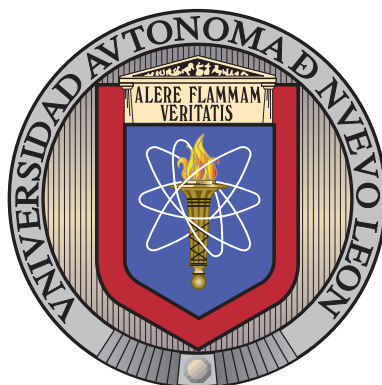


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS



EVOLUCIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE FASE DE LA
ADSORCIÓN DE UN POLÍMERO SOBRE
SUPERFICIES ATRACTIVAS EN FUNCIÓN DE SU
FLEXIBILIDAD Y LA CALIDAD DEL SOLVENTE.

POR

DIEGO GERARDO GÓMEZ PÉREZ

EN OPCIÓN AL GRADO DE

DOCTORADO EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

AGOSTO 2023

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS



EVOLUCIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE FASE DE LA
ADSORCIÓN DE UN POLÍMERO SOBRE
SUPERFICIES ATRACTIVAS EN FUNCIÓN DE SU
FLEXIBILIDAD Y LA CALIDAD DEL SOLVENTE.

POR

DIEGO GERARDO GÓMEZ PÉREZ

EN OPCIÓN AL GRADO DE

DOCTORADO EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

AGOSTO 2023

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis “Evolución de los diagramas de fase de la adsorción de un polímero sobre superficies atractivas en función de su flexibilidad y la calidad del solvente.”, realizada por el alumno Diego Gerardo Gómez Pérez, con número de matrícula 1334650, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería Física Industrial.

El Comité de Tesis

Dr. Omar González Amezcua
Presidente

Dr. Alfredo Tlahuice Flores
Secretario

Dr. Edgar Martínez Guerra
Primer vocal

Dr. José Rubén Morones Ibarra
Segundo vocal

Dr. Jorge Luis Menchaca Arredondo
Tercer vocal

Vo. Bo.

Dr. Álvaro Eduardo Cordero Franco
Subdirección de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Agosto 2023

*Dedico este trabajo a mis padres Gerardo y Elba, y a mis hermanos Guillermo y Erick
que me motivan a dar lo mejor de mí y siempre me dan su apoyo incondicional.*

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos	XI
Resumen	XIV
1. Introducción	1
1.1. Objetivo	1
1.2. Hipótesis	1
1.3. Motivación	2
1.4. Estructura	4
1.5. Contribuciones	5
2. Marco Teórico	6
2.1. Introducción	6
2.2. Polímeros	6
2.2.1. Clasificación	6
2.2.2. Propiedades estructurales	7
2.2.3. Propiedades energéticas	8
2.3. Transiciones de Fase	9
2.3.1. Ensemble canónico	9
2.3.2. Parámetros de orden	11

3. Modelo y Metodología	12
3.1. Métodos de Simulación	12
3.2. Potenciales de Interacción	13
3.3. Observables	17
4. Resultados	20
4.1. Modelo A: Variando la Calidad del Solvente	21
4.1.1. Fluctuaciones estructurales	22
4.1.2. Fluctuaciones de energía	31
4.1.3. Diagramas de fase	33
4.2. Modelo B: Variando la Rigidez	37
4.2.1. Fluctuaciones estructurales	37
4.2.2. Fluctuaciones de energía	43
4.2.3. Diagramas de fase	45
4.3. Modelo C: Diagramas de Fase	47
5. Conclusiones	49
A. Cálculo del ángulo	52
A.1. Implementación del potencial	52
A.2. Cálculo de las fuerzas	54
B. Termostato de Nosé-Hoover	58
B.1. Lagrangiano Extendido	58
B.2. Implementación en el código	60
C. Construcción de un Diagrama de Fases	69
C.1. Energía	69

C.2. Otras observables	71
D. Histogramas	76
E. Simulaciones de control y efectos de tamaño finito	79
F. Árbol de procesos	84
F.1. Producción de resultados	84
F.1.1. Contenido de las carpetas	86
F.1.2. Simulación principal	87
F.1.3. Cálculo de promedios	91
F.1.4. Recopilación de resultados	93
F.2. Graficación de resultados	95
F.3. Visualización en PyMOL	98
G. Comparación con sistemas reales	100
G.1. Temperatura	100
G.2. Transición de colapso y adsorción	101
H. Artículos Publicados	103

ÍNDICE DE FIGURAS

1.	Representación de los potenciales de interacción.	15
2.	Configuraciones de ejemplo para las diferentes fases.	21
3.	Resultados en 3D de las observables del modelo A.	23
4.	Monómeros adheridos a la superficie, M_L , en el modelo A.	25
5.	Componente perpendicular del radio de giro, R_{gx} , en el modelo A.	26
6.	Radio de giro, R_g , en el modelo A.	28
7.	Cociente del radio de giro con su componente perpendicular, R_{gx}/R_g , en el modelo A.	30
8.	Calor específico, C_v , en el modelo A.	32
9.	Resultados en 3D de la energía y el C_v en el modelo A.	33
10.	Diagramas de fase de los modelos A y C.	34
11.	Resultados en 3D de las observables del modelo B.	38
12.	Monómeros adheridos a la superficie, M_L , en el modelo B.	39
13.	Componente perpendicular del radio de giro, R_{gx} , en el modelo B.	40
14.	Radio de giro, R_g , en el modelo B.	41
15.	Cociente del radio de giro con su componente perpendicular, R_{gx}/R_g , en el modelo B.	42
16.	Resultados en 3D de la energía y el C_v en el modelo B.	43
17.	Calor específico, C_v , en el modelo B.	44
18.	Diagramas de fase del modelo B	45

19.	Resultados en 3D de las observables del modelo C.	48
20.	Definición del ángulo θ_i entre monómeros.	53
21.	Nomenclatura de las partículas para medir los ángulos entre monómeros. .	53
22.	Valores de la energía para construir un diagrama de fases.	70
23.	Valores del calor específico para construir un diagrama de fases.	70
24.	Máximos del calor específico sobre un mapa de color del mismo.	71
25.	Ejemplos de extremos para indicar la transición de adsorción.	72
26.	Ejemplos de extremos para indicar la transición de colapso.	73
27.	Ejemplos de extremos para indicar las transiciones de capas.	74
28.	Ejemplo de diagrama de fases construido con extremos.	75
29.	Histogramas de la influencia de la temperatura en las fases.	76
30.	Histogramas de la influencia de la superficie y la temperatura en las fases. .	77
31.	Influencia de la temperatura en las configuraciones del polímero.	79
32.	Exponente de Flory para fuerza calidad del solvente $U_{LJ} = 4$ y rigidez $U_b = 0$ del modelo A.	80
33.	Exponente de Flory para $U_{LJ} = 2$ y $U_b = 0$ del modelo A, y para $U_{LJ} = 4$ y $U_b = 2$, del modelo C.	81
34.	Longitud de persistencia para número de monómeros $n=20$ y $n=50$	82
35.	Cálculo del cociente de la distancia de extremo a extremo y el radio de giro al cuadrado, $\langle R_{ee}^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle$, para diferentes longitudes del polímero. . .	83
36.	Contenido de la carpeta principal de las simulaciones.	86
37.	Árbol de procesos de los <i>scripts</i> que dirigen las simulaciones.	87
38.	Diagrama de las coordenadas del espacio fase corridas en la simulación. . .	88
39.	Ejemplo de temperatura en polietileno.	101

ÍNDICE DE TABLAS

1.	Parámetros de interacción entre grupos CH_x . (28).	100
----	---	-----

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a mi familia por su apoyo completo durante todo el proceso de la realización de este proyecto. A mi papá por sus sabios consejos y ser el soporte de la familia; a mi mamá por creer siempre en mí, su apoyo constante y sus cuidados; a mi hermano Guillermo por motivarme y por su apoyo, en todo lo relacionado a programación y en especial por ayudarme a armar la computadora en que hice muchas de las pruebas de los códigos aquí aplicados; y a mi hermano Erick por su ejemplo de superación, la música, los dibujos y las muchas pláticas, entre ellas algunas para entender varios de los conceptos físicos plasmados en este trabajo. Quiero expresar que gracias al apoyo incondicional de mi familia he llegado a donde estoy.

Agradezco especialmente a mi asesor Dr. Omar González Amezcua quien me guió en este proceso a cada paso y me facilitó todos los recursos necesarios de lugar, de equipo, económicos, de conocimiento y de su tiempo para realizarlo. Gracias por su paciencia en todo momento y el apoyo que junto con su familia me brindaron para terminar.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada que hizo posible la realización de este trabajo y mis estudios de posgrado.

A la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas (FCFM) y a la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) por ofrecer el marco académico desde el cual he podido aspirar a superarme profesionalmente. Y por todas las personas que dentro de ella me han apoyado a lo largo del trayecto.

Al director Dr. Atilano Martínez Huerta por su motivación durante su gestión para terminar el proyecto así como los exdirectores que en las diferentes etapas de estudiante de bachillerato, de doctorado y trabajador me apoyaron: los profesores Dr. Rogelio Juvenal Sepúlveda Guerrero, M.A. Patricia Martínez Moreno y M.A. Carmen del Rosario de la Fuente García.

A los profesores con quienes tomé cursos y talleres. El Dr. Jorge Luis Menchaca Arredondo por su invitación al CIMAV y al laboratorio de la Facultad de Ciencias Biológicas durante sus cursos; el Dr. Alfredo Tlahuice Flores por su apoyo en congresos y talleres de

super cómputo, *ray-tracing*, la organización de charlas en línea y su guía para hacer publicaciones, así como su filosofía de retos para mejorar dentro y fuera del aula; el Dr. Edgar Martínez Guerra y el Dr. Álvaro Eduardo Cordero Franco por su tiempo y compromiso para guiarme en mi perspectiva académica.

A la Dra. Esmeralda Romero Hernández por su sincera amistad y ejemplo que me motivó a superarme con un balance entre vida y carrera cuidando especialmente la salud. Por su invitación a participar en los Coloquios Interdisciplinarios de Posgrado, su filosofía de vida aplicada y su empatía con los demás. Gracias por las interesantes conversaciones que, con café y pastel, me ayudaron a poner en perspectiva el trabajo presente y me inspiraron a hacerlo con una sonrisa.

También agradezco a la Dra. Romero y a los profesores Dr. Eduardo Gerardo Pérez Tijerina y Dr. Francisco Javier Almaguer Martínez en cuyas oficinas y sitios de trabajo hallé también un lugar para desarrollar el proyecto presente, en especial durante los tiempos de remodelación del edificio de posgrado.

Al Dr. José Rubén Morones Ibarra y al Dr. Arturo Alberto Castillo Guzmán por su apoyo con los trámites de beca e inscripciones de materias durante el posgrado. Y a todos los profesores y personal académico y administrativo por su apoyo en los cursos impartidos y en la realización de los trámites necesarios para la finalización del trabajo.

En la planta docente y administrativa de Licenciatura agradezco sinceramente a los profesores M.E.C. Jesús Guadalupe Suárez de la Cruz y Dr. Francisco Rodríguez Ramírez por su apoyo constante y guía desde el bachillerato como estudiante y posteriormente brindándome su amistad más allá de las aulas. También a la secretaria María del Carmen Zamora Ibáñez y al prefecto Julián Enrique Martínez García quienes me ayudaron a adaptarme al nuevo ambiente de trabajo, me apoyaron y me ofrecieron su amistad en sendos diálogos junto a los profesores Leopoldo Pineda y Diana Castañeda.

De todo corazón agradezco al Dr. José Luis Comparán Elizondo (Q.E.P.D.) por su apoyo y motivación para ingresar al programa de Licenciatura y posteriormente de Doctorado en la FCFM.

Deseo extender mi sincera gratitud a las familias y seres queridos de cada una de las personas que me han ayudado pues, gracias a su apoyo, recibí siempre buena disposición y ayuda de todos mis profesores, secretarías, personal de intendencia y amigos.

Y por supuesto, quiero agradecer infinitamente a Dios por haberme permitido llegar a este momento con vida y salud, y por los enormes regalos del crecimiento, académico y sobre todo personal, y de todos los amigos y maravillosas personas que puso en mi camino hasta llegar a ver materializados y en nuestras manos los resultados de este proyecto.

Todo lo anterior me gustaría enmarcarlo dentro de las siguientes palabras:

*¡Cuántas maravillas has hecho, Señor Dios mío! ¡Cuántos proyectos para nosotros!
¡No hay nadie como Tú! Yo quisiera contarlos, publicarlos, pero son innumerables. Salmo
40:5*

*“Nature” is another name for the miracles that are so commonplace in our lives that
we take for granted and have grown used to seeing them.*

Shalom Arush, Women’s Wisdom: The Garden of Peace for Women.

RESUMEN

En el presente trabajo describimos las conformaciones de equilibrio de un polímero cerca de una superficie atractiva para diferentes condiciones en la calidad del solvente y la rigidez del polímero. Usando técnicas de dinámica molecular en un ensamble canónico, mostramos la evolución de los diagramas de fase en función de la temperatura y la fuerza de interacción de la superficie. Los diagramas de fase muestran una gama más amplia de conformaciones posibles al variar la calidad del solvente en comparación con las obtenidas al variar la rigidez del polímero. En este último caso, los cambios en las conformaciones se presentan principalmente en forma de diferentes grados de adsorción del polímero. Además, mostramos que la transición de adsorción es independiente de la calidad y rigidez del solvente. Cuando ambos parámetros cambian simultáneamente, los efectos del solvente son más fuertes que los de la rigidez, recluyendo las conformaciones rígidas a regiones del diagrama con baja temperatura y gran atracción superficial. Una observación destacable es que la componente perpendicular a la superficie del radio de giro, R_{gx} , señala la transición de adsorción en puntos coincidentes para cada sistema, independientemente de las variaciones en la rigidez y la calidad del solvente en todas las simulaciones, lo que puede ser de ayuda para ubicar esta transición en otros sistemas análogos.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se detallan el objetivo, hipótesis, motivación y estructura del trabajo sobre los cambios de fase de un polímero lineal. Se mencionan algunas aplicaciones de este campo de investigación, las técnicas de simulación comúnmente empleadas y las características de los polímeros y su entorno que son el objeto de estudio del presente trabajo.

1.1 OBJETIVO

Extender el espacio fase de los diagramas de fases de un polímero lineal sujeto a cambios simultáneos en las condiciones de rigidez del polímero y calidad del solvente. Lo anterior, por medio de un software propio desarrollado para tal efecto.

1.2 HIPÓTESIS

Cuando se encuentran sumergidos en solución, los polímeros toman diferentes conformaciones dependiendo de su interacción con el solvente: se extienden en solventes buenos y, al reducir la calidad del solvente, se produce un colapso en la extensión del polímero. Por otra parte, el aumento en la rigidez produce conformaciones extendidas que pueden llegar incluso a tomar forma de varillas. La contribución simultánea de ambos efectos produce una amplia variedad de conformaciones, toda vez que la competencia entre los efectos de la temperatura, de repulsión del solvente y de rigidez de la cadena compiten simultáneamente. Si a ello agregamos la presencia de una superficie atractiva con capacidad de adherir al polímero sobre sí misma, la variedad de conformaciones resultantes se vuelve aún mayor. Los resultados de todos estos efectos se suelen compaginar en un diagrama de fases que indica las regiones de transición entre las distintas conformaciones o fases del polímero.

La generación de estos diagramas de fases es computacionalmente costosa, por ello se suele generar un diagrama por sistema, eligiendo las cantidades físicas observables adecuadas para estudiar los efectos de cada condición del sistema por separado. Sin embargo, con el poder computacional que se tiene actualmente, es más fácil construir varios diagramas en menor tiempo, lo cual nos permite tener acceso a una mayor cantidad de información del sistema. Nuestra hipótesis es que al realizar un estudio de varios diagramas con cambios sistemáticos en las condiciones antes mencionadas de calidad del solvente, rigidez, temperatura y atracción superficial, podremos identificar en qué grado afecta cada condición a las observables y podremos determinar si hay comportamientos particulares en las observables que ayuden a mejorar el proceso de detección de los cambios de fase en los diagramas de polímeros en general.

1.3 MOTIVACIÓN

El estudio de la física de polímeros es un área que tiene aplicaciones en campos tan variados como la manufactura de plásticos, pinturas y cosméticos (23), o incluso en temas ambientales, como en la contaminación por micro plásticos (33), en biofísica y medicina en el estudio de las proteínas y sus funciones fisiológicas, especialmente en el tratamiento de enfermedades degenerativas como el Alzheimer (7). Sin embargo, a pesar de su relevancia, no es un tema que se suele encontrar en la formación general de los físicos alrededor del mundo. Por ello, decidimos incursionar en esta área con la motivación de contribuir con un grano de arena a su desarrollo, así como sentar las bases para que más físicos con inquietudes en estas áreas tengan una plataforma para orientar su formación en esta dirección. Por esta razón también, decidimos desarrollar este estudio por medio de un software propio que ayude al estudiante a comprender mejor el proceso “detrás de cámaras” de la simulación de estos sistemas como complemento al uso de otros softwares prediseñados. Dicho esto, el estudio de los polímeros desde el punto de vista físico es un área relativamente reciente del conocimiento.

La dinámica de polímeros libres ha sido un área que ha generado interés desde principios del siglo XX; aunque los estudios en entornos confinados y cerrados son relativamente más recientes (5; 77; 14). La interacción de un polímero con una superficie plana es esencial para comprender una amplia gama de procesos biológicos y químicos, como el diseño de superficies biocompatibles, la fabricación de recubrimientos poliméricos, la formación de condensados biomoleculares dentro de las células (15), la prevención de la adsorción de proteínas en lentes de contacto (76; 64) y la fabricación de biosensores (9). También desempeña un papel esencial en la catálisis enzimática, la administración de fármacos, el movimiento celular y la adhesión (86), y en muchos fenómenos físicos como

la humectación, la adhesión y el revestimiento de superficies con aplicaciones técnicas en lubricación, deposición y corrosión (26; 58).

Se han propuesto diferentes modelos para estudiar las propiedades físicas y químicas de estos sistemas. Los modelos teóricos se aplican en sistemas ideales (cadenas largas y flexibles, soluciones diluidas, efectos de tamaño finito) donde es posible encontrar soluciones analíticas. Por ejemplo, P.-G. de Gennes (en un trabajo clásico) encontró tres regímenes de adsorción: diluido, semi diluido y en “bulk” (17; 18) (a veces traducido como en “bulto” o “a granel”) usando conceptos de teoría de escalamiento para un polímero ideal en un buen solvente. Rajesh et al. encontraron en un estudio analítico cuatro fronteras de fase: conformaciones desorbidas-extendidas, desorbidas-colapsadas, adsorbidas-extendidas y adsorbidas-colapsadas (66) usando un modelo de una caminata autoevitante (del inglés “self avoiding walk”, SAW) en una red 2D para un polímero neutro largo en un solvente pobre cerca de una superficie atractiva. Los mecanismos de adsorción fuera del equilibrio de polímeros también se han estudiado de esta manera (75; 59). Por ejemplo, Leermakers (40) estudió la dinámica de empujar o jalar un polímero en una superficie atractiva y profundizó en la idea de usar un AFM para examinar las propiedades de adsorción de los polímeros. También se han estudiado otros sistemas con diferentes geometrías. Por ejemplo, Li et al. describen un método para ajustar la respuesta térmica de nanoporos recubiertos con copolímeros en forma de cepillo para controlar la apertura de canales mediante el estudio de las propiedades de la transición de colapso del copolímero mediante la aplicación de la teoría de campo medio (“Mean-field”) (42).

En sistemas más complejos, es imposible encontrar soluciones analíticas; por ello, se realizan simulaciones numéricas. Existen diferentes técnicas de simulación, por ejemplo, simulaciones de dinámica molecular, Monte Carlo y dinámica browniana. En dinámica molecular, las ecuaciones de movimiento de los sistemas se discretizan y se iteran en el tiempo para construir las configuraciones de equilibrio del modelo (4). Este tipo de simulaciones se han utilizado para estudiar un sistema polímero-superficie con (20; 57) superficies planas y con otras geometrías más complejas (54; 19), donde realizar cambios en los parámetros de la superficie, como reducir el radio de una superficie esférica, puede promover la estructuración del polímero en capas, como se muestra en el trabajo de Tripathy et al. (77). Los métodos de Monte Carlo se utilizan ampliamente para estudiar las propiedades de sistemas mediante la generación aleatoria de un conjunto de configuraciones representativas del equilibrio termodinámico. Se han aplicado diferentes técnicas de los métodos de Monte Carlo para estudiar la adsorción de polímeros sobre superficies atractivas (48; 68; 86; 46; 39; 12; 43), superficies curvas (36; 82), membranas flexibles (37) y diferentes topologías de superficie, como (79) en superficies rugosas o en sustratos con patrones hexagonales (44). También se han analizado las propiedades dinámicas de la ad-

sorción de polímeros (85). Finalmente, las simulaciones de dinámica browniana incorporan un término de fuerza estocástica para tomar en cuenta las colisiones aleatorias (térmicas) con el solvente. Esta técnica también se ha utilizado para estudiar la adsorción de polímeros. Por ejemplo, Yethiraj y Reddy estudiaron la interacción entre superficies cargadas y una cadena de polielectrolito en condiciones de mal solvente y encontraron resultados similares tanto para modelos de solventes explícitos como implícitos cuando se incorporan las interacciones de muchos cuerpos relacionadas con la interacción monómero-solvente en los potenciales de solventes implícitos. (67).

Los polímeros experimentan cambios de fase al modificar parámetros clave del sistema, como la calidad del solvente, la temperatura, la longitud de la cadena y la rigidez. Los efectos del solvente sobre las conformaciones de equilibrio de polímeros flexibles y semiflexibles en solución se han estudiado por medio de modelos con interacciones monómero-solvente explícitas e implícitas. En los modelos con solvente explícito, el tamaño y la fracción de volumen de las partículas del solvente juegan un papel importante que favorece la adsorción a la superficie, especialmente en condiciones de solventes pobres, como se muestra en el trabajo de Chauhan et al. (14). En modelos con solvente implícito, los parámetros que caracterizan el comportamiento de las partículas están contenidos dentro de las interacciones de tipo Lennard-Jones entre los monómeros no enlazados (52; 55; 20). Las conformaciones del polímero varían desde colapsadas (o globulares) en solventes de mala calidad hasta configuraciones aleatorias en solventes theta y conformaciones expandidas (“coil”) en solventes buenos (13; 60; 1; 25; 22). Cuando el polímero interactúa con una superficie plana, aparecen dos nuevas transiciones de adsorción-desorción (67; 48) y se puede formar un diagrama de fase para una sola cadena polimérica (12; 11). Por otro lado, los efectos de la rigidez del polímero en la termodinámica y el comportamiento de fase de una sola cadena producen una variedad de conformaciones como toroides, horquillas, bultos en forma de varilla y glóbulos (84; 3), creando nuevas fases cuando el sistema interactúa con una superficie plana (86; 6).

1.4 ESTRUCTURA

En este trabajo analizamos el efecto conjunto que tienen la rigidez del polímero y las condiciones del solvente sobre los diagramas de fase de un homopolímero lineal cerca de una superficie atractiva. Las propiedades estructurales y energéticas del sistema se emplean como guías para determinar cambios en las conformaciones. Para mayor claridad, primero discutimos los efectos individuales de la variación de cada parámetro y luego analizamos sus contribuciones combinadas. La estructura del trabajo es la siguiente. En la sección II se describe el modelo utilizado para el polímero y se establecen las bases teóricas

de la simulación. En la sección III, se muestran los resultados de las conformaciones de equilibrio del sistema para tres modelos: en los modelos A y B se estudian los efectos individuales de las variaciones del solvente y la rigidez, respectivamente, y en el modelo C, se analizan los efectos simultáneos de ambos parámetros. Al final de cada modelo, se construyen diagramas de fase en función de la temperatura y la fuerza de atracción de la superficie mediante el análisis de los datos de las observables estudiadas: radio de giro, número de monómeros unidos a la superficie y capacidad calorífica específica. Finalmente, en la sección IV, se presentan las conclusiones y diferencias entre los tres modelos junto con las perspectivas generales de nuestro trabajo.

1.5 CONTRIBUCIONES

Como resultado de este proyecto se publicó un artículo de investigación titulado *Evolution of phase diagrams of polymer adsorption over attractive surfaces as a function of flexibility and solvent quality* (24) publicado en la revista *Molecular Simulation* de la editorial *Taylor & Francis*. También se publicó el artículo *Estados de configuración de un polímero flexible* en la revista *Celerinet* de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Estos artículos se muestran como referencia al final de este trabajo en la sección H del Apéndice.

Entre las contribuciones más significativas de este trabajo podemos notar que la influencia del solvente es predominante sobre la de la rigidez del polímero pues en los diagramas de fase del solvente existe una estructura más compleja con seis configuraciones de equilibrio diferentes contra solo dos en el diagrama de la rigidez. Además, al hacer la comparación de los resultados lado a lado de los diferentes modelos encontramos valores particulares de observables como el número de monómeros adheridos a la superficie M_L , el radio de giro, R_g y su componente perpendicular R_{gx} , que –bajo ciertas condiciones del entorno– coinciden. Estos valores se representan con líneas grises en sus figuras y pueden servir como indicadores de las transiciones en futuros trabajos de investigación. Por otra parte, las similitudes entre los diagramas de fase nos permiten entrever la posibilidad de interpolar diagramas para diferentes condiciones de solvente por medio de teorías de escalamiento.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 INTRODUCCIÓN

Desde el enfoque de la física, los polímeros se estudian haciendo uso de las herramientas de física estadística. Para tener un mejor entendimiento sobre este estudio se presentan a continuación los detalles más relevantes sobre los polímeros, sus propiedades estructurales y energéticas, así como las ideas detrás de las transiciones de fase y cómo monitorearlas en un sistema termodinámico en equilibrio.

2.2 POLÍMEROS

2.2.1 CLASIFICACIÓN

La palabra “polímero” viene de un vocablo griego que significa “compuesto de muchas partes” (RAE-ASALE). Este es el nombre que reciben aquellas moléculas compuestas por muchas unidades repetidas llamadas “monómeros” conectadas unas con otras por medio de enlaces covalentes (69). Dos maneras de clasificar los polímeros en función de sus monómeros son las siguientes: de acuerdo con el número de monómeros y de acuerdo con la naturaleza de los mismos.

De acuerdo con el número de monómeros (también llamado *grado de polimerización*) los polímeros se pueden clasificar en oligómeros (generalmente con menos de 20 monómeros (69)) o polímeros (más largos). De acuerdo con la naturaleza de los monómeros los polímeros se clasifican en homopolímeros (monómeros de un mismo tipo) o heteropolímeros (diferentes tipos de monómeros).

Otras maneras de clasificar los polímeros se basan en distintas propiedades de la cadena. Por ejemplo, si los monómeros están cargados eléctricamente se denominan polielectrolitos; en caso contrario, si la cadena polimérica es neutra se denomina solamente polímero. Además, si los monómeros están alineados uno tras otro se dice que forman una

cadena lineal; si no es el caso, existen muchas posibles conformaciones desde polímeros con ramificaciones aleatorias (*randomly branched*) hasta en forma de estrella de mar (*star polymer*) (69).

A nivel macroscópico los polímeros se pueden encontrar en dos presentaciones, como un líquido formado exclusivamente por polímeros que podemos llamar polímero fundido (en inglés *polymer melt*), o como un polímero diluido en algún solvente. Dependiendo del grado de concentración del polímero en la solución podemos clasificarlo como semi-diluido o diluido (69).

De acuerdo con las características mencionadas anteriormente, el polímero estudiado en este trabajo se puede clasificar como un homopolímero lineal (neutro) en solución diluida.

2.2.2 PROPIEDADES ESTRUCTURALES

La mejor propiedad para medir el tamaño general del polímero es su radio de giro R_g . En particular, el radio de giro al cuadrado se puede calcular de acuerdo con la fórmula:

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i - \vec{r}_{cm})^2 \quad (2.1)$$

La cual representa el promedio del cuadrado de las distancias de cada partícula al centro de masa del polímero. Combinando esta fórmula con la fórmula del centro de masa es posible encontrar una forma alternativa de calcular el radio del giro al cuadrado como se muestra a continuación (69). El centro de masa se puede calcular como:

$$\vec{r}_{cm} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \vec{r}_j \quad (2.2)$$

Desarrollando el cuadrado de la ecuación 2.1 y sustituyendo en ella \vec{r}_{cm} de la ecuación 2.2 podemos llegar a la expresión:

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \quad (2.3)$$

En la cual se suman dos veces las mismas distancias entre monómeros. Para evitar esto, se puede reescribir la sumatoria cambiando los valores del índice j de la forma:

$$R_g^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \quad (2.4)$$

Que es la expresión que empleamos en el presente trabajo y la más comúnmente empleada en los cálculos numéricos. Junto con ella, se suelen estudiar de manera independiente sus componentes pues ellas dan información adicional relacionada con la orientación del polímero cuando se encuentra bajo los efectos de fuerzas que tienen direcciones preferenciales, por ejemplo, en presencia de superficies. De esta manera tenemos:

$$R_{gx}^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N \langle (x_i - x_j)^2 \rangle \quad (2.5)$$

$$R_{gp}^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N \langle (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \rangle \quad (2.6)$$

Donde R_{gx} indica la componente perpendicular a una superficie sobre el plano yz , y R_{gp} la componente paralela a dicho plano.

2.2.3 PROPIEDADES ENERGÉTICAS

La estructura, monitoreada por observables como el radio de giro, cambia en función de la temperatura. En polímeros en solución, a medida que la temperatura aumenta se identifican tres tipos de calidad del solvente: pobre, theta y bueno.

En los solventes pobres, el polímero no se mezcla bien con su entorno por lo que tiende a tomar conformaciones de cadena colapsada o globulares. Conforme la temperatura aumenta llega a un punto en el que la cadena se extiende tomando conformaciones muy cercanas al modelo de cadena ideal. En este punto se dice que el sistema se encuentra en la temperatura theta, y de manera correspondiente, al solvente en estas condiciones se le llama solvente theta.

Por encima de esta temperatura, se tiene el solvente bueno, cuya característica es que el polímero comienza a extenderse, tal como se espera, por ejemplo, de un soluto que se disuelve bien en su entorno.

2.3 TRANSICIONES DE FASE

Cuando un cambio pequeño en un parámetro externo al sistema, como su temperatura, produce un cambio muy grande en las propiedades internas del sistema, como su estructura, se dice que ocurre una transición de fase (7). Estas transiciones o cambios de fase se pueden entender en el contexto de un ensamble estadístico. Dependiendo de las cantidades físicas que se mantienen constantes en el sistema se puede elegir el tipo de ensamble estadístico en que se estudiará el sistema. En esta sección detallamos el comportamiento de los cambios de fase dentro del ensamble canónico.

2.3.1 ENSAMBLE CANÓNICO

Un sistema donde el número de partículas N , el volumen V y la temperatura T son constantes se dice que se encuentra en el ensamble canónico (ó NVT). En estas condiciones, la cantidad física que hace la conexión con la termodinámica es la energía libre de Helmholtz F , donde $F = U - TS$.

En este caso las transiciones de fase dependientes de la temperatura se pueden encontrar estudiando la derivada de F respecto a T (7). De la definición de F y de las relaciones de Maxwell sabemos que:

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (2.7)$$

Con $dU = TdS - pdV - \mu dN$ nos queda:

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad (2.8)$$

Comparado con el diferencial total $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} dT - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} dN$ podemos notar que:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S(N, V, T) \quad (2.9)$$

Entonces, en este caso, si la entropía S respecto a la temperatura es discontinua en algún punto se dice que en ese punto ocurre una transición discontinua o de primer orden (7). Por otra parte, si la discontinuidad se encuentra en la derivada de la entropía se dice que la transición es de segundo orden. Esto se puede visualizar como:

$$-\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{N,V} = -\frac{1}{T}C_v(T) \quad (2.10)$$

Donde $C_v(T) = \left(\frac{T}{N} \frac{dS}{dT}\right)_{N,V}$ es el calor específico a volumen constante. Por lo tanto, en la temperatura en la que las fluctuaciones del C_v sean mayores ahí se localizará un cambio de fase.

Otro enfoque para calcular el C_v es por medio de las fluctuaciones de la energía. Éstas se pueden calcular como:

$$\langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \rangle = \langle E_j^2 \rangle - \langle E_j \rangle^2 \quad (2.11)$$

Donde E_j es la energía de cada partícula y su valor esperado $\langle E_j \rangle$ se puede calcular como:

$$\langle E_j \rangle = \frac{\sum_j E_j^2 e^{-\beta E_j}}{Z} \quad (2.12)$$

Con $Z = \sum_j e^{-\beta E_j}$ como la función de partición que cuenta todas las configuraciones posibles del ensamble. Combinando las ecuaciones 2.12 y 2.11 se puede demostrar que (70):

$$\langle (E_j - \langle E_j \rangle)^2 \rangle = k_B T^2 \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (2.13)$$

Por lo tanto:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{\langle E_j^2 \rangle - \langle E_j \rangle^2}{k_B T^2} \quad (2.14)$$

Recordando que $C_v = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}$ eso significa que podemos escribir:

$$C_v = \frac{1}{N} \frac{\langle E_j^2 \rangle - \langle E_j \rangle^2}{k_B T^2} \quad (2.15)$$

como otra manera de calcular el C_v e identificar así las transiciones de fase donde las fluctuaciones sean mayores. El C_v contiene la información de todas las aportaciones energéticas al sistema. Por lo tanto, muestra información general de las transiciones de fase con énfasis en las transiciones más energéticamente predominantes. Sin embargo, otras transi-

ciones más sutiles se pierden dentro de esta información. Para monitorearlas se seleccionan otros parámetros de orden específicos de esa transición.

2.3.2 PARÁMETROS DE ORDEN

Para monitorear las transiciones de fase con más detalle se hace uso de otras cantidades que ayuden a indicar más directamente el tipo de cambio de fase que se quiere estudiar. Estas cantidades se conocen como parámetros de orden (7) y corresponden a las observables que se estudian en el trabajo.

Con base en la ecuación 2.14 se puede definir una forma de medir las fluctuaciones energéticas de dichas observables de la siguiente manera (55)

$$\left(\frac{\partial O}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{\langle OE \rangle - \langle O \rangle \langle E \rangle}{k_B T^2} \quad (2.16)$$

Donde O representa la observable por monitorear. Entre estas cantidades se encuentra el número de monómeros atados a la superficie M_L , el radio de giro R_g y sus componentes paralela y perpendicular a la superficie, R_{gp} y R_{gx} respectivamente. Los detalles sobre la información que aportan estas observables se desarrollan en la sección 3.3.

CAPÍTULO 3

MODELO Y METODOLOGÍA

3.1 MÉTODOS DE SIMULACIÓN

Para simular un sistema en el ensamble canónico (NVT) se pueden emplear dos enfoques: el de resolver las trayectorias de las partículas por medio de sus ecuaciones de movimiento o el de tomar muestras aleatorias de configuraciones válidas del espacio-fase del sistema. El primer enfoque se refiere a la dinámica molecular (DM), mientras que el segundo se refiere a los métodos de Monte Carlo (MC).

En los métodos de MC se parte de una configuración inicial de las partículas que se va actualizando por medio de cambios en partes o en la totalidad de sus posiciones de manera aleatoria. En el algoritmo propuesto originalmente por Metropolis (49) cada cambio está sujeto a ser aceptado o rechazado por medio de una función de probabilidad de transición que ayuda a seleccionar solamente aquellas configuraciones en la región del espacio fase de interés. Esto, con la finalidad de hacer más eficiente la toma de muestras del sistema.

Cabe resaltar que un criterio importante para aceptar las actualizaciones es que sean ergódicas (16), en otras palabras, que el promedio de alguna cantidad observable O medido a lo largo de una cantidad considerable de tiempo (como se mide en el laboratorio) sea igual a su promedio en el espacio fase en el equilibrio (como se mide en la simulación) (70):

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^\tau O(t) dt = \frac{\int O(q, p) \rho(q, p) dq dp}{\int \rho(q, p) dq dp} \quad (3.1)$$

Donde $\rho(q, p) = e^{-E(q, p)/k_B T}$ en el ensamble canónico (7). Por lo tanto, este enfoque permite estudiar propiedades del sistema en el equilibrio, es decir, en casos en que no es importante conocer la evolución explícita del sistema en el tiempo (7) ya que no se sigue una trayectoria temporal de las partículas en el sentido natural (16).

Por otra parte, en el método de DM se resuelven las ecuaciones de Newton de movimiento de las partículas por un método de integración adecuado, usualmente el de Verlet (16). En este caso los resultados corresponden a la evolución temporal natural del sistema por lo que este método es adecuado para estudiar sus propiedades dinámicas.

Sin embargo, dado que las ecuaciones de Newton están planteadas desde el punto de vista de conservación de la energía (lo cual corresponde a un ensamble microcanónico), es necesario modificar el algoritmo de integración para que conserve la temperatura (ensamble canónico). Para ello se hace uso de algoritmos especiales llamados termostatos.

Entre los termostatos más comunes se encuentran el de Andersen, Langevin y Nosé-Hoover. En los primeros dos se adicionan términos estocásticos para simular la aleatoriedad del movimiento de las partículas. En el caso de Andersen esto se hace cambiando la velocidad de las partículas por una que cumpla las condiciones de la distribución de Maxwell-Boltzmann correspondiente a la temperatura del sistema, en función de una probabilidad dada. Esto es muy similar a lo que ocurre en el método de MC (7). En el caso de Langevin se agregan términos estocásticos y de fricción dentro de las ecuaciones de movimiento de la forma $\vec{F}_{Tot} = \vec{F}^f + \vec{F}^B + \vec{F}^{NH}$, donde los índices se refieren a las fuerzas totales, de fricción, Browniana y No-Hidrodinámicas respectivamente. Finalmente, en el termostato de Nosé-Hoover se resuelven las ecuaciones de movimiento de manera determinista agregando términos especiales al Hamiltoniano del sistema. Podemos encontrar más detalles sobre este método en el apéndice B.

Existen muchas variantes y combinaciones de los métodos anteriores, como los métodos de MC “dinámicos” (16), y los de DM y MC combinados, como el de *replica-exchange molecular dynamics* (REMD) (7). En nuestro trabajo empleamos el método de DM con termostato de Nosé-Hoover para controlar la temperatura.

Mediante dinámica molecular se simula un modelo de grano grueso del sistema, que consta de un solo homopolímero lineal de $N = 20$ monómeros en régimen diluido con longitud de enlace y rigidez variables sumergido en un solvente implícito cerca de una superficie homogénea atractiva. Las interacciones de cada monómero con otros monómeros y el medio son modeladas mediante los potenciales que se describen a continuación.

3.2 POTENCIALES DE INTERACCIÓN

La energía total E viene dada por la expresión:

$$E = E_{LJ}(r; U_{LJ}) + E_b(\theta; U_b) + E_w(x; U_w) + E_m(r) \quad (3.2)$$

donde cada término representa un tipo diferente de interacción: polímero-solvente $E_{LJ}(r; U_{LJ})$, rigidez $E_b(\theta; U_b)$, polímero-superficie $E_w(z; U_w)$, e interacciones entre monómeros consecutivos $E_m(r)$. En la figura 1 podemos ver una representación esquemática de estos potenciales.

Las interacciones polímero-solvente se hacen de manera implícita por medio de un potencial de Lennard-Jones (LJ) entre monómeros no enlazados (41) i y j con una distancia de separación de $r \equiv r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$ de la forma:

$$E_{LJ}(r; U_{LJ}) = U_{LJ} \sum_{i=1}^{N-2} \sum_{j=i+2}^N \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.3)$$

con un mínimo en la energía a una distancia de separación de $r_{min} = 2^{1/6}\sigma$, donde σ indica el tamaño medio del monómero, $U_{LJ} = n\epsilon_{LJ}$ la fuerza de la interacción, y ϵ_{LJ} el parámetro de profundidad del pozo del potencial de Lennard-Jones. En este modelo de solvente implícito tipo Lennard-Jones (ILJ) (6; 55; 34; 7; 45), la fuerza de la interacción monómero-monómero (es decir, la profundidad del pozo de potencial de LJ) representa implícitamente las condiciones de volumen-excluido efectivas de polímeros en solución diluida bajo diferentes calidades del solvente (67) según la teoría de Flory (69). Es, por tanto, una aproximación de campo medio y la empleamos en el presente trabajo para estudiar las conformaciones de equilibrio del sistema sin considerar colisiones estocásticas con el solvente o fuerzas hidrodinámicas.

