación micelar de tipo esfera, por lo que se procedió a realizar sistemas con 108 moléculas de SDS variando la cantidad de moléculas de agua como se muestra en la Tabla 4.4 y hacer simulaciones con la misma metodología de hacer dos partes a diferentes tamaños de paso.

Tabla 4.4: Número de moléculas para las molalidades con el modelo de Gao más cargas

<b>Concentración</b>	<b>SDS</b>	<b>Agua</b>
<i>mol/kg</i>	<i>No. de moléculas</i>	<i>No. de moléculas</i>
0.1000156	108	59994
0.1212409	108	49491
0.1496529	108	40095
0.203	108	29538
0.25082	108	23922

A continuación se presentan, en las Figuras 4.17, 4.18 y 4.19, las CMC's a las 3 temperaturas propuestas en las que se agregaron las últimas imágenes de cada simulación para cada concentración cercana a la CMC.

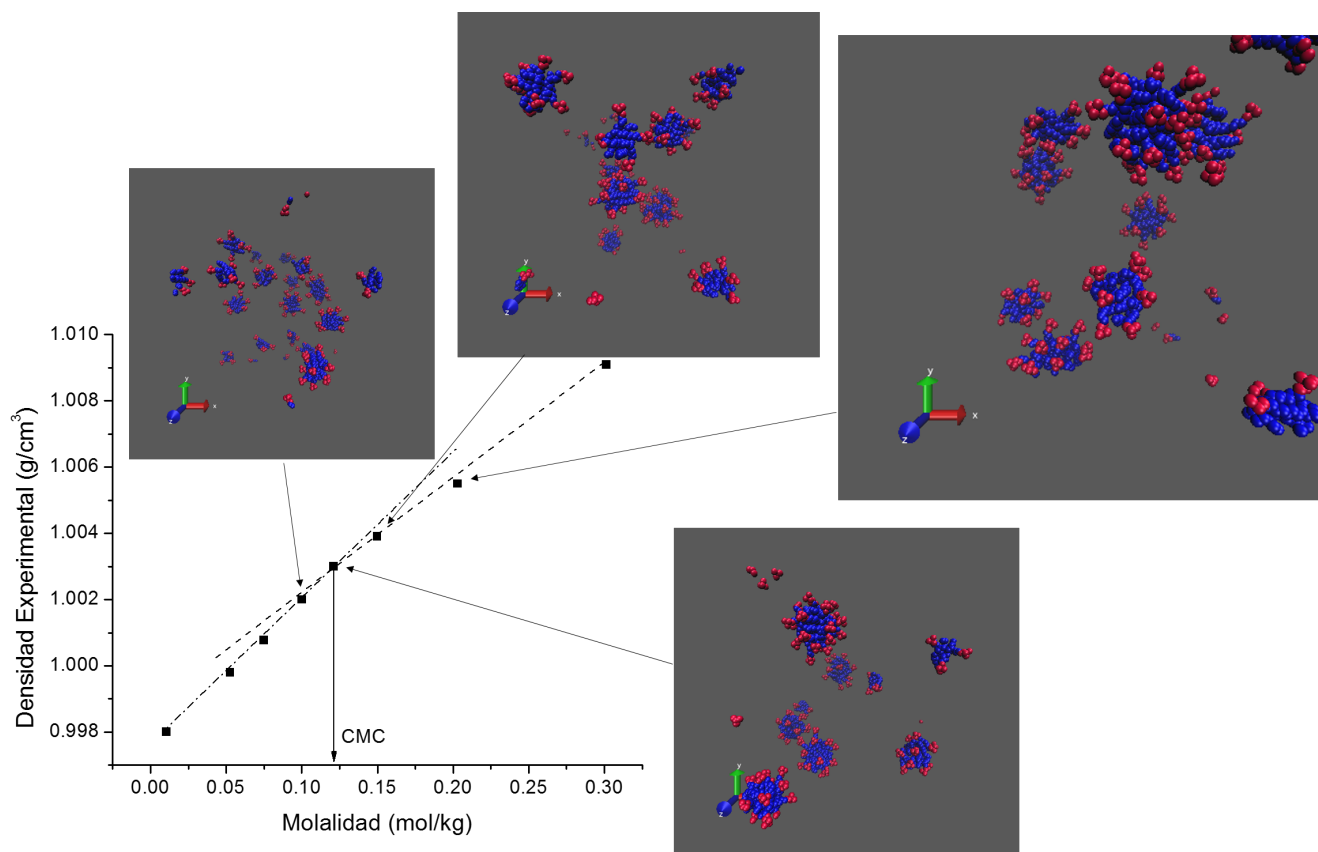


Figura 4.17: Densidades experimentales e imágenes obtenidas por simulación para la obtención de la CMC a 293 K.

En la Figura 4.17 se observa que desde una concentración por debajo de la CMC experimental ya se presentan las formaciones micelares tipo esfera; sin embargo, al aumentar la concentración no se observa que estas aumenten de tamaño como se esperaría.

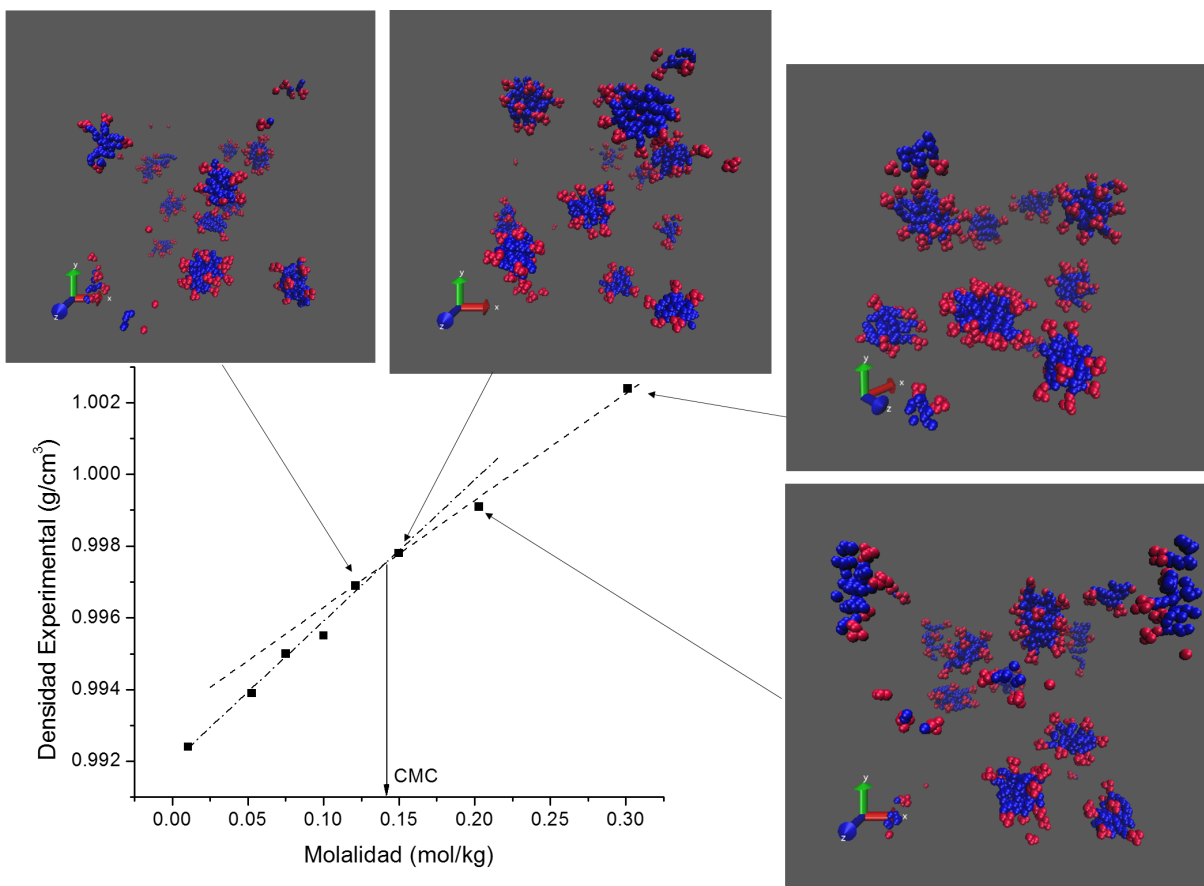


Figura 4.18: Densidades experimentales e imágenes obtenidas por simulación para la obtención de la CMC a 313 K.

En las Figuras 4.18 y 4.19 se observa la misma tendencia en el número de moléculas agregadas a la formación micelar.