Para modelar diferentes grados de calidad del solvente, variamos la profundidad del pozo del potencial de LJ (67) tomando tres valores del parámetro: $n = 1, 2$ y 4 . En este sentido el valor más grande de $n = 4$ representa un “mal solvente” ya que, de manera efectiva, hace que el polímero prefiera interactuar consigo mismo y aislarse del entorno, como una gota de aceite en agua; mientras que el valor más pequeño $n = 1$ representa un “buen solvente” al hacer que el polímero se extienda en su entorno, como se dispersa una cucharada de café en agua.

En la figura 1(a) tenemos una representación de la interacción monómero-solvente. Aunque el solvente se muestra aquí en gris como partículas, sus efectos son en realidad reemplazados por la interacción efectiva entre monómeros no consecutivos como mencionamos anteriormente.

Por otra parte, los enlaces entre monómeros consecutivos que construyen la cadena polimérica se modelan por medio de la contribución conjunta de un potencial de LJ y un potencial elástico no lineal extensible finito (FENE en inglés, “Finite Extensible Non-linear Elastic”) (10):

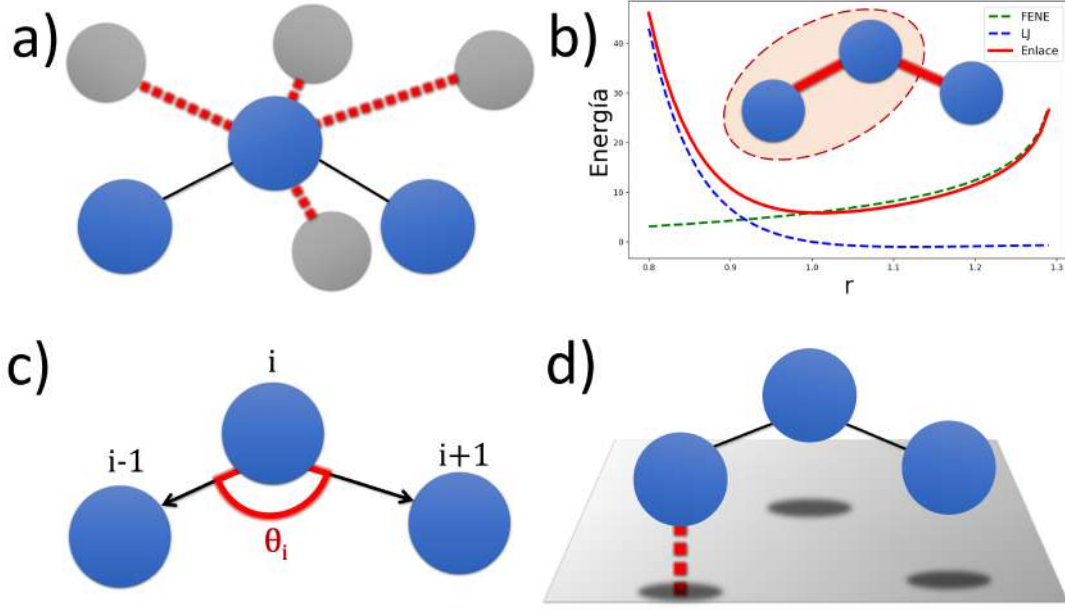


Figura 1: Representación de los potenciales de interacción en el siguiente orden: a) monómero-solvente, b) enlace monómero-monómero, c) rigidez de dobladura y d) monómero-superficie. Se dibuja cada monómero en color azul y en gris las partículas (implícitas) del solvente. Las líneas en negro indican el enlace entre monómeros consecutivos y las líneas en rojo brillante señalan la interacción indicada por el potencial en cuestión. En b) se muestra en el fondo la gráfica de los potenciales de LJ y FENE que forman en conjunto el potencial de enlace entre monómeros consecutivos.

$$E_m(r) = 4\epsilon_{LJ} \sum_{i=1}^{N-1} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{i,i+1}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{i,i+1}} \right)^6 \right] - \frac{1}{2} k r_0^2 \sum_{i=1}^{N-1} \ln \left[1 - \left(\frac{r_{i,i+1}}{r_0} \right)^2 \right] \quad (3.4)$$

donde los parámetros k y r_0 representan la constante de resorte y la distancia máxima de separación de los monómeros enlazados. Al establecer estos parámetros en $k = 10\epsilon_{LJ}$ y $r_0 = 1.3\sigma$, la distancia relativa entre los monómeros unidos $r_{i,i+1}$ produce un valor preferencial alrededor de $r_{i,i+1} \approx \sigma$. Podemos ver en el fondo de la figura 1(b) la forma que toman estos potenciales para los parámetros elegidos.

La rigidez del polímero se modela mediante un potencial débil de tres cuerpos que es función del ángulo de flexión θ_i entre enlaces adyacentes con preferencia por configuraciones rectas (55; 80):

$$E_b(\theta; U_b) = U_b \sum_{i=2}^{N-1} (1 - \cos \theta_i) \quad (3.5)$$

donde U_b es la magnitud de la rigidez y θ_i es el ángulo entre vectores de enlace consecutivos entre monómeros (55):

$$\cos(\theta_i) = \frac{\vec{r}_{i,i-1} \cdot \vec{r}_{i,i+1}}{(\vec{r}_{i,i-1} \cdot \vec{r}_{i,i-1})^{1/2} (\vec{r}_{i,i+1} \cdot \vec{r}_{i,i+1})^{1/2}} \quad (3.6)$$

En la figura 1(c) se muestra cómo se mide el ángulo entre los enlaces. Por la dirección en que están definidos los vectores, a partir del monómero central hacia afuera, se puede ver que para una configuración completamente extendida de la cadena, el ángulo entre los vectores es de $\theta_i = 2\pi$.

La contribución energética de la superficie (fig. 1(d)) se obtiene integrando un arreglo infinito continuo de partículas LJ que se extiende por debajo del plano (34; 7). El resultado es un potencial Lennard-Jones de 9-3 de la forma:

$$E_w(x; U_w) = U_w \sum_{i=1}^N \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma}{x_i} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{x_i} \right)^3 \right] \quad (3.7)$$

con un mínimo en $x_i = (2/5)^{1/6}\sigma$, donde x_i mide la distancia de separación entre el monómero i y la superficie, y U_w establece la energía para esta interacción. Este modelo representa la interacción entre una superficie y un polímero eléctricamente neutros. Para incluir la interacción eléctrica que ocurre en sistemas con cargas (con polímeros con grupos ionizables como los polielectrolitos o polianfólitos) se debe incluir un potencial de Coulomb entre los monómeros y con la superficie, además de emplear un método especial para calcular interacciones de largo alcance, como el de sumas de Ewald (71).

La caja de simulación está abierta en las direcciones laterales (yz) y, para evitar el escape del polímero, una pared estérica puramente repulsiva con un potencial lineal con un corte de $r = 0.5\sigma$ cubre el techo de la caja de simulación a una distancia apropiada de 40 unidades, lo suficientemente lejos como para minimizar sus efectos en las mediciones, como lo muestran Möddel et al. (55). Dado el tamaño relativamente pequeño del sistema, no se implementaron valores de corte en el resto de los potenciales a menos que se indique lo contrario.

Implementamos un código en Fortran para simulaciones de Dinámica Molecular (MD) en el ensamble canónico (NVT) controlando la temperatura utilizando un termostato de Nose-Hoover (30) integrando las ecuaciones de movimiento con un esquema predictor-corrector (16). Cada simulación consta de 15×10^6 pasos de tiempo, con tamaño $dt = 0.0005\tau$, dentro de una caja de simulación sin paredes a los lados. Las simulaciones se llevaron a cabo a temperaturas que oscilaban entre $0.35T^*$ to $3.0T^*$ y para fuerzas de

atracción superficial en un intervalo de $0.3\epsilon_{LJ}$ a $3.6\epsilon_{LJ}$, repitiendo cada corrida veintiún veces en diferentes posiciones iniciales para explorar una buena porción del espacio de fase. El sistema de unidades es el siguiente: el parámetro σ establece la escala de longitud, ϵ_{LJ} la energía, $\tau = (m\sigma^2/\epsilon_{LJ})^{1/2}$ el tiempo, m la masa de la partícula y $T^* = \epsilon_{LJ}/k_B$ la temperatura. Para simplificar la notación, reportamos la temperatura como T , donde $T = T_{real}/T^*$, y usamos unidades reducidas igualando los parámetros σ , ϵ_{LJ} y m a uno en el resto del trabajo.

Para verificar el buen funcionamiento del código comparamos con éxito los resultados obtenidos por medio de nuestro programa con los de la referencia (55) de Möddel et al. Además, para comparar los nuevos resultados producidos contra los resultados de sistemas reales mostramos algunos cálculos teóricos realizados en la sección G del apéndice.

3.3 OBSERVABLES

Las mediciones de las observables se realizan después del equilibrio una vez que la energía del sistema se estabiliza en un valor constante. Luego, calculamos los extremos en las fluctuaciones de temperatura de los observables que señalan las transiciones de fase (7). Las fluctuaciones de cada O observable se pueden obtener mediante una ecuación de la forma:

$$\frac{d\langle O \rangle}{dT} = \frac{1}{k_B T^2} [\langle OE \rangle - \langle O \rangle \langle E \rangle] \quad (3.8)$$

la cual se puede derivar de la expresión para el valor esperado de cualquier observable O en el ensamble canónico: $\langle O(T) \rangle = \sum_i O_i e^{-E_i/k_B T} / \sum_i e^{-E_i/k_B T}$. En nuestro estudio, realizamos estas diferenciaciones numéricamente sobre los resultados seguido de un proceso de suavizado de Savitzky-Golay de cuarto orden para minimizar el ruido (62).

Las observables estudiadas en nuestro trabajo son el calor específico, C_v ; el promedio de monómeros adheridos a la superficie, M_L ; el radio de giro, R_g , y sus componentes R_{gx} y R_{gp} , perpendiculares y paralelas a la superficie, respectivamente. Se calcularon cantidades adicionales como la distancia de extremo a extremo, R_{ee} , el centro de masa, c_m y el promedio de contactos intrínsecos del polímero, M_C , pero éstos no ofrecieron información diferente.

El calor específico C_v se define como:

$$C_v = \frac{d\langle e \rangle}{dT} = \frac{1}{k_B T^2} [\langle e^2 \rangle - \langle e \rangle^2] \quad (3.9)$$

donde $\langle e \rangle = \langle E \rangle / N$ es la energía promedio por monómero.

Para medir el tamaño efectivo del polímero, estudiamos el radio de giro R_g definido como la distancia promedio de un monómero medida desde el centro de masa del polímero (69):

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\langle (\vec{r}_i - \vec{r}_{cm})^2 \right\rangle \quad (3.10)$$

el cual es de particular importancia dada su relación con R_{ee} y la función de distribución radial $g(r)$. Además, se miden las componentes paralelas y perpendiculares del radio de giro, R_{gx} y R_{gp} , para analizar los efectos de la pérdida de simetría espacial debido al efecto estérico de la superficie (55; 34), la cual se encuentra sobre el plano yz en nuestro sistema. Estas observables son entonces de la forma:

$$R_{gx}^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle (x_n - x_m)^2 \rangle \quad (3.11)$$

$$R_{gp}^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle (y_n - y_m)^2 + (z_n - z_m)^2 \rangle \quad (3.12)$$

El promedio de monómeros adheridos a la superficie, M_L , también se analiza para recopilar información sobre la interacción polímero-superficie de la siguiente manera (55):

$$M_L = \sum_{i=1}^N \Theta(x_c - x_i) / N \quad (3.13)$$

donde $\Theta(x)$ es la función escalón de Heaviside, y x_c el parámetro de corte establecido en $x_c = 1.2\sigma$ arbitrariamente para comparar nuestro estudio con el trabajo previo de Möddel et al. (55).

Calcular los extremos en la derivada de temperatura de las observables es el método preferido para localizar las transiciones de fase en polímeros cortos debido a los efectos de tamaño finito. Específicamente, los resultados obtenidos de otros cálculos para señalar la transición del colapso, como el exponente de Flory en $R_g \propto N^\nu$ y la relación de temperatura theta $\langle R_{ee}^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle$ se discuten en los apéndices.

Construimos los diagramas de fase con la información proporcionada por los perfiles de los extremos de las derivadas respecto a T de las observables apropiadas. Otra consecuencia de los efectos de tamaño finito es que los extremos de los observables relacionados

con una transición específica generalmente no coinciden. Por lo tanto, las señales resultantes forman bandas anchas en lugar de delgadas líneas de transición (7). (Más detalles sobre la construcción de los diagramas de fase, los observables monitoreados por fase y las bandas de transición resultantes también se proporcionan en los apéndices).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

En el trabajo presente, estudiamos los efectos de las variaciones en la calidad del solvente y la rigidez sobre las conformaciones de equilibrio de un polímero cerca de una superficie atractiva. Como referencia, en el modelo **A**, estudiamos primero un polímero totalmente flexible en condiciones de solvente relativamente buenas, es decir, $U_b = 0$ y $U_{LJ} = 1$, respectivamente. Luego, a partir de estas condiciones, analizamos los efectos de disminuir la calidad del solvente al establecer U_{LJ} en 2.0 y 4.0. En el modelo **B**, aumentamos la rigidez del polímero $U_b = 0.0, 0.4$ y 2.0. Finalmente, en el modelo **C**, estudiamos la competencia de ambos efectos al combinar el solvente menos favorable $U_{LJ} = 4.0$ con la cadena más rígida $U_b = 2.0$. El diagrama de fase se construye para todos los modelos en función de la temperatura T y el parámetro de fuerza de interacción monómero-superficie U_w .

Para mayor claridad, presentamos aquí las conformaciones obtenidas en cada una de las fases en la figura 2. Las variaciones en las condiciones mencionadas anteriormente dan lugar a una combinación de dos o más de los siguientes comportamientos de la cadena: adsorbida, desorbida, globular, extendida, en bulto, de una sola capa y de dos capas. La discusión de los diagramas de fase y las conformaciones obtenidas se proporcionan al final de cada sección.

El orden de análisis será el siguiente: se estudiarán observables estructurales y energéticas para cada uno de los modelos, estos incluyen el radio de giro del polímero y sus componentes paralela y perpendicular, el promedio de monómeros adheridos a la superficie y el calor específico. Se construye un diagrama de fase de cada modelo identificando las transiciones de fase, que llamaremos así de aquí en adelante por simplicidad, teniendo en cuenta que en realidad se trata de “pseudotransiciones de fase” (7), como llaman Bachmann et al. a estas transiciones en sistemas finitos, es decir, lejos del límite termodinámico. Los diagramas de fase resultantes se analizarán y compararán al final de cada sección. Para el modelo **C**, solo se presenta el diagrama de fase para enfatizar la competencia simultánea de los efectos de rigidez y solvente en la cadena, seguido de una comparación de los tres modelos al final de la sección.

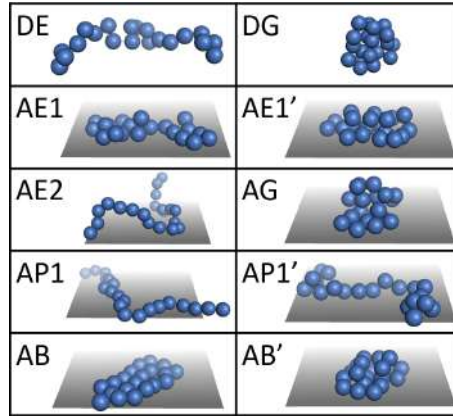


Figura 2: Se muestran configuraciones de ejemplo para las diferentes fases: Desorbido-Extendido, DE; Desorbido-Globular, DG; Capa única adsorbida-extendida, AE1; Doble capa adsorbida-extendida, AE1'; Adsorbido-Extendido tridimensional, AE2; Adsorbido-Globular, AG; Capa-única tipo-pinza adsorbida, AP1; Doble-capas tipo-pinza adsorbida, AP1'; Adsorbido en bulto de una capa, AB y adsorbido en bulto de doble-capas, AB'. Estas fases surgen en las siguientes condiciones: las fases extendidas DE y AE2 aparecen en todos los diagramas para temperaturas suficientemente altas. DG y AG aparecen solo en los sistemas con menor calidad de solvente, $U_{LJ} = 2$ y 4 (figuras 10-b, c y d), debajo de la transición θ . Las configuraciones AP1 y AP1' son características de polímeros rígidos en mejores condiciones de solvente ($U_b = 0.4$ y 2 con $U_{LJ} = 1$ en las figuras 18-a y b). Finalmente, AB y AB' aparecen en el sistema con la mayor rigidez y la menor calidad de disolvente, $U_b = 2$ y $U_{LJ} = 4$, a bajas temperaturas y alta atracción con la superficie (figura 10-d).

4.1 MODELO A: VARIANDO LA CALIDAD DEL SOLVENTE

Para comprender los efectos del solvente, primero presentamos un polímero completamente flexible sujeto a diferentes condiciones de solvente. El parámetro para interacciones de monómeros no enlazados U_{LJ} en la ecuación 3.3 se usa para este efecto. Estudiamos el comportamiento de las observables para tres fuerzas de atracción de la superficie seleccionadas -baja, media y alta-, en función de la temperatura y las condiciones del solvente, así mismo incluimos un recuadro con las fluctuaciones de las observables con respecto a la temperatura, las cuales señalan las transiciones de fase para una determinada condición del solvente. Nuestro estudio se enfoca solo en valores positivos de U_{LJ} (12; 61; 82), donde $U_{LJ} = 1$ representa una mejor condición del solvente y $U_{LJ} = 4.0$ malas condiciones del solvente (87). Es importante recordar que la calidad del solvente puede verse afectada por otras variables como la temperatura (69), el tamaño del polímero y la concentración de sal (2), aunque las dos últimas no son consideradas en este estudio.

4.1.1 FLUCTUACIONES ESTRUCTURALES

En esta sección se analizan los efectos de la calidad del solvente sobre tres parámetros estructurales: el promedio de monómeros adheridos a la superficie M_L , el radio de giro R_g y su componente perpendicular a la superficie R_{gx} .

Como ejemplo, en la figura 3 se muestran los resultados en 3D de éstas observables y sus derivadas respecto a T para el sistema con $U_{LJ} = 4.0$. Se emplea cada una de estas observables para encontrar las regiones de transición. Para ver un análisis más detallado de la localización de estas regiones consulte la sección C de los apéndices. Conforme varía la calidad del solvente cambian las regiones de transición. El análisis de estos cambios se muestra a continuación.

El parámetro M_L (eq. 3.13) proporciona información sobre la ubicación de la transición de adsorción. Los procesos de adsorción-desorción dependen principalmente de la competencia entre las interacciones monómero-superficie (21; 61; 12) y la temperatura (17; 29; 75). La figura 4(a) muestra la dependencia de M_L con la temperatura para tres valores seleccionados de fuerza de adsorción de U_w y los tres grados de calidad del solvente mencionados anteriormente $U_{LJ} = 1, 2$ y 4 . A bajas temperaturas, dominan las interacciones monómero-superficie y M_L aumenta en proporción directa a U_w hasta el valor límite de $M_L = 1$ para un U_w suficientemente fuerte, que se muestra con viñetas cruzadas. A medida que aumenta la temperatura, la entropía domina sobre otras interacciones y M_L desaparece. También se puede observar cómo M_L siempre tiene valores más altos para solventes de mejor calidad, que se muestran en azul. Este comportamiento sugiere que los solventes de mejor calidad favorecen los contactos monómero-superficie (47). Es interesante notar que este comportamiento se aplica solo a los polímeros en regímenes de solución diluida, a diferencia de las soluciones en “bulto” donde la adsorción es promovida por solventes de menor calidad (45). La figura muestra temperaturas específicas para cada U_w en las que todas las líneas coinciden independientemente de la calidad del solvente. Estos puntos, que se muestran como líneas grises punteadas en la figura, van desde $M_L \cong 0.1$ a $M_L \cong 0.25$ y se mueven hacia temperaturas más altas a medida que aumenta U_w . En estas temperaturas, el comportamiento del polímero se vuelve independiente de la calidad del solvente, lo cual parece tener relación con la transición de adsorción, al menos en este sistema con condiciones del polímero completamente flexible.

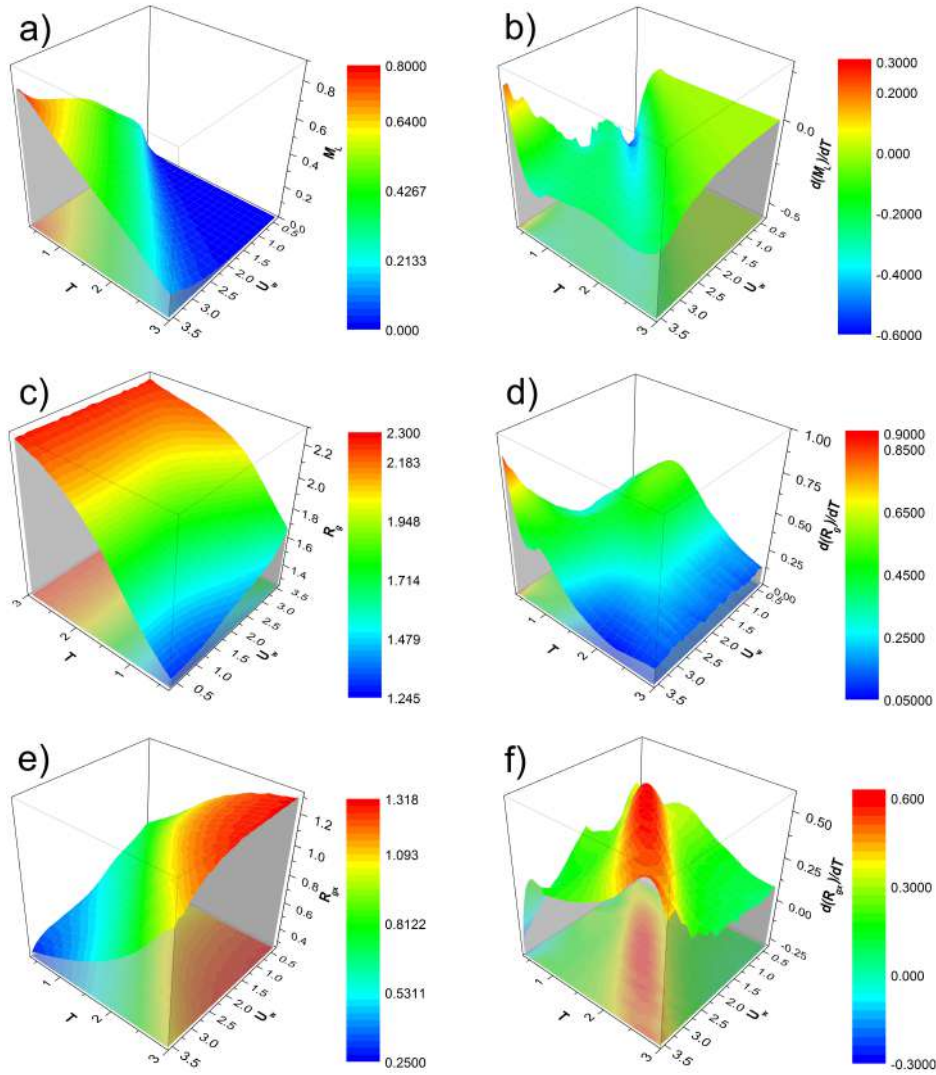


Figura 3: Resultados en 3D del promedio de monómeros adheridos a la superficie M_L en (a), el radio de giro R_g en (c), y su componente perpendicular a la superficie R_{gx} en (e); y sus derivadas respecto a T , en (b), (d) y (f), respectivamente. A partir de los resultados de las observables, mostrados en la columna izquierda, se calculan las derivadas respecto a T , mostradas en la derecha, de donde se obtienen los máximos o mínimos que indican las regiones de transición. Algunos son muy notorios, como el máximo de la derivada de R_{gx} en (f), y otros son más sutiles como los mínimos de M_L en (b). Cada extremo indica actividad termodinámica relacionada con una transición de fase.

El recuadro en la figura 4(a) muestra el perfil de las fluctuaciones térmicas de M_L para diferentes fuerzas de interacción con la superficie U_w para el caso de un solvente de baja calidad $U_{LJ} = 4$. A medida que aumenta la temperatura, el polímero se desorbe y M_L pasa de 1 (completamente adsorbido) a cero (libre). Entonces, la desorción está señalada por un mínimo en la derivada de la temperatura dM_L/dT , que en este caso resulta ser negativa dado el decremento de M_L con la temperatura. Estos mínimos señalan

dos cambios conformacionales: el más notorio corresponde a la transición de adsorción y el más suave a una transición por capas. El pico pronunciado siempre aparece en el lado derecho de la gráfica a temperaturas más altas, mientras que el pico más suave aparece en valores de U_w más altos y temperaturas más bajas. También se puede ver que al disminuir la atracción superficial, ambos mínimos se desplazan hacia temperaturas más bajas, y para valores suficientemente pequeños, como $U_w = 0.979$, solo aparece el pico de la transición de adsorción. Por otro lado, a medida que la temperatura aumenta lo suficiente, las fluctuaciones de M_L tienden a cero y no aparecen extremos en las gráficas.

En la figura 4(b), el promedio de monómeros adheridos M_L se grafica como una función de U_w para tres temperaturas -baja, media y alta- bajo los mismos tres niveles de calidad del solvente U_{LJ} . Para valores de atracción superficial débiles U_w , el polímero se desorbe con $M_L = 0$; a medida que aumenta U_w , aumenta también M_L , independientemente de la calidad del disolvente. Los puntos de coincidencia mencionados anteriormente también se muestran como una línea gris punteada como en la figura 4(a). Se puede observar que cuando la calidad del solvente es buena (línea en azul) el polímero se adsorbe mejor, especialmente a bajas temperaturas, alcanzando valores más cercanos al límite máximo de adsorción de $M_L = 1$. Temperaturas demasiado altas, como $T = 2$, reducen la influencia de otros parámetros sobre la adsorción manteniendo M_L bajo incluso para valores grandes de atracción superficial $U_w = 3$ e interacción del solvente $U_{LJ} = 4$.

En ambas figuras, los mínimos de M_L aparecen a las mismas temperaturas independientemente de las condiciones del solvente. Aunque mencionamos que los solventes de menor calidad reducen el número de monómeros adsorbidos M_L , estos resultados sugieren que el proceso de adsorción en sí mismo es independiente de la compacidad de la cadena, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en un trabajo reciente de Bradley et al. (12). Curiosamente, las líneas grises punteadas en las figuras 4, donde los datos M_L se superponen independientemente del solvente, coinciden muy bien con la región de transición de adsorción en el diagrama de fase; por lo tanto, sugerimos que pueden usarse como una forma auxiliar para encontrar dicha transición. Dado que M_L no puede brindar información sobre la compacidad del polímero una vez que se desorbe, todos los datos se superponen en estos puntos independientemente de las condiciones del solvente.

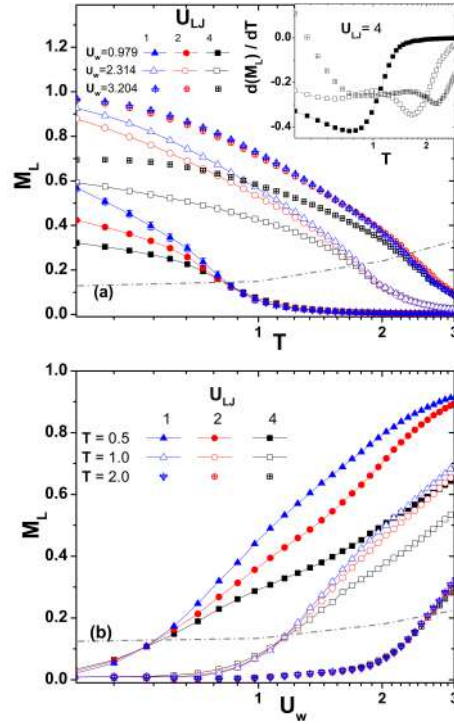


Figura 4: Promedio de monómeros adheridos a la superficie, M_L , (a) en función de la temperatura T . Los diferentes colores representan diferentes condiciones del solvente: azul para $U_{LJ} = 1$, rojo para $U_{LJ} = 2$ y negro para $U_{LJ} = 4$. Las viñetas sólidas ($\blacktriangle, \bullet, \blacksquare$) corresponden a una fuerza de atracción pequeña $U_w = 0.979$, las viñetas huecas ($\triangle, \circ, \square$) corresponden a un valor medio $U_w = 2.314$, y las viñetas cruzadas \boxplus (lo mismo para las otras viñetas) corresponden a un valor grande $U_w = 3.204$. El recuadro de la figura muestra la primera derivada de M_L en función de la temperatura solo para la condición de solvente menos favorable, $U_{LJ} = 4$, para los tres niveles de fuerza de atracción con la superficie mencionados anteriormente. M_L como una función del parámetro de fuerza de interacción de la superficie U_w se muestra en (b). Las viñetas sólidas corresponden a una temperatura pequeña de $T = 0,5$, las viñetas huecas corresponden a un valor intermedio de $T = 1,0$ y las viñetas cruzadas corresponden a un valor mayor de $T = 2,0$. Las líneas en gris indican el punto medio de coincidencia de M_L para diferentes condiciones del solvente. La relación encontrada entre estas líneas con la transición de adsorción se detalla en el texto. A modo de comparación, los mismos valores de T , U_{LJ} y U_w y la notación de sus viñetas usadas en esta figura se repiten en las demás figuras a menos que se indique lo contrario. Las líneas sólidas son guías para el ojo y, para mayor claridad, las incertidumbres se muestran solo para un caso.

La figura 5(a) muestra la componente perpendicular del radio de giro a la superficie R_{gx} en función de la temperatura. A modo de comparación, todos los observables de este modelo se representan gráficamente para los mismos tres valores de fuerza de adsorción de U_w y tres grados de calidad del solvente U_{LJ} introducidos en las figuras 4. Debido a

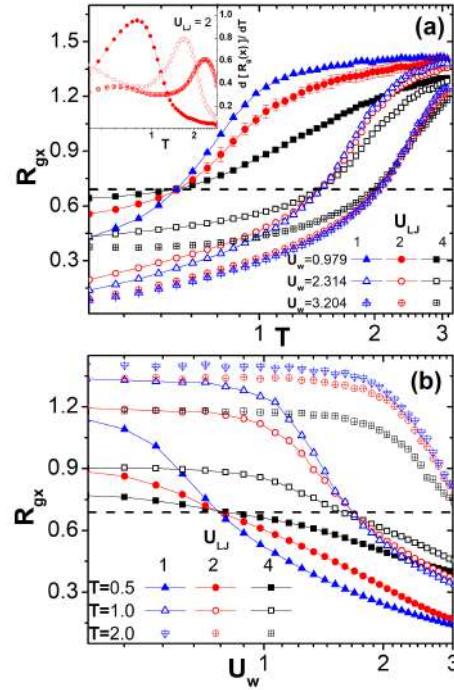


Figura 5: Se muestra la componente perpendicular del radio de giro, R_{gx} , (a) en función de la temperatura T . Diferentes colores representan diferentes condiciones de solvente. El recuadro en la figura (a) muestra la primera derivada de R_{gx} en función de la temperatura solo para solventes de calidad intermedia $U_{LJ} = 2$, a diferentes niveles de atracción con la superficie. R_{gx} en función del parámetro de fuerza de interacción de la superficie U_w se muestra en (b) para diferentes condiciones de temperatura: baja, intermedia y alta.

los efectos estéricos de la superficie, R_{gx} representa un excelente parámetro para obtener información relativa a la transición de adsorción.

Observamos que, a altas temperaturas, R_{gx} tiende a un valor asintótico correspondiente a una conformación de polímero aleatoria (es decir, sin orientación preferencial, también conocida como “random coil”) independientemente de las condiciones del solvente o de los valores de fuerza de atracción superficial estudiados en este trabajo. A temperaturas más bajas, el parámetro que más influye en R_{gx} es la fuerza de atracción superficial U_w que afecta directamente a la distribución vertical de la cadena. Por lo tanto, los valores más grandes de U_w reducen a R_{gx} cerca de cero, lo que indica que el polímero se ha adherido fuertemente a la superficie. A medida que U_w aumenta, los efectos de los solventes en R_{gx} se reducen, como se puede ver en la figura en $U_w = 3.204$ (viñetas cruzadas), donde la diferencia entre los solventes $U_{LJ} = 1$ y 2 se vuelve insignificante.

Los efectos del solvente son perceptibles a valores más bajos de U_w y de temperatura. Los mejores solventes (en azul) maximizan la adsorción y la desorción de la cadena, dado que R_{gx} toma valores más pequeños a bajas temperaturas y valores más grandes

a temperaturas más altas. Este comportamiento hace que R_{gx} coincida para los diferentes solventes a una temperatura específica. Estos puntos de coincidencia se desplazan a temperaturas más altas a medida que aumenta U_w . Curiosamente, el valor particular de R_{gx} en el que esto ocurre es aproximadamente el mismo bajo cualquier condición y está representado por una línea punteada en la figura en $R_{gx} \cong 0.7$, aproximadamente la mitad del valor máximo de R_{gx} .

El recuadro en la figura 5(a), para el parámetro de solvente $U_{LJ} = 2$ y tres valores de U_w , muestra picos pronunciados en la gráfica de fluctuaciones térmicas de R_{gx} . Los máximos en la gráfica indican la transición de adsorción. Se puede observar que estos máximos se desplazan hacia temperaturas más altas cuando U_w aumenta y la gráfica misma tiende a cero en el límite de temperatura alta de acuerdo con la forma de meseta observada para R_{gx} a temperaturas altas. Aunque no se muestra en la figura, se presenta un comportamiento similar bajo diferentes calidades de solvente, U_{LJ} .

R_{gx} como una función de U_w se muestra en la figura 5(b) para tres temperaturas y condiciones de solvente. Al incrementar T y reducir U_{LJ} simultáneamente, el polímero se expande, dando como resultado valores más grandes de R_{gx} , hasta el límite de conformación aleatoria de $R_{gx} \approx 1.4$, discutido anteriormente. Bajo estas condiciones, incrementar U_{LJ} no causa ninguna diferencia excepto para el caso de la calidad del solvente más baja, bajo la cual R_{gx} disminuye ligeramente. Por otro lado, al aumentar la fuerza de atracción superficial, el polímero entra en régimen de adsorción y R_{gx} se reduce. Esperamos que para valores suficientemente grandes de U_w el polímero se adsorba por completo, desapareciendo así R_{gx} independientemente de otras condiciones, como se muestra en la tendencia de la figura 5(b), aun si este límite no se alcanza dentro del rango de valores de U_w estudiado en este trabajo.

Estos resultados para R_{gx} refuerzan las observaciones del parámetro M_L ya que los puntos de coincidencia representados por líneas grises en las figuras 5 (a) y (b) coinciden con la transición de adsorción en el diagrama de fase. Este comportamiento sugiere que los puntos de coincidencia de R_{gx} también pueden usarse como un método auxiliar para identificar la transición de adsorción y que esta transición es independiente de las condiciones del solvente. Además, sugiere que las conformaciones globulares y extendidas comparten una distribución particular de monómeros perpendicularmente a la superficie, independientemente del resto de los componentes de R_g . Sin embargo, a diferencia de M_L , una vez que se desorbe el polímero, R_{gx} sigue siendo sensible a las condiciones del solvente incluso si la transición de adsorción en sí no es sensible a este efecto.

El propio radio de giro R_g proporciona información relativa a la estructura interna del polímero, lo que lo convierte en un excelente parámetro para estudiar la transición

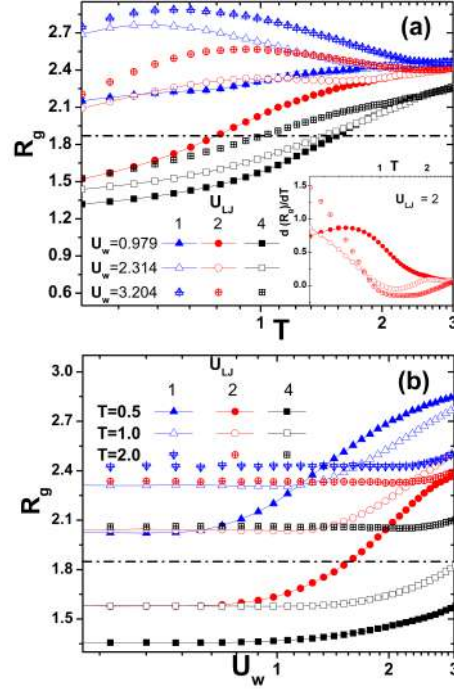


Figura 6: Se muestra el radio de giro, R_g , (a) en función de la temperatura T . Diferentes colores representan diferentes condiciones de solvente. El recuadro en la figura muestra la primera derivada de R_g en función de la temperatura solo para condiciones intermedias de solvente, $U_{LJ} = 2$, para diferentes niveles de atracción con la superficie. R_g en función de U_w se muestra en (b) para tres condiciones de temperatura diferentes.

de colapso. A altas temperaturas, dominan los efectos entrópicos y R_g tiende a $R_g \approx 2.4$, el límite de conformación aleatoria, independientemente de otros parámetros, como se muestra en la figura 6(a).

A temperaturas más bajas, la atracción superficial y los efectos del solvente compiten, y R_g no presenta un valor límite único. En estas condiciones, las variaciones en la calidad del solvente son las principales responsables del colapso de la cadena. Como se muestra en la figura 6(a), los solventes de menor calidad, es decir, $U_{LJ} = 4.0$ en negro, reducen la magnitud de R_g en los valores más bajos. El solvente de calidad media, $U_{LJ} = 2.0$, para una atracción superficial débil de $U_w = 0.979$ que se muestra en viñetas rojas sólidas, produce un comportamiento similar en la cadena. En este régimen, el polímero adquiere estructuras globulares compactas que corresponden a la fase colapsada, como se detallará más adelante.

Al mejorar la calidad del solvente, las interacciones monómero-monómero se debilitan y el polímero se expande, incrementando su radio de giro. Además, la atracción de la superficie contribuye a este comportamiento, por lo que R_g siempre alcanza valores más altos con U_w más fuertes, como se muestra en las líneas cruzadas. Por lo tanto, la

cadena se expande bajo una fuerte atracción superficial incluso para el mismo solvente de calidad media $U_{LJ} = 2.0$ mencionado anteriormente. Este comportamiento se repite para solventes de mejor calidad, $U_{LJ} = 1.0$. A medida que desciende la temperatura, la expansión de la cadena se reduce ligeramente, aunque esta reducción de tamaño no es muy pronunciada, y para buenos disolventes, la cadena incluso permanece más extendida que en el límite de conformación aleatoria.

En esta figura, la transición de colapso se puede monitorear comparando el radio de giro del polímero con su valor esperado para una cadena ideal a la temperatura θ . El modelo de cadena ideal para nuestro trabajo predice $R_g(\theta) = \sqrt{Nb^2/6} \approx 1.83$ con $N = 20$, y $b \approx 1$, la longitud de enlace media adimensional en nuestro modelo. Este valor de R_g se representa como referencia como una línea punteada en las figuras 6. Siguiendo esta idea, únicamente las cadenas con R_g por debajo de este valor presentan la transición de colapso. Las conformaciones en este régimen incluyen las del solvente pobre, $U_{LJ} = 4$ en negro, y el solvente de calidad media con atracción superficial débil que se muestra en rojo sólido en la figura 6(a). Como referencia, el sistema con $U_b = 0$, $U_w = 0.979$ y $T = 1.291$ en viñetas negras sólidas presenta la transición de colapso en un punto donde el radio de giro toma el valor $R_g \approx 1.74$, mientras que el valor promedio de R_g para esta transición es de aproximadamente $R_g \approx 1.73$, lo cual concuerda con el valor ideal calculado anteriormente.

El recuadro en la figura 6(a) muestra los máximos en el perfil de la derivada respecto a la temperatura de R_g para $U_{LJ} = 2$ bajo tres valores de atracción superficial. Se puede observar que los datos para U_w débil en rojo sólido son los únicos que presentan el máximo pronunciado relacionado con la transición de colapso. Este máximo desaparece al aumentar U_w , lo cual concuerda con la ausencia de conformaciones colapsadas para altas atracciones superficiales.