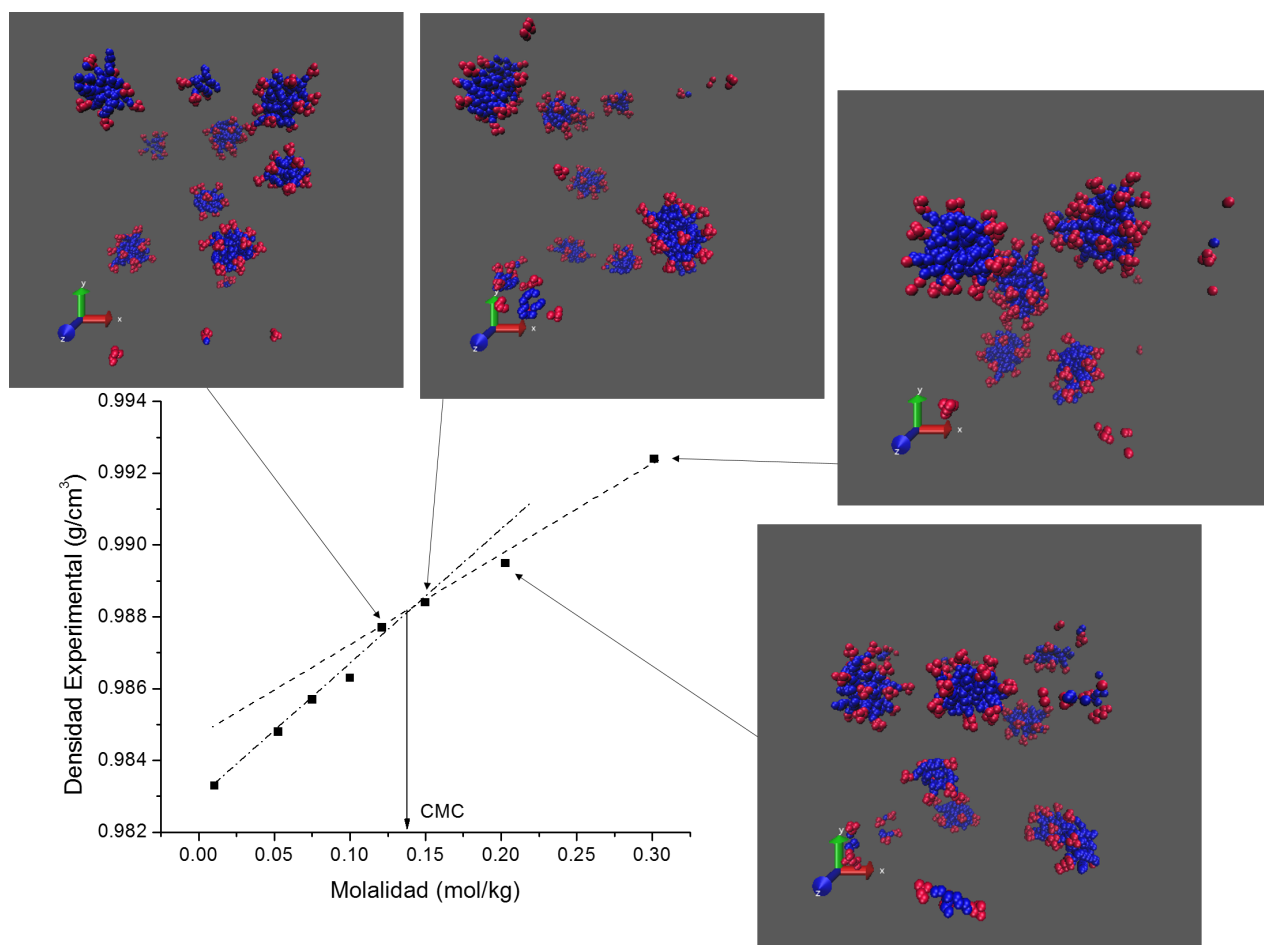


Figura 4.19: Densidades experimentales e imágenes obtenidas por simulación para la obtención de la CMC a 333 K.

Como de manera visual no se observó ninguna variación en las formaciones micelares al aumentar la concentración se determinaron los factores de estructura para los sistemas anteriores con la finalidad de detectar diferencias en las estructuras moleculares. Los resultados se presentan en las Figuras 4.20 a 4.25.

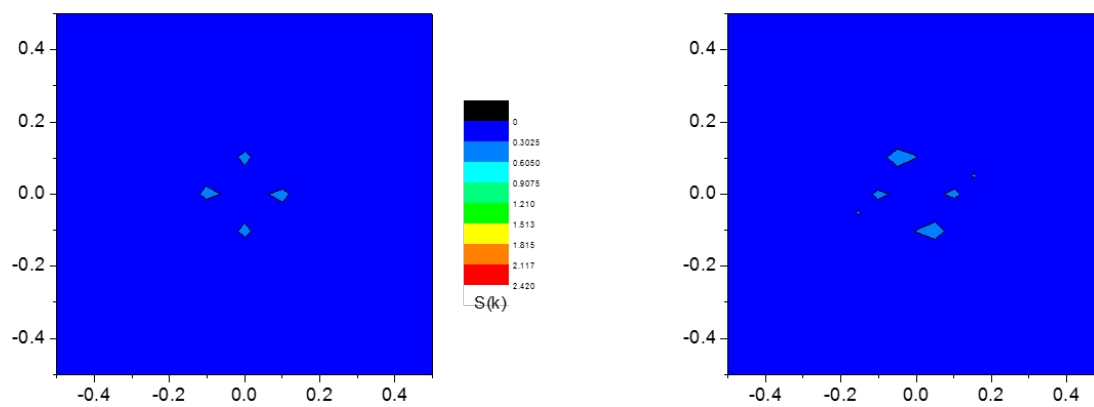
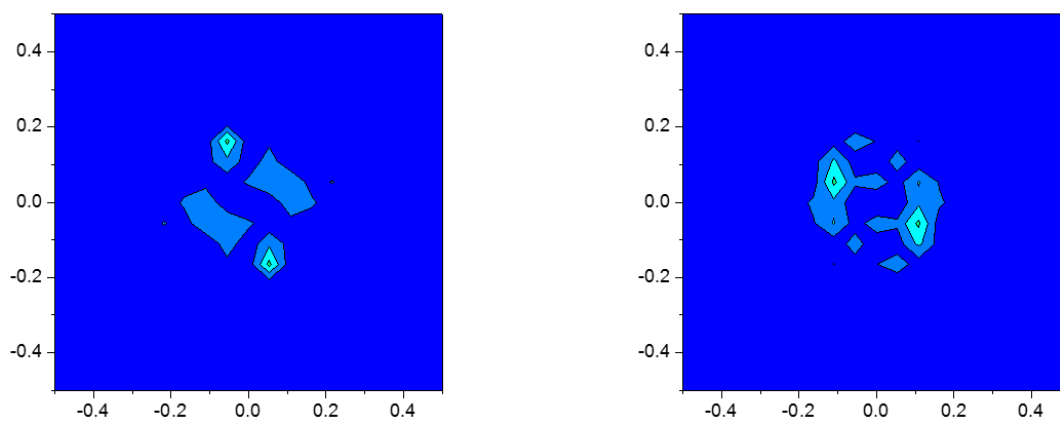
(a) Plano XZ para  $0.1000156 \text{ mol/kg}$ .(b) Plano XY para  $0.1000156 \text{ mol/kg}$ .(c) Plano XZ para  $0.1212 \text{ mol/kg}$ .(d) Plano XY para  $0.1212 \text{ mol/kg}$ .

Figura 4.20: Factores de estructura para los sistemas que se encuentran a la temperatura de 293 K.

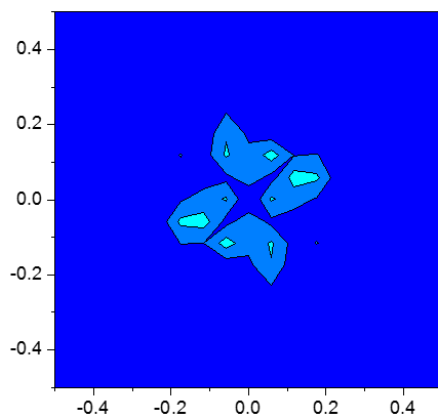
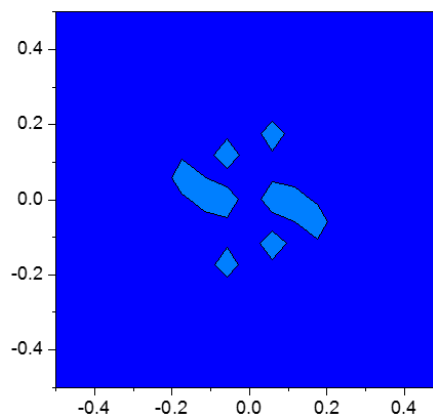
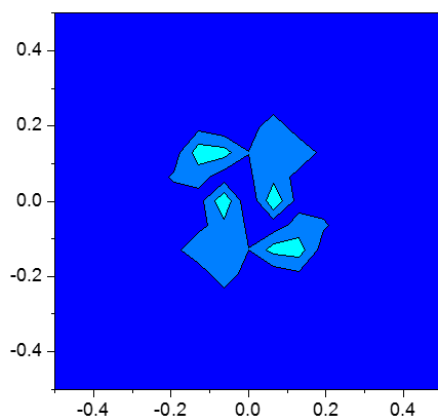
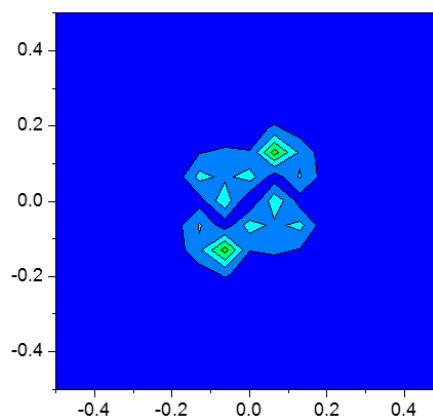
(a) Plano XZ para  $0.1496 \text{ mol/kg}$ .(b) Plano XY para  $0.1496 \text{ mol/kg}$ .(c) Plano XZ para  $0.203 \text{ mol/kg}$ .(d) Plano XY para  $0.203 \text{ mol/kg}$ .

Figura 4.21: Factores de estructura para los sistemas que se encuentran a la temperatura de 293 K.