La figura 6(b) muestra R_g como una función de U_w . Para fuerzas de atracción con la superficie bajas, los gráficos muestran que R_g permanece constante. Este comportamiento nos permite distinguir los efectos de la temperatura y la calidad del solvente por separado en la figura. Se puede observar que, en ambos casos, al aumentar la calidad del solvente o aumentar la temperatura, también aumenta la magnitud de R_g . En estas condiciones, la combinación de los efectos de ambos parámetros puede producir valores de coincidencia en R_g , como la intersección de las líneas con triángulos azules sólidos, con círculos rojos huecos y con cuadrados negros cruzados. Por otro lado, para valores suficientemente grandes, la fuerza de atracción superficial U_w toma relevancia, y la cadena se adsorbe en la superficie donde el volumen excluido y la reducción de la movilidad espacial incrementan R_g al distribuirse el polímero en la superficie. El aumento de la temperatura en estas condiciones hace que la expansión del polímero ocurra a valores más altos de U_w . Como

resultado, solo tres líneas se cruzan por debajo del valor de transición de colapso estimado representado por la línea gris. Estas líneas corresponden a modelos con condiciones de solvente de baja calidad y bajas temperaturas.

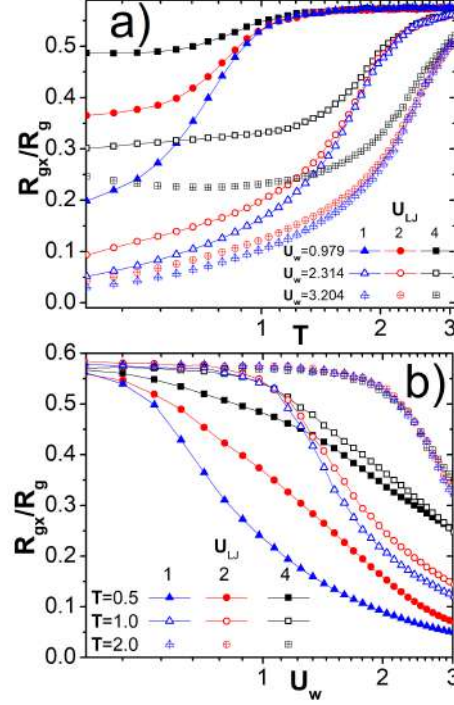


Figura 7: Se muestra el cociente del radio de giro con su componente perpendicular, R_{gx}/R_g , (a) en función de la temperatura T y (b) en función del parámetro de fuerza de interacción superficial U_w .

La relación entre el radio de giro y su componente perpendicular R_{gx}/R_g corrobora la información anterior observada en la figura 7(a). Este cociente está fuertemente relacionado con la transición de adsorción debido al comportamiento de R_{gx} en su numerador. Los resultados muestran que, a medida que aumenta la temperatura, esta observable toma un valor asintótico que corresponde al límite de una conformación aleatoria. En esta situación, cualquier componente $R_g(i)$, con $i = x, y, z$, del radio de giro debe presentar el mismo comportamiento, así:

$$R_g^2 = 3R_g(i)^2 \quad (4.1)$$

De manera que el cociente toma el valor de $R_g(i)/R_g = \sqrt{3}/3 \approx 0.57$. Este valor puede ser corroborado por los límites en alta temperatura mencionados anteriormente de $R_{gx} \approx 1.4$ y $R_g \approx 2.4$, que satisfacen la ecuación (4.1). Por otro lado, a temperaturas más bajas, R_{gx}/R_g se reduce de acuerdo con el decremento de R_{gx} y el aumento de R_g bajo estas

condiciones. La magnitud de esta reducción depende de los efectos específicos de los otros parámetros en ambos observables.

Al aumentar el parámetro de fuerza de interacción de la superficie U_w se reduce a la magnitud la relación R_{gx}/R_g a medida que el polímero se adsorbe en la superficie. La calidad del solvente amplifica este comportamiento: cuanto mejor sea el solvente, menor será la magnitud de R_{gx}/R_g . A medida que aumenta la calidad del solvente, el polímero se extiende y se adsorbe mejor en la superficie, reduciendo la magnitud de R_{gx} y, por lo tanto, de R_{gx}/R_g . En el límite de baja temperatura e interacciones superficiales más fuertes, la relación R_{gx}/R_g desaparece por completo, lo que es señal de una conformación adsorbida prácticamente bidimensional. Por otro lado, los solventes de menor calidad colapsan al polímero en configuraciones globulares que son más difíciles de distribuir sobre la superficie, como se puede ver en los valores de R_{gx}/R_g distintos de cero que aparecen incluso para atracciones superficiales altas (en cuadros cruzados).

La relación R_{gx}/R_g también se puede observar en función de U_w en la figura 7(b). Cuando el efecto de la superficie es puramente estérico $U_w \approx 0$, el polímero se desorbe sin orientación preferencial, alcanzando el límite $R_{gx}/R_g = \sqrt{3}/3 \approx 0.57$ discutido anteriormente. Es importante notar que, en este caso, este límite no corresponde necesariamente a una conformación aleatoria ya que se alcanza incluso para conformaciones colapsadas en condiciones de baja calidad del solvente. A partir de ahí, al aumentar la interacción superficial se reduce el cociente R_{gx}/R_g hasta el límite bidimensional $R_{gx}/R_g \approx 0.0$ de la cadena adsorbida. La calidad del solvente cobra relevancia a temperaturas moderadas al aumentar la magnitud de la relación R_{gx}/R_g para solventes de menor calidad. Estos valores mayores indican la presencia de conformaciones globulares cuya componente R_{gx} no desaparece cuando se adsorbe. A altas temperaturas, los efectos del solvente son insignificantes y el cociente R_{gx}/R_g permanece sin cambios en el límite isotrópico desorbido antes de sufrir adsorción a medida que aumenta la atracción superficial.

4.1.2 FLUCTUACIONES DE ENERGÍA

En este apartado analizamos los resultados de la energía y el calor específico C_v , las cuales contienen las contribuciones energéticas de todas las interacciones del polímero con el medio y consigo mismo. En la figura 9 se muestran los resultados en 3D para el sistema con $U_{LJ} = 4.0$ como referencia. Podemos consultar además un análisis más detallado en la sección C de los apéndices.

El calor específico C_v contiene la información energética de todas las interacciones internas y externas del polímero. Como se muestra en la figura 8(a), su gráfica refleja

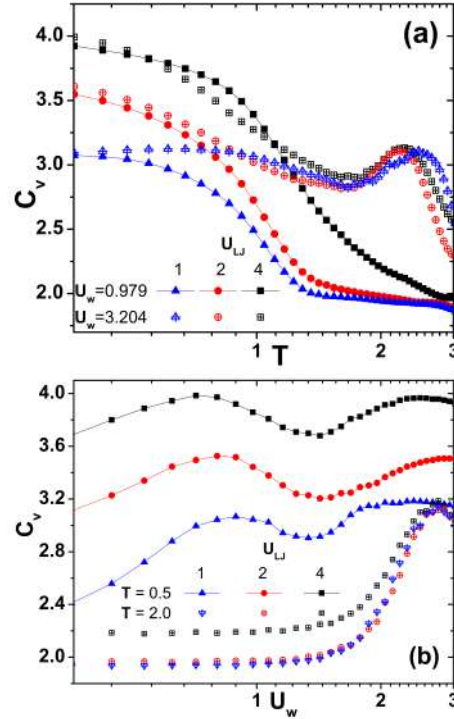


Figura 8: Se muestra el calor específico, C_v , para tres valores diferentes de la calidad del solvente, U_{LJ} , en función de la temperatura, T , para un valor alto y bajo de la fuerza de interacción de la superficie, U_w en (a). C_v como función de U_w para una temperatura alta y una baja se muestra en (b).

estas contribuciones combinadas pero muestra solo un cambio de fase predominante en la región estudiada en este trabajo: la transición de adsorción. La señal relacionada con la otra transición importante, la transición de colapso, no es lo suficientemente fuerte como para aparecer en el perfil de C_v . Los extremos en el perfil de calor específico están formados por la competencia entre los efectos entrópicos y las contribuciones energéticas de todas las interacciones (2).

A altas temperaturas, el C_v desciende a un valor constante. Sin embargo, es a temperaturas más bajas que C_v muestra un comportamiento más variado. A las temperaturas más bajas, la interacción con la superficie U_w no afecta al C_v , y las gráficas del mismo solvente (mismo color) coinciden. La calidad del solvente afecta la magnitud de C_v al aumentar su valor para solventes de menor calidad, pero curiosamente, no afecta su perfil general. Solo la atracción superficial U_w presenta la señal de la transición de adsorción aproximadamente a la misma temperatura en todos los sistemas. Al disminuir la temperatura más allá de lo estudiado en este trabajo, se espera que el calor específico señale la transición de congelación hasta finalmente estabilizarse en un valor asintótico aún más bajo (55; 38; 84; 63; 81).

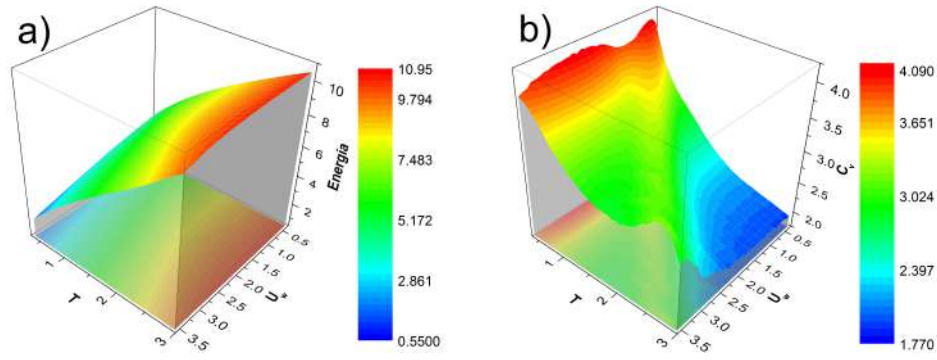


Figura 9: Resultados en 3D de la energía, en (a), y su derivada respecto a T , es decir, el C_v , en (b). Los extremos en la figura de la derecha indican cambios de fase.

El perfil del C_v en función de la fuerza de atracción superficial U_w se presenta en la figura 8(b). Se puede ver que el C_v a temperaturas más bajas, como $T = 0.5$, es función de la calidad del solvente y aumenta para solventes de menor calidad, como se discutió anteriormente. Por otro lado, el aumento de U_w produce máximos en el perfil de C_v relacionados con la transición de adsorción. Las condiciones de alta temperatura presentan un solo pico para valores más altos de U_w . En contraste, las temperaturas más bajas presentan dos picos: uno en valores de U_w relativamente bajos para la transición de adsorción y otro para interacciones superficiales más altas que indican una transición de estratificación.

4.1.3 DIAGRAMAS DE FASE

Toda la información relacionada con las transiciones de fase dada por las fluctuaciones de temperatura de las observables se condensa en los diagramas de fase. Los resultados se presentan en función de la temperatura T y la atracción superficial U_w para tener una mejor comparación con el trabajo de Möddel et al. (55). En las figuras 10(a), (b) y (c) se muestran diagramas de fase para una cadena completamente flexible $U_b = 0$ bajo tres condiciones de solvente diferentes, junto con el caso de una cadena semiflexible con $U_b = 2$ bajo condiciones de solvente de baja calidad $U_{LJ} = 4$ en 10(d) que se analizará en una sección posterior. Las líneas sólidas separan diferentes fases, que son una combinación de dos mecanismos: colapso y adsorción. El código de colores representa el calor específico C_v y se usa para dar una visión general del comportamiento energético del sistema bajo diferentes condiciones en las regiones de transición. Las configuraciones típicas de cada fase se muestran en la figura 2.

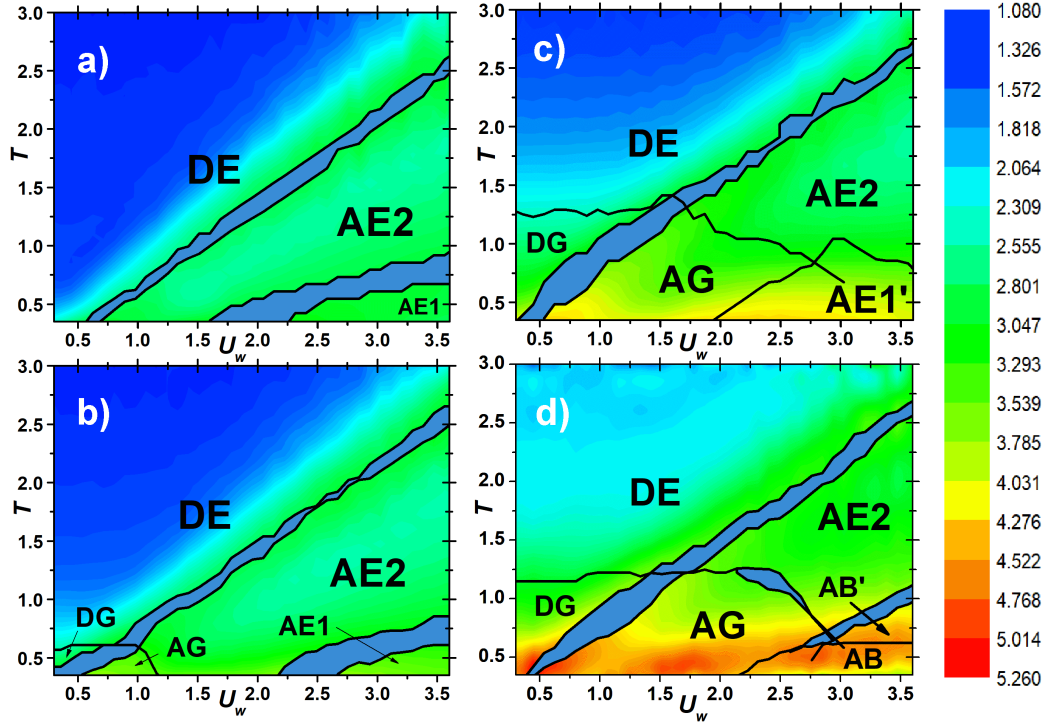


Figura 10: Diagramas de fase para una cadena completamente flexible con diferentes condiciones de calidad del solvente. Los parámetros son la rigidez, $U_b = 0$, y la fuerza de interacción monómero-monómero, $U_{LJ} = \{1, 2, 4\}$, en (a), (b) y (c) respectivamente, graficados en el espacio de la temperatura, T , frente a la fuerza de atracción de la superficie, U_w . El diagrama de fase para una cadena más rígida en condiciones de baja calidad de solvente se muestra para contrastar en (d). Los parámetros para este último sistema son la calidad del solvente, $U_{LJ} = 4$, y la rigidez, $U_b = 2.0$. Las líneas separan las diferentes fases distinguibles en estas condiciones. El código de colores representa el calor específico C_v . Las fases presentes en estos diagramas son: Desorbido-Extendido, **DE**; Desorbido-Globular, **DG**; Adsorbida-extendida de una capa, **AE1**; Adsorbida-extendida de doble-capa, **AE1'**; Adsorbido-Extendido tridimensional, **AE2**; Adsorbido-Globular, **AG**; Adsorbido en bulto de una capa, **AB** y adsorbido en bulto de doble-capa, **AB'**.

En la figura 10(a), analizamos el sistema con $U_{LJ} = 1$ y $U_b = 0$. Este diagrama consta de tres fases: fase **DE** extendida desorbida, donde el polímero se separa de la superficie y se comporta con una conformación aleatoria; Conformación **AE2** adsorbido-extendido, donde el polímero exhibe un comportamiento de conformación aleatoria ahora adherido a la superficie; y la fase **AE1** Adsorbida-Extendida, donde el polímero adopta una configuración cuasi-2D. La transición de adsorción entre las fases **DE** y **AE2** ocurre debido a la competencia entre los efectos entrópicos y las restricciones al movimiento impuestas por la superficie atractiva. La temperatura de transición es directamente proporcional al parámetro U_w como lo describe Bachmann et al. (7), y su señal aparece como una línea diagonal en todos los diagramas de fase. Esta relación entre $U_w \propto T$ parece extenderse a

través de $T = 0$ y $U_w = 0$, como fue el caso del modelo de la ref. (55). Debajo de la región AE2, para U_w suficientemente grandes y temperaturas bajas T , aparece la fase AE1, que indica una unión más fuerte a la superficie con la cadena alcanzando configuraciones casi planas.

En la figura 10(b), para el caso de $U_{LJ} = 2$ y $U_b = 0$, cuando la calidad del solvente disminuye lo suficiente, los monómeros prefieren los contactos dentro de la cadena, causando que se formen conformaciones colapsadas en la región de temperaturas bajas T y valores pequeños de U_w . A medida que se reducen los efectos térmicos y de superficie, se vuelven más notorios los efectos del solvente, lo que lleva al sistema a una fase globular. La línea de transición de adsorción separa la región globular en dos fases distintas: conformaciones **DG** globulares desorbidas, en la mitad superior, donde el polímero adquiere una forma globular y se separa de la superficie, y la fase globular adsorbida **AG** similar a la anterior pero adherida a la superficie, en la mitad inferior. Excepto por esta pequeña región, las condiciones generales en el diagrama no varían mucho en comparación con el caso anterior con $U_{LJ} = 1$, y el resto de las fases aparecen aproximadamente en las mismas regiones.

El sistema con $U_{LJ} = 4$ se muestra en la figura 10(c). Aquí podemos ver que, al disminuir la calidad implícita del solvente, el costo energético de expandir el polímero aumenta, haciendo que la región de fases globulares se extienda en el diagrama, en comparación con el caso anterior con $U_{LJ} = 2$. Como resultado, la transición del colapso cambia a temperaturas más altas. Además, a medida que aumenta la interacción dentro de los monómeros no enlazados, la antigua fase 2D AE1 se convierte en la nueva región AE1' ahora formada por conformaciones de 2 capas. Este diagrama de fase es comparable en calidad de solvente con el trabajo de Möddel et al. (55) pero para el caso de un polímero completamente flexible $U_b = 0$. Las conformaciones poliméricas también son comparables excepto que, en nuestros resultados, la región AE1 aparece cerca de $U_w \approx 2$, un valor de fuerza de interacción superficial más bajo que el de la referencia.

Los efectos de variar la calidad del solvente en un polímero completamente flexible se presentan en este sistema como función de la temperatura y la fuerza de interacción de la superficie. En el primer diagrama, el polímero siempre se extiende debido a las buenas condiciones del solvente y los cambios conformacionales son resultado exclusivamente de la atracción de la superficie. Solo dos transiciones están presentes en este caso: adsorción (DE, AE2) y por capas (AE2, AE1) para U_w alto. Bajar la calidad del solvente en el segundo diagrama con $U_{LJ} = 2$ promueve la aparición de conformaciones globulares para bajas temperaturas e interacciones superficiales débiles. Estas regiones globulares se superponen con la región de transición de adsorción, generando dos nuevas fases: globular desorbida (DG) y globular adsorbida (AG). La temperatura de cambio de fase entre las

fases desorbidas (DG, DE) es constante mientras que en las fases globulares (AG, AE2) disminuye sistemáticamente a temperaturas más bajas para interacciones superficiales más fuertes, de acuerdo con la referencia (12). Disminuyendo aún más las condiciones de calidad del solvente $U_{LJ} = 4$, se extiende la región globular a temperaturas aún más altas y U_w más fuertes, provocando una superposición con conformaciones en capas. En estas condiciones, las interacciones monómero-monómero compiten con la atracción superficial y aparece una nueva fase AE1' de doble capa en lugar de la región AE1 de una sola capa.

Estos resultados son comparables a los de un polímero flexible injertado en una superficie como el de las referencias (66) y (12) de Rajesh et al. y Bradly et al., respectivamente. En ambos trabajos, el diagrama de fase (fig. 1) se mapea en función de la atracción superficial vs la calidad del solvente en términos de los factores de Boltzmann $\omega = e^{\beta\epsilon_s}$ vs $u = e^{\beta\epsilon_u}$, según la notación de Rajesh. Uno puede notar inmediatamente la ausencia de una fase DG en sus diagramas donde dicho espacio queda contenido dentro de la fase SAG (equivalente a nuestra fase AG). Esta ausencia se explica por la imposibilidad de distinguir entre las fases DG y AG en los polímeros injertados (8; 56). Por lo tanto, la línea horizontal que indica la transición de colapso entre las conformaciones desorbidas en nuestras figuras 10 (b) y (c) (DE a DG) corresponde al punto de transición de su diagrama u_{3D}^* entre las fases DE y SAG. Este punto depende únicamente de la relación del factor de Boltzmann entre la temperatura y la calidad del solvente $\beta\epsilon_u$ equivalente a nuestro U_{LJ}/T , que de hecho toma un valor constante de aproximadamente ~ 3.3 en nuestras figuras 10 (b) y (c), independientemente de la fuerza de atracción de la superficie.

La transición de adsorción casi horizontal entre sus fases DE y AE (equivalente a nuestro AE2) corresponde a nuestra línea de transición diagonal entre DE y AE2. El valor casi constante pero ligeramente decreciente de la atracción superficial ω_c que caracteriza esta transición está relacionado con la pendiente U_w/T de la transición de adsorción en nuestro trabajo. Aunque esta transición es más difícil de comparar, aún observamos una pendiente casi constante en la línea diagonal en nuestros diagramas y una pequeña reducción en la atracción superficial necesaria para adsorber el polímero en función del parámetro de calidad del solvente a temperaturas fijas.

Una variedad más amplia de conformaciones adsorbidas aparece en sistemas de tamaño finito, como se menciona en los trabajos de Bradly et al. (12). En las siguientes secciones, analizamos algunas de estas conformaciones en función de la rigidez del polímero.

4.2 MODELO B: VARIANDO LA RIGIDEZ

Ahora que hemos analizado los efectos de la calidad del solvente sobre las conformaciones del polímero, estudiamos los efectos de la rigidez del polímero. Para ello, fijamos el parámetro del solvente al valor más bajo, $U_{LJ} = 1$ (mejor calidad), para minimizar los efectos del solvente y estudiar solo los efectos aislados de la rigidez sobre las conformaciones poliméricas. Estamos interesados en mostrar cómo cambia el diagrama de fase en función de la rigidez, entonces analizamos dos valores de rigidez: $U_b = 0.4$ y $U_b = 2.0$, y comparamos los resultados con $U_{LJ} = 1$ y $U_b = 0.0$ del modelo A.

4.2.1 FLUCTUACIONES ESTRUCTURALES

En la figura 11 se muestran los resultados en 3D de los parámetros estructurales y sus derivadas respecto a T para el sistema con $U_b = 2.0$. El análisis para encontrar las regiones de transición es el mismo que el empleado en el modelo A (más detalles en el apéndice C), pero los resultados varían en función de la rigidez. Estas diferencias, como por ejemplo la ausencia de un extremo importante en la derivada de R_g (fig. 4.11(d)), se discuten a continuación.

Comenzamos estudiando las fluctuaciones en el número de monómeros adheridos a la superficie, M_L . A modo de comparación, los resultados del polímero flexible con $U_b = 0$ y $U_{LJ} = 1$ (triángulos azules en el modelo A) se muestran en las figuras de esta sección representadas como cuadrados negros.

El incremento de M_L con la rigidez visto en la figura 12(a) muestra que a temperaturas más bajas, los polímeros más rígidos (líneas rojas y azules) tienen una mejor adsorción sobre la superficie que la cadena completamente flexible (en negro). Esta relación directa entre M_L y U_b concuerda con la figura 4(b) de la referencia (53) donde la fracción f de monómeros adsorbidos -similar a nuestro M_L - aumenta con la rigidez de la cadena como función de la fuerza de interacción de la superficie. Adicionalmente, este comportamiento se puede corroborar en sistemas con solventes explícitos en superficies planas (14). El recuadro en la figura 12(a) muestra los mínimos en la derivada de temperatura de M_L para $U_b = 0.4$. Estos mínimos indican las mismas transiciones que en **A**: adsorción y formación de capas, aproximadamente a las mismas temperaturas. Para cadenas más rígidas $U_b = 2$, los mínimos relacionados con la transición de capas cambian a temperaturas más altas, lo que hace que la región de conformaciones en capas se extienda en el diagrama.

Por otra parte, M_L como función de U_w se muestra en la figura 12(b). Los valores más grandes de U_w incrementan M_L , como se esperaba. Nuevamente, las cadenas más

rígidas (roja, azul) tienen valores M_L consistentemente más altos que la cadena flexible (en negro), especialmente a temperaturas más bajas. En comparación con la figura 4, estos resultados muestran que las cadenas más rígidas tienen más contactos monómero-superficie que las cadenas flexibles en solventes de menor calidad.

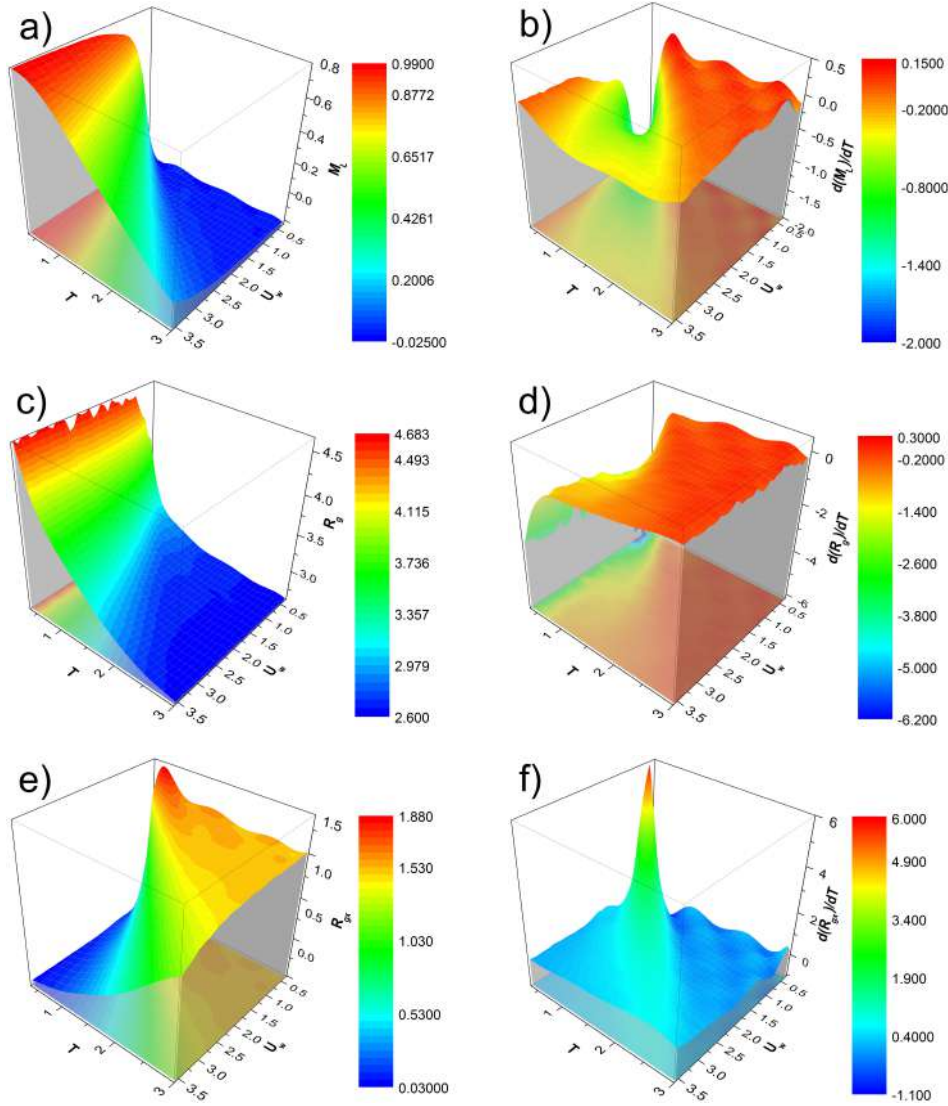


Figura 11: Resultados en 3D del promedio de monómeros adheridos a la superficie M_L en (a), el radio de giro R_g en (c), y su componente perpendicular a la superficie R_{gx} en (e); y sus derivadas respecto a T , en (b), (d) y (f), respectivamente.

La figura 13(a) muestra R_{gx} como función de la temperatura para diferentes valores de rigidez. A bajas temperaturas R_{gx} , se reduce casi a cero. En comparación con la cadena flexible del modelo A, en las cadenas más rígidas R_{gx} se reduce considerablemente, incluso bajo interacciones con la superficie débiles. Esta relación directa entre la adsorción y

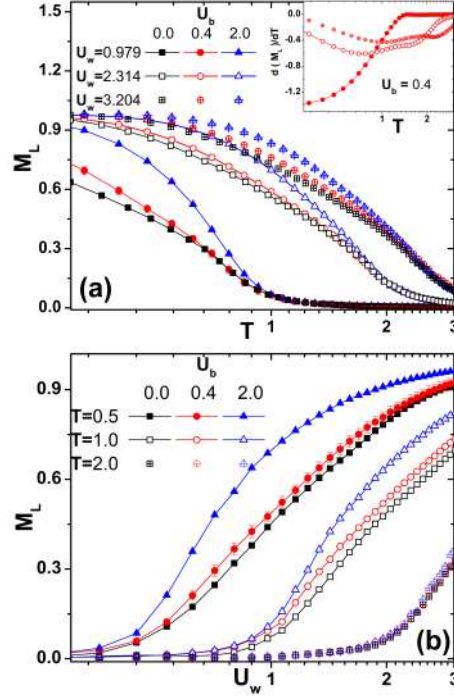


Figura 12: Se muestra el promedio de monómeros adheridos a la superficie, M_L , (a) en función de la temperatura T . Las viñetas negras, rojas y azules representan diferentes valores de rigidez $U_b = 0, 0.4$ y 2 respectivamente. Los resultados del polímero completamente flexible con $U_b = 0$ y $U_{LJ} = 1$ mostrados como cuadrados negros provienen del modelo A para comparación. Las viñetas sólidas ($\blacktriangle, \bullet, \blacksquare$) corresponden a una fuerza de atracción de $U_w = 0.979$, las viñetas huecas ($\triangle, \circ, \square$) corresponden a $U_w = 2.314$, y las viñetas cruzadas \boxplus corresponden a $U_w = 3.204$ (lo mismo para el otros colores). El recuadro de la figura muestra la primera derivada de M_L con respecto a la temperatura, para $U_b = 0.4$ solamente, para los tres niveles de fuerza de atracción con la superficie mencionados anteriormente. M_L como una función del parámetro de fuerza de interacción de la superficie U_w se muestra en (b). Las viñetas sólidas corresponden a una temperatura pequeña de $T = 0.5$, las viñetas huecas corresponden a un valor intermedio de $T = 1.0$ y las viñetas cruzadas corresponden a un valor mayor de $T = 2.0$.

la rigidez concuerda con el incremento de M_L para U_w más fuertes, así como con los resultados de la referencia (53).

R_{gx} aumenta a diferente tasa para cada valor de rigidez, por lo que, a temperaturas intermedias, los tres valores de rigidez estudiados coinciden. Una línea punteada indica estos puntos de coincidencia y, como en el modelo A, encontramos que están estrechamente relacionados con la transición de adsorción. En este caso, estos puntos de coincidencia ocurren para un valor constante cercano a $R_{gx} \approx 0.8$, un valor ligeramente mayor que en el modelo A. Incrementos adicionales en T aumentan R_{gx} hasta un valor asintótico que corresponde a la conformación aleatoria independientemente de los valores de U_b y U_w . Los máximos en la derivada de temperatura de R_{gx} , que se muestran en el recuadro de

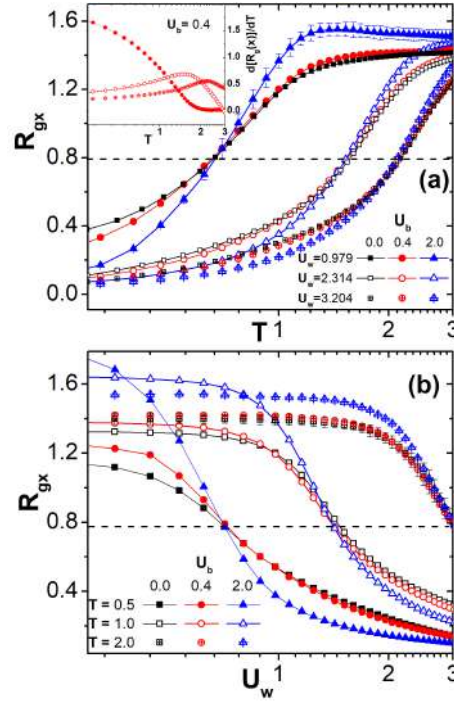


Figura 13: Se muestra la componente perpendicular del radio de giro, R_{gx} , (a) en función de la temperatura T . Diferentes colores representan diferentes valores de rigidez. El recuadro de la figura superior muestra la primera derivada de R_{gx} en función de la temperatura solo para $U_b = 0.4$ para diferentes niveles de atracción con la superficie. R_{gx} en función del parámetro de fuerza de interacción de la superficie U_w se muestra en (b) para diferentes condiciones de temperatura: baja, intermedia y alta.

la figura 13(a), indican la transición de adsorción. Se puede observar que al aumentar la rigidez, U_w , se desplazan los máximos a temperaturas más altas de acuerdo con la relación lineal entre $U_w \propto T$ discutida en la referencia (55).

La figura 13(b) presenta R_{gx} como una función de U_w . Las cadenas se desorben de la superficie cuando la fuerza de atracción es débil y R_{gx} aumenta, especialmente para cadenas más rígidas cuyos valores son siempre mayores que los de las cadenas más flexibles. Al aumentar la atracción de la superficie, los efectos de la rigidez se reducen y R_{gx} disminuye hasta el punto de coincidencia de la transición de adsorción. El aumento de la temperatura en esta región tiene un doble efecto: primero, aumenta R_{gx} al agitar los monómeros, y segundo, reduce las diferencias entre cadenas con diferente rigidez. Por ejemplo, en $T = 2$, se puede observar que las tres líneas casi coinciden. Un mayor incremento en U_w hace desaparecer R_{gx} a medida que el polímero adopta conformaciones adsorbidas por debajo de la línea gris, especialmente para cadenas más rígidas. En comparación con la figura 5(b) del modelo A, se puede observar que R_{gx} varía más ampliamente al aumentar la rigidez que al variar las condiciones del solvente, es decir, se acerca más a cero cuando se adsorbe y toma valores más grandes que las cadenas flexibles cuando se desorben.

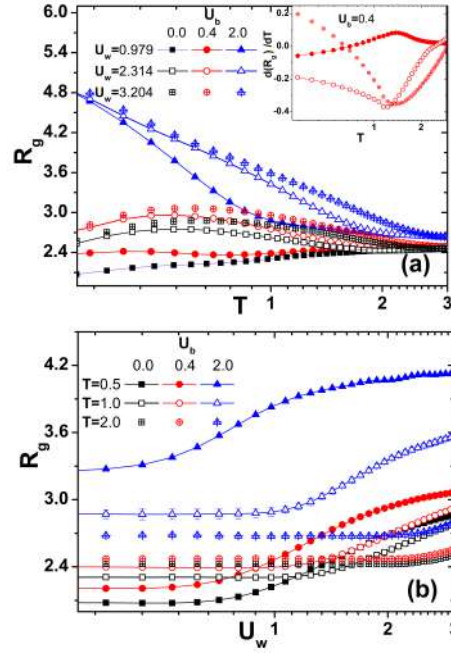


Figura 14: Se muestra el radio de giro, R_g , (a) en función de la temperatura T . Diferentes colores representan diferentes valores de rigidez. El recuadro en la figura muestra la primera derivada de R_g en función de la temperatura solo para $U_b = 0.4$ para diferentes niveles de atracción con la superficie. R_g en función de U_w como se muestra en (b) para tres condiciones de temperatura diferentes.

El radio de giro R_g aumenta con la rigidez como se ve en la figura 14(a). El aumento de la temperatura T hace que R_g tienda a un valor asintótico cercano a $R_g \approx 2.5$ lo que coincide con los resultados para cadenas flexibles del sistema anterior (figura 6). Sin embargo, para temperaturas más bajas, se puede observar que las cadenas más rígidas siempre tienen R_g más grandes que las cadenas flexibles, incluso para una rigidez relativamente baja como $U_b = 0, 4$, que se muestra en rojo. Además, la figura 14(a) muestra que para cadenas rígidas, la relación de R_g con la temperatura no siempre es monótona y depende de otros parámetros como la atracción superficial U_w . Por ejemplo, bajar T para una cadena con $U_b = 0.4$ incrementa R_g más allá del límite de temperatura alta y luego lo vuelve a disminuir hasta el límite mencionado anteriormente. Sin embargo, para una cadena más rígida con $U_b = 2$, bajar la temperatura hace que R_g aumente monótonamente a valores dos veces mayores que el límite de temperatura alta.

La figura 14(b) muestra los resultados de R_g frente a U_w . Los valores más altos de U_w incrementan la magnitud de R_g de modo que en el límite de las estructuras 2D confinadas en la superficie, los polímeros se extienden más que sus contrapartes 3D libres. Además, estos incrementos en R_g parecen ocurrir en ciertos valores específicos de U_w para cada temperatura. A temperaturas más altas, estos valores cambian a U_w más altos debido a

la competencia entre los efectos entrópicos y los contactos superficiales energéticamente favorables.

El recuadro en la figura 14(a) muestra los máximos de la derivada R_g con T . Las fluctuaciones de temperatura de este observable están relacionadas principalmente con la transición globular, como se muestra en el sistema anterior. En este sistema, sin embargo, los máximos relacionados con el colapso no aparecen en el perfil de la derivada y, por lo tanto, esta transición no aparece. También podemos notar que R_g en este modelo nunca cae por debajo del valor estimado de $R_g(\theta) \approx 1.83$ relacionado con la transición de colapso como se mencionó en el modelo anterior. La ausencia de tal transición en este sistema es consistente con el comportamiento de sistemas con mejores condiciones de solvente.

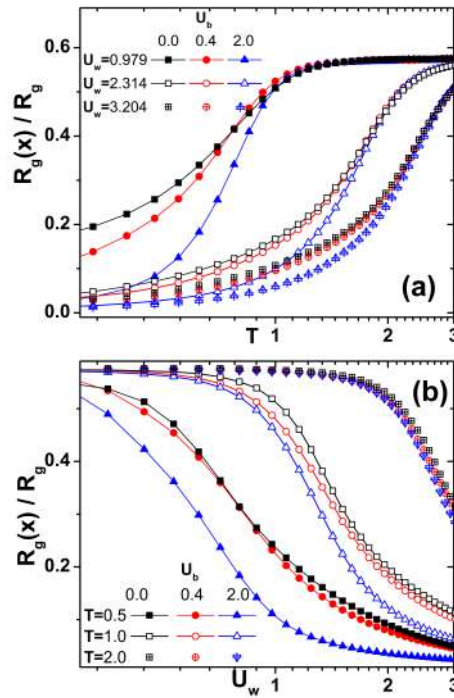


Figura 15: Se muestra el cociente del radio de giro con su componente perpendicular, R_{gx}/R_g , (a) en función de la temperatura T y (b) en función del parámetro de fuerza de interacción con la superficie U_w .

La figura 15(a) muestra los resultados de la relación R_{gx}/R_g en función de T . Se puede observar que R_{gx}/R_g desaparece en el régimen de temperaturas más bajas, especialmente para cadenas más rígidas. El aumento de la temperatura hace que R_{gx}/R_g aumente hasta el límite asintótico de conformaciones aleatorias desorbidas de $R_g(i)/R_g \approx 0.57$, discutido en la ecuación 4.1 en el sistema anterior.

La dependencia de R_{gx}/R_g con U_w se presenta en la figura 15(b). Se puede observar que esta observable se reduce a cero cuando aumenta la atracción con la superficie U_w , especialmente para polímeros más rígidos. Comparando con los resultados de la cadena

flexible de las figuras anteriores 7 (mostradas aquí en cuadrados negros), podemos observar que para cadenas más rígidas, R_{gx}/R_g cae más cerca de cero ya sea a bajas temperaturas o para altas fuerzas de atracción con la superficie, U_w , lo que sugiere que los monómeros de cadenas más rígidas son más fáciles de adsorber. Además, en estos resultados podemos observar que la calidad del solvente tiene un impacto más significativo que la rigidez en la extensión del polímero ya que R_{gx}/R_g muestra diferencias más amplias al variar la calidad del solvente, como se observa en la figura 7(a) del modelo A.

4.2.2 FLUCTUACIONES DE ENERGÍA

La figura 16 muestra los resultados en 3D de la energía y el C_v para el sistema con $U_b = 2.0$. Aunque el perfil de la energía (fig. 4.16(a)) es muy similar al del Modelo A, podemos notar que su derivada (fig. 4.16(b)) tiene un pico a T y U_w bajos más pronunciado que el modelo anterior. Los detalles se analizan a continuación.