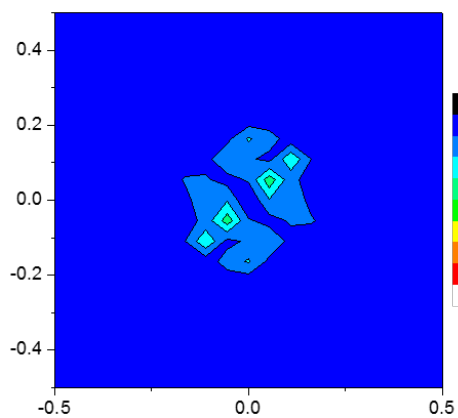
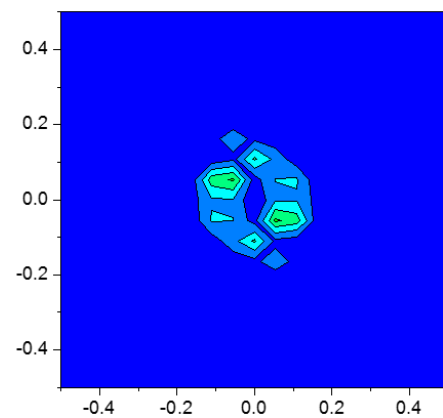
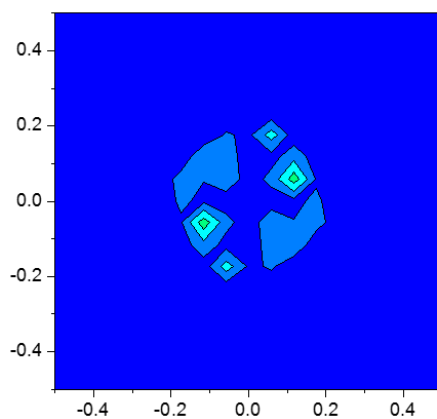
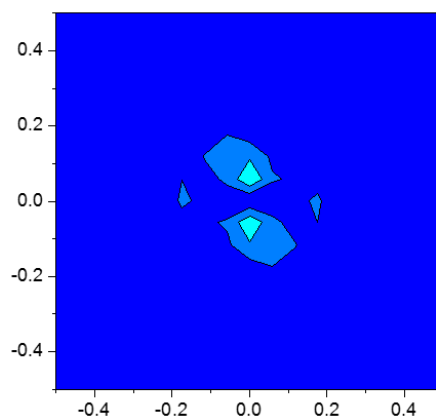
(a) Plano XZ para 0.1212 *mol/kg*.(b) Plano XY para 0.1212 *mol/kg*.(c) Plano XZ para 0.1498 *mol/kg*.(d) Plano XY para 0.1498 *mol/kg*.

Figura 4.22: Factores de estructura para los sistemas que se encuentran a la temperatura de 313 K.

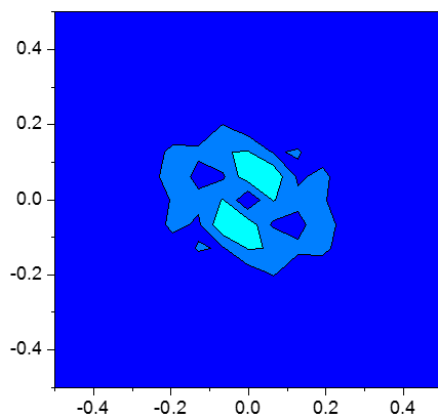
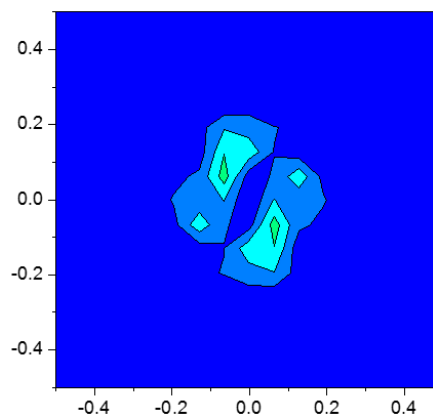
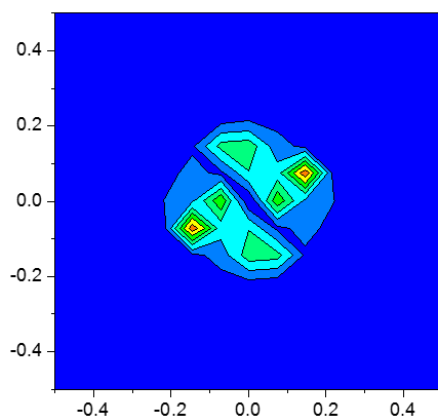
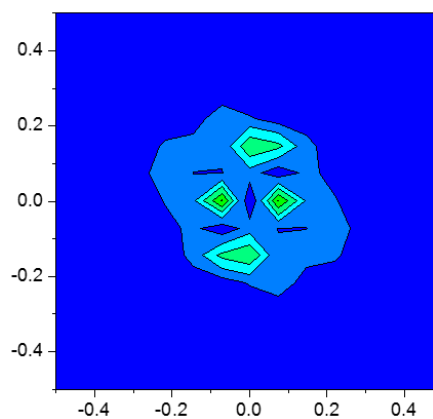
(a) Plano XZ para  $0.203 \text{ mol/kg}$ .(b) Plano XY para  $0.203 \text{ mol/kg}$ .(c) Plano XZ para  $0.3012 \text{ mol/kg}$ .(d) Plano XY para  $0.3012 \text{ mol/kg}$ .

Figura 4.23: Factores de estructura para los sistemas que se encuentran a la temperatura de 313 K.

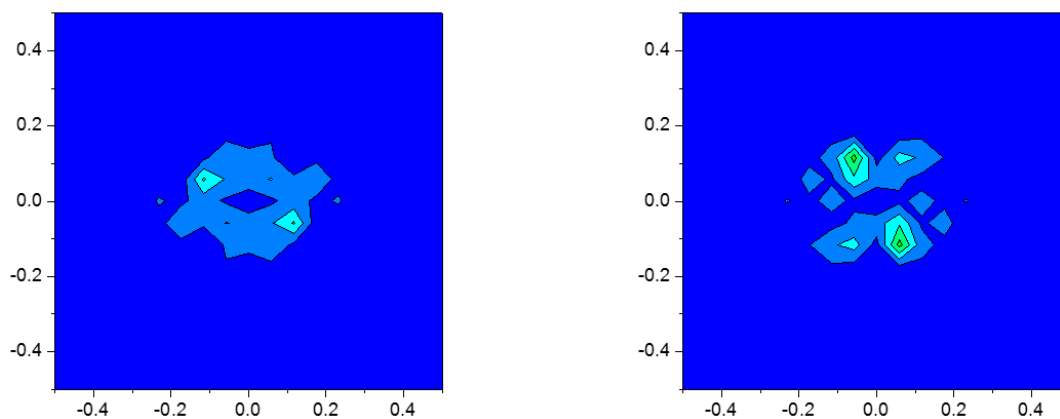
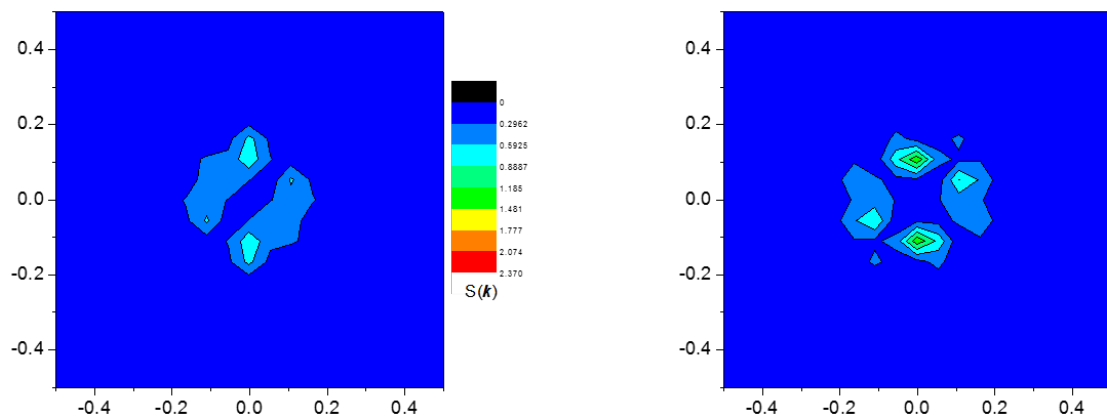


Figura 4.24: Factores de estructura para los sistemas que se encuentran a la temperatura de 333 K.

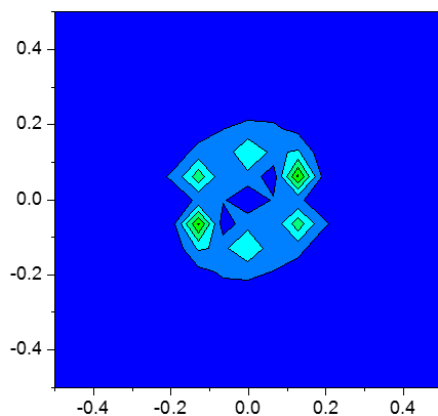
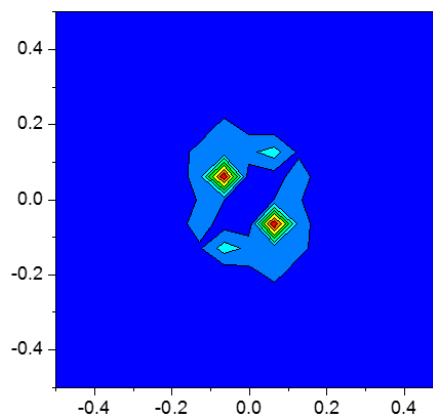
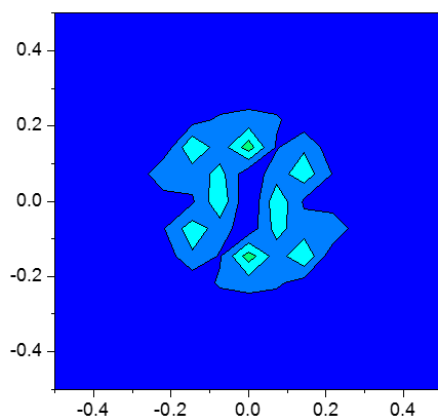
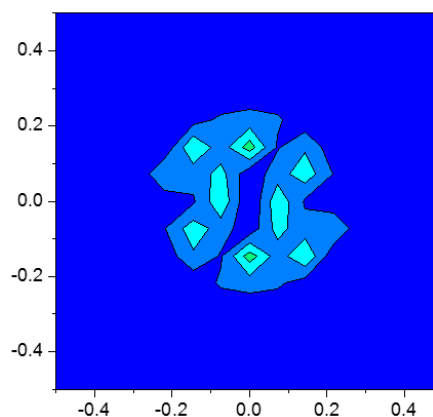
(a) Plano XZ para 0.203 *mol/kg*.(b) Plano XY para 0.203 *mol/kg*.(c) Plano XZ para 0.3012 *mol/kg*.(d) Plano XY para 0.3012 *mol/kg*.

Figura 4.25: Factores de estructura para los sistemas que se encuentran a la temperatura de 333 K.

En las Figuras 4.20 a 4.25 se presentaron los factores de estructura para las molalidades antes y después de la CMC en las cuales se observa en el centro de cada una de ellas un cambio en el perfil que se forma al ir aumentando la concentración, este cambio de figura puede deberse a un aumento de concentración o a la cantidad de micelas que se forman al aumentar concentración;

---

sin embargo, lo que se buscaba era observar en las imágenes el inicio de la formación micelar, sólo se puede observar que después de la CMC determinada de manera experimental sí existe una ligera diferencia en el aumento del número de moléculas de SDS en cada formación, lo cual también se refleja en los factores de estructura tanto antes de la CMC como después de la misma.



# Capítulo 5

## Conclusiones

Usando un modelo de agua de SSD, se encontraron valores de densidad muy cercanos a los experimentales; sin embargo, en la visualización de las moléculas no se observa la formación micelar. Con este modelo, se aprecia el cambio de pendiente de la densidad contra la concentración y se encontró el valor de la CMC a  $298.15K$ , el cual es ligeramente más alto que el que se reporta de manera experimental.

Al simular los sistemas a las condiciones de los experimentos, se encontraron pequeñas variaciones en el número de agregados micelares al cambiar la concentración a las tres diferentes temperaturas; en este caso no corresponde el cambio de pendiente con la formación micelar.

Uno de los problemas que se tenía al realizar una simulación partiendo de la estructura dada al azar por el programa MedeA, era que no se podía correr el programa en LAMMPS con un tamaño de paso relativamente grande, por lo que al inicio siempre se corrían a un tamaño de paso muy pequeño. Es por ello que los tiempos de simulación se disminuyeron con la finalidad de dividir la simulación en dos partes. En la primera se inicia con un tamaño de paso muy pequeño, mientras que en la segunda, el tamaño de paso es aumentado considerablemente para lograr tiempos de simulación mayores. Como el hecho de aumentar los tamaños de paso no afecta considerablemente los resultados, esto da como consecuencia un tiempo de cómputo

menor con respecto a las primeras simulaciones.

Al agregar cargas a la cabeza del SDS, se obtuvieron micelas esféricas y sus factores de estructura calculados reflejan diferentes perfiles de dispersión, estos perfiles varían al aumentar la concentración y la temperatura. Al estar a bajas concentraciones y bajas temperaturas, el patrón de dispersión que se forma es muy poco definido, en comparación con la que se forma a concentraciones y temperaturas más altas. El factor de estructura corrobora que, al aumentar la concentración, se obtienen estructuras micelares mejor definidas, esto se puede observar en el incremento en la intensidad de los picos del patrón de dispersión.

Por medio del modelo de Gao no se observó en su totalidad el comportamiento cualitativo que presenta la parte experimental. Sin embargo, el potencial usado representa bien la formación micelar, aunque en el modelo de Gao [16], la única propiedad que reportan es la auto difusión y se enfocan en el carácter anfifílico de la molécula de SDS, esto no significa que deban obtenerse valores adecuados de densidad.

### **Trabajos futuros**

Para trabajos futuros sería recomendable obtener la magnitud de la carga en la cabeza del SDS para obtener formaciones micelares con un mayor número de agregados. Con esto se puede investigar la CMC, definiendo la densidad de la caja de simulación de acuerdo a los datos experimentales, realizando una simulación en un sistema más grande; adicionalmente, estudiar un sistema a una concentración mayor de moléculas de SDS para observar si de verdad existe la distribución de número de agregados micelares esperada. Finalmente, sería interesante obtener el comportamiento reológico de estos sistemas.

# Bibliografía

- [1] XIANREN, Z., GUANGJIN, C., WENCHUAN, W., *Confinement Induced critical micelle concentration shift*, *The Journal of Chemical Physics.*, (2007).
- [2] KARABORNI, S., VAN OS, N. M., ESSELINK, K., HILBERS, P. A. J., *Molecular Dynamics Simulations of Oil Solubilization in Surfactant Solution*, *American Chemical Society*, (1993).
- [3] RIVAS, H., GUTIÉRREZ, X., *Los surfactantes: Comportamiento y algunas de sus aplicaciones en la industria petrolera.*, *Acta Científica Venezolana*, (1999), Vol. 50, Suplementi No. 1. 54-65.
- [4] MUKERJEE, P., *Micellization, Solubilization, and Microemulsions.*, K. Mittal Ed., Plenum Press, 1, 153 y 1, 171.
- [5] CASTREJÓN-GONZALEZ, *Tesis de Doctorado.*, (2010), ITC, México.
- [6] ANA, D., AURORA, F., NOEMÍ, G., EMILIA, I., LUIS M., *Determination of Critical Micelle Concentration of Some Srfactants by Three Techniques.*, *Acta Científica Venezolana*, (1999), Vol. 50, Suplementi No. 1. 54-65.
- [7] VERLET, L., *Phys. Rev.*, (1967), 159, 98.
- [8] TANFORD, C., *J. Phys. Chem.*, (1972), 76, 3020-4.
- [9] PASQUALI, R. C., BREGNI, C., SERRAO, R., *Geometría de micelas y otros agregados de sustancias anfifílicas.*, *Acta Farm. Bonaerense*, (2005), 24, 19-30.
- [10] NOSÉ, S., *Mol. Phys.*, (1984), 52, 255–268.

- [11] DENIS, J. E., GARY P. M., *Statistical Mechanics of NonEquilibrium Liquids*, (1990), London, Theoretical Chemistry Monograph Series.
- [12] ANDERSON, V. J., PEARSON, J. R. A., *Boek, E. S.*, (2006), *Rheology Reviews*, 217-253.
- [13] BOEK, E.S., PADDING, J.T., *Phys. Rev.*, (2004), E 70, 1–10, 031502.
- [14] GOETZ, R., LIPOWSKI, R., *J. Chem. Phys.*, (1998), 108, 7397–7409.
- [15] SALAGER J. L., *Cuaderno FIRP S201-A*, 1993, Versión 2, Mérida-Venezuela.
- [16] GAO. J, GE. W, HU. GUOHUA, LI. J., *From Homogeneous Dispersion to Micelles A Molecular Dynamics Simulation on the Compromise of the Hydrophilic and Hydrophobic Effects of Sodium Dodecyl Sulfate in Aqueous Solution.*, (2005), *Langmuir*, 21, 5223-5229.
- [17] TAN, M-L., FISCHER, J., CANDRA. A., BROOKS, B., ICHIYE, T., *A temperature of maximum density in soft sticky dipole water.*, (2003), ELSEVIER, *Chemical Physics Letters*. 376, 646-652.
- [18] CANONGIA, J. N., A. H. PÁDUA. A., SHIMIZU. K., *Molecular force field for ionic liquids IV: Trialkylimidazolium and Alkoxy carbonyl-Imidazolium cations; Alkylsulfonate and Alkylsulfate anions*,(2008), *J. Phys Chem. B.* 112, 5039-5046.
- [19] CANONGIA, J. N., A. H. PÁDUA. A., SHIMIZU. K., *Molecular force field for ionic liquids IV: Trialkylimidazolium and Alkoxy carbonyl-Imidazolium cations; Alkylsulfonate and Alkylsulfate anions*,(2008), *J. Phys Chem. B.* 112, 5039-5046.
- [20] BEYAZ, A., SU OH, W., REDDY, V. P., *Ionic liquids as modulators of the critical micelle concentration of sodium dodecyl sulfate*, (2004), *Colloids and Surfaces B, ELSEVIER* 35, 119-124.
- [21] DOMÍNGUEZ, A., FERNÁNDEZ, A., GONZÁLEZ, N., IGLESIAS, E., MONTENEGRO, L., *Determination of Critical Micelle concentration of some surfactants by three techniques*, (2004), *J. of Chemical Education* Vol 74, October 1997.

- [22] MUHAMMAD, A., SAKHAWAT S. S., *Determination of critical micelle concentration (Cmc) of sodium dodecyl sulfate (SDS) and the effect of low Concentration of Pyrene on its Cmc Using ORIGIN Software*, (2008), *J. Chem. Soc. Pak.* Vol 30, No. 2.
- [23] DEGHAM, G., HOUSAINOKHT, M., SEDIGEH, BIBI., *The Effect of Temperature on Thermodynamic Parameters of Micellization of Some Surfactants*, (2007), *Journal of Applied Sciences* 7(1): 47-52.
- [24] BALES, B. L., MESSINA, L., VIDAL, A., PERIC, M., *Precision Relative Aggregation Number Determinations of SDS Micelles Using a Spin Probe. A Model of Micelle Surface Hydration*, (1998), *J. Phys. Chem.* 102, 10347-10358.
- [25] SHELLEY, J., SHELLEY, M. Y., *Computer simulation of surfactant solutions*, (2000), *ELSEVIER Current opinion in colloid and interface science* 5, 101-110.
- [26] SHELLEY, J., WATANABE, K., KLEIN, M. L., *Simulation of a Sodium Dodecylsulfate Micelle in Aqueous Solution*, Department of Chemistry, University of Pennsylvania, 19104-6323, USA.
- [27] XAMMAR, J. O., *Role of Co-Solute in biomolecular Stability Glucose, Urea and the Water Structure*, (2001), *Journal of Biological Physics* Vol 27, 73-79.
- [28] JORGE, M., *Molecular Dynamics of Self-Assembly of n-Decyltrimethylammonium Bromide Micelles*, (2008), *Langmuir* Vol 24, 5714-5725.
- [29] BOCKER, J., BRICKMANN, JURGEN., *Molecular Dynamics Simulation Study of an n-Decyltrimethylammonium Chloride Micelle in Water*, (1993), *Journal of Physical Chemistry* Vol 98, No. 2, 712-717.
- [30] MARRINK, S. J., TIELEMAN, D. P., MARK, A. E., *Molecular Dynamics Simulation of the Kinetics of Spontaneous Micelle Formation*, (2000), *J. Phys. Chem. B* Vol 104, 12165-12173.
- [31] WATANABE, K., FERRARIO, M., KLEIN, M., *Molecular Dynamics Study of a Sodium Octanoate Micelle in Aqueous Solution*, (1988), *J. Phys. Chem.* Vol 92, 819-821.