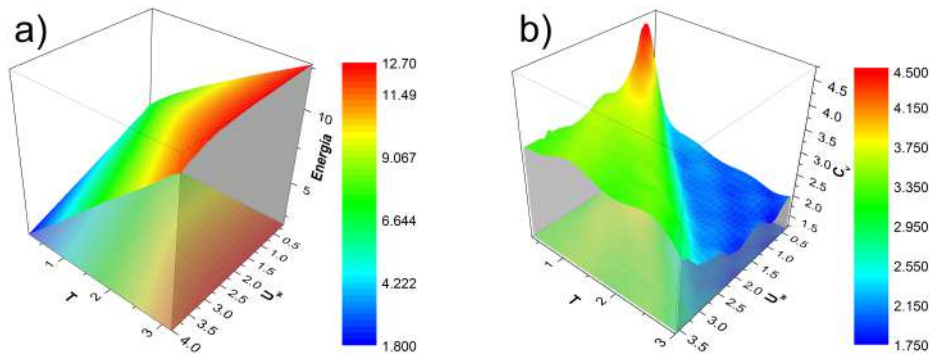


Figura 16: Resultados en 3D de la energía, en (a), y el C_v , en (b). El máximo que resalta en la gráfica está relacionado con la transición de adsorción.

Los máximos en C_v indican transiciones relacionadas con la adsorción. C_v como función de la temperatura se muestra en la figura 17(a). A baja temperatura, todos los modelos comparten un valor límite común independientemente de la rigidez. Este comportamiento contrasta con el modelo A (figura 8), -donde cada solvente produce un límite diferente- y sugiere que los solventes tienen un mayor impacto en la magnitud de C_v que el resto de los parámetros a T baja.

El calor específico C_v muestra una dependencia más significativa de la rigidez y la atracción con la superficie a temperaturas intermedias, especialmente para cadenas más rígidas, y lo más importante, presenta dos picos en su perfil. El pico más a la derecha relacionado con la transición de adsorción aparece aproximadamente a la misma temperatura en todos los modelos. Esta consistencia se puede corroborar en la figura 2 de la ref. (3) donde los máximos se encuentran relativamente a las mismas temperaturas y dentro

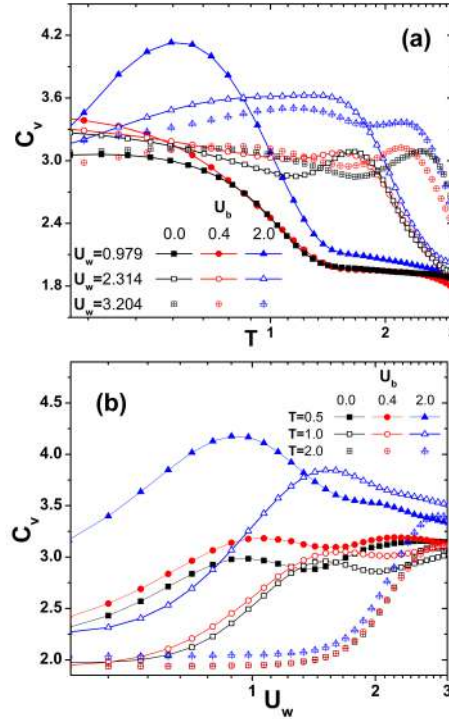


Figura 17: El calor específico, C_v , para tres valores de rigidez diferentes de U_b , en función de la temperatura, T , se muestra en (a). C_v como una función de U_w se muestra en (b).

de un rango similar de U_b . Como consecuencia, la transición de adsorción aparece en una posición similar en todos los diagramas. El segundo pico menos prominente aparece a temperaturas más bajas que el primero e indica una transición a conformaciones de una sola capa. Este pico aparece a temperaturas similares para las cadenas flexibles y ligeramente rígidas: $U_b = 0$ y $U_b = 0.4$, pero cambia a temperaturas más altas para la cadena más rígida con $U_b = 2$, como se muestra en la figura para $U_w = 3.204$, en viñetas cruzadas. Este pico cubre un rango más amplio de temperaturas para polímeros más rígidos, como se muestra en la fase de una sola capa más extensa en los diagramas de fase. Cuando la temperatura aumenta, todas las líneas de los modelos con el mismo U_w coinciden en una temperatura específica y, al aumentar aún más T , todos los C_v se reducen a sus valores más bajos donde los efectos entrópicos superan la rigidez de la cadena y la atracción superficial.

Al observar los picos en C_v en función de la atracción de la superficie, en la figura 17(b), se puede ver que cambian a U_w más grandes cuando aumenta la temperatura. Por otro lado, al aumentar la rigidez solo aumenta la magnitud de C_v pero no se modifica su perfil, presentando así la transición de adsorción relativamente en la misma región. Comparando estos resultados con el modelo anterior, el segundo pico que señala la transición de una sola capa no está presente en el modelo A. La razón es que las cadenas más rígidas

parecen adherirse mejor a la superficie, especialmente para regímenes de mayor atracción superficial como en las referencias (53) y (6). Por ejemplo, la figura 8 representa la transición de adsorción cambiando a temperaturas más altas cuando aumenta la rigidez en la última referencia.

4.2.3 DIAGRAMAS DE FASE

Los diagramas de fase en que varía la rigidez se muestran en la figura 18(a). Para comparar, recordamos que el polímero completamente flexible bajo mejores condiciones de solvente $U_b = 0$ y $U_{LJ} = 1$ (figura 10(a)) presenta tres fases, todas ellas conformaciones aleatorias. Estas fases indican el grado de adsorción, desde desorbido hasta conformaciones de una sola capa. La figura 18(a) muestra que aumentar la rigidez a $U_b = 0.4$ produce dos nuevas fases en capas: conformaciones monocapa AP1 y bicapa AP1'. Las estructuras de la cadena típicas de este sistema se muestran en la figura 2.

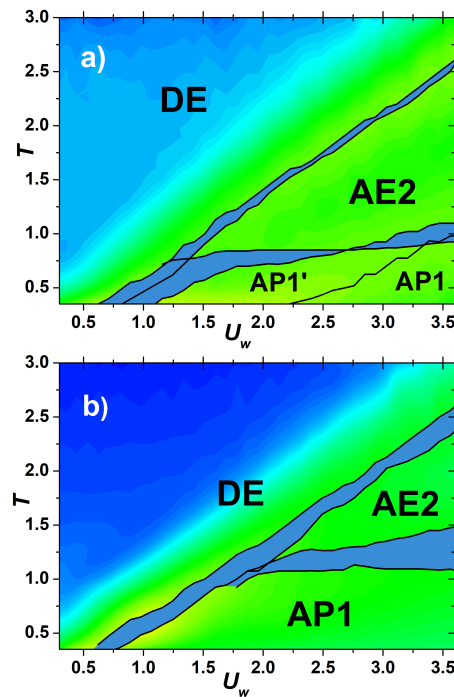


Figura 18: Diagramas de fase para cadenas rígidas en buenas condiciones de calidad del disolvente. Los parámetros son la calidad del solvente, $U_{LJ} = 1$, y la rigidez, $U_b = \{0.4, 2.0\}$, en (a) y (b) respectivamente, graficados en el espacio de Temperatura, T , frente a la fuerza de atracción de la superficie, U_w . Las líneas separan las cuatro fases diferentes distinguibles bajo estas condiciones. Las configuraciones de ejemplo son Adsorbido-extendido tridimensional, AE2, Capa simple tipo pinza adsorbida-extendida, AP1, Capa doble tipo pinza adsorbida-extendida, AP1'; y Desorbido-extendido, DE.

Para fuerzas de atracción de la superficie U_w pequeñas, la fase **AP1'** de doble capa presenta cadenas rígidas que pueden doblarse en un enlace, formando dos segmentos rígidos. Estas conformaciones son similares a las estructuras agrupadas D obtenidas para cadenas rígidas en la referencia (6), con la diferencia de que, en nuestro caso, las cadenas también se pueden abrir y realizan movimientos aleatorios de apertura-cierre tipo pinza debido a los efectos entrópicos del medio. Al aumentar la fuerza de atracción superficial U_w , manteniendo baja la temperatura, las conformaciones en forma de pinza se adsorben en capas individuales dando pie a la fase **AP1**. Si la temperatura aumenta, el polímero cambia a la fase AE2 adsorbida extendida, todavía anclada a la superficie. Curiosamente, ambas fases en capas tienen una temperatura de transición similar a las conformaciones extendidas en la fase AE2. Estos resultados sugieren que la formación de capas está regida por la temperatura más que por la atracción de la superficie, al menos en los polímeros semiflexibles, mientras que la transición que indica el tipo de capa, simple o doble, depende más de la competencia entre la rigidez de la cadena y la fuerza de atracción de la superficie.

De acuerdo con la ecuación 3.5, al incrementar la rigidez a $U_b = 2.0$, (figura 18(b)), aumenta la energía térmica requerida para desviar la cadena de la configuración de línea recta. Por lo tanto, la transición a conformaciones en capa se mueve a temperaturas más altas, reemplazando las fases AE2 y AP1' del sistema con $U_b = 0.4$. Sin embargo, la transición de adsorción no tiene cambios significativos. Esta temperatura de transición depende principalmente de la interacción monómero-superficie y se ve afectada solo ligeramente por la rigidez, según los autores (6) quienes informan que esta transición se mueve hacia temperaturas más bajas con valores de rigidez mayores que los utilizados en nuestro análisis. Así, en nuestros diagramas, los efectos en la transición de adsorción debido a las variaciones de rigidez son imperceptibles.

Al comparar los diagramas de fase del modelo B con el modelo A, en la figura 10(c), se pueden observar dos diferencias principales: una es la ausencia de una transición de colapso en el modelo B debido a las buenas condiciones del solvente (para comprender cómo afecta la rigidez al colapso bajo solventes de menor calidad, nos referiremos al modelo C en la siguiente sección). La otra diferencia está en las fases en capas: para cadenas rígidas, las fases AP1 y AP1' presentan movimientos similares a pinzas que abarcan un espacio más grande en el diagrama a temperaturas más altas que las fases AE1 y AE1', a las cuales reemplazan en el caso de cadenas flexibles.

4.3 MODELO C: DIAGRAMAS DE FASE

Para brindar una descripción completa de los efectos combinados de la calidad del solvente y la rigidez del polímero, analizamos un sistema con la calidad de solvente más baja, $U_{LJ} = 4$, y la mayor rigidez de la cadena, $U_b = 2$, empleados en nuestro trabajo. En este caso, se muestran únicamente los resultados en 3D de las observables en la figura 19 y pasamos a comparar el diagrama de fase del sistema (fig. 10(d)) con el resto de los sistemas.

En la figura 19 podemos observar cómo los extremos de las observables (figuras de la columna derecha), son más pronunciados que en los sistemas anteriores. Por ello, se eligió este sistema como referencia para mostrar cómo se construyeron los diagramas de fase. Se empleó como ejemplo de ello la energía (figs. 4.19(g) y 4.19(h)) en el apéndice C, sección C.1.

Las conformaciones de fase en este modelo son similares a las del caso flexible con $U_{LJ} = 4$ y $U_b = 0$ en la figura 10(c) excepto que la fase AE1' es reemplazada por las fases **AB** y **AB'** en el modelo **C** en la región de fuerzas de atracción superficiales altas U_w y bajas T . La fase **AB** incluye conformaciones de una sola capa, mientras que **AB'**, que ocurre a temperaturas ligeramente más altas, está formada por conformaciones de doble capa. Los extremos en las derivadas de los observables relacionados con la adsorción, como M_L y R_{gx} , señalan estos cambios de fase, en conjunto con la información condensada en el perfil de la energía E . Estas tres fases mencionadas anteriormente tienen en común un comportamiento en capas. Aun así, la adición de rigidez en el modelo **C** produce conformaciones más empaquetadas con dos pliegues y tres segmentos en forma de barra como se muestra en la figura 2. Este tipo de estructuras agrupadas aparece cuando la calidad del solvente y la rigidez compiten, y la cantidad de segmentos que presentan depende de la longitud de la cadena, como se demuestra en la referencia (6).

En comparación con los modelos **A** y **B** con variaciones en la calidad y en la rigidez del solvente, respectivamente, el diagrama de fases de este modelo es más similar al del solvente de menor calidad, figura 10(c), que al de mayor rigidez, figura 18(b). La figura 10(d) del modelo **C** muestra que al reducir la calidad del solvente de una cadena rígida, la fase AG adsorbida-colapsada toma el espacio de la fase AP1, figura 18(b), y desplaza las conformaciones más rígidas a la región inferior-derecha del diagrama.

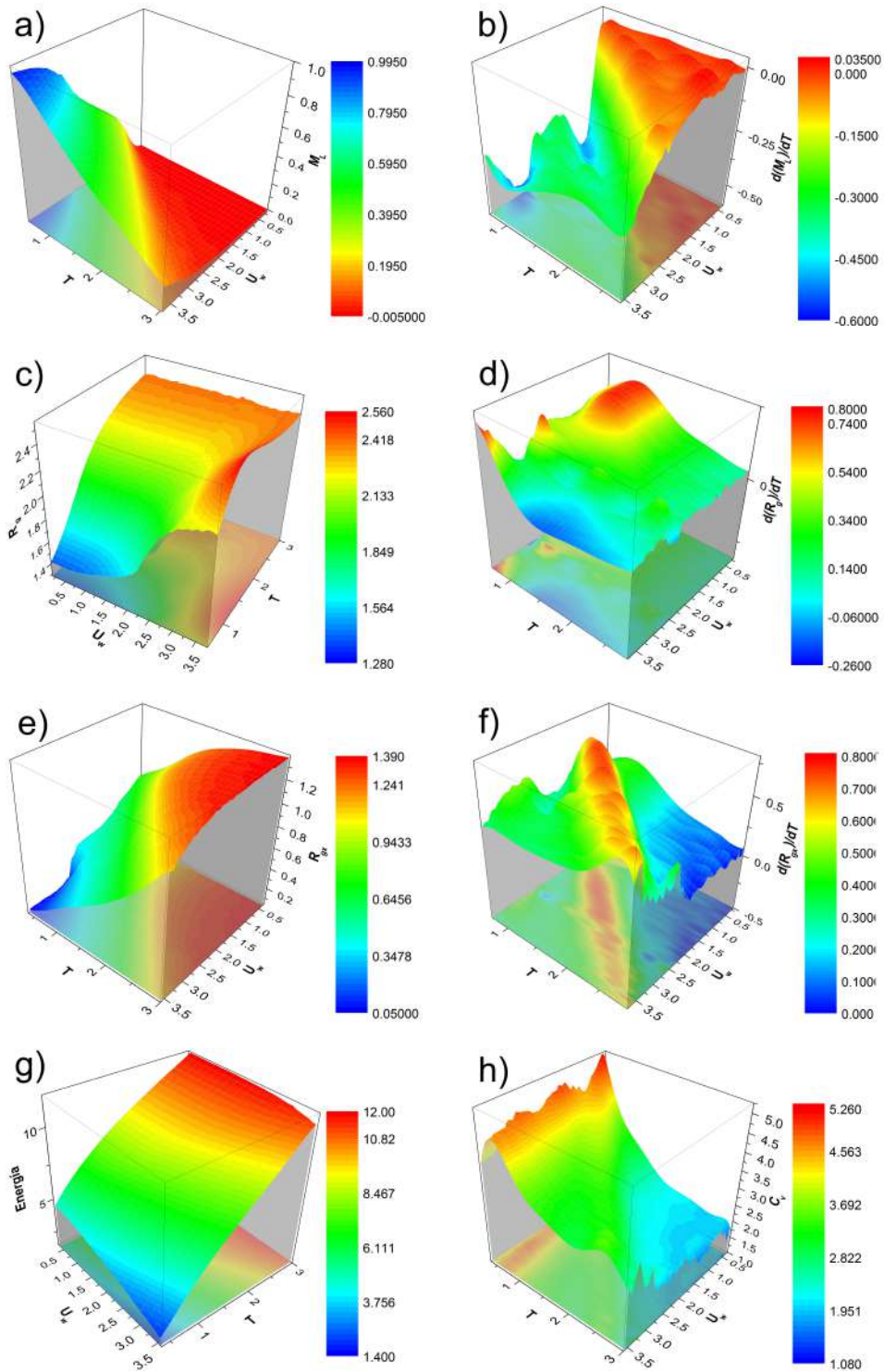


Figura 19: Resultados en 3D del promedio de monómeros adheridos a la superficie M_L en (a), el radio de giro R_g en (c), su componente perpendicular a la superficie R_{gx} en (e), y la energía en (g); y sus derivadas respecto a T , en (b), (d), (f) y (h), respectivamente.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Al estudiar la competencia simultánea de la rigidez del polímero, la calidad del solvente y la fuerza de interacción con la superficie, hemos construido los diagramas de fase que comprenden las principales conformaciones de equilibrio y las transiciones de fase del polímero. Este trabajo amplía el estudio del comportamiento del diagrama de fase de una cadena corta sometida a atracción superficial, diferentes disolventes y valores de rigidez. Logramos esto mostrando una comparación lado a lado de la evolución de los diagramas de fase y las observables relacionados con las transiciones de fase. La competencia entre estas interacciones da lugar a diferentes fases influenciadas principalmente por la calidad del solvente. En este sentido, la rigidez juega un papel más importante solo a temperaturas más bajas y altas atracciones superficiales propiciando la formación de conformaciones compactas en capas. En este análisis también encontramos valores particulares de M_L , R_g y su componente perpendicular R_{gx} , que coinciden bajo ciertas condiciones representados como líneas grises en las figuras 4, 5, 6 y 13, que pueden servir como indicadores de las transiciones. El objetivo es ayudar a determinar las regiones en los diagramas donde pueden aparecer las señales para estas transiciones. El comportamiento de estos valores coincidentes de las observables se pretende analizar en futuros trabajos en función del tamaño de la cadena.

Analizando C_v como la observable que combina todas las contribuciones energéticas del sistema polímero-superficie, encontramos que la señal más fuerte proviene de la transición de adsorción debido a la atracción de la superficie U_w , mientras que la transición de colapso, relacionada con U_{LJ} , aparece muy débilmente en el perfil de C_v , como una señal que no es lo suficientemente fuerte como para indicar una transición en este perfil. Para identificar esta transición se deben medir otras observables más sensibles al colapso de la cadena.

Un ejemplo de observable que cumple esta característica es el radio de giro R_g , que indica la transición de colapso. Curiosamente, solo los sistemas que alcanzaron valores de radio de giro por debajo de lo predicho por el modelo de cadena ideal, $R_g(\theta) \approx 1.83$, fueron los que sufrieron la transición de colapso, lo que sugiere que este valor puede usarse como

referencia para buscar dicha transición. Además, encontramos un criterio similar para identificar la transición de adsorción a través de la componente perpendicular del radio de giro R_{gx} . Para el modelo **A** (figura 5) R_{gx} señala la transición de adsorción en un valor aproximadamente constante de $R_{gx} \approx 0.69$ independiente de la temperatura y fuerzas de interacción con la superficie. Una situación similar ocurre para el modelo **B** (figura 13) con un valor de $R_{gx} \approx 0.78$. Descubrimos que estos valores se rigen únicamente por las interacciones internas del polímero. Los valores específicos a los que se adsorben las cadenas siguen siendo un tema para investigar en futuros trabajos.

Los resultados muestran las relaciones entre las diferentes conformaciones que adquiere el polímero. Primero, la transición de adsorción parece depender únicamente de la competencia entre la temperatura y la atracción superficial; todas las demás interacciones, como la calidad del solvente, no parecen afectarla, como se puede ver en los diagramas de fase donde la pendiente de la relación $U_w \propto T$, que caracteriza la transición de adsorción, no cambia, como se presenta en la ref. (55). Es importante señalar que aunque los efectos de la rigidez se observan principalmente en las conformaciones en capas y son imperceptibles durante la transición de adsorción en las condiciones estudiadas en nuestro trabajo, se espera que tengan relevancia para cadenas con mayor rigidez, como en las referencias (6; 53), donde aparecen más fases conformacionales a medida que aumenta la rigidez.

Por otro lado, la transición de colapso se ve afectada principalmente por la calidad del solvente y la competencia entre la temperatura y la atracción superficial. Por ejemplo, esta transición depende únicamente de la competencia entre el solvente y la temperatura en el régimen desorbido, aumentando la temperatura de transición con solventes de menor calidad. Sin embargo, en el régimen adsorbido, las atracciones superficiales más grandes reducen la temperatura de colapso que separa la fase globular de las otras fases adsorbidas. Una mayor reducción de la calidad del solvente aumenta el área de la fase globular hasta el régimen de fases en capas, típicas de mayores atracciones superficiales, lo que resulta en conformaciones combinadas formadas por cadenas compactas en capas, como en las fases AE1 y AE1'. Cuando se considera la rigidez, sus efectos aparecen solo en estas fases en capas, lo que da como resultado conformaciones en capas compactas más ordenadas y altamente rígidas, como ocurre en las fases AB y AB'.

Finalmente, comparando el caso del polímero completamente flexible con la cadena más rígida, podemos ver que el modelo **A**, donde solo se varía la calidad del solvente U_{LJ} , muestra una estructura más compleja en sus diagramas de fase presentando seis configuraciones de equilibrio diferentes. Por otro lado, en el modelo **B**, donde se varía la rigidez U_b , ocurrieron menos cambios en las configuraciones de equilibrio del polímero, con la aparición de solo tres fases de equilibrio diferentes. En este modelo, variar la rigidez del polímero produce solo cambios menores en la estructura de los diagramas de fase: primero,

la línea entre las fases adsorbidas AP1 y AE2 sufre un desplazamiento a temperaturas más altas para cadenas más rígidas, y segundo, la fase AP1' de doble capa queda contenida dentro de la región AP1 de una sola capa. Estos resultados muestran que la calidad del solvente tiene un impacto más significativo en las conformaciones de la cadena que la rigidez bajo las condiciones estudiadas en nuestro trabajo.

APÉNDICE A

CÁLCULO DEL ÁNGULO

En este apartado desarrollamos los detalles sobre el cálculo del ángulo necesario para medir las interacciones de flexibilidad del polímero. Es necesario medir los ángulos para calcular el potencial de flexibilidad y es necesario también calcular su derivada para medir las fuerzas de flexibilidad. El procedimiento para medir el ángulo, su coseno y su derivada se tomaron del procedimiento sugerido por Schlick (72). El procedimiento se detalla a continuación.

A.1 IMPLEMENTACIÓN DEL POTENCIAL

En el código de Fortran, la subrutina que calcula la fuerza de flexibilidad se llama *FBEND*. En ella se calcula el potencial como:

```
pot = (1.d0 + cs(i))*kcon
```

Donde *kcon* representa la constante de rigidez y *cs(i)* el coseno del ángulo con vértice en la partícula *i*. Este potencial es una variación del potencial empleado por Möddel et al. (55) con la forma descrita en la ecuación 3.5:

$$E_b(\theta; U_b) = U_b \sum_{i=2}^{N-1} (1 - \cos \theta_i) \quad (\text{A.1})$$

Donde $U_b \equiv kcon$ y $\cos \theta_i \equiv cs(i)$. Cabe señalar que, para efectos prácticos, el potencial del código se implementó con un signo de suma + en lugar de resta en el coseno para emplear una definición visualmente más sencilla del ángulo con éste en medio de los vectores de posición relativa de las partículas, en lugar de estar entre un vector y la imagen del otro como se ve en la figura 20.

De manera que el potencial se minimiza en $\theta = 180^\circ$, es decir, cuando el polímero está completamente extendido, a diferencia del de Möddel donde esto ocurre cuando $\theta = 0^\circ$.

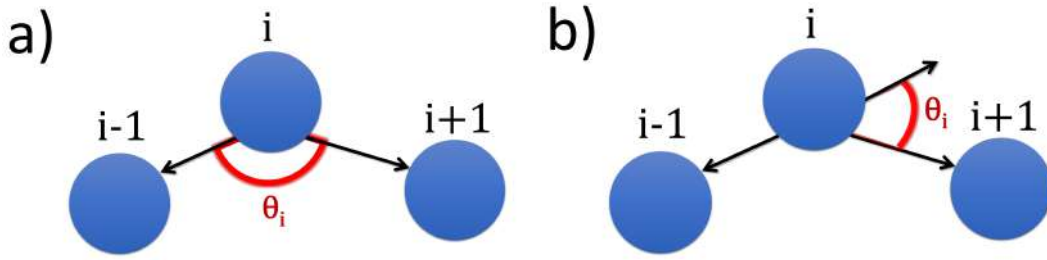


Figura 20: Posición del ángulo θ_i entre los monómeros $i-1$, i e $i+1$. Se muestra en (a) la configuración empleada en el código y en (b) la de la fórmula de la ecuación A.1.

Cada $\cos \theta_i$ se calcula dentro de la subrutina **dercos** y se guarda dentro del arreglo **cs** de n entradas. Hay que poner especial atención al paso de los argumentos que es como sigue:

```
Call dercos(n,i-1,i,i+1,i,dcosx,dcosy,dcosz,cs)
SUBROUTINE DERCOS(n,Ka,Le,Me,Ne,dcosx,dcosy,dcosz,coseno)
```

Las variables (**Ka**, **Le**, **Me**, **Ne**) corresponden a las partículas **K**, **L**, **M** y **N** de la figura A.21(a) basada en el diagrama empleado por Schlick para calcular el ángulo de torsión entre dichas partículas. Podemos observar cómo en el paso de argumentos se le asigna la partícula i tanto a la variable **Ka** como a **Ne**. Esto hace que el cálculo del ángulo se realice solamente entre tres partículas, como se muestra en la figura A.21(b), que es lo que necesitamos.

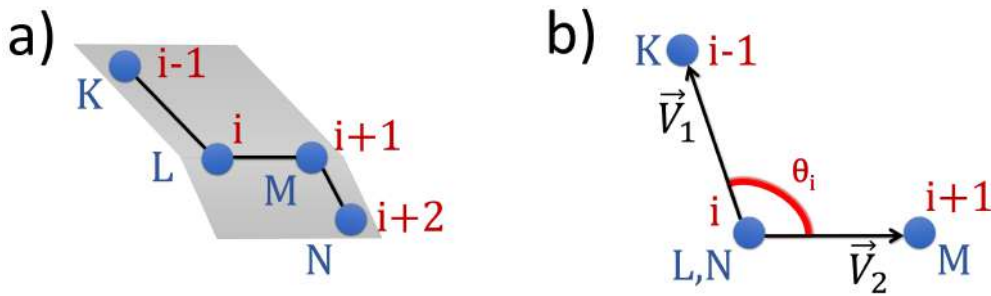


Figura 21: Nomenclatura **K**, **L**, **M** y **N** de las partículas empleadas para medir los ángulos. En (a) se muestra el diagrama como el que emplea Schlick para medir el ángulo de torsión entre cuatro partículas que definen dos planos, en gris. En (b) se muestra la adaptación que usamos en nuestro código para medir solamente el ángulo entre tres partículas. Podemos observar también la orientación empleada para medir los vectores entre partículas.

Con el cambio que implementamos podemos definir los vectores \vec{V}_1 y \vec{V}_2 con componentes:

```

xx1 = x(Ka)-x(Le)
yy1 = y(Ka)-y(Le)
zz1 = z(Ka)-z(Le)

```

```

xx2 = x(Me)-x(Ne)
yy2 = y(Me)-y(Ne)
zz2 = z(Me)-z(Ne)

```

De esta forma se puede calcular coseno del ángulo sabiendo que $\vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2 = |\vec{V}_1| |\vec{V}_2| \cos \theta$ de donde obtenemos la ecuación 3.6 de la forma:

$$\cos \theta = \frac{\vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2}{|\vec{V}_1| |\vec{V}_2|} \quad (\text{A.2})$$

Con esta fórmula se calculan los $n - 2$ cosenos de los ángulos y se retorna su valor en la subrutina **dercos**.

A.2 CÁLCULO DE LAS FUERZAS

Para calcular la fuerza de dobladura se requiere calcular la derivada del potencial (que es función de θ) con respecto a x, y y z . Por cada ángulo se calculan entonces tres fuerzas, una sobre cada partícula: $i - 1, i$ e $i + 1$.

Tomemos por ejemplo la fuerza que siente la partícula i . Para un potencial de la forma $E_{bi} = U_b(1 + \cos \theta_i)$ las fuerzas se calculan como $\vec{F}_i = -\nabla E_b = -\frac{\partial U}{\partial x_i} \hat{i} - \frac{\partial U}{\partial y_i} \hat{j} - \frac{\partial U}{\partial z_i} \hat{k}$.

Por ejemplo, para la componente x tenemos:

$$F_{xi} = -\frac{\partial E_{bi}}{\partial x_i} = -U_b \frac{\partial \cos \theta_i}{\partial x_i} \quad (\text{A.3})$$

En el código, esta expresión está implementada de la siguiente forma:

```

do i=2,n-1
...
fbenx(i)=fbenx(i)+(-1.d0*kcon)*dcosx(2)
fbeny(i)=fbeny(i)+(-1.d0*kcon)*dcosy(2)
fbenz(i)=fbenz(i)+(-1.d0*kcon)*dcosz(2)
...

```

end do

Donde la variable `dcosx(2)` es un arreglo de tres entradas que corresponde a la derivada $\frac{\partial \cos \theta_i}{\partial x_i}$ y el número entre paréntesis indica el número de la partícula de acuerdo con la regla $\{i-1, i, i+1\} \rightarrow \{1, 2, 3\}$. En este caso 2 se refiere entonces a la partícula de en medio, i .

Una manera de calcular las derivadas del coseno del ángulo respecto a x , y , y z se detalla a continuación, también a partir del análisis de Schlick.

A partir de la ecuación 3.6 del coseno de la forma:

$$\cos \theta = \frac{\vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2}{[(\vec{V}_1 \cdot \vec{V}_1)(\vec{V}_2 \cdot \vec{V}_2)]^{1/2}} \quad (\text{A.4})$$

Podemos definir las variables:

$$\tilde{N} = \vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2 \quad (\text{A.5})$$

$$D = (\vec{V}_1 \cdot \vec{V}_1)(\vec{V}_2 \cdot \vec{V}_2) \quad (\text{A.6})$$

$$\tilde{D} = D^{1/2} \quad (\text{A.7})$$

De manera que la ecuación A.4 se puede reescribir como $\cos \theta = \tilde{N}/\tilde{D}$ o bien, $\tilde{D} \cos \theta = \tilde{N}$. Tomando por ejemplo la derivada respecto a x de esta última expresión nos queda $\frac{\partial}{\partial x}(\tilde{D} \cos \theta) = \frac{\partial \tilde{N}}{\partial x}$, que desarrollada toma la forma $\frac{\partial \tilde{D}}{\partial x} \cos \theta + \tilde{D} \frac{\partial \cos \theta}{\partial x} = \frac{\partial \tilde{N}}{\partial x}$, de donde:

$$\frac{\partial \cos \theta}{\partial x} = \left(\frac{\partial \tilde{N}}{\partial x} - \frac{\partial \tilde{D}}{\partial x} \cos \theta \right) \frac{1}{\tilde{D}} \quad (\text{A.8})$$

Esto significa que para encontrar la derivada de coseno debemos calcular las parciales $\frac{\partial \tilde{N}}{\partial x}$ y $\frac{\partial \tilde{D}}{\partial x}$. Para la derivada de \tilde{D} podemos recordar de la ecuación A.7 que $\tilde{D} = D^{1/2}$ por lo que $\frac{\partial \tilde{D}}{\partial x} = \frac{\partial \tilde{D}}{\partial D} \frac{\partial D}{\partial x}$, donde $\frac{\partial \tilde{D}}{\partial D} = -\frac{1}{2} D^{-1/2} = \frac{1}{2\tilde{D}}$. Sustituyendo en la ecuación anterior queda:

$$\frac{\partial \tilde{D}}{\partial x} = \frac{1}{2\tilde{D}} \frac{\partial D}{\partial x} = \frac{1}{2\tilde{D}} \frac{\partial D}{\partial x} \quad (\text{A.9})$$

Por otra parte, para encontrar $\frac{\partial \tilde{N}}{\partial x}$ debemos tomar en cuenta de la ecuación A.5: $\tilde{N} = \vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2$ donde \vec{V}_1 y \vec{V}_2 que estos vectores tienen las coordenadas de los monómeros K, L y M, (o bien, $i - 1$, i e $i + 1$, respectivamente). Por lo tanto, hay que indicar con respecto a cual de las partículas vamos a derivar. Para clarificar este punto podemos emplear la siguiente notación:

$$\vec{V}_1 = \vec{R}^{KL} = (x^K - x^L)\hat{i} + (y^K - y^L)\hat{j} + (z^K - z^L)\hat{k} \quad (\text{A.10})$$

$$\vec{V}_2 = \vec{R}^{ML} = (x^M - x^L)\hat{i} + (y^M - y^L)\hat{j} + (z^M - z^L)\hat{k} \quad (\text{A.11})$$

Tomando solamente la componente x como ejemplo podemos decir que

$$\frac{\partial (\vec{R}^{KL} \cdot \vec{R}^{ML})}{\partial x^P} = \frac{\vec{R}^{KL}}{\partial x^P} \vec{R}^{ML} + \vec{R}^{KL} \frac{\partial \vec{R}^{ML}}{\partial x^P} \quad (\text{A.12})$$

Donde P puede referirse a cualquiera de las partículas $P = K, L, M$. (Recordando que $N \equiv L$). Esta expresión se puede reescribir entonces como:

$$\frac{\partial (\vec{R}^{KL} \cdot \vec{R}^{ML})}{\partial x^P} = (\delta_{KP} - \delta_{LP}) (x^M - x^L) + (x^K - x^L) (\delta_{MP} - \delta_{LP}) \quad (\text{A.13})$$

Donde δ representa la función delta de la forma $\delta_{KP} = 1$ cuando $K = P$ y $\delta_{KP} = 0$ cuando $K \neq P$. Esto queda implementado en el código dentro de la forma:

```
j=1
do P=Le-1,Le+1                ! P toma el valor de K, L y M

dnumx=0.0d0                    ! Inicialización de las variables
dden1x=0.0d0
dden2x=0.0d0

num=xx1*xx2+yy1*yy2+zz1*zz2   ! Producto punto de V1 con V2
den1=xx1*xx1+yy1*yy1+zz1*zz1  ! Magnitud al cuadrado del vector V1
den2=xx2*xx2+yy2*yy2+zz2*zz2  ! Magnitud al cuadrado del vector V2
den=(den1*den2)**0.5d0         ! Magnitud de V1 por magnitud de V2
```

```

coseno(Le)=num/den          ! Numerador entre denominador
cs=coseno(Le)               ! Coseno de la partícula i.

dden1x=2.0d0*(DER1(Ka,Le,P)*xx1) ! Función delta en V1
dden2x=2.0d0*(DER1(Me,Ne,P)*xx2) ! Función delta en V2
dnumx=DER1(Me,Ne,P)*xx1+DER1(Ka,Le,P)*xx2
! Derivada del numerador respecto a x
ddenx=(dden1x*den2+dden2x*den1)/(2.0d0*den)
! Derivada del denominador respecto a x dividida por 2(D^1/2)

dcosx(j)=(dnumx-ddenx*cs)/den ! Derivada del coseno respecto a x

j = j +1
end do

```

Donde podemos identificar las siguientes variables: $\tilde{N} = \text{num}$, $\tilde{D} = \text{den}$ y $\frac{\partial \cos \theta}{\partial x} = \text{dcosx}(j)$. Cabe señalar que la función DER1 que aparece en el código es la encargada de implementar la función delta empleada para simplificar el cálculo de la derivada respecto a la coordenada x de cada partícula involucrada en el potencial. Se muestra a continuación la estructura de la función:

```

double precision function DER1(ii,jj,kk)
integer (kind=8) :: ii,jj,kk
der1=0.0d0
if (kk .eq. ii) der1=1.0d0
if (kk .eq. jj) der1=-1.0d0
return
end

```

Este mismo análisis está implementado en el código para cada componente. Todas las funciones y del cálculo de la derivada del coseno fueron tomadas y adaptadas para nuestro sistema a partir del trabajo de Schlick.

APÉNDICE B

TERMOSTATO DE NOSÉ-HOOVER

De manera estándar, los métodos que se usan en las simulaciones para actualizar las posiciones y velocidades de las partículas conservan las cantidades N , V y E (número de partículas, volumen y energía del sistema), las cuales corresponden a un ensamble microcanónico. Si queremos intercambiar alguna de las cantidades que se conservan por otra, es necesario modificar las ecuaciones presentes introduciendo una nueva restricción al sistema. Para el caso del ensamble canónico este cambio corresponde a conservar la temperatura en lugar de la energía y tener así constantes las cantidades N , V y T .

Existen varias técnicas más o menos adecuadas para aplicar esta restricción. Por mencionar un ejemplo, en la técnica de Andersen se mantiene constante la temperatura por medio de un proceso estocástico que simula colisiones de las partículas con un sistema de reserva a temperatura constante, lo cual ajusta las velocidades de manera aleatoria a un valor dentro de la distribución Gaussiana que corresponde a la temperatura indicada.

Por otra parte, en la técnica de Nosé-Hoover (ideada por Nosé y adaptada por Hoover) se emplea un enfoque determinístico. En este caso, Nosé parte de un Lagrangiano extendido que incluye nuevas coordenadas y velocidades artificiales que dirigen al sistema a presentar una temperatura constante resultados consistentes con el ensamble canónico (16).

A continuación describimos como se adaptó e implementó este termostato en nuestro código a partir de los códigos de Fortran (caso de estudio 11) y la teoría del reconocido libro de simulaciones moleculares de Frenkel ((16) (Más detalles en el capítulo 6 del libro).

B.1 LAGRANGIANO EXTENDIDO

A partir del Lagrangiano del sistema se agrega una nueva coordenada s , que escala el paso de tiempo de la simulación, y una “masa efectiva” asociada, Q , en la forma:

$$\mathcal{L}_{Nose} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} s^2 \dot{\vec{r}}^2 - \mathcal{U}(\vec{r}^N) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - \frac{L}{\beta} \ln s \quad (\text{B.1})$$

A partir de esta expresión se puede escribir el Hamiltoniano del sistema como:

$$\mathcal{H}_{Nose} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i s^2} + \mathcal{U}(\vec{r}^N) + \frac{p_s^2}{2Q} + L \frac{\ln s}{\beta} \quad (\text{B.2})$$

Donde los momentos conjugados se obtienen a partir del lagrangiano de la forma usual, como:

$$\vec{p}_i \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\vec{r}}_i} = m_i s^2 \dot{\vec{r}}_i \quad (\text{B.3})$$

$$p_s \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{s}} = Q \dot{s} \quad (\text{B.4})$$

A partir de aquí se pueden obtener las ecuaciones de movimiento:

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_{Nose}}{\partial \vec{p}_i} = \frac{\vec{p}_i}{m_i s^2} \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{Nose}}{\partial \vec{r}_i} = -\frac{\partial \mathcal{U}(\vec{r}^N)}{\partial \vec{r}_i} \quad (\text{B.6})$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_{Nose}}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q} \quad (\text{B.7})$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{Nose}}{\partial s} = \frac{1}{s} \left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i s^2} - \frac{L}{\beta} \right) \quad (\text{B.8})$$

Entonces, haciendo un escalamiento sobre la coordenada s se genera un nuevo conjunto de variables:

$$r' = r \quad (\text{B.9})$$

$$p' = p/s \quad (\text{B.10})$$

$$s' = s \quad (\text{B.11})$$

$$\Delta t' = \Delta t / s \quad (\text{B.12})$$

Quitando la notación primada (por simplicidad) y representando la derivada respecto al tiempo con un punto, se sustituyen estas expresiones en las ecuaciones B.5 a B.8 y se obtiene el nuevo conjunto:

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\dot{\vec{p}}_i}{m_i} \quad (\text{B.13})$$

$$\dot{\vec{p}}_i = \frac{\partial \mathcal{U}(\vec{r}^N)}{\partial \vec{r}_i} - \xi \vec{p}_i \quad (\text{B.14})$$

$$\dot{\xi} = \left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{L}{\beta} \right) / Q \quad (\text{B.15})$$

$$\frac{\dot{s}}{s} = \frac{d \ln s}{dt} = \xi \quad (\text{B.16})$$

Este conjunto tiene la particularidad de que conserva la siguiente cantidad que llamamos \mathcal{H}'_{Nose} :

$$\mathcal{H}'_{Nose} = \sum_{i=1}^N \frac{\dot{\vec{p}}_i}{2m_i} + \mathcal{U}(\vec{r}^N) + \frac{\xi^2 Q}{2} + L \frac{\ln s}{\beta} \quad (\text{B.17})$$

Que, si bien tiene una forma muy similar al Hamiltoniano original, no es un Hamiltoniano por sí mismo ya que no se pueden obtener las ecuaciones de movimiento a partir de él. Sin embargo, cumple con el cometido de que los promedios obtenidos de las cantidades físicas observables son equivalentes a los que se obtienen en el ensamble canónico (NVT).