- [32] KANG, K. H., KIM, H. U., LIM, K., *Effect of temperature on critical micelle concentration and thermodynamic potentials of micellization of anionic ammonium dodecyl sulfate and cationic octadecyl trimethyl ammonium chloride*, (2000), *Colloids and Surfaces* 189, 113-121.
- [33] MEHTA, S. K., BHASIN, K. K., CHAUHAN, R., DHAM, S., *Effect of temperature on critical micelle concentration and thermodynamic behavior of dodecyldimethylethylammonium bromide and dodecyltrimethylammonium chloride in aqueous media*, (2005), *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 255, 153-157.
- [34] JORGENSEN, W. L., *Transferable Intermolecular Potential Functions for Water, Alcohols, and Ethers. Application to Liquid Water*, (1981), *J. Am. Chem. Soc.* 103, 335-340.
- [35] BERENDSEN, H. J. C., POSTMA, J. P. M., GUNSTEREN, W. F., HERMANS, J., *Interaction models for water in relation to protein hydration*, (1981), *Intermolecular Forces* P 331.
- [36] BERENDSEN, H. J. C., GRIGERA, J. R., STRAATSMA, T. P., *The Missing Term in Effective Pair Potentials*, (1987), *The Journal of Physical Chemistry* Vol. 91, No. 24, 6269.
- [37] CHANDRA, A., ICHIYE, T., *Dynamical properties of the soft sticky dipole model of water: Molecular dynamics simulations*, (1999), *Journal of Chemical Physics* Vol. 111, No. 6.
- [38] JORGENSEN, W. L., CHANDRASEKHAR, J., MADURA, J. D., *Comparison of simple potential functions for simulating liquid water*, (1983), *J. Chem. Phys.* Vol. 79(2).
- [39] NEZBEDA, I., KOLAFA, J., LÍŠAL, M., *An examination of five-site potential (TIP5P) for water*, (2002), *J. Chem. Phys.* Vol. 117(19).
- [40] BERENDSEN, POSTMA, VAN GUNSTEREN, DiNOLA, HAAK, , *J. Chem. Phys.* Vol. 81(3684).
- [41] ROSEN, M. J., *Surfactants and interfacial phenomena*, (2004), *A John wiley and sons, inc., publication* P 15. ISBN 0-471-47818-0.

- [42] DEUFLHARD, P., HERMANS, J., LEIMKUHNER, B., MARK, A., REICH, S., SKEEL, R. D., *Computational Molecular Dynamics: Challenges, Methods, Ideas*, (1997), Springer ISBN 3-540-63242-5.
- [43] GUITIÉRREZ, G., *Elementos de simulación computacional; Dinámica Molecular y Método de Monte Carlo*, (Abril 2001), Universidad de Santiago de Chile, Dep. de Física.
- [44] BOWER, D. I., *An Introduction to Polymer Physics*, Cambridge(2002).
- [45] TERAOKA, I., *Polymer Solutions*, Wiley-Interscience (2002).
- [46] MIGLER, K., LIU, C., PINE, D., *Macromolecules*, 29(5), 1422-1432 (1996).
- [47] TERAOKA, I., *Polymer Solutions, An Introduction to Physical Properties*, (2002), John Wiley and sons, Inc ISBNs: 0-471-38929-3.
- [48] MACKERELL, BASHFORD, DUNBRACK, EVANSECK, *J. Phys. Chem.*, (1998), 102, 3586.
- [49] JORGENSEN, W., CHANDRASEKHAR, J. MDURA, J. D., *Comparison of simple potential functions for simulating liquid water*, (1983), *J. Chem. Phys.* Vol. 79, 2, 926.
- [50] LÍSAN, M., KOLAFA, J., NEZCEDA, I., *An examination of the five-site potential (TIP5P) for water*, (2002), *J. Chem. Phys.* 117, 19, 8892-8897.
- [51] BRÉDAS, J. L., BELJONNE, D., COROPCEANU, V., CORNIL, J., *Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in pi-Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture*, (2004), *J. Am. Chem. Soc* 104, 1, 4972-5003.
- [52] CALEMAN, C, *Water models in computer simulations*, (2007).
- [53] KONRAD, M. W., BOLONICK, J., *Molecular Dynamics Simulation of DNA Stretching Is Consistent with the Tension Observed for Extension and Strand Separation and Predicts a Novel Ladder Structure*, (1996), *J. Am. Chem. Soc* 118, 10989-10994.

- [54] MACKERELL, A. J., BANAVALI, N., *All-Atom Empirical Force Field for Nucleic Acids: II. Application to Molecular Dynamics Simulations of DNA and RNA in Solutions*, (2000), *Journal of Computational Chemistry* 21, 105-120.
- [55] DUAN, Y., WILKOSZ, P., CROWLEY, M., ROSENBERG, J. M., *Molecular Dynamics Simulation Study of DNA Dodecamer d(CGCGAATTCGCG) in Solutions: Conformation and Hydration*, (1997), *J. Mol. Biol.* 272, 553-572.
- [56] HUMPHREY, W., DALKE, A. AND SCHULTEN, K., *VMD-Visual Molecular Dynamics*, (1996), *J. Molec. Graphics.* 14.1, 33-38.
- [57] [HTTP://LAMMPS.SANDIA.GOV](http://lammmps.sandia.gov) - SANDIA NATIONAL LABORATORIES , *LAMMPS Users Manual*, (2013)
- [58] HOFMANN, D., FRITZ, L., ULBRICH, J., PAUL, D., *Molecular simulation of small molecule diffusion and solution in dense amorphous polysiloxanes and polyimides*, (2000), *Computational and Theoretical Polymer Science* 10, 419-436.
- [59] VISHNYAKOV, A., NEIMARK, A., *Molecular Simulation Study of Nafion Membrane Solvation in Water and Methanol*, (2000), *J. Phys. Chem.* Vol. 104, 4471-4478.
- [60] LINDAHL, E., SANSOM, M., *Membrane proteins: molecular dynamics simulations*, (2008), *Current Opinion in Structural Biology* Vol. 18, 425-431.
- [61] VOLZ, S., CHEN, G., *Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity of silicon crystals*, (2000), *PHYSICAL REVIEW B* Vol. 61, No. 4.
- [62] *MedeA; Materials Design, MedeA 2.15.9: Materials Exploration and Design Analysis, version 2.15.9; Materials Design Inc, 2014..*
- [63] RODNEY, D., *Molecular dynamics simulation of screw dislocations interacting with interstitial frank loop in a model FCC crystal*, (2004), *Acta Materialia* Vol. 52, 607-614.



# Apéndice A

## Algoritmo de Verlet

El algoritmo de Verlet, para deducirlo, se parte del desarrollo en serie de Taylor de  $\mathbf{r}(t)$ ,

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t) \Delta t + \frac{a(t)}{2} (\Delta t)^2 + \dots \quad (\text{A.0.1})$$

Donde la aceleración es  $a(t) = F(t)/m$ . Del mismo modo,

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t) \Delta t + \frac{a(t)}{2} (\Delta t)^2 + \dots \quad (\text{A.0.2})$$

Sumando ambos desarrollos obtenemos

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + a(t) (\Delta t)^2 + o((\Delta t)^4) \quad (\text{A.0.3})$$

Así, la nueva posición  $r$  buscada, en el tiempo  $t + \Delta t$ , viene dada por

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t) (\Delta t)^2 \quad (\text{A.0.4})$$

El error estimado que contiene la nueva posición  $r$  es del orden de  $(\Delta t)^4$ , donde  $\Delta t$  es el paso de tiempo ('time step') en la simulación de DM. Nótese que para la nueva posición  $r(t + \Delta t)$

solo necesitamos conocer la posición anterior (en  $r(t - \Delta t)$ ) y la aceleración en el tiempo  $t$ ; no se necesita la velocidad. Sin embargo, ésta la podemos calcular a partir de

$$r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t) = 2v(t) \Delta t + O((\Delta t)^3) \quad (\text{A.0.5})$$

de donde

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O((\Delta t)^2) \quad (\text{A.0.6})$$

Como se ve, el error en la velocidad es de orden  $\Delta t^2$ , además que no se trata en el mismo nivel que la posición. Un algoritmo que supera este hecho es el *velocity Verlet*, donde la posición y la velocidad se obtiene al mismo tiempo ( $t + \Delta t$ ).

# Apéndice B

## Resultados usando el modelo de Gao

Se utilizó el modelo de *Gao* [16] para medir las densidades de diferentes molalidades a diferentes temperaturas de la solución de SDS-Agua. Los diferentes sistemas analizados que se generaron con el programa Medea [62] se muestran en la Tabla B.1, donde el número de moléculas de solvente es de 7000 en cada sistema.

En los sistemas anteriores se conserva el mismo número de moléculas de disolvente; sin embargo, en la Tabla B.2 se presentan otros más variando el número moléculas de agua.

Todos los sistemas anteriores se simularon primero en un ensamble NPT, a diferentes temperaturas, desde 293 K hasta 333 K, usando un termostato y un barostato Berendsen [40] a 1 atm. El tamaño de paso fue de 0.2 fs por  $4 \times 10^7$  pasos; el total de tiempo de simulación de 8 ns. Posteriormente se utilizó un ensamble NVT con un termostato Nosè-Hoover, a la misma temperatura en la que se realizó ensamble NPT anterior, con un tamaño de paso de 1 fs durante  $1 \times 10^6$  pasos, sumando 1 ns de simulación en esta etapa. Todas las simulaciones se ejecutaron de manera paralelizada en 10 procesadores usando el código LAMMPS [57].

El análisis de un sistema de 38 moléculas de SDS y 7000 de agua, para los ensambles antes mencionados, se presentan en la Figura B.1 para el ensamble NPT. Los tiempos de cómputo para este sistema en particular son de 2.61 hrs y 3.23 min para la parte del ensamble NPT y NVT respectivamente.

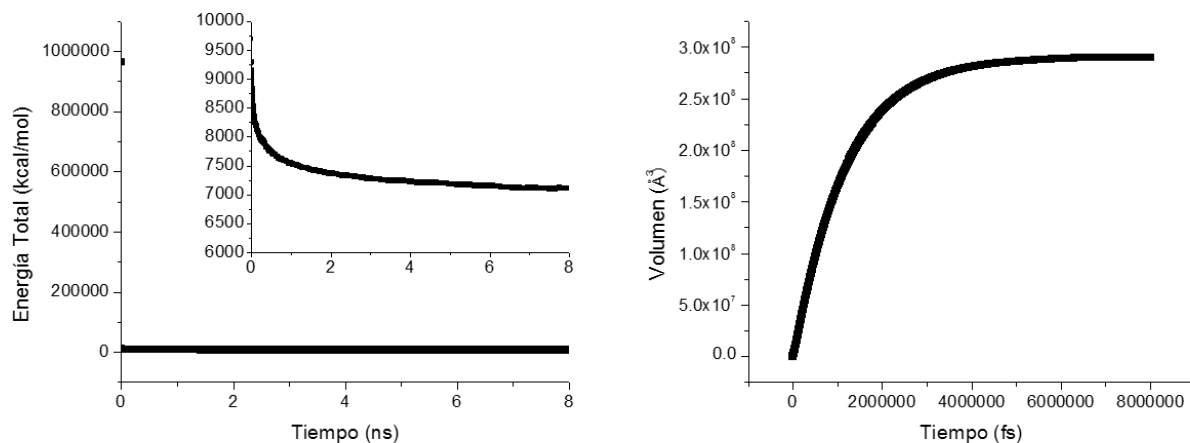
Tabla B.1: Sistemas analizados parte I

<b>SDS</b>	<b>Molalidad</b>
<i>No. de moléculas</i>	<i>mol/kg</i>
2	0.0158
5	0.0396
7	0.0555
10	0.0793
13	0.1031
16	0.1269
18	0.1428
23	0.1828
26	0.2063
30	0.2381
34	0.2698
38	0.3016

Tabla B.2: Sistemas analizados parte II

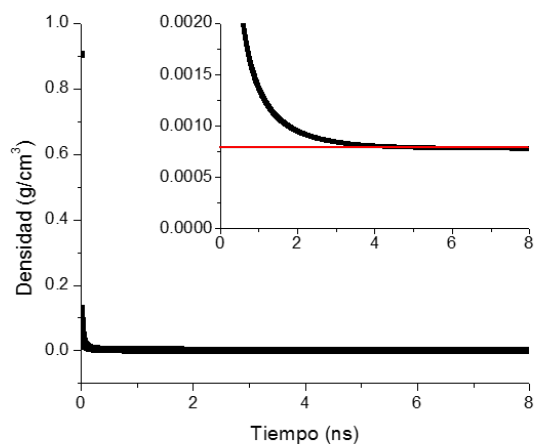
<b>SDS</b>	<b>Agua</b>	<b>Molalidad</b>
<i>No. de moléculas</i>	<i>No. de moléculas</i>	<i>mol/kg</i>
4	8500	0.0261
5	10700	0.0259
8	21600	0.0205
16	56000	0.0158

En la Figura [B.2](#) se muestran las densidades obtenidas por el modelo de *Gao* para diferentes temperaturas. El valor de la densidad es muy bajo y nada parecido con la densidad experimental. Entonces se realizó un sistema de puro solvente, que consistió de 2000 moléculas de agua a 298 K en los mismos ensambles que los sistemas anteriores, encontrándose una



(a) Energía total del sistema

(b) Volumen del sistema



(c) Densidad del sistema

Figura B.1: Análisis de simulación del ensamble NPT a 298.15 K, para el modelo de Gao.

densidad de  $0.0093 \text{ g/cm}^3$ , debiéndose a esto las densidades bajas de los demás sistemas. Por lo que sólo se considerará el aspecto cualitativo del comportamiento de la densidad en función de la molalidad.

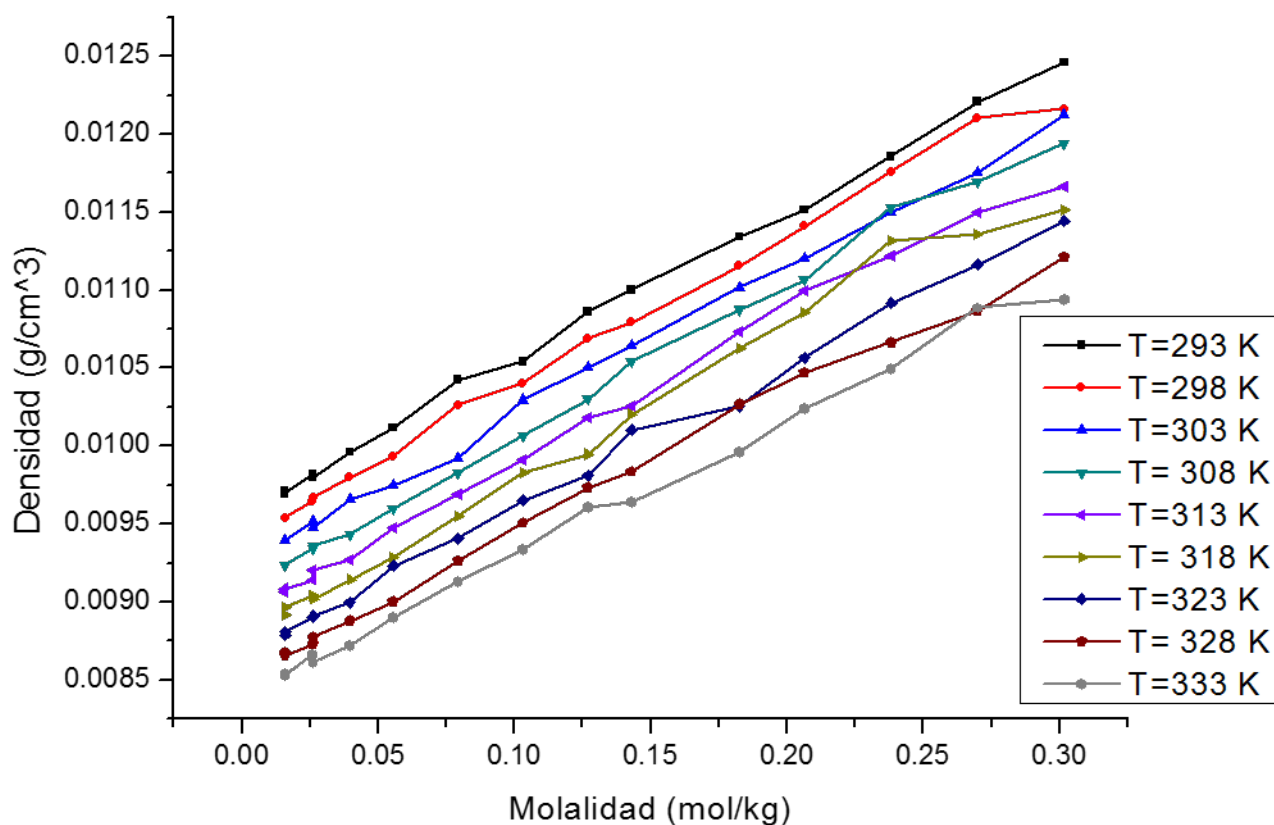


Figura B.2: Densidades obtenidas a diferentes temperaturas.

Los datos por simulación se adimensionalizaron con el valor mayor de todas las simulaciones y se compararon con los datos experimentales. Cabe señalar que solo se hará la comparación cualitativa. Algunas de estas comparaciones se muestran en las Figuras B.3, B.4 y B.5. En estas Figuras también se incluyen las estructuras finales de simulación, donde se puede apreciar la forma en la que se conglomeran las moléculas de SDS y se da el aumento en el número de agregados de la micela. En la molécula de SDS las partículas azules se refieren al tallo y las rojas a las cabezas del SDS. La visualización del avance de la simulación se realizó con el programa VMD [56].