Los detalles particulares de este análisis se pueden consultar con más detalle en el capítulo 6 del libro de Frenkel (16). En la siguiente sección analizamos cómo implementar estas ecuaciones en un código de Fortran.

B.2 IMPLEMENTACIÓN EN EL CÓDIGO

La implementación basada en los códigos de los casos de estudio (16), en particular del caso 11, se detalla a continuación adaptada a nuestro sistema.

El código del termostato originalmente está compuesto por dos subrutinas llamadas **SAMPLE** y **SOLVE**, cada una con sus respectivos parámetros. La estructura general de la simulación con el termostato implementado es la siguiente:

```

!-----Inicialización de parámetros del termostato-----

npart = n                ! Número de partículas
G=3*npart                ! Número de grados de libertad
S=0                      ! Parámetro s
PS = (sumv2-G*sig)/Q     ! Momento asociado a s

ekin = sumv2*0.5d0       ! Energía cinética

i=1                      ! Paso 1
Call SAMPLE(npart,0,i,En,ekin,hami) ! Subrutina de muestreo

!----- Fuerzas Totales -----

Call Fuerzas(i,n,fx,fy,fz,epot,epot1)
! Fuerzas necesarias para el primer paso de iteración

!- - - - - Iteraciones principales del programa - - - - -

Do k = 1, npasos
Call SOLVE(1, fx, fy, fz, ekin, dt, 123456, sig, epot, hami)
Call Fuerzas(k,n,fx,fy,fz,epot,epot1)
Call SOLVE(2, fx, fy, fz, ekin, dt, 123456, sig, epot, hami)

! Resto de la simulación. Se guardan datos y se miden promedios.

End Do

```

Cabe señalar que la subrutina **SAMPLE**, con el segundo parámetro igual a cero, inicializa parámetros de muestreo necesarios para calcular la función de distribución radial y el desplazamiento cuadrático medio de las partículas. Sin embargo, aunque está implementado en nuestro código, en la versión final del mismo no se monitorea ninguna cantidad relacionada con esta subrutina por lo que no influye en los resultados del código.

Por otro lado, la subrutina **SOLVE** es llamada dos veces con el primer parámetro igual a 1 la primera vez e igual a 2 en la segunda. Internamente, la función cuenta con un selector **Switch** ligado a este parametro que le indica a la función que acciones tomar. Esta subrutina es la encargada de implementar propiamente el termostato.

Se emplea la técnica de *Velocity Verlet* para actualizar posiciones y velocidades. Nos basamos en la descripción de la técnica mencionada en el apéndice E.2 del libro de Frenkel (16) para ahondar en los detalles de la implementación en el código. Originalmente, en el ensamble microcanónico, esta técnica tiene la forma:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)\Delta t^2}{2m} \quad (\text{B.18})$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{f(t + \Delta t) + f(t)}{2m}\Delta t \quad (\text{B.19})$$

Combinando estas ecuaciones con las ecuaciones de movimiento del termostato (ecs. B.13 a B.16) se puede actualizar las posiciones y velocidades de la forma:

$$r_i(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + [f(t)/m_i - \xi(t)v_i(t)]\frac{\Delta t^2}{2} \quad (\text{B.20})$$

$$v_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}(\mathbf{t}) + [f_i(t + \Delta t)/m_i - \xi(t + \Delta t)v_i(t + \Delta t) + \mathbf{f}_i(\mathbf{t})/m_i - \xi(\mathbf{t})\mathbf{v}_i(\mathbf{t})]\frac{\Delta t}{2} \quad (\text{B.21})$$

Donde podemos notar que los términos en negritas se refieren a la velocidad de un medio paso más adelante:

$$v(t + \Delta t/2) = v(t) + [f_i(t)/m_i - \xi(t)v_i(t)]\frac{\Delta t}{2} \equiv v'_i \quad (\text{B.22})$$

Esto nos permite reescribir la ecuación B.21 como:

$$\mathbf{v}_i(\mathbf{t} + \Delta \mathbf{t}) = v'_i + [f_i(t + \Delta t)/m_i - \xi(t + \Delta t)\mathbf{v}_i(\mathbf{t} + \Delta \mathbf{t})]\frac{\Delta t}{2} \quad (\text{B.23})$$

Entonces, podemos separar el cálculo de $v_i(t + \Delta t)$ en dos pasos. En el primero calculamos v'_i para lo cual se requieren las velocidades y las fuerzas al tiempo t . Después, como paso intermedio, necesitamos calcular las nuevas fuerzas, al tiempo $t + \Delta t$, es decir del siguiente paso. Finalmente, en el segundo paso podemos calcular la nueva velocidad resolviendo nuevamente la ecuación B.23. El problema es que la nueva velocidad $v_i(t + \Delta t)$ aparece en ambos lados de la ecuación. Para resolver un problema de este estilo se requiere de un algoritmo de tipo predictor-corrector como el que se emplea en este caso (16).

Esto se puede observar en el código del termostato de la siguiente forma. Mostramos las secciones del código y después analizamos el papel que toma cada variable implementada.

En la primera llamada de la subrutina **SOLVE**, con el parámetro **Switch=1** se actualizan las posiciones y se realiza el primer paso de actualización de la velocidad como se observa a continuación:

```
SUBROUTINE SOLVE(Switch,Fx,Fy,Fz,Enkin,Delt,Iseed,Temp,Enpot,H)
```

```
use coor
```

```
! (...) Declaracion de otras variables
```

```
IF (Switch.EQ.1) THEN
```

```
!-----Ecuaciones de movimiento-----
```

```
delt2 = Delt*Delt/2
```

```
delth = Delt/2
```

```
sumv2 = 0
```

```
DO i = 1, NPART
```

```
  X(i) = X(i) + Delt*VX(i) + delth*(Fx(i)-PS*VX(i))
```

```
  Y(i) = Y(i) + Delt*VY(i) + delth*(Fy(i)-PS*VY(i))
```

```
  Z(i) = Z(i) + Delt*VZ(i) + delth*(Fz(i)-PS*VZ(i))
```

```
  sumv2 = sumv2 + VX(i)**2 + VY(i)**2 + VZ(i)**2
```

```
  VX(i) = VX(i) + delth*(Fx(i)-PS*VX(i))
```

```
  VY(i) = VY(i) + delth*(Fy(i)-PS*VY(i))
```

```
  VZ(i) = VZ(i) + delth*(Fz(i)-PS*VZ(i))
```

```
END DO
```

```
S = S + (sumv2-G*Temp)*delt2/Q
```

```
PS = PS + (sumv2-G*Temp)*delth/Q
```

```
ELSE IF (Switch ...)
```

Donde podemos observar que **Q**, **S** y **PS** son variables de tipo **Real** de doble precisión donde **Q** es la “masa efectiva” del termostato y **PS** es el parámetro de acoplamiento correspondiente a la variable $PS \equiv \xi(t)$. **S** por otra parte ayuda al cálculo de **PS** como veremos más adelante.

Además, **G** es una variable de tipo entero que corresponde al número de grados de libertad del sistema, $G=3*\text{npart}$, como se mostró al inicio de la sección. Y finalmente, **Temp** corresponde a la temperatura objetivo que debe alcanzar el sistema, que en nuestro caso está guardada en la variable **sig**.

Podemos notar el uso de un módulo llamado **coor**, el cual se define al inicio del código principal y es el que se encarga de definir algunos parámetros básicos de la simulación (como las posiciones de las partículas y el número de estas) y entre ellos los parámetros del termostato:

```
module coor
  integer, parameter :: npmax=5000
  real (kind=8) :: x(npmax),y(npmax),z(npmax)
  real (kind=8) :: q,s,ps,AL
  Integer (kind=8):: npart,G

!  x(i),y(i),z(i)      : Posición de la partícula i
!  npart               : Número total de partículas
!  q                   : Masa efectiva de Nosé-Hoover
!  g                   : Número de grados de libertad
!  s,ps                : Parámetros de acoplamiento de Nosé-Hoover
end module coor
```

Después de este cálculo, en el código principal, se realiza el paso intermedio por medio de una llamada a la subrutina **Fuerzas** para calcular las fuerzas y posteriormente, como último paso, se vuelve a llamar a la subrutina **SOLVE** ahora con el parámetro **Switch=2**. En esta segunda parte se encuentra la velocidad del siguiente paso con la técnica de predictor-corrector. Para hacer más sencilla la interpretación del código, esta parte se muestra por bloques, cada uno con su respectiva explicación.

```
ELSE IF (Switch.EQ.2) THEN
  !---final update velocity
  delth = Delt/2
  err = 1.D-10
  sumv2 = 0
  DO i = 1, NPART
    vxn(i) = VX(i)
    vyn(i) = VY(i)
```

```

    vzn(i) = VZ(i)
    sumv2 = sumv2 + vxn(i)*vxn(i) + vyn(i)*vyn(i) + vzn(i)*vzn(i)
END DO

```

En esta parte del código se define `delth` como la mitad de paso de tiempo, `err=1.D-10` como el criterio de convergencia del algoritmo predictor y `sumv2` como la magnitud de la velocidad al cuadrado.

```

psn = PS
ready = .FALSE.
iter = 0
DO WHILE (.NOT.ready.AND.iter.LT.100)
    iter = iter + 1
    pso = psn
    delps = 0
    DO i = 1, NPART
        !<<< 1er Ciclo>>>
    END DO
    di = -(pso*delth+1)
    delps = delps - di*((-sumv2+G*Temp)*delth/Q-(PS-pso))
    delps = delps/(-Delt*delth*sumv2/Q+di)
    sumv2 = 0
    DO i = 1, NPART
        !<<<2do Ciclo>>>
    END DO
    psn = pso + delps
    ---test for convergence
    ready = .TRUE.
    i = 0
    DO WHILE (i.LE.NPART.AND.ready)
        !<<<3er Ciclo>>>
    END DO
END DO

```

Inmediatamente después, se inicializan las variables `ready`, de convergencia del algoritmo, `iter` para correr el *DO WHILE* principal un máximo de 100 veces, `psn` que actualiza a la variable `PS`, y `delps` que indica cuanto cambia el valor de `PS` en cada iteración del algoritmo. Cabe señalar que en las variables `pso`, `psn`, `vxo`, `vxn` se utiliza la

notación con terminación *o* para el valor *original* o inicial y *n* para el valor *nuevo* o actualizado.

Después comienzan los ciclos internos del algoritmo enumerados como primero, segundo y tercero. Cada uno de ellos se mostrará por separado. En general, la estructura del algoritmo es muy similar al cálculo de la nueva velocidad, pero de forma iterativa variando PS en cada ciclo. Esto es, en el primer ciclo se estima una nueva velocidad un medio paso de tiempo adelante, en el segundo ciclo se termina de calcular la nueva velocidad un paso de tiempo completo adelante, y en el último ciclo se prueba qué tan buena fue la aproximación y se acepta o rechaza en función del error definido como criterio al inicio del algoritmo.

Podemos observar este funcionamiento en cada ciclo. Por ejemplo, en el primer ciclo tenemos que:

```
DO i = 1, NPART
  vxo(i) = vxn(i)
  vyo(i) = vyn(i)
  vzo(i) = vzn(i)
  bx(i) = -delth*(Fx(i)-pso*vxo(i)) - (VX(i)-vxo(i))
  ri = vxo(i)*Delt/Q
  delps = delps + ri*bx(i)
  by(i) = -delth*(Fy(i)-pso*vyo(i)) - (VY(i)-vyo(i))
  ri = vyo(i)*Delt/Q
  delps = delps + ri*by(i)
  bz(i) = -delth*(Fz(i)-pso*vzo(i)) - (VZ(i)-vzo(i))
  ri = vzo(i)*Delt/Q
  delps = delps + ri*bz(i)
END DO
```

En este ciclo se actualiza la variable **delps** en términos de las velocidades **bx(i)**, **by(i)**, **bz(i)** y las “posiciones” **ri**. La variable **delps** representa un valor de cambio $\Delta\xi$ que ayuda a aproximar por iteraciones el valor de ξ .

Al término de este ciclo se define la variable **di** que ayuda a incrementar $\Delta\xi$ en una cantidad proporcional al valor original de $PS = (\text{sum}v^2 - G * \text{Temp}) * \text{delth} / Q$. A partir de aquí comienza el segundo ciclo:

```
DO i = 1, NPART
```



```

vx(i) = vx(i) + (bx(i)+delth*vxo(i)*delps)/di
vy(i) = vy(i) + (by(i)+delth*vyo(i)*delps)/di
vz(i) = vz(i) + (bz(i)+delth*vzo(i)*delps)/di
sumv2 = sumv2 + vx(i)*vx(i) + vy(i)*vy(i) + vz(i)*vz(i)
END DO

```

Aquí se terminan de actualizar la velocidades en términos de las velocidades estimadas $bx(i), by(i), bz(i)$ y al finalizar se obtiene un valor estimado para la nueva ξ , es decir, $psn=ps+delps$.

Ahora que se tiene un valor aproximado de ξ se da permiso al algoritmo de revisar la convergencia activando la variable `ready = .TRUE.` dando comienzo al tercer ciclo que tiene la siguiente estructura:

```

DO WHILE (i.LE.NPART.AND.ready)
  i = i + 1
  IF (i.LE.NPART) THEN
    IF (ABS((vx(i)-vxo(i))/vx(i)).GT.err) ready = .FALSE.
    IF (ABS((vy(i)-vyo(i))/vy(i)).GT.err) ready = .FALSE.
    IF (ABS((vz(i)-vzo(i))/vz(i)).GT.err) ready = .FALSE.
  ELSE
    IF (ABS((psn-ps)/psn).GT.err) ready = .FALSE.
  END IF
END DO

```

Una vez que termina la prueba de convergencia, la variable `ready` le indica al código si debe correr una vez más el ciclo principal o terminar. Y finalmente:

```

DO i = 1, NPART
  VX(i) = vx(i)
  VY(i) = vy(i)
  VZ(i) = vz(i)
END DO

PS = psn
Enkin = sumv2/2.0
H = Enkin + Enpot + (PS**2*Q)/2 + G*Temp*S

```

```
ELSE  
  STOP 'error switch'  
END IF
```

En caso de terminar se actualizan las velocidades de las partículas y otras variables como $\xi \equiv \text{PS}$, la energía cinética Enkin y el Hamiltoniano $\mathcal{H}'_{\text{Nose}} \equiv \text{H}$, y se retornan estos valores como resultado al código principal para continuar con la simulación.

APÉNDICE C

CONSTRUCCIÓN DE UN DIAGRAMA DE FASES

En esta sección se describe de manera más detallada la construcción de los diagramas de fase y las líneas que señalan las transiciones. Se muestran los resultados de las observables tal cual aparecen directamente de las simulaciones para después ser analizadas para encontrar sus extremos. Luego se muestra cómo los extremos en las derivadas de temperatura de las observables indican las transiciones correspondientes para los cambios de fase predominantes (adsorción y colapso) y las transiciones de capa en el régimen flexible. Se presentan como ejemplo los resultados del sistema del modelo C que es el que presenta la mayor cantidad de cambios de fase. Se incluye como referencia el diagrama de fase del mismo modelo C. En él se muestran las líneas de transición en función del extremo, mínimo o máximo, específico de cada observable. Un análisis similar se realizó para los demás modelos estudiados en el presente trabajo.

C.1 ENERGÍA

Tomemos por ejemplo el proceso para analizar los resultados de la energía. Primero obtenemos los resultados de la energía medida en cada simulación, los importamos en OriginLab® y los graficamos para ver su comportamiento al variar los parámetros de temperatura, T , y fuerza de interacción con la superficie, U_w . En la figura 22 se muestran estos resultados en 2D y 3D para diferentes valores de T y U_w .

Ya que contamos con estos resultados, podemos buscar los puntos de transición de fase. Para ello se identifican los extremos de la derivada de primer orden de la función. En este caso, la derivada se realizó con un suavizado de tipo Savitzki-Golay empleando un polinomio de orden 4 y longitud de cuadro de 20 datos. Los resultados en 2D y 3D se muestran en la figura 23. Cabe resaltar que, en el caso de la energía, su derivada respecto a la temperatura es el calor específico, C_v . Como se menciona en el texto principal, para el

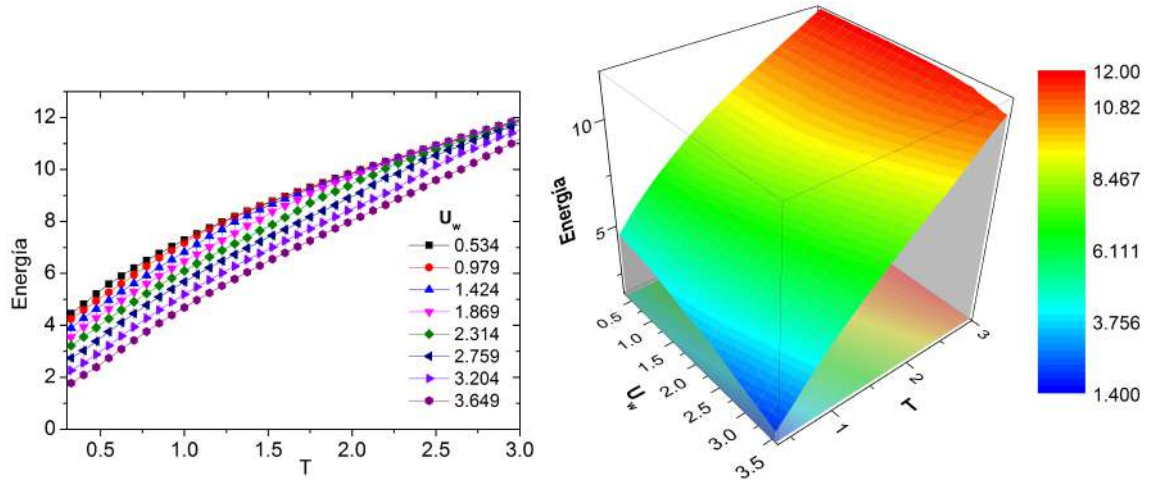


Figura 22: Resultados obtenidos de la energía.

C_v los extremos que son importantes son los máximos. En nuestro trabajo, los resultados nos muestran que éstos máximos están relacionados con las transiciones más fuertes que para este sistema son las relacionadas con la superficie, es decir, la transición de adsorción y la de capas.

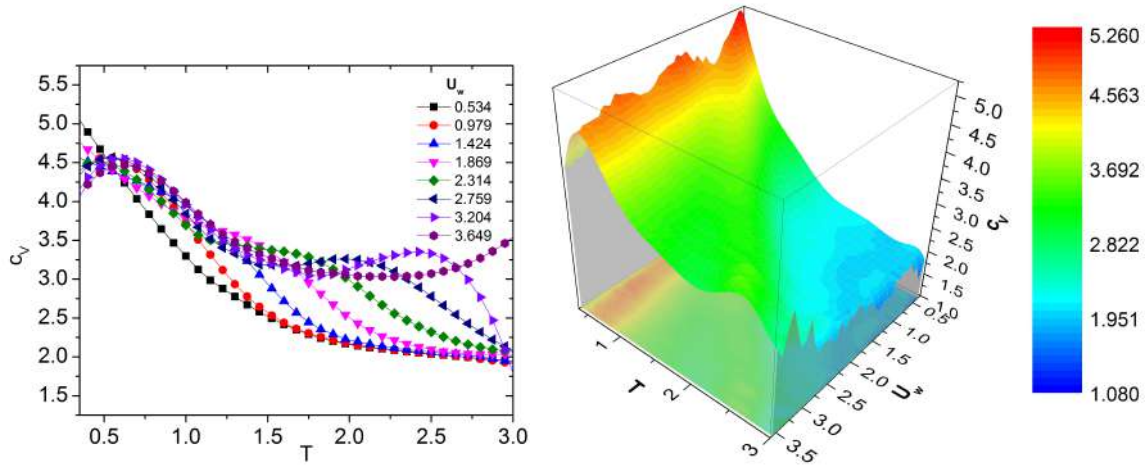


Figura 23: Resultados obtenidos del calor específico.

Los puntos donde la derivada tiene un máximo, o un mínimo, se encuentran empleando un código de Fortran hecho para ese propósito. Una vez identificados, éstos se grafican contra el mapa de color de la derivada en 2D para visualizarlos mejor. Los resultados obtenidos de esta forma se emplean finalmente en el diagrama de fases para indicar las transiciones, como se detalla en la figura 28 de la siguiente sección. En la figura 24 se muestran los máximos encontrados para el calor específico sobre el mapa de colores en 2D del mismo. Este mismo mapa de color se eligió para la construcción del diagrama de

fase final de este sistema ya que la energía toma en cuenta las contribuciones de todas las interacciones del polímero consigo mismo y con el medio que lo rodea.

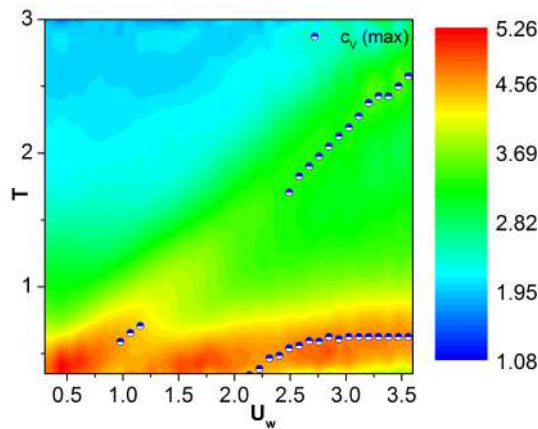


Figura 24: Máximos del calor específico sobre un mapa de color del mismo.

Como se observa en la figura, solamente se pueden detectar un par de líneas de transición por medio de la energía. Para completar el diagrama de fases es necesario monitorear otras observables que sean apropiadas para indicar un tipo específico de cambio o cambios de fase del sistema. En la siguiente sección se muestra cómo se emplean estas otras observables para construir el diagrama de fase final del sistema.

C.2 OTRAS OBSERVABLES

El procedimiento empleado para determinar las regiones de transición se describe a continuación. Primero, seleccionamos la observable relacionada con su respectiva transición. Por ejemplo, el promedio de monómeros adsorbidos M_L está asociado con la transición de adsorción. Luego, encontramos los extremos en la derivada de temperatura de la observable. Cada extremo, si está presente, puede indicar una región de transición de fase. Presentamos esta información en el cuerpo principal del documento en los recuadros de las figuras para diferentes valores de interacción superficial U_w y calidad del solvente U_{LJ} . El tipo de transición y extremo resultante (máximo o mínimo) depende de cada observable.

Por ejemplo, para el caso de M_L , al aumentar la temperatura, el polímero se desorbe y M_L disminuye suavemente de 1 (totalmente adsorbido) a cero (libre). Estos límites asintóticos producen una curva con las características de la representada en la figura 25(a). Así, la desorción está señalada por un mínimo en la derivada de la temperatura, dM_L/dT . Como nota al margen, su derivada es negativa ya que M_L disminuye con la temperatura.

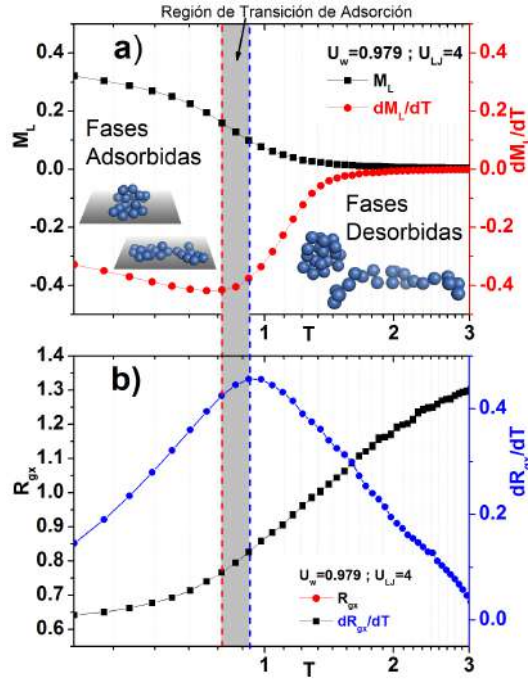


Figura 25: Ejemplos de extremos en las derivadas de temperatura de: a) el número medio de monómeros adsorbidos M_L , y b) la componente perpendicular del radio de giro R_{gx} . Un extremo en la derivada de una observable indica una transición de fase. Las líneas punteadas indican el extremo en el eje horizontal, rojo para M_L y azul para R_{gx} . Encontramos un mínimo para M_L y un máximo para R_{gx} . Ambos extremos señalan la transición de adsorción. Debido a los efectos de tamaño finito se presenta una diferencia en las temperaturas donde ocurre la transición formándose una banda de transición, que se muestra en gris. Como ejemplo, se muestran las conformaciones de las fases desorbida y adsorbida. Es importante señalar que estos extremos indican exclusivamente adsorción.

Otro ejemplo es R_{gx} , la componente perpendicular del radio de giro, R_g , también relacionada con la transición de adsorción ya que la proximidad de la superficie y la fuerza de atracción influyen fuertemente en su comportamiento. R_{gx} está acotado entre dos límites asintóticos: $R_{gx} \approx 0$ para conformaciones adsorbidas, es decir, para fuertes atracciones superficiales, y $R_{gx} = R_{gy} = R_{gz} \neq 0$ en el límite de cadena libre isotrópica a altas temperaturas. Este comportamiento da lugar a la curva creciente entre asíntotas horizontales representada en la figura 25(b) en cuadrados negros, donde el extremo que señala la adsorción es, en este caso, un máximo en la derivada de temperatura dR_{gx}/dT . Este máximo es positivo dado el incremento en R_{gx} con T .

La temperatura de transición señalada por R_{gx} difiere ligeramente de la temperatura señalada por M_L . Esta diferencia está representada en la figura 25 por una banda gris. Los efectos de tamaño finito son responsables de este comportamiento (55; 56), que da lugar a las bandas de transición sombreadas en azul en los diagramas de fase.

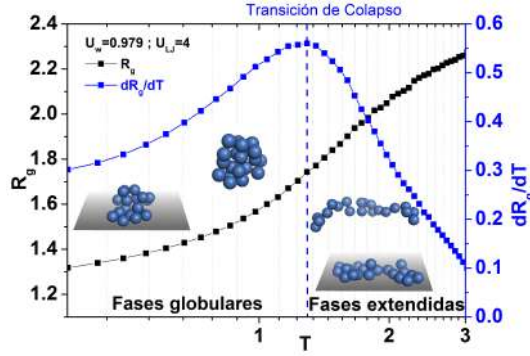


Figura 26: Ejemplo de la derivada respecto a la temperatura del radio de giro R_g . Un extremo en la derivada de una observable indica una transición de fase. La línea punteada indica el extremo en el eje horizontal. Encontramos máximos para R_g que señalan la transición del colapso. Como referencia, se muestran las conformaciones de las fases extendida y colapsada.

Diferentes observables señalan otros cambios de fase. Por ejemplo, el radio de giro, R_g , se usa para localizar la transición del colapso. Al ser una propiedad local de la cadena relacionada con su tamaño, R_g ayuda a distinguir entre conformaciones colapsadas y extendidas. Esta observable exhibe un comportamiento muy similar al de su componente perpendicular, R_{gx} . Así, la gráfica de R_g se asemeja a la de su componente, aunque la información que contiene se relaciona con un cambio de fase diferente. Como se muestra en la figura 26, R_g está acotado entre su valor mínimo a bajas temperaturas y su valor máximo a temperaturas más altas. La curva resultante en cuadrados negros presenta un máximo en su derivada de temperatura, dR_g/dT , que se muestra en azul. Este máximo indica una ubicación aproximada donde ocurre el colapso y está presente solo en los diagramas de fase con calidades de solvente más bajas $U_{LJ} = 2, 4$.

Otros extremos señalan más transiciones de capas en las derivadas de las observables apropiadas. Por ejemplo, en la figura 27, los extremos en las derivadas de M_L y la energía E (el calor específico, C_v) indican las transiciones de capa doble y simple en las fases AB' y AB, respectivamente. También se muestran histogramas y conformaciones de muestra para cada fase. En la fase AB, prácticamente todo el polímero se adhiere a la superficie, mientras que en la fase AB' algunos monómeros pasan a una segunda capa. Estas fases están presentes en el sistema con $U_{LJ} = 4$ y $U_b = 2$ a bajas temperaturas y fuertes interacciones superficiales.

Por simplicidad, solo se indican las transiciones de capas, pero otros extremos en las derivadas de las observables están relacionados con otras transiciones. Por ejemplo, los extremos más a la derecha en ambas figuras, conectados por una línea gris punteada,

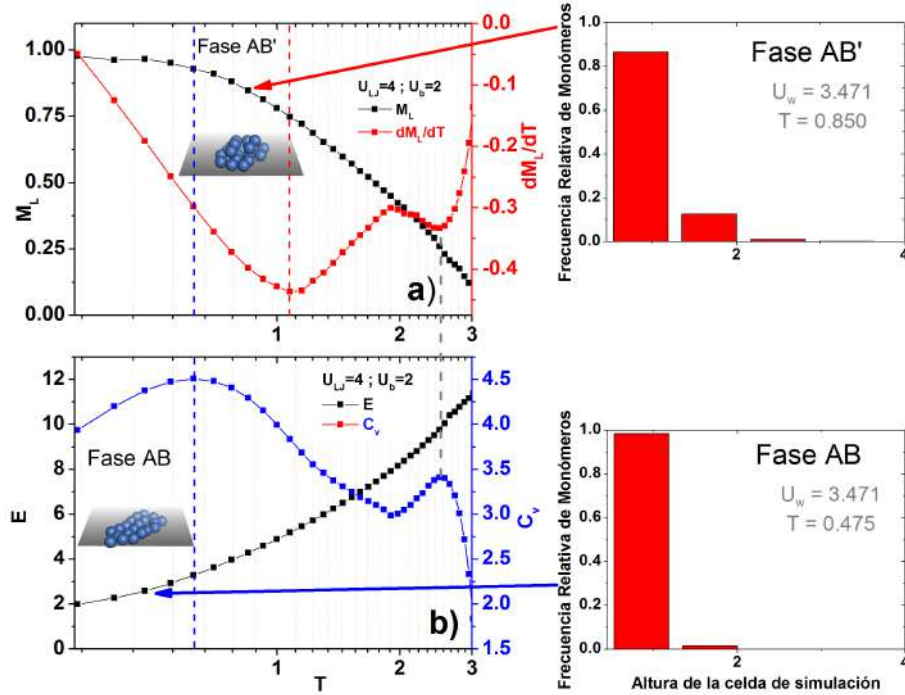


Figura 27: Ejemplo de extremos en las derivadas de temperatura de M_L y la energía E , es decir, el calor específico C_v , en puntos seleccionados para el sistema con $U_{LJ} = 4$ y $U_b = 2$. Estos extremos señalan las transiciones de capa doble y simple, respectivamente. La fase AB' de doble capa está delimitada entre el mínimo de M_L , representado por una línea discontinua roja, y el máximo de C_v , que se muestra en azul. La fase de monocapa AB aparece a temperaturas por debajo del máximo en C_v . Se muestran conformaciones de muestra e histogramas para estas fases, las cuales indican el grado de adsorción de los monómeros. La altura del cuadro en los histogramas se muestra solo hasta 4 unidades para mayor claridad. Otras transiciones también aparecen en los extremos de las derivadas; por ejemplo, la línea gris discontinua indica la transición de adsorción.

señalan la transición de adsorción descrita anteriormente. Se proporciona más información sobre los histogramas en la sección D.

Este análisis se aplica a cada observable para todas las temperaturas y valores de fuerza de atracción superficial para construir los diagramas de transición de fase completos en función de los parámetros del sistema. Las combinaciones de estas condiciones dan lugar a las diferentes fases y se indican mediante extremos en sus derivadas respecto a la temperatura. Como referencia, la figura 28 muestra los extremos y observables específicos, como se describe arriba, empleados para construir el diagrama de fase del sistema C con $U_{LJ} = 4$ y $U_b = 2$. Cuando dos o más observables indican la misma transición de fase, aparece una región de transición (dibujada en color sombreado). Podemos observar cómo los máximos en las derivadas de R_{gx} y los mínimos en M_L conforman la transición de

adsorción mientras que los máximos en R_g y la distancia de principio-fin, R_{ee} , se utilizan para construir la transición de colapso.

Otros extremos de algunas observables pueden monitorear los cambios en las conformaciones del polímero en condiciones más extremas, como a temperaturas más bajas bajo una mayor fuerza de atracción con la superficie. Por ejemplo, las fases AB' y AB aparecen en estas condiciones y están señaladas por mínimos en M_L , máximos en R_{gx} y C_v , respectivamente. Se utilizó un procedimiento similar para construir el resto de los diagramas para las diferentes condiciones.

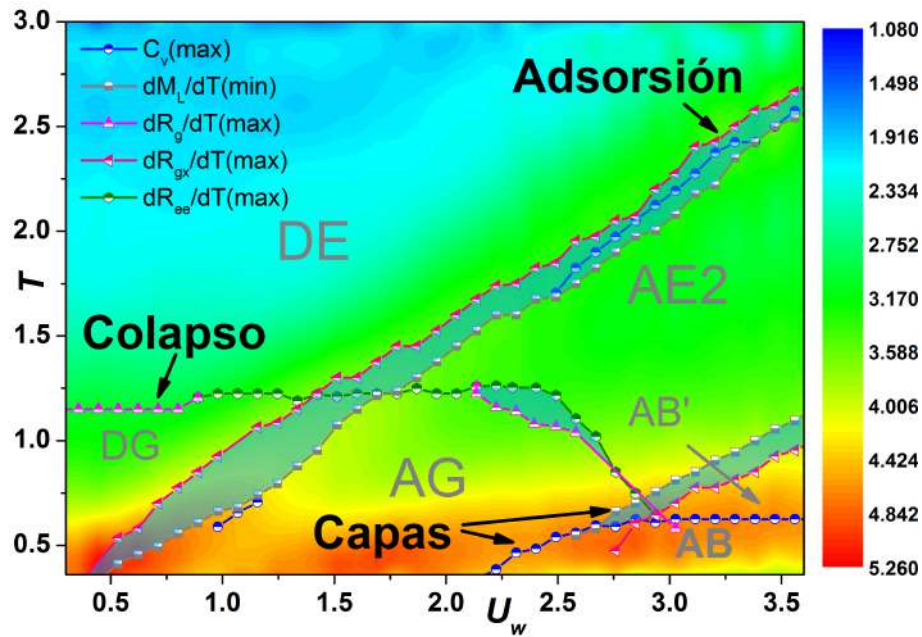


Figura 28: Diagrama de fase para la cadena más rígida en las condiciones más bajas de calidad del solvente con valores $U_b = 2.0$ de rigidez y $U_{LJ} = 4$ de calidad del solvente. Las observables monitoreadas en este diagrama son el calor específico, C_v , el número promedio de monómeros adsorbidos, M_L , el radio de giro, R_g y su componente perpendicular, R_{gx} , y la distancia principio-fin, R_{ee} . Las líneas indican las diferentes transiciones de fase señaladas por los mínimos o máximos de las derivadas de las observables como se indica en las etiquetas. El código de color representa el C_v . Las fases son: Desorbido-Extendido, DE; Desorbido-Globular, DG; Adsorbido-Extendido tridimensional, AE2; Adsorbido-Globular, AG; Adsorbido en bulto de una capa, AB y de doble capa, AB'.

APÉNDICE D

HISTOGRAMAS

Cada observable está relacionada con una o más transiciones. Por ejemplo, dado que M_L monitorea el número de monómeros adsorbidos, se espera que señale cambios de fase relacionados con el grado de adsorción de la cadena sobre la superficie. La capacidad de esta observable para señalar estos cambios ha quedado demostrada en varios trabajos (55; 12; 50).

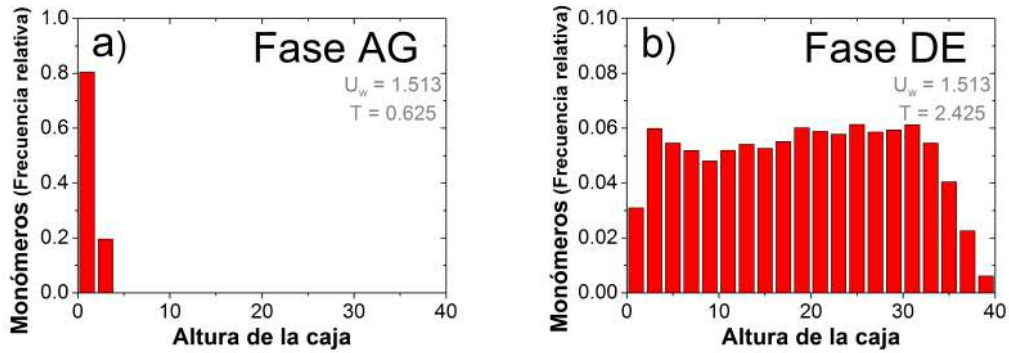


Figura 29: Comparación de la distribución de la posición de los monómeros sobre la caja de simulación con 40 unidades de altura. Los parámetros son baja calidad de solvente $U_{LJ} = 4$ y alta rigidez $U_b = 2$. Ambos gráficos representan una atracción media con la superficie, $U_w = 1.513$, a dos temperaturas: baja $T = 0,625$ a la izquierda y alta $T = 2,425$ a la derecha. Las temperaturas más altas inyectan suficiente energía en el polímero, separándolo de la superficie, cambiándolo de la fase AG globular adsorbida a la fase DE extendida desorbida.

Aquí presentamos algunos de los histogramas empleados para determinar el grado de adsorción del polímero que ayudaron a clasificar las fases. Como referencia, seleccionamos fases del sistema C, que tiene la más amplia variedad de conformaciones poliméricas. Los parámetros para este sistema son una calidad de solvente baja $U_{LJ} = 4$, con una rigidez alta $U_b = 2$. Podemos observar que cuando el polímero está despegado, se explora todo el espacio, y cuando el polímero se adsorbe, solo la región cercana a la superficie es accesible a la cadena. Es importante tener en cuenta que, dado que nuestras simulaciones están en

un régimen diluido, el polímero no puede experimentar las fases de pegado y despegado al mismo tiempo como ocurriría en un sistema de polímeros en solución.

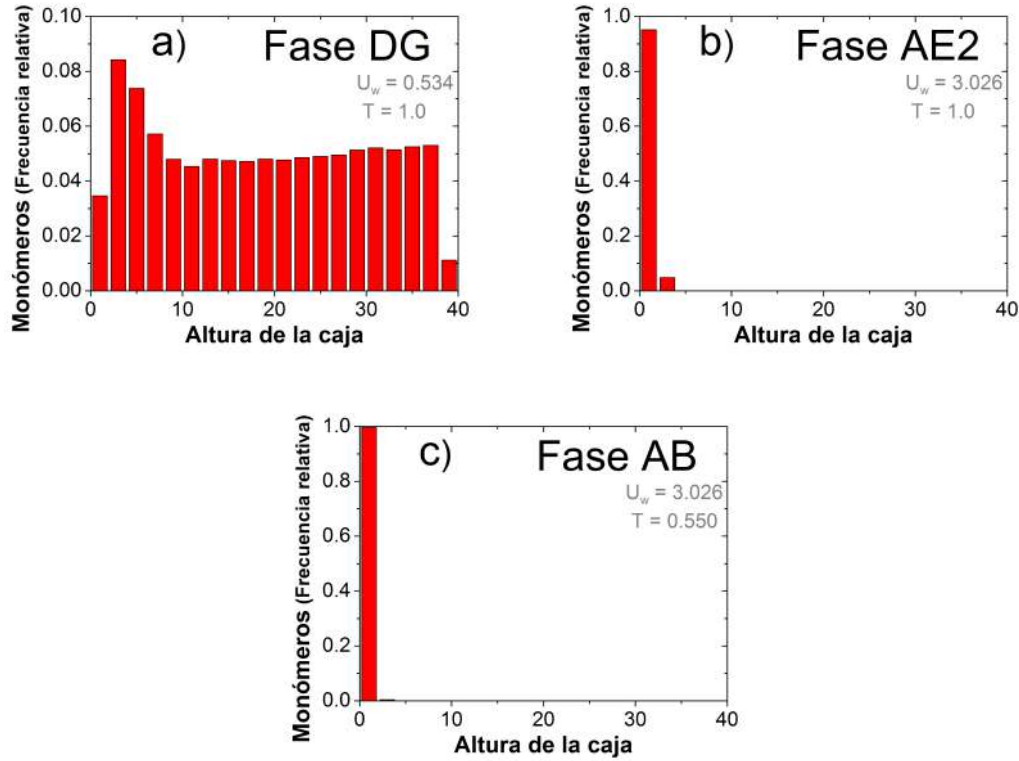


Figura 30: Las primeras dos gráficas muestran los resultados para $T = 1.0$, el de la izquierda con a) $U_w = 0.534$ bajo, y el de la derecha con b) $U_w = 3.026$ más grande; cuando el polímero se despegan los monómeros exploran todo el espacio mientras que cuando la atracción con la superficie es mayor los monómeros permanecen cerca de la superficie. Las fases desorbido globular DG y extendido adsorbido AE2 se muestran como ejemplo. En la segunda y tercera gráficas se muestran los efectos de una interacción fuerte con la superficie $U_w = 3.026$, pero en la gráfica de abajo c) se muestra una temperatura $T = 0.55$ más baja; para atracciones superficiales suficientemente altas y temperaturas bajas, los polímeros cambian a conformaciones de una sola capa en la fase AB.

Cuando la atracción de la superficie es lo suficientemente fuerte, el polímero permanece adherido a la superficie y se desprende a medida que aumenta la temperatura. La interacción de ambos parámetros da lugar a la transición de adsorción, que aparece independientemente de la rigidez y el solvente en nuestras simulaciones. Las figuras 29 (a) y (b) muestran los efectos de la temperatura sobre la adsorción para el caso de un valor moderado de atracción superficial. A temperaturas más altas, los monómeros se pueden encontrar en todo el espacio de la caja, incluso para el valor de atracción superficial empleado, y prefieren conformaciones extendidas. Al disminuir la temperatura, los efectos

de la atracción de la superficie y la calidad del solvente ganan importancia y el polímero se mantiene cerca de la superficie en conformaciones globulares.

Por otro lado, una mayor atracción superficial produce el comportamiento opuesto. Las figuras 30 (a) y (b) muestran que, a temperatura constante, el aumento de la atracción superficial captura los monómeros en la superficie dando como resultado conformaciones globulares adsorbidas. Curiosamente, para una atracción superficial suficientemente fuerte, los efectos del solvente disminuyen y el polímero sufre otra transición de fase de conformaciones globulares a conformaciones extendidas. Bajo estas condiciones, aparecen conformaciones en capas, como se muestra en la figura 30 (c), donde toda la cadena está restringida para moverse solo en las regiones más cercanas a la superficie en la fase AB.

APÉNDICE E

SIMULACIONES DE CONTROL Y EFECTOS DE TAMAÑO FINITO

Al observar los resultados de cada corrida de simulación, uno puede notar cambios en el polímero a medida que éste pasa por las diferentes transiciones. Por ejemplo, en la figura 31 se muestran los cambios en la conformación del polímero debido a la transición de colapso en el sistema de la figura 10(c), que corresponde a la cadena completamente flexible, $U_b = 0$, sumergida en el solvente más pobre, $U_{LJ} = 4$.

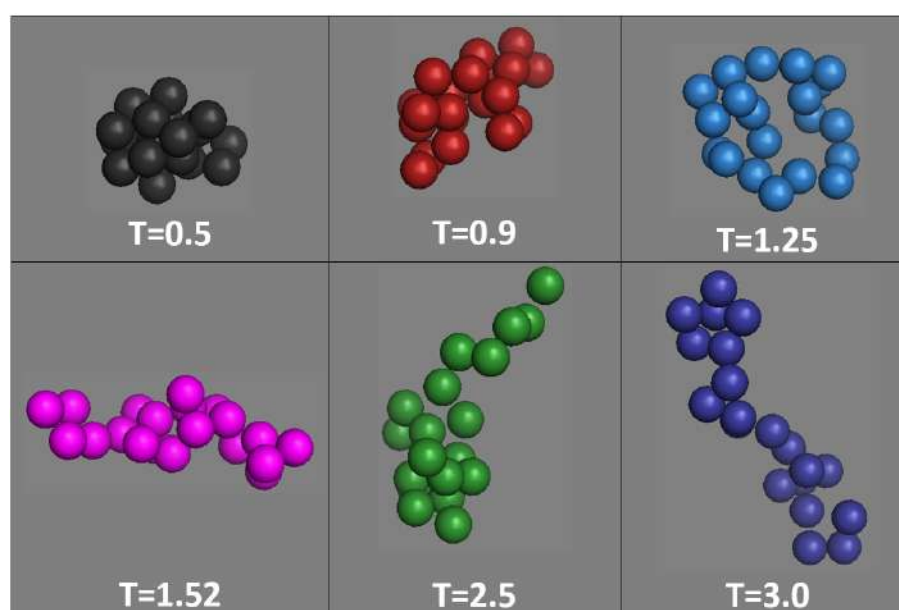


Figura 31: Conformaciones del polímero totalmente flexible, $U_b = 0$, en las condiciones de solvente más pobre, $U_{LJ} = 4$. La transición de colapso ocurre a una temperatura cercana a $T=1.25$.

Podemos observar que la cadena colapsa a bajas temperaturas, y por arriba de la temperatura theta (cerca de $T = 1.25$), encontramos las conformaciones extendidas. El parámetro elegido para monitorear estos cambios es el máximo en la derivada respecto

a la temperatura del radio de giro, R_g , que detecta correctamente estos cambios en la extensión del polímero.

Decidimos usar estas derivadas respecto a la temperatura para monitorear las transiciones de fase en lugar de otros criterios empleados usualmente en polímeros largos, ya que los efectos de tamaño finito juegan un papel importante en los polímeros cortos. Para ejemplificar lo anterior, se realizaron simulaciones de control sin interacciones de superficie para monitorear el exponente de Flory a temperaturas cercanas a la transición theta. La figura 32 muestra los resultados de R_g vs N y sus logaritmos para el mismo sistema a temperaturas por debajo, cerca y por encima de su temperatura theta, $T = 1.25$ (mostrado en triángulos azules), según el criterio de la derivada respecto a T . El resultado esperado en condiciones de temperatura theta es $\nu = 0.5$, pero podemos observar que el valor obtenido es menor, cercano a 0.3.

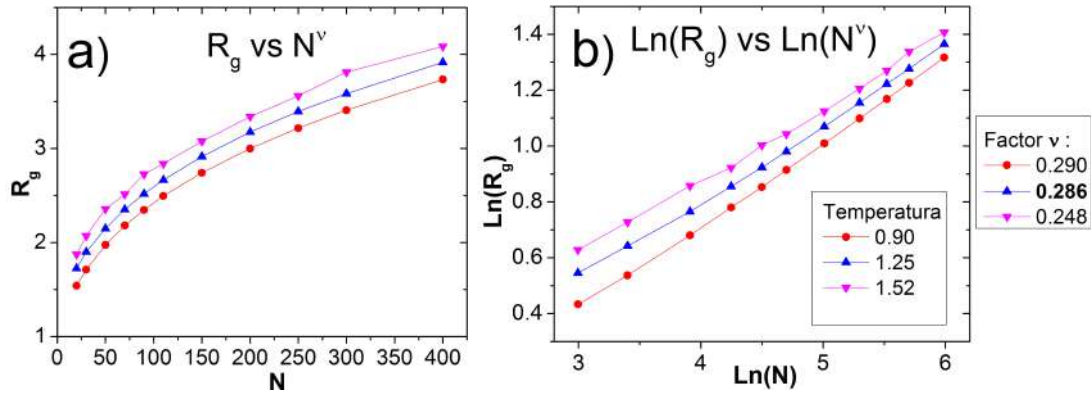


Figura 32: El radio de giro R_g vs la longitud de cadena N se muestra en la figura (a), y sus logaritmos en la figura (b) para el sistema con $U_{LJ} = 4$ y $U_b = 0$. El exponente de Flory ν se muestra en la figura (b) para tres temperaturas: $T = 0.90, 1.25$ y 1.52 . El exponente de Flory para la temperatura theta, que se muestra en triángulos azules, está por debajo del valor teórico para las condiciones theta $\nu = 0.5$.

Realizamos análisis similares en los sistemas de las figuras 33 (a) y (b) (con $U_{LJ} = 2$; $U_b = 0$ y $U_{LJ} = 4$; $U_b = 2$, respectivamente.) donde ocurre la transición de colapso, nuevamente a temperaturas por debajo, cerca y por encima de sus respectivas temperaturas theta (mostradas en círculos rojos) pero se obtuvieron valores más bajos, de manera similar a lo ocurrido en el sistema anterior. Vale la pena mencionar que para el sistema de la figura 33(b), el valor de rigidez $U_b = 2$ no es lo suficientemente fuerte como para cambiar el comportamiento del polímero en la transición de colapso de $T = 1.125$, en comparación con la cadena flexible sin interacciones superficiales.

Realizamos análisis sobre la longitud de persistencia L_p de la cadena a esta temperatura para un sistema sin interacciones superficiales y $U_{LJ} = 0$ para acercarnos a las

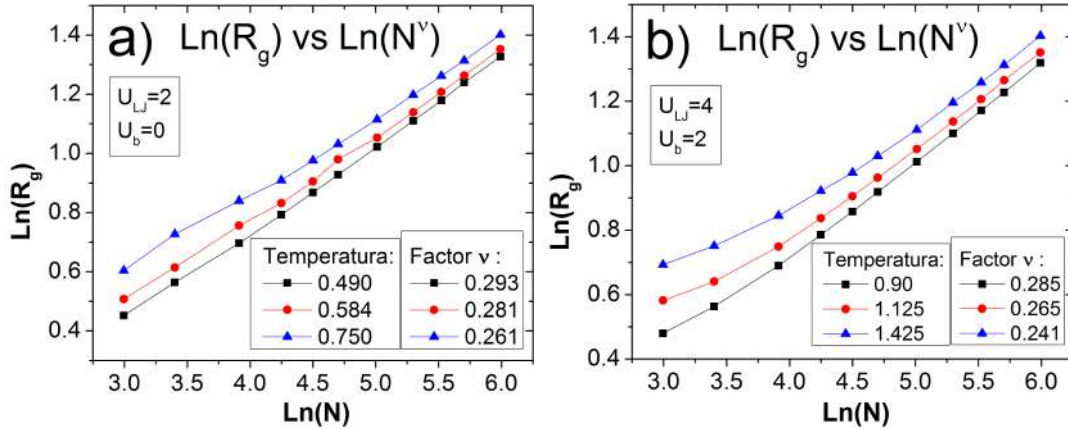


Figura 33: El logaritmo del radio de giro R_g frente a la longitud de la cadena N para los sistemas con $U_{LJ} = 2$ y $U_b = 0$ en la figura a, y $U_{LJ} = 4$ y $U_b = 2$ en la figura b. El exponente de Flory ν se muestra para tres temperaturas: una por debajo, cerca y por encima de sus respectivas temperaturas theta. El exponente de Flory para la temperatura theta, en círculos rojos, está por debajo del valor teórico para las condiciones theta $\nu = 0.5$.

condiciones ideales, como se muestra en la figura 34(a), y se obtuvieron valores cercanos a $L_p = 1$, lo cual corresponde al régimen de cadena flexible. Aunque estimar la longitud de persistencia de las cadenas cortas es todavía un trabajo en progreso (31; 32), realizamos las mediciones con la definición clásica de $\langle \cos\theta(s) \rangle = \exp(-sL_b/L_p)$, donde L_b es la longitud del enlace ($L_b \approx 1$ en nuestro modelo), y L_p es la longitud de persistencia. Los resultados para la temperatura estudiada muestran una dependencia lineal de L_p con U_b , como se muestra en la figura. Podemos observar que la longitud de persistencia de la cadena bajo las condiciones estudiadas en nuestros sistemas modelo (hasta $U_b = 2$) varía de $L_p = 0.3$ a 1, aproximadamente. Estos resultados muestran una longitud de persistencia cercana o inferior a la longitud de enlace para esta temperatura, lo que es consistente con cadenas flexibles.

En trabajos futuros podemos añadir un estudio más detallado de esta observable para distinguir entre diferentes fases de flexibilidad como se muestra en la figura 34(b) donde podemos distinguir entre conformaciones flexibles, semiflexibles y rígidas (de izquierda a derecha) conforme se incrementa la rigidez del polímero en un sistema bajo las mismas condiciones que el anterior pero con $n=50$ monómeros.

Otra cantidad usualmente empleada como criterio para monitorear la transición theta es la relación entre los cuadrados de la distancia principio-fin y el radio de giro, con valor $\langle R_{ee}^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle = 6$. Probamos este valor para el sistema con $U_{LJ} = 2$ y $U_b = 0$ en la figura 35 cerca de su temperatura de colapso de $T = 0.584$. Los datos fueron monitoreados a diferentes tiempos de simulación (de 15 a 100 millones de pasos) para garantizar la estabilización de la cadena. El valor resultante de $\langle R_{ee}^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle = 4$

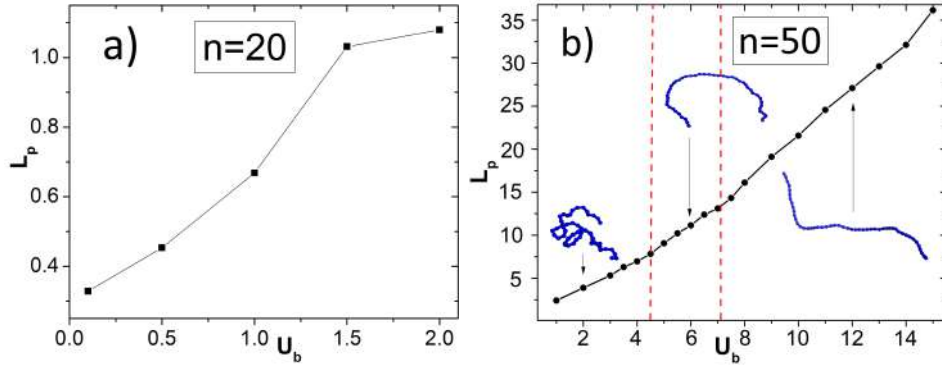


Figura 34: En (a) tenemos la longitud de persistencia L_p variando la rigidez hasta $U_b = 2$ para un polímero sin interacciones superficiales y $U_{LJ} = 0$ para acercarse a las condiciones ideales, a una temperatura $T = 1.125$, cerca de la transición theta del sistema. Los valores máximos de L_p son cercanos a 1, correspondientes al régimen de cadena flexible. En (b) se muestra el mismo sistema, pero con $n=50$ monómeros y variando la constante de rigidez hasta $U_b = 15$.

es inferior al modelo ideal y se muestra en la figura 35 en círculos negros unidos por una línea punteada. (Las barras de error quedan dentro de las viñetas de las gráficas).

Esperamos que en el ensamble microcanónico, con parámetros constantes NVE, se puedan obtener los resultados ideales. Dado que nuestra simulación fue realizada en el ensamble canónico, con NVT fijos, nuestros resultados pueden coincidir con las condiciones theta solo bajo la combinación adecuada de parámetros. Por tanto, para tener una mejor comparación con los valores teóricos esperados, realizamos simulaciones de control con polímeros en condiciones de cadena gaussiana, es decir, sin interacciones entre monómeros más que las necesarias para construir la cadena (LJ estándar + FENE, como se describe en la ecuación 3.4 (10)). Usamos esta relación $\langle R_{ee}^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle = 6$ como parámetro para medir las condiciones theta.

En la figura 35, comparamos los resultados para diferentes sistemas en condiciones de cadena gaussiana para $N = 10$ (en rojo), 20 (en negro) y 200 (en azul) a la temperatura de colapso, $T = 0.584$, indicada para la cadena de referencia con $N = 20$ (la excepción es $N = 200$ que se simuló a una temperatura ligeramente más alta de $T = 0.6$, por simplicidad). Como podemos ver, las cadenas más largas alcanzan valores más cercanos al valor esperado, mientras que las cadenas más cortas tienen una desviación más significativa de este resultado. Este comportamiento sugiere que las desviaciones con respecto a los valores ideales resultan de los efectos de tamaño finito en cadenas más cortas y deberían disminuir a valores mayores de N . Por esta razón, recomendamos usar el criterio de la derivada respecto a T de las observables para indicar transiciones de fase en polímeros cortos, como se ha realizado en otros trabajos (7; 55; 56).

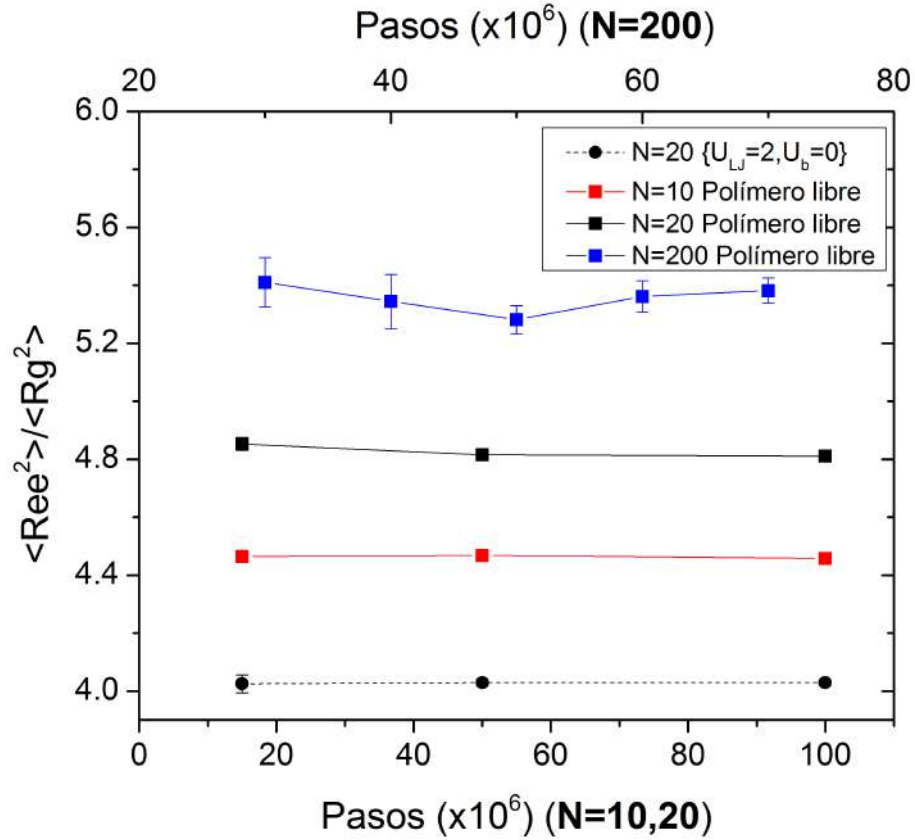


Figura 35: Cálculo de $\langle R_{ee}^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle$ para diferentes sistemas a diferentes tiempos de simulación para garantizar la estabilidad de la cadena en $T = 0.584$. En círculos negros y con línea punteada aparece el sistema de referencia con $N = 20$, $U_{LJ} = 2$ y $U_b = 0$. El resto de los sistemas etiquetados como “polímero libre” se simulan sin interacciones con la superficie ni interacciones monómero-monómero. $N = 10$ se muestra en rojo, 20 en negro y 200 en azul.

APÉNDICE F

ÁRBOL DE PROCESOS

El proceso completo de la simulación consta de varias etapas. Se emplearon varias herramientas de cómputo en cada fase cuya utilidad y funcionamiento se describen a continuación. Esperamos que la presente información sea útil para expandir los alcances del proyecto a más estudiantes interesados en abordar esta área de la física.

F.1 PRODUCCIÓN DE RESULTADOS

Para obtener los resultados de un grupo de simulaciones con diferentes condiciones iniciales y prepararlos para su análisis en un software externo se implementó una serie de “guiones de órdenes” o *shell-scripts* en lenguaje *Bash* para correr en computadoras con sistemas operativos basados en Linux y Mac. El procedimiento empleado para ordenar cada corrida de simulación se describe a continuación.

Primero, se crea una carpeta con la información necesaria para correr un grupo de simulaciones. Dentro de ella se incluye un *script* que agrupa esta información y corre en orden las simulaciones. El contenido de esta carpeta se muestra en la figura 36. El *script* principal se llama **DM_run.sh** y se incluye junto con las carpetas **0-correr**, **1-correr**, **2-correr** y **Fw=.89** (el valor de “.89” es de referencia). El contenido del archivo *DM_run.sh* se muestra continuación.

```
echo
echo Inicia proceso maestro en Fw, DM_run.sh.
echo
```

```
a=.89; #Valor de la carpeta a correr.
```

```
echo =====
echo Copia archivos de datos DM
```

```
echo =====

cp 0-correr/*.* Fw=$a

echo =====
echo Corre la simulacion
echo =====

cp 1-correr/*.* Fw=$a
cd Fw=$a

./si_pru3.sh

rm *.f
rm *.sh
rm *.inc

cd ..

echo =====
echo Genera carpeta de promedios
echo =====

cp 2-correr/*.* Fw=$a
cd Fw=$a

./cor-fin.sh

rm *.f
rm *.sh

cd ..

echo
echo Termina el proceso maestro en Fw.
```

Podemos notar que la variable *a* indica el valor que se asigna a *Fw*. Cabe señalar que “Fw” se refiere a la variable de interacción con la superficie U_w con el nombre que

se le puso cuando el código estaba en las primeras etapas de desarrollo, y .89 indica un valor particular de esta variable. Para que corra la simulación se copia el contenido de las carpetas *0-correr*, *1-correr*, *2-correr* a la carpeta *Fw=.89* en diferentes etapas. Cada etapa está detallada dentro de los *scripts* **si_pru3.sh** y **cor-fin.sh** que corren la simulación y guardan los promedios. Para entender mejor el proceso se describe a continuación el contenido de cada carpeta en orden de ejecución.

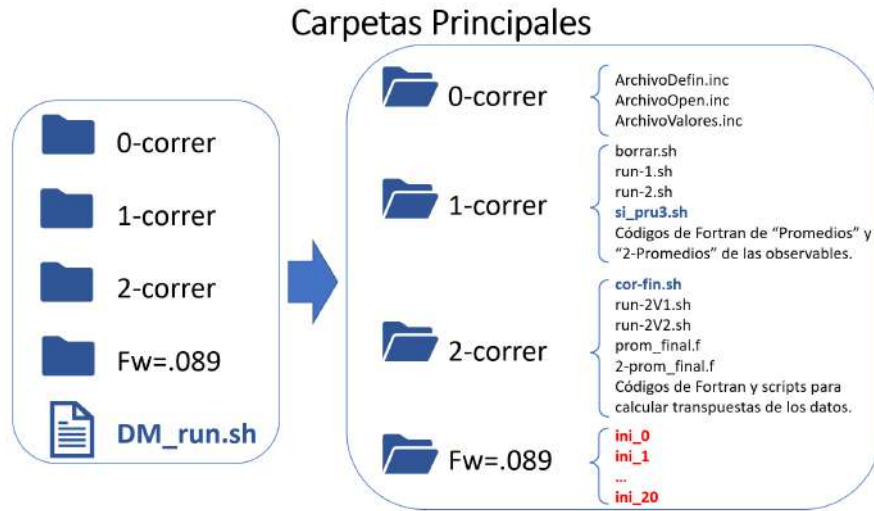


Figura 36: Contenido de la carpeta principal de las simulaciones. En azul, se muestran los *script* principales, y en rojo, las carpetas que incluyen el código de Fortran de cada simulación bajo diferentes condiciones iniciales.

F.1.1 CONTENIDO DE LAS CARPETAS

La carpeta **0-correr** incluye tres archivos necesarios para correr la simulación: *ArchivoDefin*, *ArchivoOpen* y *ArchivoValores.inc*. Estos archivos, de extensión *include*, se agregan al código de Fortran cuando éste es compilado. Su función es definir los valores de las variables importantes en un archivo externo que sea más fácil de ubicar y modificar. Entre estas variables se encuentran el número de partículas (en *ArchivoDefin*), los nombres de los archivos de salida (en *ArchivoOpen*), y el número de pasos, longitud del paso de tiempo, temperatura, fuerza de atracción con la superficie U_w , rigidez U_b y “masa” del termostato Q , entre otras (en *ArchivoValores*).

La carpeta **Fw=.89** contiene varias subcarpetas, cada una con el código principal bajo diferentes condiciones iniciales (el archivo principal es **DM_NH-i6c.f**, donde las iniciales DM.NH indican que se trata de un código de **D**inámica **M**olecular con termostato de **N**osé-**H**oover). Esto significa que, para generar los diagramas de fase completos, se crearon varias carpetas, cada una con un valor fijado de U_w entre 0.3 y 3.6.

La carpeta **1-correr** contiene el *script* que corre las simulaciones principales y crea las carpetas necesarias llamado **si_pru3.sh** junto con los *scripts* auxiliares que ayudan a correr los promedios de las observables.

Finalmente, la carpeta **2-correr** incluye el *script* que conjunta todos los promedios de las observables en archivos ordenados adecuadamente para ser analizados en el software *Origin*.

F.1.2 SIMULACIÓN PRINCIPAL

Como referencia se muestra en la figura el panorama general del orden en que se ejecutan los *script* que corren las simulaciones. En esta sección detallamos este proceso junto con el contenido de los *scripts*.



Figura 37: Árbol de procesos de los *scripts* que dirigen las simulaciones. El *script* principal **DM_run.sh** se apoya en los *scripts* secundarios **si_pru.sh** y **cor-fin.sh** para correr las simulaciones, calcular promedios, generar las carpetas necesarias y finalmente darles el formato necesario a los datos para su análisis en un software externo.

En la figura 38 se muestra el orden de ejecución de las simulaciones sobre el espacio en que se construye el diagrama de fases, donde cada punto gris corresponde al par ordenado cuyos promedios de las observables se obtuvieron para 21 condiciones iniciales diferentes. Tomamos como referencia el diagrama de fases del inciso D de la figura 10 con $U_{LJ} = 4$ y $U_b = 2$ correspondiente al modelo C, sin las líneas de transición. Aquí podemos observar que el diagrama está construido en función de las variables U_w en el eje horizontal y T en

el eje vertical. Internamente, los *script* están preparados para correr fijando un valor de U_w a la vez y corriendo sobre todos los valores de T .

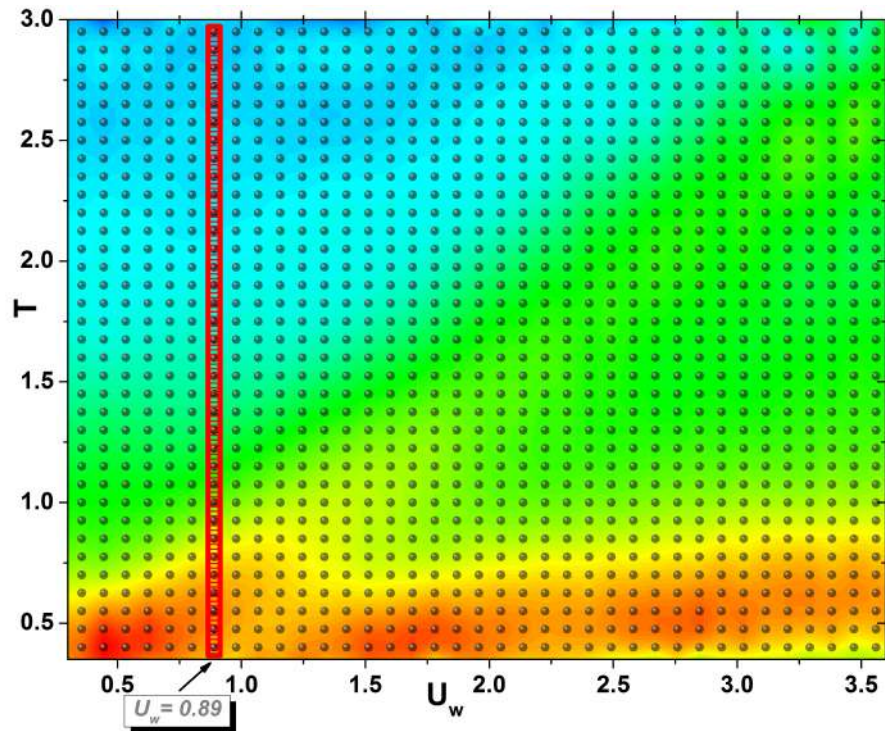


Figura 38: Perfil del calor específico del sistema con $U_{LJ} = 4$ y $U_b = 2$. Cada punto indica un par coordenado $\langle U_w, T \rangle$ simulado. En rojo se muestran como ejemplo todas las simulaciones con un valor fijo de U_w , en este caso $U_w = 0.89$.

Para lograr esto, es instructivo analizar el código del *script* **si_pru3.sh** que es el primero que se llama desde el *script* principal **DM_run.sh**.

```
echo Inicia_proceso si_pru3.sh.
```

```
N_ini=20      # Numero de archivos de condiciones iniciales.
```

```
N_archivos=40 # Numero de Temperaturas analizadas.
```

```
for ((b=0 ; b<=N_ini; b++))
```

```
do                # Ciclo sobre condiciones iniciales.
```

```
    echo =====
```

```
    echo "ini_="$b
```

```
cp *.inc ini_$b      # Copia archivos de 0-correr a las carpetas ini.

cp *.f ini_$b        # Copia códigos para correr promedios.
cp run-1.sh ini_$b    # Copia script de 1-promedios: <0>
cp run-2.sh ini_$b    # Copia script de 2-promedios: <0.E>
cp borrar.sh ini_$b   # Copia script borrar archivos

cd ini_$b            # ENTRA a las carpetas ini.

#=====
i=0.1;                # Fija el valor inicial de T.

for ((a=1 ; a<=N_archivos; a++))
do
    # Ciclo sobre variable T.

    i=$(echo "$i + 0.075" | bc -l) # Paso de la variable T.

    echo
    echo "Iteracion = "$a
    echo "T="$i

    echo "          sig="$i > sig.inc  # Archivo que asigna valor a T.

    mkdir T=$i          # Crea carpeta para el valor de T indicado.

    cp *.inc T=$i       # Copia archivos a la carpeta de T.
    cp *.f T=$i

    cd T=$i             # ENTRA a la carpeta de T.

    gfortran DM_NH-i6c.f # Compila el programa principal de la simulación.

    ./a.out             # Corre el programa.

    rm *.f              # Borra archivos sobrantes.
```

```

rm a.out
rm Archivo*.inc
rm sig.inc
rm *.mod

cd ..                                # SALE de la carpeta T.

done                                # Termina ciclo de variable T
#=====

    ./run-1.sh                       # Corre shell de 1-promedios: <0>
    ./run-2.sh                       # Corre shell de 2-promedios: <0.E>
    ./borrar.sh                      # Corre shell para borrar archivos.

rm *.inc
rm *.sh
rm *.f

cd ..                                # SALE de las carpetas ini.

done                                # Termina ciclo sobre condiciones iniciales

echo
echo =====
echo TERMINA EL PROCESO.

```

Éste es el código que corre en orden las simulaciones. En este código podemos observar que al inicio se define el número de condiciones iniciales y la cantidad de valores que se simularán de la temperatura. En este caso se trata de 21 condiciones iniciales (ya que comienza en cero el contador) y 40 valores de temperatura. Después comienza el ciclo principal.

El ciclo principal copia a las carpetas de condiciones iniciales los archivos necesarios para compilar el programa y calcular los promedios de los resultados. Posteriormente entra a cada carpeta de condiciones iniciales y corre un ciclo interno, esta vez para variar la temperatura.

En el ciclo interno de la temperatura se define el valor inicial y la variación o paso de T , empezando en el $T = 1.075$, con paso de $\delta T = 0.075$ entre cada valor. Cabe mencionar que para que el código de la simulación lea el valor de T correspondiente, éste se guarda en el archivo llamado **sig.inc** que se incluye dentro del código principal por medio de una operación **Include**. Podemos ver que el contenido de este archivo es una variable llamada **sig** que se interpreta dentro del código como la temperatura objetivo del termostato (ver sección B).

Dentro de este mismo ciclo, se crean dentro de cada carpeta de condición inicial 40 carpetas de T , es decir, una por cada valor de temperatura. Es finalmente dentro de cada una de estas 40 carpetas donde se corre cada simulación una tras otra. Gráficamente podemos imaginar este proceso como simular de abajo hacia arriba cada punto dentro del rectángulo rojo de la figura 38, uno a la vez.

Una vez que ha terminado el proceso de simulaciones inicia el cálculo de promedios que se describe a continuación.

F.1.3 CÁLCULO DE PROMEDIOS

Dentro del mismo *script* **si_pru3.sh** se llama a los *scripts* que calculan los promedios. Podemos observar en las líneas finales la ejecución de los *scripts* **run-1.sh** y **run-2.sh**. El primero calcula el promedio de cada observable O , mientras que el segundo calcula el promedio del producto de la observable por la energía $O \cdot E$, los cuales son necesarios para calcular las derivadas de las observables respecto a la T de acuerdo con la fórmula 3.8. Cabe aclarar que este procedimiento de derivación se realizó también de manera numérica en **Origin** para contrastar con los resultados del código.

La forma en que funcionan ambos *scripts* es muy similar, por tanto, se describe a continuación solamente el funcionamiento uno de ellos: **run-1.sh**.

```
echo
echo =====
echo Inicia proceso 1-promedios, run-1.sh
echo
```

N_archivos=40

Número de Temperaturas analizadas.

```
echo ener.f                # Cálculo de promedio de energia

i=0.1;                     # Fija el valor inicial de T.

for ((a=1 ; a<=N_archivos ; a++))
do                          # Ciclo sobre variable T.

    i=$(echo "$i +0.075" | bc -l)  # Paso de la variable T.

    mv Salida-ener.dat T=$i        # En el paso a=1 este archivo aún no existe.

    cp ener.f T=$i                 # Copia el código para calcular el promedio.

    cd T=$i                        # ENTRA a la carpeta de T.

    gfortran ener.f                # Compila el código.

    ./a.out                        # Corre el programa.

    rm ener.f                      # Borra los archivos sobrantes.
    rm a.out

    mv Salida-ener.dat ..          # Sube un nivel el archivo de salida.

    cd ..                          # SALE de la carpeta de T.

done                             # Termina ciclo de promedios.
```

En este código se muestra un fragmento con el cálculo del promedio de la observable energía. El código completo incluye un apartado como éste para cada observable con su respectivo código de fortran. En este caso podemos notar que el *script* entra a cada una de las 40 carpetas de T y corre el código de promedios en cada una. Al terminar de correr los ciclos, el archivo de salida generado, llamado **Salida-ener.dat** para esta observable, almacena el promedio de la observable a cada temperatura.

Una vez que terminan de correr estos promedios inicia el proceso de recopilación y formato de los datos para ser procesados en **Origin** como se muestra en la siguiente sección.

F.1.4 RECOPIACIÓN DE RESULTADOS

En este paso, el *script* principal **DM_run.sh** corre la última sección indicada por el *cor-fin.sh*. A diferencia de los *scripts* anteriores, éste es muy sencillo y solo se encarga de correr una serie de *scripts* que cumplen una tarea específica. Se muestra la estructura de este a continuación.

```

echo
echo Inicia proceso corfin.sh.
echo

echo
echo =====
echo Inicia 1-promedios
echo =====
echo
./run-2V1.sh          # Crea la carpeta 1-promedios para almacenar resultados.

echo
echo =====
echo Inicia 2-promedios
echo =====
echo
./run-2V2.sh          # Crea la carpeta 2-promedios para almacenar resultados.

echo
echo =====
echo Inicia transpuesta de matrices
echo =====
echo
./correr_Trans-b.sh   # Calcula las transpuestas de los resultados anteriores.

echo
echo
echo TERMINA EL PROCESO MAESTRO.
```

Al igual que en el *script* anterior, los procedimientos para el cálculo de 1-promedios y 2-promedios son similares por lo que optamos por mostrar solo el primero de ellos, por medio del *script* **run_2V1.sh** que se muestra a continuación:

```
echo Inicia proceso run_2V1.sh

co_ini=20      # Numero de archivos de condiciones iniciales.
N_archivos=40 # Numero de Temperaturas analizadas.

for ((a=0 ; a<=co_ini ; a++))
do
    # Ciclo sobre condiciones iniciales.

    echo
    echo "Iteracion = "$a
    echo -----

    echo "          it="$a > info.inc # Número de condición inicial en que va.
    echo "          nvar="$N_archivos >> info.inc # Total de Temperaturas.

    mv sf-*.dat ini_$a      # En el paso a=0 este archivo aún no existe.

    cp info.inc ini_$a      # Copia el archivo a la carpeta ini.

    cp prom_final.f ini_$a # Copia el código a la carpeta ini.

    cd ini_$a              # ENTRA a la carpeta ini.

    gfortran prom_final.f  # Compila el código.

    ./a.out                # Corre el programa.

    rm info.inc            # Borra los archivos sobrantes.
    rm prom_final.f
    rm a.out

    mv sf-*.dat ..         # Sube un nivel el archivo de salida.

    cd ..                  # SALE de la carpeta ini.

done                       # Termina ciclo de ini.
```

```

mkdir 1-promedios          # Crea carpeta 1-promedios.
mv sf-*.dat 1-promedios    # Mueve los archivos generados a 1-promedios.
rm *.inc                   # Borra los archivos sobrantes.

```

En este *script* se puede ver que se recopilan los resultados de cada carpeta de condiciones iniciales *ini* por medio del código **prom.final.f**. Para ello, este código lee los archivos de salida *Salida-*.dat* de cada observable y les agrega un encabezado con los valores de temperatura que ayudará a graficar los datos en **Origin**. Los archivos resultantes son llamados con la nomenclatura *sf-*.dat*. Al final de la ejecución del *script*, se crean las carpetas *1* y *2-promedios* donde se guardan los archivos generados.

Por último, dentro del *script* **cor-fin.sh** se manda llamar al *script* **correr_Transb.sh** cuya función es correr el código de Fortran *Tras_1-prom.f* que calcula la transpuesta de los archivos *sf-*.dat*. Este paso se incluyó ya que en el proceso de agregar el encabezado de temperatura en los archivos *sf-*.dat* se debieron trasponer los datos. Entonces, para regresarlos a la estructura que se emplea en **Origin** se calcula una nueva transpuesta. El resultado final de estas operaciones son los archivos nombrados *Matrx-sf-*.dat*, que son los que finalmente se pueden leer en **Origin** listos para su análisis.

F.2 GRAFICACIÓN DE RESULTADOS

Una vez que se han extraído los resultados de las simulaciones éstos son procesados en **Origin** siguiendo el proceso descrito a continuación.

Los archivos *Matrx-sf-*.dat* se importan en **Origin** para su visualización. Éstos incluyen los valores de las temperaturas en la primera columna y los valores resultantes de las observables para cada valor de U_w en el resto de las columnas.

Origin importa estos valores en una hoja de trabajo (*Workbook*) donde la primera columna corresponde a la variable independiente, es decir al eje X, de los datos. Las gráficas de estos resultados se ven como los de la gráfica de la izquierda de la figura 22 del apéndice C. El objetivo de estas gráficas es visualizar el comportamiento general de las observables variando los parámetros deseados de T y U_w .

Dependiendo de la cantidad de condiciones iniciales, el tiempo de simulación y el sistema simulado, entre otras cosas, los resultados pueden mostrar diferentes niveles de fluctuación. Para suavizar las gráficas se aplica a los datos un suavizado de tipo Savitzky-Golay con polinomio de orden 2 y 5 puntos de ventana (*points of window*). El procedimiento en **Origin** consiste en seleccionar la primera columna de datos (no de T) y dar clic en los menús superiores en las opciones siguientes:

Menú: Analysis\ Signal Processing\ Smooth...

Parámetros:

Recalculate: Auto

Method: Savitzky-Golay

Points of Window: 5

Boundary Condition: None

Polynomial Order: 2

Presiona: OK

Esto crea una nueva columna al final de la hoja de trabajo. Damos clic en el recuadro verde en la parte superior derecha del encabezado de la nueva columna y se despliega un menú donde seleccionamos la opción **Repeat this Analysis to All Y columns** para que se realice el suavizado sobre todos los datos.

Los datos suavizados se copian después a una matriz (*Matrix*). Las matrices son similares a las hojas de trabajo con la diferencia de que no cuentan con filas o columnas explícitas de encabezados. En lugar de ello, se define el rango de las variables independiente y dependiente en la tabla de propiedades de la matriz. Estos rangos de T y U_w están definidos en función de la región del diagrama de fases que queremos visualizar. En nuestro caso, U_w corresponde al eje X y T al eje Y.

Para una matriz los resultados se pueden graficar en 3D seleccionando los siguientes menús:

Menú: Plot\ 3D Surface\ Color Map Surface

La gráfica resultante de este proceso para la energía se puede observar en la gráfica de la derecha de la figura 22 del apéndice C.1.