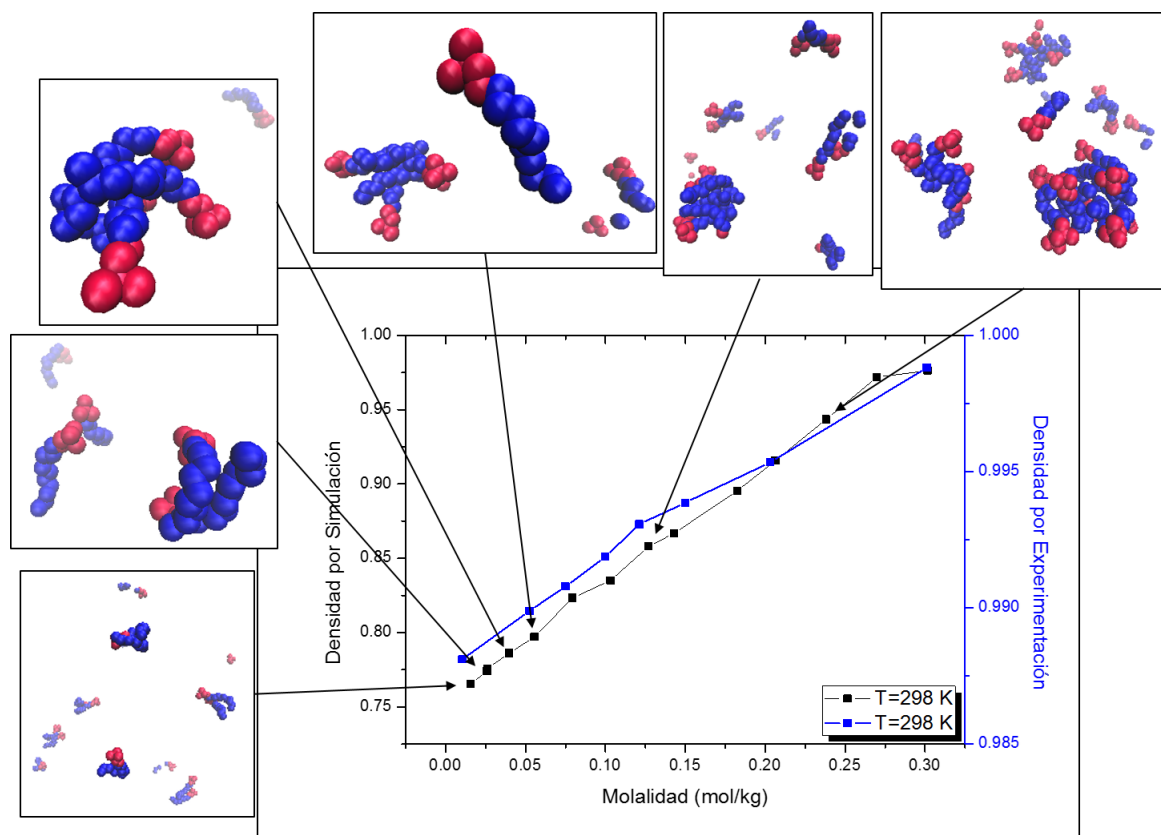


Figura B.3: Comparación entre densidad experimental y por simulación a 298 K.

En la Figura B.3 se puede observar que en las primeras molalidades se tiene el mismo comportamiento; sin embargo, al aumentar la molalidad también lo hace la densidad, y no se observa el cambio de pendiente que presentan los datos experimentales. En el caso de los datos experimentales, en el cambio de pendiente es donde se determina la CMC, y por el momento por simulación no se observa. En las Figuras B.4 y B.5, se aprecia lo mismo.

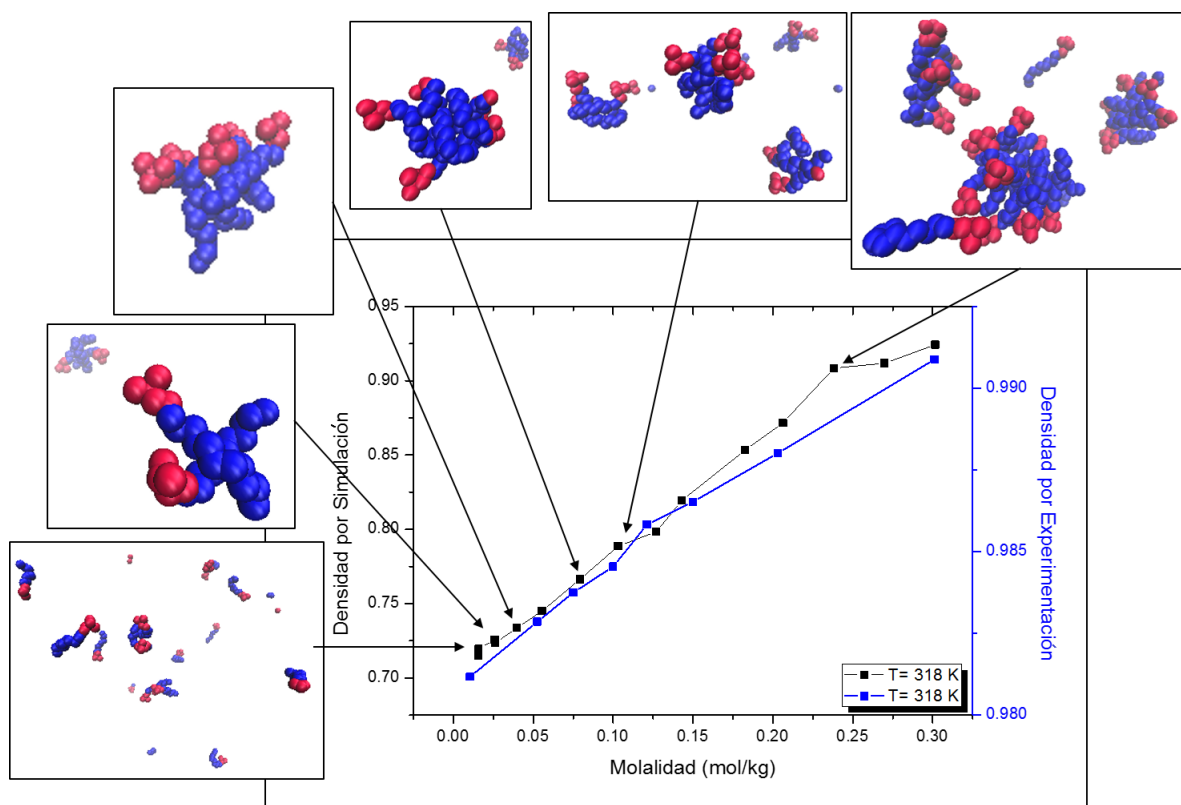


Figura B.4: Comparación entre densidad experimental y por simulación a 313 K.



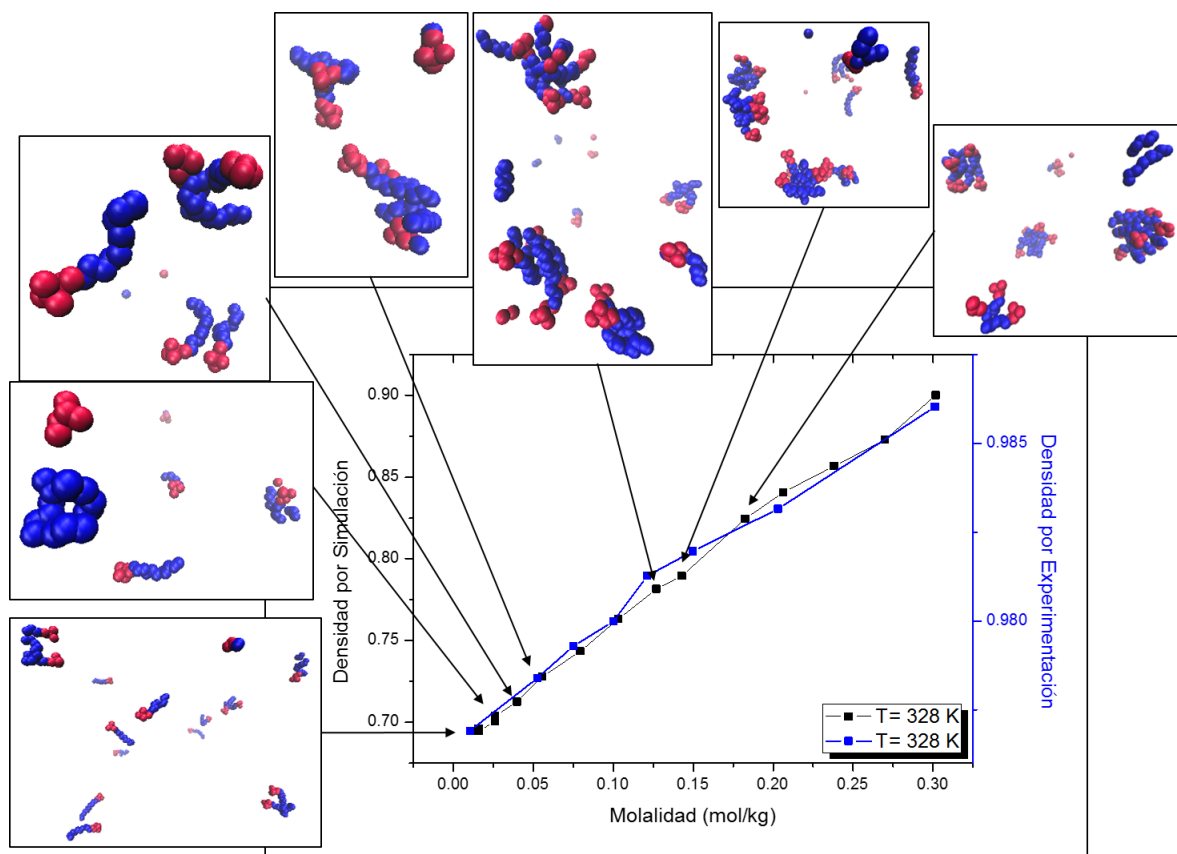


Figura B.5: Comparación entre densidad experimental y por simulación a 328 K.

Para el sistema de 38 moléculas de SDS y 7000 de agua se obtuvo la función de distribución radial, la cual no coincide con la tendencia del estado líquido, mas bien corresponde a la del estado gaseoso, lo que corrobora el valor del volumen en el que converge la caja de simulación debido al ensamble NPT, y se muestra en la Figura B.1 en el inciso b).

La función de distribución radial para el agua arroja resultados erróneos, lo cual indica que el potencial usado no es el adecuado. Lo anterior se ve reflejado en los valores de densidad obtenidos, que son sumamente bajos.

Sin embargo, el modelo de Gao reproduce, hasta cierto sentido, el comportamiento cualitativo de la densidad en función de la concentración de la solución de SDS en agua.