Una vez que visualizamos las observables continúa el procedimiento para calcular su derivada respecto a la temperatura. El proceso para calcularla es el siguiente. Se selecciona la primera columna de datos y damos clic en los menús superiores en las opciones indicadas:

Menú: Analysis\ Mathematics\ Differentiate...

Parámetros:

Derivative Order: 1
Savitzky-Golay Smooth: Yes
Polynomial Order: 4
Points of Window: 20

Presiona: OK

Con estas opciones se realiza un suavizado de la derivada, independiente del suavizado de los datos hecho anteriormente. Nuevamente seleccionamos la opción de repetir el análisis para todas las columnas y obtendremos así la derivada suavizada.

Los resultados obtenidos de las derivadas pueden graficarse en 2D y 3D siguiendo el mismo procedimiento que se realizó para las observables. Como ejemplo de ello podemos observar las gráficas del calor específico a volumen constante (que es la derivada de la energía respecto a la temperatura) en la figura 23 del apéndice en la sección C.1.

Los resultados de las derivadas suavizadas se exportan en un archivo que renombramos *Cv.dat* que incluya una fila como encabezado con los valores de U_w y una columna de encabezados con los valores de T. Este archivo será leído por un programa de Fortran para localizar los extremos (máximos y mínimos) de las derivadas.

Este programa se llama *Minmax_originderivative.f* y localiza los extremos con un algoritmo sencillo que se describe a continuación: cualquier número que sea menor que sus vecinos es un mínimo, y cualquier número mayor que sus vecinos, un máximo. Los primeros se guardan en el archivo *min.dat* y los segundos en *max.dat*.

Este procedimiento genera muchos falsos-positivos que deben ser desechados a mano. Para ello se grafican los perfiles de las derivadas en 2D a color con los extremos sobre ellos y se borran manualmente los que son erróneos. Para hacer la gráfica en 2D se selecciona la matriz de derivadas y las siguientes opciones:

Menú: Plot\ Contour\ Color Fill

Sobre esta figura se grafican los valores de los extremos. Para ello damos doble clic en el número encerrado en un recuadro gris en la esquina superior izquierda de la gráfica y seleccionamos la opción Plot Setup... En la ventana que se abre elegimos las opciones siguientes:

Available Data: Worksheets in Folder
Plot Type: Scatter

Worksheet: min.dat (o max.dat)

Datos:

X	Y	Column
	Sí	T
Sí		Fw
		min

Presiona: Add

Presiona: Apply

Cabe resaltar que solo se grafican los puntos sobre el plano en 2D de U_w vs T, por esta razón no es necesario graficar los valores en sí de los extremos, sino solamente sus coordenadas en el plano. El resultado es una gráfica como la de la figura 24 del apéndice C.1. En ella se muestra de fondo el C_v (la derivada de la energía) con sus máximos en forma de círculos azules.

Los máximos que aparecen en esta figura ya han sido seleccionados de entre todos los que generó el código de extremos de Fortran. Para borrar los falsos-positivos empleamos la herramienta adecuada. Para ello elegimos la capa de datos apropiada (max o min.dat) en el menú: Data\ max.dat (o min.dat). Posteriormente, elegimos la opción del menú: Data\ Remove Bad Data Points y damos doble clic en los puntos que queramos borrar. Repetimos este proceso para cada observable y obtenemos así sus extremos importantes.

Finalmente, los conjuntos de datos de todas las observables obtenidos de esta manera se grafican sobre el C_v en 2D del sistema correspondiente y así podemos construir el diagrama de fases del sistema. Como muestra de este resultado podemos observar la figura 28 de la sección C.2. Debido a las limitaciones de la versión empleada de Origin, para poder generar los diagramas de fase con las regiones de transición sombreadas es necesario emplear un software de edición de imágenes externo como GIMP.

F.3 VISUALIZACIÓN EN PYMOL

Una vez que se han detectado las regiones del diagrama de fases, podemos observar las conformaciones del polímero usando un visualizador como PyMOL. Para hacer uso de este software empleamos un código de Fortran llamado *format.f* que lee el archivo de salida

de las conformaciones llamado *1_conf.dat* que convierte las coordenadas de los monómeros al formato *.xyz, necesario para PyMOL. Para observar mejor las conformaciones podemos elegir que se representen las partículas como esferas con las características indicadas en el menú:

Menú: Setting\ Edit All...

Parámetros:

Filter: sphere_scale=0.3

Los resultados de estas figuras se emplearon para generar las figuras de muestra de las conformaciones del polímero como las de la figura 2 de la sección 4.

APÉNDICE G

COMPARACIÓN CON SISTEMAS REALES

G.1 TEMPERATURA

La temperatura adimensional está expresada como $T = T_{real}/T^*$ con $T^* = \epsilon_{LJ}/k_B$. Para convertir los valores simulados a un valor real es necesario conocer los valores de los parámetros involucrados. En este caso, el valor de k_B se puede consultar, en las unidades adecuadas, a partir de la literatura general. Por otra parte, el valor de ϵ_{LJ} dependerá del tipo de polímero que se quiera representar y, si no está reportado el valor, se puede calcular un valor aproximado en modelos como el de *united-atom* (donde cada monómero está formado por un átomo de carbono y sus hidrógenos enlazados (73)) a partir de los valores de cada monómero, empleando reglas de combinación como las reglas de escalamiento de Lorentz-Berthelot (28; 73).

Un polímero de referencia común en trabajos de simulación es el polietileno (51; 73; 27). Para una cadena de polietileno, cuyo monómero está formado por la molécula de etileno $CH_2 = CH_2$, el valor de este parámetro es $\epsilon_{LJ} = 0.0912 \text{ kcal mol}^{-1}$. Como ejemplo se muestran en la tabla G.1 los valores de ϵ_{LJ} y σ para monómeros comunes de la forma CH_x (28). Empleando estos valores, para una $T = 1$ el valor de la temperatura real correspondiente es de $T_{real} \approx 45K$. En la figura 39 se muestra en línea punteada este valor de temperatura sobre el diagrama de fases del modelo C.

Tabla 1: Parámetros de interacción entre grupos CH_x . (28).

Grupo	$\epsilon_{LJ}(\text{kcal mol}^{-1})$	$\sigma (\text{\AA})$
C	0.00099	6.40
CH	0.0198	4.68
CH_2	0.0912	3.95
CH_3	0.1944	3.73

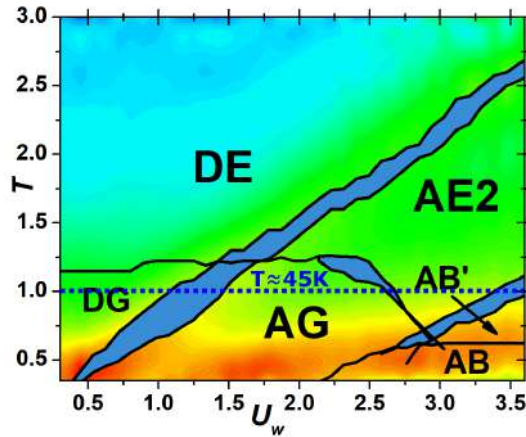


Figura 39: Se muestra como referencia en una línea punteada azul la temperatura de $T = 1$ que corresponde a una temperatura real de $T_{real} \approx 45K$ para una cadena de polietileno con un valor de $\epsilon_{LJ} = 0.0912 \text{ kcal mol}^{-1}$.

G.2 TRANSICIÓN DE COLAPSO Y ADSORCIÓN


La transición de colapso de polímeros en solución se puede caracterizar por medio de diagramas de fase donde se pueden identificar las temperaturas críticas de transición (35). Por ejemplo, en el caso del polímero poli(N-isopropil-acrilamida) (PNIPAM) con fórmula de monómero $C_6H_{11}NO$, que se emplea para formar hidrogeles (78), se ha estudiado esta transición en cadenas del polímero en soluciones extremadamente diluidas por medio de métodos fraccionamiento y por filtración dirigida (83). En este caso se ha caracterizado esta transición monitoreando cambios en la relación del radio de giro y el radio hidrodinámico promedio $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ medidos mediante técnicas de *LLS* o *Laser Light Scattering* (entre otras técnicas de monitoreo como la de resonancia FRET - *Fluorescence Resonance Energy Transfer* (74)). La temperatura de colapso para este sistema se encuentra alrededor de $T \approx 32.4^\circ C$ (83).

Otro ejemplo es el caso de un copolímero de doble bloque (en inglés *diblock copolymer* que está formado por dos polímeros atados por uno de sus extremos): (poliestireno-b)-(N-isopropil-acrilamida) (PS-b-NIPAM) con fórmula de monómeros, C_8H_8 para el poliestireno y $C_6H_{11}NO$ para la isopropil-acrilamida. Para este copolímero la temperatura de la transición de colapso se encuentra alrededor de $T \approx 31^\circ C$ (78). Aunque el diagrama de la transición de adsorción depende de la fuerza de interacción del polímero con la superficie, otra manera de inducir la adsorción de la cadena sobre una superficie es depositándola en una capa delgada sobre un sustrato. En este mismo experimento se encontró que cuando el polímero está adsorbido, la temperatura de colapso disminuye a $T \approx 26 - 27^\circ C$, lo cual corresponde con la disminución de la temperatura de la transición de colapso en nuestros

diagramas de fase cuando el polímero colapsa adsorbido en la región **AG**, para valores de calidad del solvente de $U_{LJ} = 2$ y 4, figura 10.


APÉNDICE H

ARTÍCULOS PUBLICADOS



Molecular Simulation

ISSN: (Print) (Online) Journal homepage: <https://www.tandfonline.com/loi/gmos20>






Evolution of phase diagrams of polymer adsorption over attractive surfaces as a function of flexibility and solvent quality



Diego G. Gómez & O. González-Amezcu


To cite this article: Diego G. Gómez & O. González-Amezcu (2023): Evolution of phase diagrams of polymer adsorption over attractive surfaces as a function of flexibility and solvent quality, Molecular Simulation, DOI: [10.1080/08927022.2023.2229455](https://doi.org/10.1080/08927022.2023.2229455)



To link to this article: <https://doi.org/10.1080/08927022.2023.2229455>



 View supplementary material 

 Published online: 04 Jul 2023.

 Submit your article to this journal 

 Article views: 13

 View related articles 

 View Crossmark data 

Full Terms & Conditions of access and use can be found at
<https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=gmos20>

MOLECULAR SIMULATION
https://doi.org/10.1080/08927022.2023.2229455



Evolution of phase diagrams of polymer adsorption over attractive surfaces as a function of flexibility and solvent quality

Diego G. Gómez and O. González-Amezcu

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México

ABSTRACT

We describe the equilibrium conformations of a polymer near an attractive surface for different conditions in solvent quality and polymer stiffness. Using molecular dynamics techniques in a canonical ensemble, we show the evolution of the phase diagrams as function of temperature and surface interaction strength. Phase diagrams show an ampler variety of possible conformations due to changes in solvent quality compared to stiffness for which variations in conformations appear mainly in the degree of adsorption. We show that the adsorption transition is independent of solvent quality and stiffness. When both parameters change simultaneously, solvent effects are stronger than the stiffness excluding the stiff conformations to regions of low temperature and high surface attraction. A remarkable observation is that the radius of gyration perpendicular component to the surface, R_{gy} , signals the adsorption transition at coincidental points for each system independently of solvent and stiffness variations in all simulations, which may be of aid in locating this transition in other systems.

ARTICLE HISTORY

Received 25 August 2022
Accepted 24 April 2023

KEYWORDS

Molecular dynamics;
polymer; phase diagram;
adsorption; stiffness;
solvent quality

1. Introduction

Free polymer dynamics has been an area of interest since the early 20th century; although, studies in confined and closed environments are relatively more recent [1–3]. The interaction of a polymer with a flat surface is essential to understand a wide range of biological and chemical processes, such as bio-compatible-surface design, polymeric coatings fabrication, formation of biomolecular condensates inside the cell [4], protein adsorption prevention in contact lenses [5, 6], and biosensors fabrication [7]. It also plays an essential role in enzymatic catalysis, drug delivery, cellular motion and adhesion [8], and in many physical phenomena such as wetting, adhesion, and surface coating with technical applications in lubrication, deposition, and corrosion [9, 10].

Different models have been proposed to study the physical and chemical properties of these systems. Theoretical models are applied in ideal systems (long flexible chains, dilute solutions, finite-size effects) where it is possible to find analytical solutions. For example, P.-G. de Gennes (in a classic work) found three adsorption regimes: dilute, semi dilute, and 'bulk' [11, 12] using scaling theory concepts for an ideal polymer in a good solvent. Rajesh et al. found in an analytical study four phase boundaries: desorbed-extended, desorbed-collapsed, adsorbed-extended, and adsorbed-collapsed conformations [13] using a model of a self-avoiding walk on a 2D-lattice for a long neutral polymer in a poor solvent near an attractive surface. Non-equilibrium mechanisms of polymer adsorption have also been studied in this fashion [14, 15]. For example, Leermakers [16] studied the dynamics of pushing or pulling a polymer into an attractive surface and elaborate the idea of using an AFM to

scrutinise the adsorption properties of polymers. Other systems with different geometries have also been studied. For example, Li et al. describe a method for tuning the thermal response of copolymer-brush-coated nanopores to control the opening of channels by studying the collapse transition properties of the copolymer by applying mean-field theory [17].

In more complex systems, it is impossible to find analytical solutions; thus, numerical simulations are carried out. There are different simulation techniques, for example, molecular dynamics, Monte Carlo, and Brownian dynamics simulations. In molecular dynamics, the equations of motion of the systems are discretised and iterated in time to build the equilibrium configurations of the model [18]. These simulations have been used to study a polymer-surface system with flat [19, 20] and other more complex surfaces [21, 22], where changes in the surface parameters, such as reducing the radius of a spherical surface, can promote a layering behaviour of the polymer, as shown in the work of Tripathy et al. [2]. Monte Carlo methods are extensively used to study the properties of systems by randomly generating a set of configurations representative of thermodynamic equilibrium. Different techniques of the Monte Carlo methods have been applied to study the adsorption of polymers on attractive walls [8, 23–28], curved surfaces [29, 30], flexible membranes [31] and different surface topologies such as rough [32] or hexagonally patterned substrates [33]. Dynamic properties of polymer adsorption have also been analysed [34]. Finally, Brownian dynamics simulations, which are a special case of Langevin dynamics (LD), incorporate a stochastic-force term in the molecular dynamics equations to account for the random (thermal)

CONTACT O. González-Amezcu omar.gonzalezamz@uanl.edu.mx

Supplemental data for this article can be accessed online at <http://dx.doi.org/10.1080/08927022.2023.2229455>.

© 2023 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group

2 D. G. GÓMEZ AND O. GONZÁLEZ-AMEZCUA

collisions with the solvent in systems under diffusion-dominated conditions. These conditions are modelled by solving the Langevin equation used in LD in the limit where the inertial term vanishes. For example, Yethiraj and Reddy studied the interaction of charged surfaces with a polyelectrolyte chain in poor solvent conditions and found comparable results between explicit and implicit solvent models when many-body interactions related to the monomer-solvent interaction surface are incorporated in the implicit solvents potentials [35].

Polymers undergo phase transitions by changing key system parameters such as solvent quality, temperature, chain length, and stiffness. Solvent effects over equilibrium conformations of flexible and semiflexible polymers in solutions have been studied by considering models with explicit [2, 3, 22] and implicit monomer-solvent interactions. In explicit solvent models, the size and volume fraction of the solvent particles play a crucial role in promoting adsorption to a surface, especially under poor solvent conditions, as shown in the work of Chauhan et al. [3]. In implicit solvent models, the particle parameters are condensed via non-bonded monomer Lennard-Jones interactions [19, 36, 37]. The polymer conformations vary from collapsed (or globules) in poor solvents to random-walk configurations in θ solvents and expanded (or coil) conformations in good solvents [38–42]. When the polymer interacts with a flat surface, two new adsorption-desorption transitions appear [23, 35], and a phase diagram for a single polymer chain can be formed [27, 43]. On the other hand, the effects of polymer stiffness on the thermodynamics and phase behaviour of a single chain produce a variety of conformations, such as toroids, hairpins, rod-like bundles, and globules [44, 45], creating new phases when the system interacts with a flat surface [8, 46].

In this work we analyse the simultaneous contribution of polymer stiffness and solvent conditions over the phase diagrams of a linear homopolymer near an attractive surface. Previous works are focused on variations of one of the parameters (solvent [23, 27, 40, 47, 48] or stiffness [49–51]) but in this work we present the evolution of the phase diagrams in a side-by-side comparison upon varying both system conditions. Structural and energetic properties of the system are used as guides to determine changes in the conformations. For greater clarity, we first discuss the individual effects of each parameter variation (solvent and stiffness) and then analyse their combined contributions. The structure is as follows. In Section 2, we describe the model used for the polymer and establish the theoretical bases of the simulation. In Section 3, we discuss the results of the equilibrium conformations of the system for three models: in models **A** and **B**, respectively, we study the individual effects of the solvent and stiffness's variations and in model **C**, we analyse the simultaneous effects of both parameters. At the end of each model, we show the phase diagrams as a function of temperature and surface strength constructed by analysing the data from the studied observables: radius of gyration, number of monomers bound to the surface, and specific heat capacity. Finally, in Section 4, we present the conclusions and differences between the three models together with the general perspectives of our work.

2. Model and method

A coarse-grained model of the system, consisting of a single linear $N = 20$ -bead homopolymer in dilute regime with variable bond length and bending stiffness submerged in an implicit solvent near an attractive homogeneous surface, is simulated by molecular dynamics. The total energy E is given by the expression:

$$E = E_{LJ}(r; U_{LJ}) + E_b(\theta; U_b) + E_w(x; U_w) + E_m(r) \quad (1)$$

where each term represents a different kind of interaction: polymer-solvent $E_{LJ}(r; U_{LJ})$, bending stiffness $E_b(\theta; U_b)$, polymer-surface $E_w(x; U_w)$, and consecutive monomer-monomer interactions $E_m(r)$. Polymer-solvent interactions are made implicit via a usual Lennard-Jones (LJ) potential between non-bonded monomers [52] i and j with a separation distance of $r = r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$ of the form:

$$E_{LJ}(r; U_{LJ}) = U_{LJ} \sum_{i=1}^{N-2} \sum_{j=i+2}^N \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2)$$

with a minimum energy separation distance of $r_{min} = 2^{1/6}\sigma$, where σ indicates the mean monomer size, $U_{LJ} = n\epsilon_{LJ}$ the strength of the interaction, and ϵ_{LJ} the well-depth parameter from the usual Lennard-Jones potential. In this implicit Lennard-Jones (ILJ) solvent model [37, 46, 53–55], the strength of the monomer-monomer interaction (i.e. the LJ well-depth) implicitly represents the effective excluded-volume conditions present for polymer chains in dilute solution under different solvent qualities [35] according to Flory theory [56]. It is a mean-field approximation employed in the present work to study the equilibrium conformations of the system and does not consider stochastic collisions with the solvent or hydrodynamic forces. To model different degrees of solvent quality, we vary the LJ well depth [35] with three values of the parameter: $n = 1, 2$ and 4 . Monomer-monomer bonds are modelled by adding a LJ and a Finite Extensible Non-linear Elastic (FENE) potential [57]:

$$E_m(r) = 4\epsilon_{LJ} \sum_{i=1}^{N-1} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{i,i+1}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{i,i+1}} \right)^6 \right] - \frac{1}{2} k r_0^2 \sum_{i=1}^{N-1} \ln \left[1 - \left(\frac{r_{i,i+1}}{r_0} \right)^2 \right] \quad (3)$$

where parameters k and r_0 represent the spring constant and the maximum separation distance of bonded monomers. By setting these parameters to $k = 10\epsilon_{LJ}$ and $r_0 = 1.3\sigma$, the relative distance between bonded monomers $r_{i,i+1}$ yields a preferential value around $r_{i,i+1} \approx \sigma$. Polymer stiffness is modelled by a weak three-body potential that is function of the bending angle θ_i between adjacent bonds with preference for straight configurations [37, 58]:

$$E_b(\theta; U_b) = U_b \sum_{i=2}^{N-1} (1 - \cos \theta_i) \quad (4)$$

where U_b is the bending stiffness and θ_i is the angle between

4 D. G. GÓMEZ AND O. GONZÁLEZ-AMEZCUA

3. Results and discussion

In the present work, we study the effects of variations in the solvent quality and bending stiffness on the equilibrium conformations of a polymer near an attractive surface. As a reference, in model A, first, we study a fully flexible polymer under relatively good solvent conditions, i.e. $U_b = 0$ and $U_{IJ} = 1$, respectively. Then, starting from these conditions we analyse the effects of decreasing the solvent quality by setting U_{IJ} to 2.0 and 4.0. In model B, we increase the polymer's bending stiffness from $U_b = 0.0$ to 0.4 and 2.0. Finally, in model C, we study the competition of both effects by combining the less favourable solvent $U_{IJ} = 4.0$ with the stiffer chain $U_b = 2.0$. The phase diagram is constructed for all models as a function of temperature T and the monomer-surface interaction strength parameter U_w .

For greater clarity, we present here the obtained conformations in Figure 1. The variations in the conditions mentioned above give rise to a combination of two or more of the following behaviours of the chain: adsorbed, desorbed, globular, extended, bundled, single, and double-layered. The discussion of the phase diagrams and the obtained conformations are provided at the end of each section.

The analysis order will be as follows: structural and energetic observables will be studied for each of the models, these include the polymer radius of gyration and its perpendicular component, the mean number of attached monomers to the surface, and the specific heat. A phase diagram of each

model is constructed by identifying the 'pseudo-phase transitions' [54], as called by Bachmann et al. For model C, only the phase diagram is presented to emphasise the simultaneous competition of both stiffness and solvent effects on the chain, followed by a comparison of the three models at the end of the section.

3.1. Model A: varying solvent quality

To understand the solvent effects, we first present a fully flexible polymer subjected to different solvent conditions. The parameter for non-bonded monomer interactions U_{IJ} in Equation (2) is used for this matter. We represent the behaviour of the observables for three selected -low, medium, and high- surface attractions, as a function of temperature, and solvent conditions, as well as an inset with the observables' temperature fluctuations that signal the phase transitions from a selected solvent condition. Our study focuses only on positive values of U_{IJ} [27, 30, 62], with $U_{IJ} = 1$ representing better solvents and $U_{IJ} = 4.0$ bad solvent conditions [63]. It is important to remember that solvent quality can be affected by other variables such as temperature [56], polymer size, and salt concentration [40], although the last two are not considered in this study.

3.1.1. Structural fluctuations

The effects of solvent quality over three structural parameters are analysed in this section: the mean number of attached monomers M_L , the radius of gyration R_g , and its perpendicular component to the surface $R_{g\perp}$.

Parameter M_L (Equation (12)) gives information on the location of the adsorption transition. Adsorption-desorption processes depend mainly on the competition between monomer-surface interactions [27, 62, 64] and temperature [11, 14, 65]. Figure 2(a) shows the dependence of M_L with temperature for three selected adsorption strength values of U_w and the three above-mentioned degrees of solvent quality $U_{IJ} = 1, 2$ and 4. At low temperatures, monomer-surface interactions dominate, and M_L increases in direct proportion to U_w up to the limit value of $M_L = 1$ for a sufficiently strong U_w , shown in crossed bullets. As temperature increases, entropy dominates over other interactions, and M_L vanishes. One can also observe how M_L always has larger values for better quality solvents, shown in blue. This behaviour suggests that better quality solvents favour monomer-surface contacts [47]. It is interesting to note that this behaviour applies only to polymers in dilute solution regimes, as opposed to solutions in bulk where adsorption is promoted by poorer quality solvents [55]. The figure shows specific temperatures for each U_w at which all lines coincide regardless of the solvent quality. These points, shown as dotted grey lines in the figure, range from $M_L \cong 0.1$ to $M_L \cong 0.25$ and shift to higher temperatures as U_w increases. At these temperatures, the polymer behaviour becomes independent of the solvent quality.

Inset in Figure 2(a) shows the profile of thermal fluctuations of M_L for different surface interactions U_w for the case of a low-quality solvent $U_{IJ} = 4$. Minima in the profiles signal two conformational changes (see figures 1 and 3 from the supporting information for details): the most notorious corresponds to the adsorption transition and the smoother to a

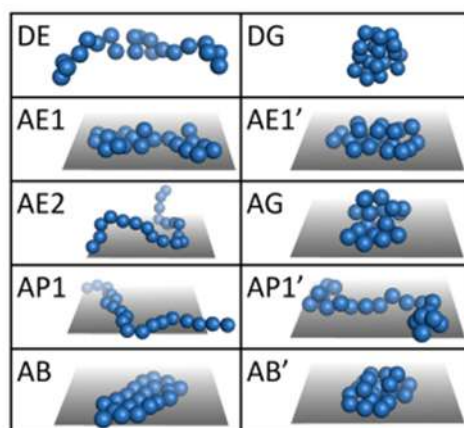


Figure 1. (Colour online) Example configurations for the different phases are shown, namely: Desorbed-Extended, DE; Desorbed-Globular, DG; Adsorbed-Extended single layer, AE1; Adsorbed-Extended double layer, AE1'; Adsorbed-Extended three-dimensional, AE2; Adsorbed-Globular, AG; Adsorbed pincer-like single layer, AP1; Adsorbed pincer-like double layer, AP1'; Adsorbed bundle single layer, AB and Adsorbed bundle double layer, AB'. These phases arise at the following conditions: the extended DE and AE2 phases appear in all the diagrams for sufficiently high temperatures. DG and AG appear only in the systems with lower solvent quality, $U_{IJ} = 2$ and 4 (Figure 6(b-d)), below the θ transition. AP1 and AP1' configurations are characteristic of stiffer polymers in better solvent conditions ($U_b = 0.4$ and 2 with $U_{IJ} = 1$ in Figure 11(a,b)). Finally, AB and AB' appear in the system with the highest stiffness and lowest solvent quality, $U_b = 2$ and $U_{IJ} = 4$, at low temperatures and high attraction with the surface (Figure 6(d)).

4 D. G. GÓMEZ AND O. GONZÁLEZ-AMEZCUA

3. Results and discussion

In the present work, we study the effects of variations in the solvent quality and bending stiffness on the equilibrium conformations of a polymer near an attractive surface. As a reference, in model A, first, we study a fully flexible polymer under relatively good solvent conditions, i.e. $U_b = 0$ and $U_{lj} = 1$, respectively. Then, starting from these conditions we analyse the effects of decreasing the solvent quality by setting U_{lj} to 2.0 and 4.0. In model B, we increase the polymer's bending stiffness from $U_b = 0.0$ to 0.4 and 2.0. Finally, in model C, we study the competition of both effects by combining the less favourable solvent $U_{lj} = 4.0$ with the stiffer chain $U_b = 2.0$. The phase diagram is constructed for all models as a function of temperature T and the monomer-surface interaction strength parameter U_w .

For greater clarity, we present here the obtained conformations in Figure 1. The variations in the conditions mentioned above give rise to a combination of two or more of the following behaviours of the chain: adsorbed, desorbed, globular, extended, bundled, single, and double-layered. The discussion of the phase diagrams and the obtained conformations are provided at the end of each section.

The analysis order will be as follows: structural and energetic observables will be studied for each of the models, these include the polymer radius of gyration and its perpendicular component, the mean number of attached monomers to the surface, and the specific heat. A phase diagram of each

model is constructed by identifying the 'pseudo-phase transitions' [54], as called by Bachmann et al. For model C, only the phase diagram is presented to emphasise the simultaneous competition of both stiffness and solvent effects on the chain, followed by a comparison of the three models at the end of the section.

3.1. Model A: varying solvent quality

To understand the solvent effects, we first present a fully flexible polymer subjected to different solvent conditions. The parameter for non-bonded monomer interactions U_{lj} in Equation (2) is used for this matter. We represent the behaviour of the observables for three selected -low, medium, and high- surface attractions, as a function of temperature, and solvent conditions, as well as an inset with the observables' temperature fluctuations that signal the phase transitions from a selected solvent condition. Our study focuses only on positive values of U_{lj} [27, 30, 62], with $U_{lj} = 1$ representing better solvents and $U_{lj} = 4.0$ bad solvent conditions [63]. It is important to remember that solvent quality can be affected by other variables such as temperature [56], polymer size, and salt concentration [40], although the last two are not considered in this study.

3.1.1. Structural fluctuations

The effects of solvent quality over three structural parameters are analysed in this section: the mean number of attached monomers M_L , the radius of gyration R_g , and its perpendicular component to the surface R_{gs} .

Parameter M_L (Equation (12)) gives information on the location of the adsorption transition. Adsorption-desorption processes depend mainly on the competition between monomer-surface interactions [27, 62, 64] and temperature [11, 14, 65]. Figure 2(a) shows the dependence of M_L with temperature for three selected adsorption strength values of U_w and the three above-mentioned degrees of solvent quality $U_{lj} = 1, 2$ and 4. At low temperatures, monomer-surface interactions dominate, and M_L increases in direct proportion to U_w up to the limit value of $M_L = 1$ for a sufficiently strong U_w , shown in crossed bullets. As temperature increases, entropy dominates over other interactions, and M_L vanishes. One can also observe how M_L always has larger values for better quality solvents, shown in blue. This behaviour suggests that better quality solvents favour monomer-surface contacts [47]. It is interesting to note that this behaviour applies only to polymers in dilute solution regimes, as opposed to solutions in bulk where adsorption is promoted by poorer quality solvents [55]. The figure shows specific temperatures for each U_w at which all lines coincide regardless of the solvent quality. These points, shown as dotted grey lines in the figure, range from $M_L \cong 0.1$ to $M_L \cong 0.25$ and shift to higher temperatures as U_w increases. At these temperatures, the polymer behaviour becomes independent of the solvent quality.

Inset in Figure 2(a) shows the profile of thermal fluctuations of M_L for different surface interactions U_w for the case of a low-quality solvent $U_{lj} = 4$. Minima in the profiles signal two conformational changes (see figures 1 and 3 from the supporting information for details): the most notorious corresponds to the adsorption transition and the smoother to a

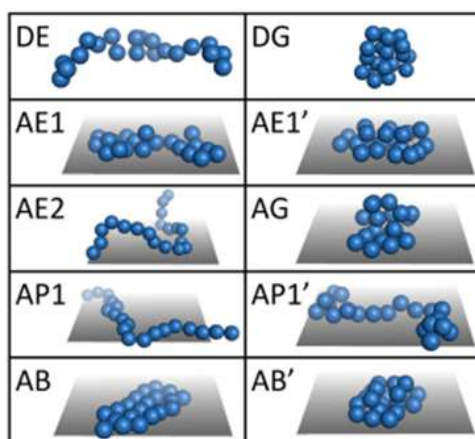


Figure 1. (Colour online) Example configurations for the different phases are shown, namely: Desorbed-Extended, DE; Desorbed-Globular, DG; Adsorbed-Extended single layer, AE1; Adsorbed-Extended double layer, AE1'; Adsorbed-Extended three-dimensional, AE2; Adsorbed-Globular, AG; Adsorbed pincer-like single layer, AP1; Adsorbed pincer-like double layer, AP1'; Adsorbed bundle single layer, AB and Adsorbed bundle double layer, AB'. These phases arise at the following conditions: the extended DE and AE2 phases appear in all the diagrams for sufficiently high temperatures. DG and AG appear only in the systems with lower solvent quality, $U_{lj} = 2$ and 4 (Figure 6(b-d)), below the θ transition. AP1 and AP1' configurations are characteristic of stiffer polymers in better solvent conditions ($U_b = 0.4$ and 2 with $U_{lj} = 1$ in Figure 11(a,b)). Finally, AB and AB' appear in the system with the highest stiffness and lowest solvent quality, $U_b = 2$ and $U_{lj} = 4$, at low temperatures and high attraction with the surface (Figure 6(d)).

layering transition. The pronounced peak always appears at the right side of the graph at higher temperatures, while the smoother peak appears at higher U_w values and lower temperatures. It can also be seen that by decreasing the surface attraction, both minima shift to lower temperatures, and for sufficiently small values, such as $U_w = 0.979$, only the adsorption transition peak appears. On the other end, as temperature increases enough, M_L fluctuations tend to zero, and no extrema appear in the graphs.

In Figure 2(b), the mean number of attached monomers M_L is graphed as a function of U_w for three temperatures -low,

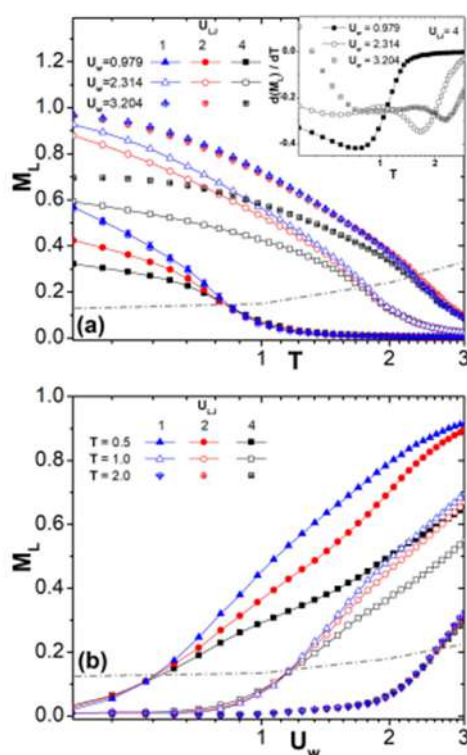


Figure 2. (Colour online) Mean number of monomers attached to the surface, M_L , (a) as a function of temperature T . Different colours represent different solvent conditions, blue for $U_{LJ} = 1$, red for $U_{LJ} = 2$ and black for $U_{LJ} = 4$. Solid bullets (\blacktriangle , \bullet , \blacksquare) correspond to a small $U_w = 0.979$ attraction strength, hollow bullets (\triangle , \circ , \square) correspond to a middle $U_w = 2.314$, and crossed bullets (\boxtimes) (same for the other bullets) correspond to a large $U_w = 3.204$. Inset in the figure shows the first derivative of M_L as a function of temperature only for the least-favourable solvent condition, $U_{LJ} = 4$, for the three levels of attraction strength with the surface mentioned above. M_L as a function of the surface interaction strength parameter U_w is shown in (b). Solid bullets correspond to a small temperature of $T = 0.5$, hollow bullets correspond to an intermediate value of $T = 1.0$, and crossed bullets correspond to a larger value $T = 2.0$. Lines in grey indicate the mean point of coincidence of M_L for different solvent conditions. The suggested relation of these lines to the adsorption transition is detailed in the text. For comparison, the same values of T , U_{LJ} and U_w and their bullets' notation used in this figure are repeated further unless stated otherwise. The solid lines are guides to the eye, and for clarity, the uncertainties are shown only for one case.

medium, and high- under the same three levels of solvent quality U_{LJ} . For weak surface attraction values U_w , the polymer is desorbed with $M_L = 0$; as U_w increases, M_L increases too, independently of the solvent quality. The coincidence points mentioned above are shown too as a dotted grey line as in Figure 2(a). It can be seen that when solvent quality is good, in blue, the polymer adsorbs better, especially for low temperatures achieving values closer to the maximum adsorption limit of $M_L = 1$. High temperatures, such as $T = 2$, reduce the influence of other parameters over the adsorption keeping M_L low even for large values of surface attraction $U_w = 3$ and solvent interaction $U_{LJ} = 4$.

In both figures, minima of M_L appear at the same temperatures regardless of the solvent conditions. Although we mentioned that low-quality solvents reduce the number of adsorbed monomers M_L , these results suggest that the adsorption process itself is independent of the chain's compactness, following recent work by Bradley et al. [27]. Interestingly, the dotted grey lines in Figure 2, where M_L data overlap independently of the solvent, coincide very well with the adsorption transition region in the phase diagram; thus, we suggest they can be used as an auxiliary way to find such transition. Since M_L cannot give information about the polymer's compactness once it is desorbed, all data overlap at these points regardless of solvent conditions.

Figure 3(a) shows the radius of gyration perpendicular component to the surface R_{gx} as a function of temperature. For comparison, all observables of this model are graphed for the same three adsorption strength values of U_w , and three degrees of solvent quality U_{LJ} introduced in the Figure 2. Due to the surface's steric effects, R_{gx} represents an excellent parameter to obtain information relative to the adsorption transition.

We observe that at high temperatures, R_{gx} tends to an asymptotic value corresponding to a random-coil conformation (i.e. with no preferential orientation) regardless of the solvent conditions or surface attraction strength values under study. At lower temperatures, the parameter that exerts the most influence on R_{gx} is the surface attraction strength U_w which directly affects the chain's vertical distribution. Hence, larger U_w values reduce R_{gx} close to zero, indicating that the polymer has strongly adhered to the surface. As U_w increases further, solvent effects on R_{gx} reduce as can be seen in the figure at $U_w = 3.204$ (crossed bullets) where the difference between solvents $U_{LJ} = 1$ and 2 becomes negligible.

Solvent effects are perceptible at lower values of U_w and temperature. Better solvents (in blue) maximise adsorption and desorption of the chain, given that R_{gx} takes smaller values at low temperatures and larger values at higher temperatures. This behaviour causes R_{gx} to coincide for the different solvents at a specific temperature. These coincidence points shift to higher temperatures as U_w increases. Interestingly, the particular value of R_{gx} at which this occurs is approximately the same under any conditions and is depicted by a grey line in the figure at $R_{gx} \cong 0.7$, roughly half the maximum value of R_{gx} .

Inset in Figure 3(a), for solvent parameter $U_{LJ} = 2$ and three U_w values, shows pronounced peaks in the graph of thermal fluctuations of R_{gx} . Maxima in the graph indicate the adsorption transition (see Figure 1 from the supporting

6 D. G. GÓMEZ AND O. GONZÁLEZ-AMEZCUA

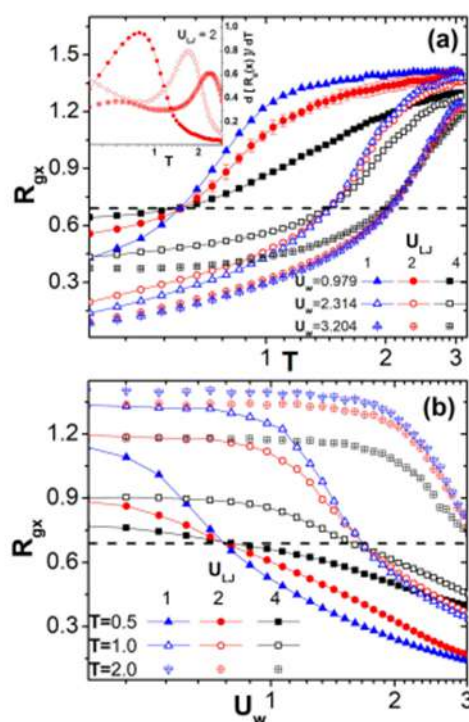


Figure 3. (Colour online) Perpendicular component of the radius of gyration, R_{gx} , (a) as a function of temperature T . Different colours represent different solvent conditions. Inset in figure (a) shows the first derivative of R_{gx} as a function of temperature only for intermediate solvent quality $U_{LJ} = 2$, at different levels of attraction with the surface. R_{gx} as a function of the surface interaction strength parameter U_w is shown in (b) for different temperature conditions: low, intermediate and high.

information for details). It can be observed that these maxima shift to higher temperatures when U_w increases and the graph itself tends to zero at the high-temperature limit in agreement with the plateau observed for R_{gx} at high temperatures. Although not shown in the figure, similar behaviour is present under different solvent qualities, U_{LJ} .

R_{gx} as a function of U_w is displayed in Figure 3(b) for three temperatures and solvent conditions. By simultaneously incrementing T and lowering U_{LJ} the polymer expands, resulting in larger values of R_{gx} , up to the random-coil limit of $R_{gx} \approx 1.4$, discussed above. Under these conditions incrementing U_{LJ} shows no difference except for the lowest solvent quality, which decreases R_{gx} slightly. On the other hand, by increasing the surface attraction strength, the polymer enters the adsorption regime, and R_{gx} reduces. We expect that for sufficiently large values of U_w the polymer be completely adsorbed, thus vanishing R_{gx} regardless of other conditions, as shown in the tendency of Figure 3(b), although not completely achieved within the range of values of U_w studied in this work.

These results for R_{gx} reinforce the observations from parameter M_L as the coincidence points depicted by grey lines

in Figure 3(a,b) coincide with the adsorption transition in the phase diagram. This behaviour suggests that the coincidence points of R_{gx} can also be used as an auxiliary method for identifying the adsorption transition and that this transition is independent of the solvent conditions. Furthermore, it suggests that globular and extended conformations all share a particular distribution of monomers perpendicularly to the surface, independently of the rest of R_g 's components. Different from M_L , however, is the fact that once the polymer is desorbed, R_{gx} remains sensible to the solvent conditions even if the adsorption transition itself is insensitive to this effect. These results can be corroborated by analysing the relation R_{gx}/R_g as shown in Figure 5(a,b) from the supporting information. For more details, a table is provided in the same document with values of R_g and R_{gx} at desorbed and adsorbed phases for different solvent qualities and stiffness values.