# Apéndice C

## Archivos de entrada de LAMMPS

Estos son los archivos de entrada de LAMMPS

Archivo **INPUT**

```
# This is the control script for LAMMPS
```

```
echo                both
log                 1.1_Initialize.out
```

```
#-----
# Stage 1.1: Initialize LAMMPS run for 3-d periodic
#-----
```

```
units                real
boundary             p p p
atom_style           full

pair_style           lj/cut/coul/cut 10.0
bond_style           harmonic
angle_style          cosine/squared
special_bonds        lj/coul 0.0 0.0 0.5
pair_modify          shift yes

read_data            structure.dat

include              pairparameters.dat
```

```
neighbor          2.0 bin
neigh_modify      delay 0 every 1 check yes
```

```
group SDS type 1 2 3 4 6
```

```
# fix Bond SDS shake 0.0001 20 0 b 1 2 3 4 5
```

```
variable          R          equal 0.00198722
variable          sysvol     equal vol
variable          sysmass    equal mass(all)/6.0221367e+023
variable          sysdensity equal v_sysmass/v_sysvol/1.0e-24
variable          coulomb    equal ecoul+elong
variable          etotal     equal etotal
variable          pe         equal pe
variable          ke         equal ke
variable          evdwl     equal evdwl
variable          epair     equal epair
variable          ebond     equal ebond
variable          eangle    equal eangle
variable          edihed    equal edihed
variable          eimp     equal eimp
variable          lx        equal lx
variable          ly        equal ly
variable          lz        equal lz
variable          cella     equal lx
variable          cellb     equal sqrt(ly*ly+xy*xy)
variable          cellc     equal sqrt(lz*lz+xz*xz+yz*yz)
variable          cellalpha equal acos((xy*xz+ly*yz)/(v_cellb*v_cellc))
variable          cellbeta  equal acos(xz/v_cellc)
variable          cellgamma equal acos(xy/v_cellb)
variable          p         equal press
variable          pxx       equal pxx
variable          pyy       equal pyy
variable          pzz       equal pzz
variable          pzz       equal pzz
variable          pyz       equal pyz
variable          pxz       equal pxz
variable          pxy       equal pxy
variable          sxx       equal -pxx
variable          syy       equal -pyy
variable          szz       equal -pzz
variable          syz       equal -pyz
variable          sxz       equal -pxz
variable          sxy       equal -pxy
variable          fmax      equal fmax
variable          fnorm     equal fnorm
variable          time     equal step*dt+0.000001
```

```

log                1.2_NVT.out
#-----
# Stage 1.2: NVT integration for relaxing
#           Temperature 293.15
#-----

reset_timestep      0
thermo_style        custom step etotal v_time press vol v_sysdensity temp ebond
eangle edihed eimp evdwl ecoul pe ke
thermo              10000
fix                 1 all nvt temp 293.15 293.15 100 drag 1.0
fix                 2 all ave/time 1 5000 5000 v_time c_thermo_temp c_thermo_press
v_sysvol v_sysdensity v_etotal v_pe
v_ke v_evdwl v_coulomb v_sxx v_syy v_szz v_syz v_sxz v_sxy file 1.2_averages.txt

# Definiendo el grupo de surfactantes
# 1 CT, 2 CT1, 3 O1, 4 OS, 5 OW, 6 S
group surf type 1, 2, 3, 4, 6
group water type 5

dump movieSurf surf custom 10000 surfactante1.xyz id mol type x y z
fix                 trjE all ave/time 10000 1 10000 v_etotal v_pe v_ke file
1.2.energies.txt
timestep           0.01
run                1000000

unfix               trjE
undump movieSurf
restart             0
dump               sci all custom 1000000 1.2NVTestruc.xyz id mol type q x y z
run                0
undump             sci
unfix              1
unfix              2
log                1.3_NVT.out
#-----
# Stage 1.3: NVT integration for 10 ns
#           Temperature 293.15 Formación de la micela
#-----

reset_timestep      0
thermo_style        custom step etotal v_time press vol v_sysdensity temp ebond
eangle edihed eimp evdwl ecoul pe ke
thermo              10000
fix                 1 all nvt temp 293.15 293.15 100 drag 1.0
fix                 2 all ave/time 1 5000 5000 v_time c_thermo_temp c_thermo_press
v_sysvol v_sysdensity v_etotal v_pe
v_ke v_evdwl v_coulomb v_sxx v_syy v_szz v_syz v_sxz v_sxy file 1.3_averagesNVT.txt

```

```

# Definiendo el grupo de surfactantes
# 1 CT, 2 CT1, 3 O1, 4 OS, 5 OW, 6 S

group surf type 1, 2, 3, 4, 6
group water type 5

dump movieSurf surf custom 10000 surfactanteNVT10ns.xyz id mol type x y z

compute 1 water rdf 400 5 5
fix          3 all ave/time 5000000 1 5000000 c_1 file tmp5-5NVT.rdf mode vector
compute 2 all rdf 400 5 2
fix          4 all ave/time 5000000 1 5000000 c_2 file tmp5-2NVT.rdf mode vector
compute 3 all rdf 400 5 3
fix          5 all ave/time 5000000 1 5000000 c_3 file tmp5-3NVT.rdf mode vector
compute 4 all rdf 400 5 6
fix          6 all ave/time 5000000 1 5000000 c_4 file tmp5-6NVT.rdf mode vector
compute 5 all rdf 400
fix          7 all ave/time 5000000 1 5000000 c_5 file tmpsolNVT.rdf mode vector

fix          trjE all ave/time 10000 1 10000 v_etotal v_pe v_ke file
1.3.energiesNVT.txt
timestep      2
run          5000000

unfix          trjE
undump movieSurf

restart          0
dump          sci all custom 5000000 1.3NVT Estru10ns.xyz id mol type q x y z
run          0
undump          sci
unfix          1
unfix          2
unfix          3

log          1.4_NVT.out
#-----
#   Stage 1.4: NVT integration for the 11 ns
#   Temperature 293.15 factor de estructura durante 1 ns
#-----

reset_timestep      0
thermo_style        custom step etotal v_time press vol v_sysdensity temp ebond
eangle edihed eimp evdwl ecolul pe ke
thermo              10000
fix                  1 all nvt temp 293.15 293.15 100 drag 1.0
fix                  2 all ave/time 1 5000 5000 v_time c_thermo_temp c_thermo_press

```

```

v_sysvol v_sysdensity v_etotal v_pe
v_ke v_evdwl v_coulomb v_sxx v_syy v_szz v_syz v_sxz v_sxy file 1.4_averagesNVT.txt

# Definiendo el grupo de surfactantes
# 1 CT, 2 CT1, 3 O1, 4 OS, 5 OW, 6 S

group surf type 1, 2, 3, 4, 6
group water type 5

dump movieSurf surf custom 10000 surfactanteNVT11ns.xyz id mol type x y z
dump recordsurf surf custom 1000 recordsurf11ns.in id mol type x y z vx vy vz
dump recordsol all custom 1000 recordsol11ns.in id mol type x y z vx vy vz
compute 6 water rdf 400 5 5
fix          3 all ave/time 500000 1 500000 c_6 file tmp5-5NVT11ns.rdf mode vector
compute 7 all rdf 600 5 2
fix          4 all ave/time 500000 1 500000 c_7 file tmp5-2NVT11ns.rdf mode vector
compute 8 all rdf 600 5 3
fix          5 all ave/time 500000 1 500000 c_8 file tmp5-3NVT11ns.rdf mode vector
compute 9 all rdf 600 5 6
fix          6 all ave/time 500000 1 500000 c_9 file tmp5-6NVT11ns.rdf mode vector
compute 10 all rdf 600
fix          7 all ave/time 500000 1 500000 c_10 file tmpsolNVT11ns.rdf mode vector

fix          trjE all ave/time 10000 1 10000 v_etotal v_pe v_ke file
1.4.energiesNVT11ns.txt
timestep      2
run          500000

unfix          trjE
undump movieSurf
undump recordsurf
undump recordsol

restart          0
dump          sci all custom 500000 1.4NVT11ns.xyz id mol type q x y z
run          0
undump          sci
unfix          1
unfix          2
unfix          3
unfix          4
unfix          5
unfix          6
unfix          7

```



Archivo **Pairparameters**

pair_coeff	1	1	0.11800	3.90499	9.76247	# CT - CT
pair_coeff	2	2	0.11800	3.90499	9.76247	# CT1 - CT1
pair_coeff	3	3	0.20000	3.15004	7.87510	# O1 - O1
pair_coeff	4	4	0.20000	3.15004	7.87510	# OS - OS
pair_coeff	5	5	0.15500	3.16599	7.91497	# OW - OW
pair_coeff	6	6	0.25000	3.54996	8.87490	# S - S
pair_coeff	1	2	0.11800	3.90499	4.38320	# CT - CT1
pair_coeff	1	3	0.15362	3.52751	3.95950	# CT - O1
pair_coeff	1	4	0.15362	3.52751	3.95950	# CT - OS
pair_coeff	1	5	0.13524	3.53549	3.96845	# CT - OW
pair_coeff	1	6	0.17175	3.72747	4.18394	# CT - S
pair_coeff	2	3	0.15362	3.52751	3.95950	# CT1 - O1
pair_coeff	2	4	0.15362	3.52751	3.95950	# CT1 - OS
pair_coeff	2	5	0.13524	3.53549	3.96845	# CT1 - OW
pair_coeff	2	6	0.17175	3.72747	4.18394	# CT1 - S
pair_coeff	3	4	0.20000	3.15004	7.87510	# O1 - OS
pair_coeff	3	5	0.17606	3.15801	7.89503	# O1 - OW
pair_coeff	3	6	0.22360	3.35000	8.37500	# O1 - S
pair_coeff	4	5	0.17606	3.15801	7.89503	# OS - OW
pair_coeff	4	6	0.22360	3.35000	8.37500	# OS - S
pair_coeff	5	6	0.19685	3.35797	8.3949	# OW - S