The radius of gyration R_g itself gives information relative to the polymer's internal structure, making it an excellent parameter to study the collapse transition (see Figure 2 from the supporting information for more details). At high temperatures, entropic effects dominate, and R_g 's graphs converge as the chain dissolves above the θ point independently of other parameters, as shown in Figure 4(a).

At lower temperatures, surface attraction and solvent effects compete, and R_g does not present a unique limit value. Under these conditions, variations in solvent quality are the main responsible for the collapse of the chain. As shown in Figure 4(a) lower-quality solvents, i.e. $U_{LJ} = 4.0$ in black, reduce the magnitude of R_g at the lowest values. Medium quality solvent, $U_{LJ} = 2.0$, for a weak surface attraction of $U_w = 0.979$ shown in solid red bullets, produces a similar behaviour on the chain. In this regime, the polymer acquires compact globular structures that correspond to the collapsed phase, as will be detailed ahead.

By improving the solvent quality, monomer-monomer interactions weaken, and the polymer expands, incrementing its radius of gyration. Additionally, the surface attraction contributes to this behaviour, so R_g always attains larger values with stronger U_w as shown in crossed bullet lines. Thus, the chain swells under a strong surface attraction even for the same medium quality solvent $U_{LJ} = 2.0$ mentioned above. This behaviour repeats for better quality solvents, $U_{LJ} = 1.0$. As temperature decreases, the swelling reduces slightly, although this reduction of size is not very pronounced, and for good solvents, the chain even remains more extended than in the random-coil limit.

In this figure, the collapse transition can be monitored by comparing the polymer's radius of gyration with its expected value for an ideal chain at the θ -temperature. The ideal chain model for our work predicts $R_g(\theta) = \sqrt{Nb^2/6} \approx 1.83$ with $N = 20$, and $b \approx 1$, the dimensionless mean bond length in our model. This value of R_g is depicted for reference as a grey line in Figure 4. According to this statement, only the chains with R_g below this value undergo the collapse transition. Conformations in this regime include those from poor solvent, $U_{LJ} = 4$ in black, and the medium quality solvent with weak surface attraction shown in solid-red in Figure 4(a). For reference, the system with $U_b = 0$, $U_w = 0.979$, and $T = 1.291$ in solid black bullets presents the collapse transition at

a point where the radius of gyration takes the value $R_g \approx 1.74$, while the fitted value of R_g for this transition is approximately $R_g \approx 1.73$, which are in good agreement with the ideal value calculated above.

Inset in Figure 4(a) shows maxima in the R_g temperature derivative profile for $U_{IJ} = 2$ under three surface attraction values. It can be observed that the data for weak U_w in solid red is the only one that presents the pronounced maximum related to the collapse transition. This maximum disappears when increasing U_w , which agrees with the absence of collapsed conformations at high surface attractions.

Figure 4(b) shows R_g as a function of U_w . At low surface attractions, the graphs show that R_g remains constant. This behaviour allows us to distinguish the effects of temperature and solvent quality separately in the figure. It can be observed that, in both cases, by increasing the solvent quality or increasing the temperature, the magnitude of R_g increases as well. Under these conditions, combining both parameters' effects can produce coincidence values in R_g such as the intersection of the lines with solid blue triangles, hollow red circles, and crossed black squares. On the other hand, for sufficiently

large values, the surface attraction U_w takes relevance, and the chain gets adsorbed at the surface where excluded volume and space mobility reduction increment R_g by spreading the polymer over. Increasing the temperature under these conditions causes the polymer's swelling to shift to higher values of U_w . As a result, only three lines cross below the estimated collapse transition value depicted by the grey line. These lines correspond to models with low-quality solvent conditions and low temperatures.

3.1.2. Energy fluctuations

The specific heat C_v contains the energetic information from all the interactions internal and external to the polymer chain. As shown in Figure 5(a), its graph reflects these combined contributions but shows only one predominant phase change in the region studied in this work: the adsorption transition. The signal related to the other important transition -the collapse transition- is not strong enough to appear in the profile of the C_v . Extrema in the specific heat profile are shaped by the competition between the entropic effects and the energetic contributions from all the interactions [40].

At high temperatures, the C_v descends to a constant value. However, it is at lower temperatures that C_v shows more varied behaviour. At the lowest temperatures, the interaction with the surface U_w does not affect the C_v , and curves of the same solvent (same colour) coincide. Solvent quality does affect the magnitude of C_v by increasing its value for lower quality solvents, but interestingly, it does not affect its general profile. Only the surface attraction U_w presents the signal from the adsorption transition roughly at the same temperature across all systems. In decreasing the temperature further than the studied in this work, it is expected that the specific heat signals the freezing transition until finally stabilising at an even lower asymptotic value [37, 44, 66–68].

The profile of the C_v as function of the surface attraction strength U_w is presented in Figure 5(b). It can be seen that C_v at lower temperatures, such as $T = 0.5$, is a function of the solvent quality and increases for lower quality solvents, as discussed above. On the other hand, increasing U_w produces maxima in the C_v profile related to the adsorption transition. High-temperature conditions present a single peak for higher values of U_w . In contrast, lower temperatures present two peaks: one at relatively low U_w for the adsorption transition and a second one for higher surface interactions that indicates a layering transition.

3.1.3. Phase diagrams

All information related to phase transitions given by temperature fluctuations of the observables is condensed in the phase diagrams. Results are presented as a function of temperature T and surface attraction U_w . Phase diagrams for a fully flexible chain $U_b = 0$ under three different solvent conditions are shown in Figure 6(a–c), together with the case for a semi-flexible chain with $U_b = 2$ under low quality solvent conditions $U_{IJ} = 4$ in Figure 6(d) which will be analysed in a later section. (For reference regarding the construction of the phase diagrams, a more detailed discussion of Figure 6(d) is provided in Figure 4 from section 1. 'Transition values' from the supporting information). Solid lines separate different

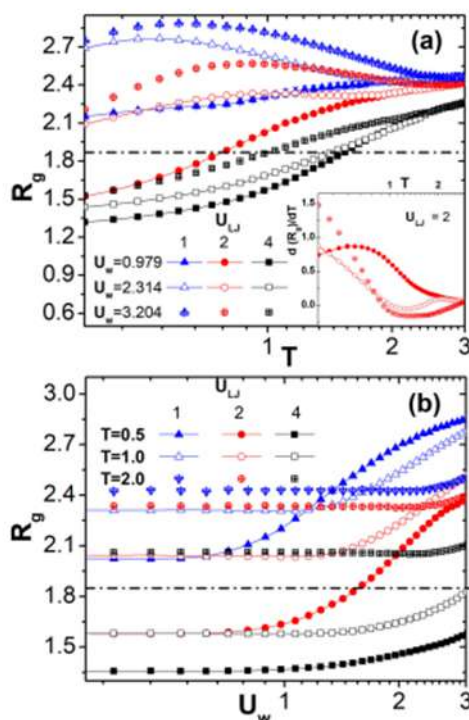


Figure 4. (Colour online) Radius of gyration, R_g , (a) as a function of temperature T . Different colours represent different solvent conditions. Inset in the figure shows the first derivative of R_g as a function of temperature only for intermediate solvent conditions, $U_{IJ} = 2$, for different levels of attraction with the surface. R_g as a function of U_w is shown in (b) for three different temperature conditions.

8 D. G. GÓMEZ AND O. GONZÁLEZ-AMEZCUA

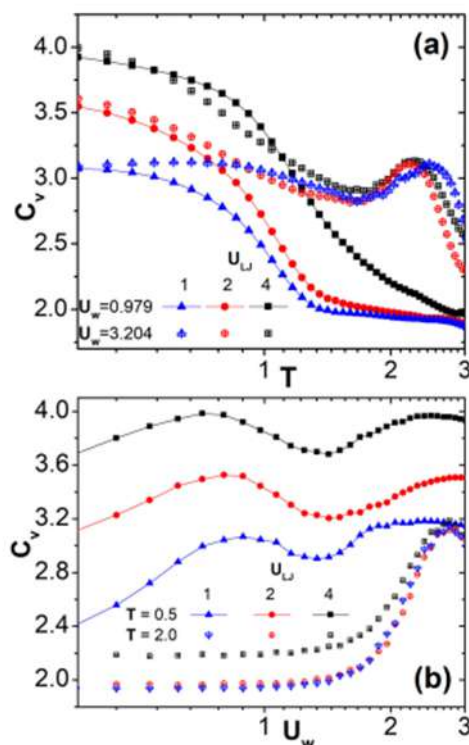


Figure 5. (Colour online) Specific heat, C_v , for three different values of solvent quality, U_{LJ} , as a function of temperature, T , for a high and a low value of surface interaction strength, U_w is shown in (a). C_v as a function of U_w for a low and a high temperature is shown in (b).

phases, which are a combination of two mechanisms: collapse and adsorption. The colour code represents the specific heat C_v and is used to give a general overview of the energetic behaviour of the system under different conditions at the transition regions. Typical configurations of each phase are shown in Figure 1 at the beginning of the section.

In Figure 6(a), we analyse the system with $U_{LJ} = 1$ and $U_b = 0$. This diagram consists of three phases: Desorbed Extended DE phase, where the polymer is detached from the surface and behaves as a random-coil; Adsorbed-Extended AE2 conformation, where the polymer exhibits random-coil behaviour now attached to the surface; and Adsorbed-Extended AE1 phase, where the polymer adopts a quasi-2D configuration. The adsorption transition between DE and AE2 phases occurs due to the competition between entropic effects and restrictions to movement imposed by the attractive surface. The transition temperature is directly proportional to parameter U_w as described by Bachmann et al. [54], and its signal appears as a diagonal line in all the phase diagrams. This relation between $U_w \propto T$ seems to extend through $T=0$ and $U_w=0$, as was the case for the model from ref. [37]. Below

the AE2 region, for sufficiently large U_w and low temperatures T , the AE1 phase appears, indicating a stronger attachment to the surface with the chain attaining quasi-planar configurations.

In Figure 6(b), for the case of $U_{LJ} = 2$ and $U_b = 0$, when solvent quality decreases enough, monomers prefer contacts within the chain, causing collapsed conformations to form in the region of low temperatures T and small U_w . As thermal and surface effects reduce, solvent effects emerge, leading the system to a globular phase. The adsorption transition line separates the globular region in two distinct phases: Desorbed-Globular DG conformations, in the upper half, where polymer attains a globular shape and is detached from the surface, and Adsorbed-Globular AG phase similar to the former but attached to the surface, in the lower half. Except for this small region, general conditions in the diagram do not vary much compared to the previous case with $U_{LJ} = 1$, and the rest of the phases appear roughly in the same regions.

The system with $U_{LJ} = 4$ is shown in Figure 6(c). Here we can see that by decreasing the implicit solvent quality, the energetic cost of expanding the polymer increases, causing the region of globular phases to extend in the diagram, compared to the previous case with $U_{LJ} = 2$. As a result, the collapse transition shifts to higher temperatures. In addition, as the interaction within non-bonded monomers increases, the former 2D AE1 phase becomes the new AE1' region now formed by 2-layered conformations. This phase diagram is comparable in solvent quality to Mödell et al. [37] but for the case of a fully flexible polymer $U_b = 0$. Polymer conformations are also comparable except that, in our results, the AE1 region appears close to $U_w \approx 2$, a lower surface interaction strength value than in the reference.

The effects of varying solvent quality on a fully flexible polymer are presented in this system as a function of temperature and surface interaction strength. In the first diagram, the polymer is always extended due to good solvent conditions, and conformational changes result exclusively from the surface's attraction. Only two transitions are present in this case: adsorption (DE, AE2) and layering (AE2, AE1) for high U_w . Lowering the solvent's quality in the second diagram with $U_{LJ} = 2$ promotes the appearance of globular conformations for low temperatures and weak surface interactions. These globular regions overlap with the adsorption transition region, generating two new phases: desorbed globular (DG) and adsorbed globular (AG). The phase-change temperature between desorbed phases (DG, DE) is constant while in globular phases (AG, AE2) decreases systematically to lower temperatures for stronger surface interactions, in accordance to reference [27]. Decreasing further the solvent quality conditions $U_{LJ} = 4$, extends the globular region to even higher temperatures and stronger U_w , causing an overlap with layered conformations. Under these conditions, monomer-monomer interactions compete with surface attraction and a new double-layer phase AE1' appears in place of the single-layer AE1 region.

These results are comparable to those of a grafted flexible polymer in references [13, 27] by Rajesh et al. and Bradley et al., respectively. In both works, the phase diagram (Figure 1) is mapped as surface attraction vs solvent quality in terms

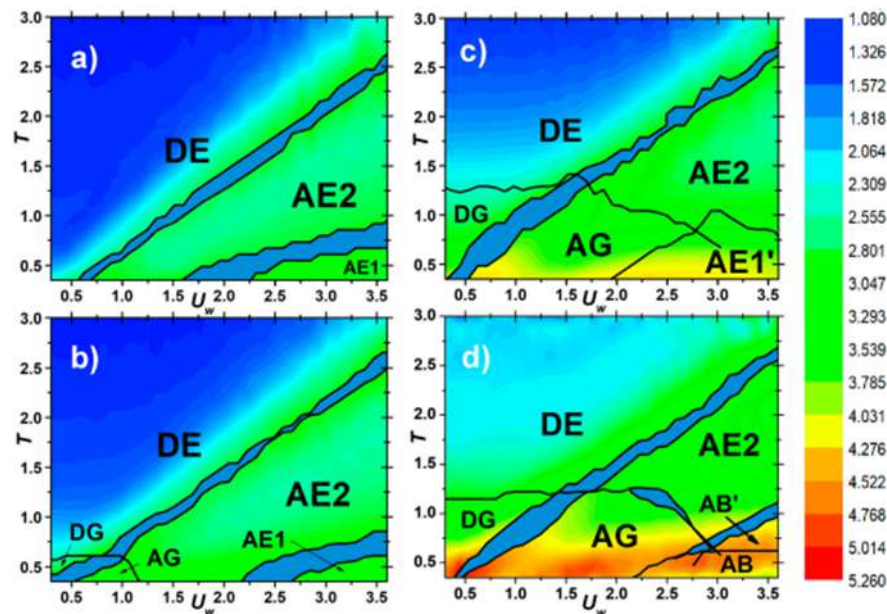


Figure 6. (Colour online) Phase diagrams for a fully flexible chain with varying solvent quality conditions. Parameters are stiffness, $U_b = 0$, and monomer-monomer interaction strength, $U_{IJ} = (1, 2, 4)$, in (a), (b) and (c) respectively, graphed in the space of temperature, T , vs substrate attraction strength, U_w . The phase diagram for a stiffer chain in low solvent quality conditions is shown for contrast in (d). Parameters for this latter system are solvent quality, $U_{IJ} = 4$, and bending stiffness, $U_b = 2.0$. The lines separate the different phases distinguishable under these conditions and the colour code represents the specific heat C_v . The present phases in these diagrams are: Desorbed-Extended, DE; Desorbed-Globular, DG; Adsorbed-Extended single layer, AE1; Adsorbed-Extended double layer, AE2; Adsorbed-Extended three-dimensional, AE1'; Adsorbed-Globular, AG; Adsorbed bundle single layer, AB and Adsorbed bundle double layer, AB'.

of the Boltzmann factors $\omega = e^{\beta\epsilon_s}$ vs $u = e^{\beta\epsilon_w}$ in the notation of Rajesh. One can immediately notice the absence of a DG phase in their diagrams where such space is contained inside the SAG phase (equivalent to our AG phase). This absence is explained by the impossibility of distinguishing between the DG and AG phases in grafted polymers [48, 69]. Thus, the horizontal collapse transition between desorbed conformations in Figure 6(b,c) (DE to DG) corresponds to their diagram's transition point u_{SD}^* between DE and SAG phases. This point depends only on the relation from the Boltzmann factor between temperature and solvent quality $\beta\epsilon_w$ equivalent to our U_{IJ}/T , which indeed takes a constant value of approximately ~ 3.3 in our Figure 6(b,c), regardless of surface attraction strength.

The almost horizontal adsorption transition between their DE and AE phases (equivalent to our AE2) corresponds to our diagonal transition line between DE and AE2. The nearly constant but slightly decreasing value of surface attraction ω_s that characterises this transition is related to the slope U_w/T of the adsorption transition in our work. Although this transition is harder to compare, we still observe an almost constant slope in the diagonal line in our diagrams and a small reduction in the surface attraction needed to adsorb the polymer as a function of the solvent quality parameter at fixed temperatures.

A wider variety of adsorbed conformations appears in finite-size systems, as mentioned in the works of Bradly et al. [27]. In the following sections, we discuss some of these conformations as a function of the bending stiffness.

3.2. Model B: varying bending stiffness

Now that we have analysed the effects of the solvent quality over the polymer conformations, we study the effects of the polymer stiffness. For such purpose, we set the solvent parameter to the lowest value, $U_{IJ} = 1$ (better quality), to minimise the solvent's effects and study only the isolated effects of the stiffness over the polymer conformations. We are interested in showing how the phase diagram changes as functions of the stiffness. We analyse two bending stiffness values: $U_b = 0.4$ and $U_b = 2.0$, and compare the results with $U_{IJ} = 1$ and $U_b = 0.0$ from model A.

3.2.1. Structural fluctuations

We begin by studying fluctuations in the number of monomers attached to the surface, M_L . For comparison, results from the flexible polymer with $U_b = 0$ and $U_{IJ} = 1$ (blue triangles in model A) are shown in this section's figures depicted as black squares.

10 D. G. GÓMEZ AND O. GONZÁLEZ-AMEZCUA

The increment in M_L with stiffness seen in Figure 7(a) shows that at lower temperatures, stiffer polymers (red and blue curves) have better adsorption to the surface than the fully flexible chain (in black). This direct relation between M_L and U_b is in good agreement with Figure 4(b) from reference [70] where the fraction f of adsorbed monomers -similar to our M_L - increases with chain stiffness as a function of the surface interaction strength. Additionally, this behaviour can be corroborated in systems with explicit solvents in flat surfaces [3]. Inset in Figure 7(a) shows the minima in the temperature derivative of M_L for $U_b = 0.4$. These minima indicate the same transitions as in model A: adsorption and layering, at roughly the same temperatures. For stiffer chains $U_b = 2$, minima related to the layering transition shift to higher temperatures causing the region of layered conformations to extend in the diagram.

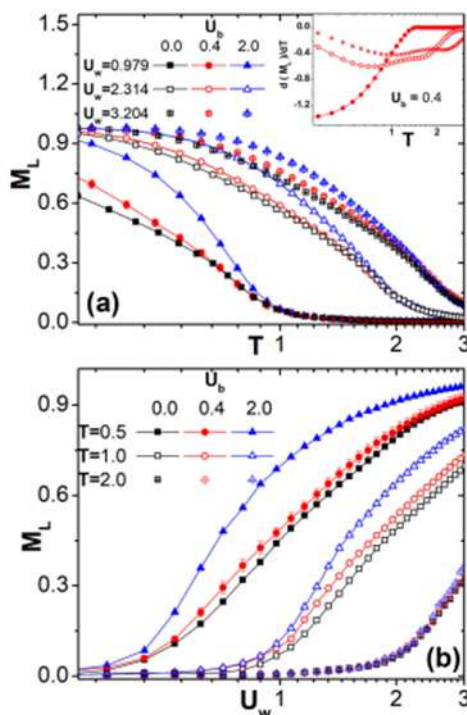


Figure 7. (Colour online) Mean number of monomers attached to the surface, M_L , (a) as a function of temperature T . Black, red and blue figures represent different stiffness values $U_b = 0, 0.4$ and 2 respectively. Results of the fully flexible polymer with $U_b = 0$ and $U_{LJ} = 1$ shown as black squares come from model A for comparison. Solid bullets ($\blacktriangle, \circ, \blacksquare$) correspond to $U_w = 0.979$ attraction strength, hollow bullets ($\triangle, \circ, \square$) correspond to $U_w = 2.314$, and crossed bullets (\boxtimes) (same for the other colours) correspond to $U_w = 3.204$. Inset in figure shows the first derivative of M_L as a function of temperature, for $U_b = 0.4$ only, for the three levels of attraction strength with the surface mentioned above. M_L as a function of the surface interaction strength parameter U_w is shown in (b). Solid bullets correspond to a small temperature of $T = 0.5$, hollow bullets correspond to an intermediate value of $T = 1.0$, and crossed bullets correspond to a larger value $T = 2.0$.

M_L as function of U_w is shown in Figure 7(b). Larger U_w values increment M_L , as expected. Again, stiffer chains (red, blue) have consistently larger M_L values than the flexible chain (black), especially at lower temperatures. In comparison to Figure 2, these results show that stiffer chains have more monomer-surface contacts than flexible chains in lower quality solvents.

Figure 8(a) shows R_{gx} as function of temperature for different stiffness values. At low temperatures R_{gx} reduces close to zero. In comparison to model A's flexible chain, in stiffer chains R_{gx} reduces considerably even for weak surface interactions. This direct relation between adsorption and stiffness is in good agreement with the increment of M_L for stronger U_w as well as with the results from reference [70].

R_{gx} increases at a different rate for each stiffness value, so at intermediate temperatures, the three studied stiffnesses coincide. A grey line indicates these coincidence points, and as in model A, they are closely related to the adsorption transition. In this case, these coincidence points occur at a constant value close to $R_{gx} \approx 0.8$, a slightly larger value than in model

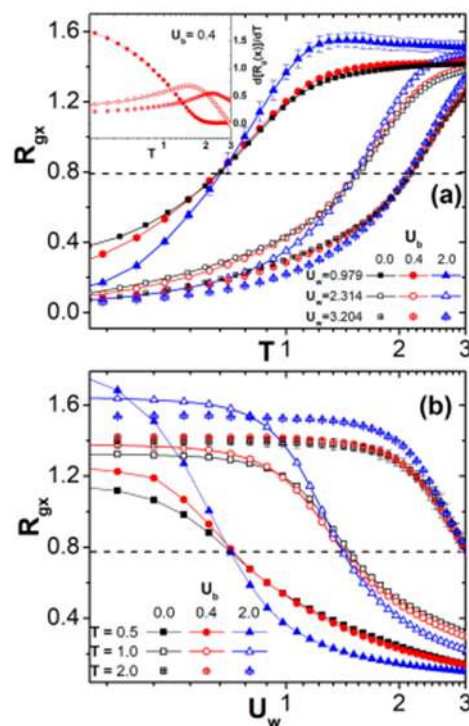


Figure 8. (Colour online) Perpendicular component of the radius of gyration, R_{gx} , (a) as a function of temperature T . Different colours represent different stiffness values. Inset in superior figure shows the first derivative of R_{gx} as a function of temperature only for $U_b = 0.4$ for different levels of attraction with the surface. R_{gx} as a function of the surface interaction strength parameter U_w is shown in (b) for different temperature conditions: low, intermediate and high.

A. Further increments in T increase R_{gx} up to an asymptotic value that corresponds to the random coil conformation regardless of U_b and U_w . Maxima in the temperature derivative of R_{gx} , shown in the inset from Figure 8(a) indicate the adsorption transition. It can be observed that increasing the stiffness, U_w , shifts maxima to higher temperatures in agreement with the linear relation between $U_w \propto T$ discussed in reference [37].

Figure 8(b) presents R_{gx} as a function of U_w . The chains desorb from the surface at weak surface attractions, and R_{gx} increases, especially for stiffer chains whose values are always larger than those from more flexible chains. By increasing the surface attraction, the effects from stiffness reduce, and R_{gx} decreases to the coincidence point of the adsorption transition. Increasing the temperature in this region has a double effect: first, it increases R_{gx} by agitating the monomers, and second, it reduces the differences among chains with different stiffness. For example, at $T=2$, it can be observed that the three lines almost coincide. Further incrementing in U_w vanish R_{gx} as the polymer adopts adsorbed conformations below the grey line, especially for stiffer chains. Compared to model A's Figure 3(b), it can be observed that R_{gx} varies more broadly when increasing the stiffness than when varying the solvent conditions, i.e. it goes closer to zero when adsorbed and takes larger values than flexible chains when desorbed. These effects are also present for the relation R_{gx}/R_g (see Figure 5 (c,d) from the supporting information).

The radius of gyration R_g increases with stiffness as seen in Figure 9(a). Increasing the temperature T makes R_g tend to an asymptotic value close to $R_g \approx 2.5$ which coincides with results for flexible chains of the previous system (Figure 4). However, for lower temperatures, one can observe that stiffer chains always have larger R_g than flexible chains, even for a relatively low stiffness such as $U_b = 0.4$, shown in red. In addition, Figure 9(a) shows that for stiff chains, the relation of R_g with temperature is not always monotonic and depends on other parameters such as surface attraction U_w . For instance, lowering T for a chain with $U_b = 0.4$ increments R_g farther than the high-temperature limit and then again decrements it to the limit mentioned above. However, for a stiffer chain with $U_b = 2$, lowering the temperature causes R_g to increase monotonically to values twice as large as the high-temperature limit.

Figure 9(b) shows results for R_g vs. U_w . Higher U_w values increment the magnitude of R_g so that in the limit of 2D surface-confined structures, the polymers extend more than their free 3D counterparts. Additionally, these increments in R_g seem to occur at threshold values of U_w for each temperature. At larger temperatures, these threshold values shift to higher U_w due to the competition between entropic effects and energetically favourable surface contacts.

Inset in Figure 9(a) shows maxima of R_g derivative with T . Temperature fluctuations of this observable are mainly related to the globular transition, as shown in the previous system. In this system, however, collapse-related maxima do not appear in the derivative's profile, and thus, this transition does not appear. We can also note that R_g in this model never drops below the estimated value of $R_g(\theta) \approx 1.83$ related to the collapse transition as mentioned in the previous model. The

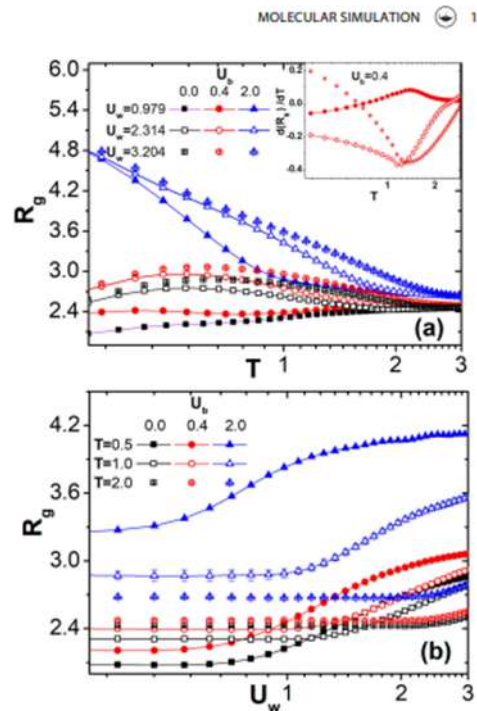


Figure 9. (Colour online) Radius of gyration, R_g , (a) as a function of temperature T . Different colours represent different stiffness values. Inset in figure shows the first derivative of R_g as a function of temperature only for $U_b = 0.4$ for different levels of attraction with the surface. R_g as a function of U_w is shown in (b) for three different temperature conditions.

absence of such transition in this system is consistent with the behaviour of systems with better solvent conditions.

3.2.2. Energy fluctuations

Maxima in C_v indicate adsorption-related transitions. C_v as function of temperature is shown in Figure 10(a). At a low temperature, all models share a common limit value regardless of stiffness. This behaviour contrasts with model A (Figure 5), -where each solvent produces a different limit- and suggests solvents have a greater impact on the magnitude of C_v than the rest of the parameters at low T .

C_v shows a more significant dependence on stiffness and surface attraction at intermediate temperatures, especially for stiffer chains, and most importantly, it presents two peaks in its profile. The rightmost peak related to the adsorption transition appears approximately at the same temperature in all models. This consistency can be corroborated in figure 2 in ref. [45] where maxima are found relatively at the same temperatures and within a similar U_b range. Consequently, the adsorption transition appears at a similar position in all diagrams. The second (less-prominent) peak appears at lower temperatures than the former and indicates a transition to single-layer conformations. This peak appears at similar temperatures for the flexible and slightly stiff chains: $U_b = 0$ and

12 D. G. GÓMEZ AND O. GONZÁLEZ-AMEZCUA

$U_b = 0.4$, but shifts to higher temperatures for the stiffer chain with $U_b = 2$, as shown in the figure for $U_w = 3.204$, in crossed bullets. This peak covers a broader range of temperatures for stiffer polymers, as is shown in the more extensive single-layer phase in the phase diagrams. When temperature increases, all models' lines with the same U_w coincide at a specific temperature and, by further increasing T , all C_v reduce to their lower values where entropic effects overcome the chain stiffness and surface attraction.

By observing the peaks in C_v as a function of the surface attraction, in Figure 10(b), one can see that they shift to larger U_w when temperature increases. On the other hand, increasing the stiffness only increases the magnitude of C_v but not its profile, thus presenting the adsorption transition relatively in the same region. Comparing these results with the previous model, the second peak signalling the single-layer transition is not present in model A. The reason being that stiffer chains seem to adhere better to the surface, especially for higher surface attraction regimes like in references [46, 70]. For example, Figure 8 depicts the adsorption transition shifting to higher temperatures when stiffness increases in the latter reference.

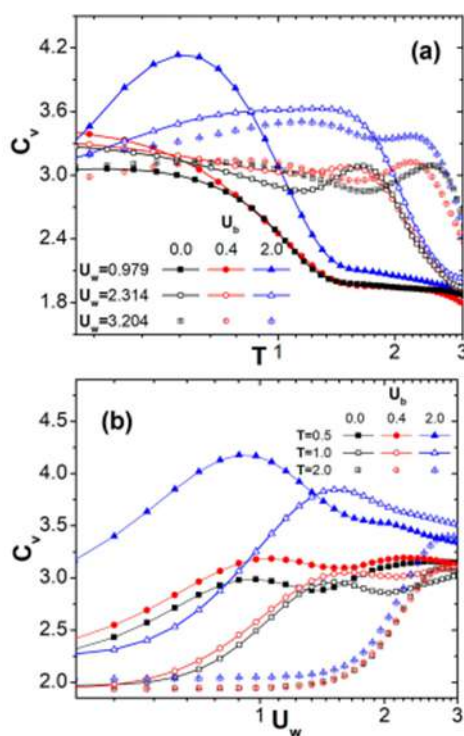


Figure 10. (Colour online) Specific heat, C_v , for three different stiffness values of U_b , as a function of Temperature, T , is shown in (a). C_v as a function of U_w is shown in (b).

3.2.3. Phase diagrams

Phase diagrams varying stiffness are shown in Figure 11(a). For the complete picture, we recall that the fully flexible polymer under better solvent conditions $U_b = 0$ and $U_{IJ} = 1$ (Figure 6 (a)) presents three phases, all of them random-coils. These phases indicate the degree of adsorption, from desorbed to single layer conformations. Figure 11(a) shows that increasing stiffness to $U_b = 0.4$ yields two new layered phases: monolayer AP1 and bilayer AP1' conformations. Typical chain structures are shown in Figure 1.

At lower surface attractions U_w , bilayer AP1' phase presents rigid chains that can bend at one bond, forming two stiff segments. These conformations are similar to the bundled structures D obtained for stiff chains in reference [46], with the difference that, in our case, the chains also extend and perform random pincer-like movements due to entropic effects. By increasing the surface attraction U_w , at low temperatures, the pincer-like conformations adsorb into single-layers forming the AP1 phase. If temperature increases, the polymer changes to the adsorbed-extended AE2 phase, still anchored to the

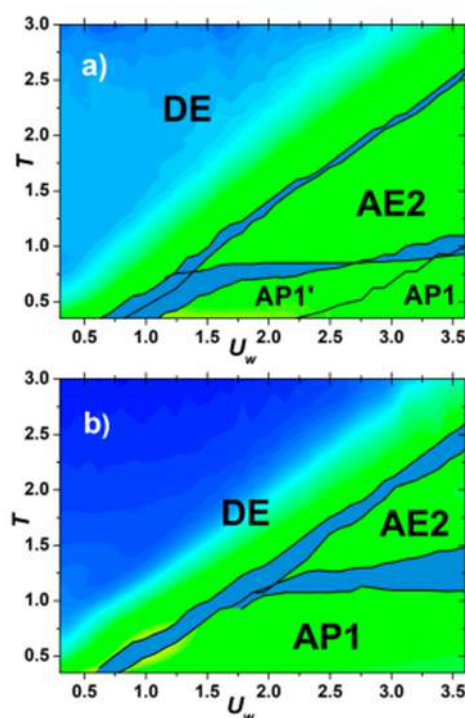


Figure 11. (Colour online) Phase diagrams for stiff chains in good solvent quality conditions. Parameters are solvent quality, $U_{IJ} = 1$, and stiffness, $U_b = \{0.4, 2.0\}$, in (a) and (b) respectively, graphed in the space of Temperature, T , vs surface attraction strength, U_w . The lines separate the four different phases distinguishable under these conditions. Example configurations are Adsorbed-Extended three-dimensional, AE2; Adsorbed-Extended pincer-like single layer, AP1; Adsorbed-Extended pincer-like double layer, AP1'; and Desorbed-Extended, DE.

surface. Interestingly, both layered phases have a similar transition temperature to extended conformations in the AE2 phase. These results suggest that layering is triggered by temperature rather than by surface attraction in semiflexible polymers, while the kind of layering, single or double, depends on the competition between the chain stiffness and surface attraction.

According to Equation (4), increasing the stiffness to $U_b = 2.0$, (Figure 11(b)), increases the thermal energy required to deviate the chain from a straight line. Thus, the layer transition shifts to higher temperatures, replacing phases AE2 and AP1' from $U_b = 0.4$. However, the adsorption transition has no significant changes. This transition temperature depends mainly on the monomer-surface interaction and is affected only slightly by stiffness, according to authors [46] who report that this transition changes towards lower temperatures with stiffness values larger than the used in our analysis. Thus, in our diagrams, stiffness effects are imperceptible.

By comparing the phase diagrams from model B with model A, in Figure 6(c), two main differences can be observed: one is the absence of a collapse transition in model B due to the good solvent conditions (to understand how stiffness affects collapse under lower quality solvents we will refer to model C in the next section). The other difference is in the layered phases: in stiff chains, AP1 and AP1' phases present pincer-like movements spanning over a larger space in the diagram at higher temperatures than the AE1 and AE1' phases they replace from the flexible case.

3.3. Model C: phase diagrams

To provide a comprehensive overview of the combined effects of solvent quality and bending stiffness, we analyse a system with both the lowest solvent quality, $U_{lj} = 4$, and the largest chain stiffness, $U_b = 2$, of our work. Graphics from the observables are not included to focus on the comparison of its phase diagram in Figure 6(d). Additionally, polymer density histograms are provided in figures 6 and 7 from the supporting information to distinguish between adsorbed and desorbed phases using this model as a reference.

Conformational phases in this model are similar to the flexible case with $U_{lj} = 4$ and $U_b = 0$ in Figure 6(c) except for the AE1' phase being replaced by phases AB and AB' in model C in the region of high surface attractions U_w and low T . AB phase includes single-layer conformations, while AB', which occurs at slightly higher temperatures, is formed by double-layer conformations. Extrema signal these phases in the derivatives of the adsorption-related observables, such as M_L and R_{gx} , as well as the condensed information in the energy E profile (a more detailed discussion regarding the observables' extrema and polymer density profiles at the layer transitions are provided in Figure 3 from the supporting information). These three phases mentioned above share a layered behaviour. Still, the addition of stiffness in model C produces more closely-packed conformations with two foldings and three rod-like segments as shown in Figure 1. These bundled structures appear when solvent quality and stiffness compete, and the number of segments depends on the chain length, as demonstrated in reference [46].

By comparison with models A and B with isolated variations in solvent quality and stiffness, respectively, this model's phase diagram is more similar to the lowest quality solvent, Figure 6(c), than to the largest stiffness, Figure 11(b). Model C's Figure 6(d) shows that by lowering the solvent quality of a stiff chain, the adsorbed-collapsed phase AG overrides the space from the AP1 phase, Figure 11(b), and shifts the rod-like conformations to the bottom-right region of the diagram.

4. Conclusions

By studying the simultaneous competition of the polymer stiffness, solvent quality, and interaction strength with the surface, we have constructed the phase diagrams comprising the main polymer's equilibrium conformations and phase transitions. This work extends the study of the phase diagram behaviour of a short chain subjected to surface attraction, different solvents and stiffness values. We achieve this by showing the side-by-side evolution of the phase diagrams and the observables related to phase transitions. The competition between these interactions gives rise to different phases mainly influenced by the solvent quality. In this sense, the stiffness plays a stronger role only at lower temperatures and high surface attractions by forming the compact layered conformations. In this analysis we also found particular values of M_L , R_g and its perpendicular component R_{gx} , depicted as grey lines in Figures 2, 3, 4, and 8, that may serve as indicators for the transitions. The goal is to aid in determining the regions in the diagrams where the signals for these transitions may appear. The behaviour of this coincidental values of the observables as function of the chain size is intended to be analysed in future works.

Using C_v as the observable that combines all the energetic contributions of the polymer-surface system, we found that the stronger signal comes from the adsorption transition due to surface attraction U_w , while the collapse transition related to U_{lj} appears only as a shoulder in the C_v profile, i.e. a feature not strong enough to signal a transition. For this purpose, other observables must be measured.

The radius of gyration R_g indicates the collapse transition. Interestingly, only the systems that achieved radius of gyration values below that predicted by the ideal chain model, $R_g(\theta) \approx 1.83$, were the ones that underwent the collapse transition, which suggests that this value can be used as a reference to look for such transition. Additionally, we found a similar criterion to identify the adsorption transition through the radius of gyration's perpendicular component R_{gx} . For model A (Figure 3) R_{gx} signals the adsorption transition at an approximately constant value of $R_{gx}(x) \approx 0.69$ independent of the temperature and interaction forces with the surface. A similar situation occurs for model B (Figure 8) with a value of $R_{gx}(x) \approx 0.78$. We found that these values are governed only by the polymer's internal interactions. The specific values at which the chains adsorb remain a topic to be investigated in future work.

Results show the relations between the different phases that the chain undergoes. First, the adsorption transition seems to be dependent only on the competition between temperature and surface attraction; all other interactions, such as the

14 D. G. GÓMEZ AND O. GONZÁLEZ-AMEZCUA

quality of the solvent, do not seem to affect it, as can be seen in the phase diagrams where the slope of the relation $U_w \propto T$, that characterises the adsorption transition does not change, as discussed in ref. [37]. It is important to note that although the stiffness's effects are mainly observed in the layered conformations and are imperceptible over the adsorption transition within the conditions studied in our work, it is expected that they take relevance for even stiffer chains, as in references [46, 70], where more conformational phases appear as stiffness increases further.

On the other hand, the collapse transition is affected mainly by solvent quality and the competition between temperature and surface attraction. For example, this transition depends only on the competition between the solvent and temperature in the desorbed regime, increasing the transition temperature with lower quality solvents. However, in the adsorbed regime, larger surface attractions reduce the collapsing temperature separating the globular phase from the other adsorbed phases. Further reduction of the solvent quality increases the area of the globular phase up to the regime of layered phases, typical from higher surface attractions, resulting in combined conformations made up of compact-layered chains, as in the AE1 and AE1' phases. When stiffness is considered, its effects appear only in these layered phases resulting in highly stiff more-ordered compact-layered conformations as shown in the AB and AB' phases.

Finally, comparing the case of the fully flexible polymer with the stiffer chain, we can see that model A, where only the solvent quality U_{LJ} is varied, displays a more complex structure in its phase diagrams presenting six different equilibrium configurations. On the other hand, in model B, where stiffness U_b is varied, minimal changes in the polymer equilibrium configurations occurred, with only three different equilibrium phases appearing. In this model, varying the polymer's stiffness produces only minor changes in the structure of the phase diagrams: first, the line between adsorbed phases AP1 and AE2 undergoes a shift to higher temperatures for stiffer chains, and second, the double-layered AP1' phase is engulfed within the single-layer AP1 region. These results show that solvent quality has a more significant impact on the chain's conformations than the stiffness within the conditions studied in our work.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the scholarship given to Diego Gerardo Gómez Pérez by the Mexican Council on Science and Technology (CONACyT) to pursue his postgraduate studies that made this work possible.

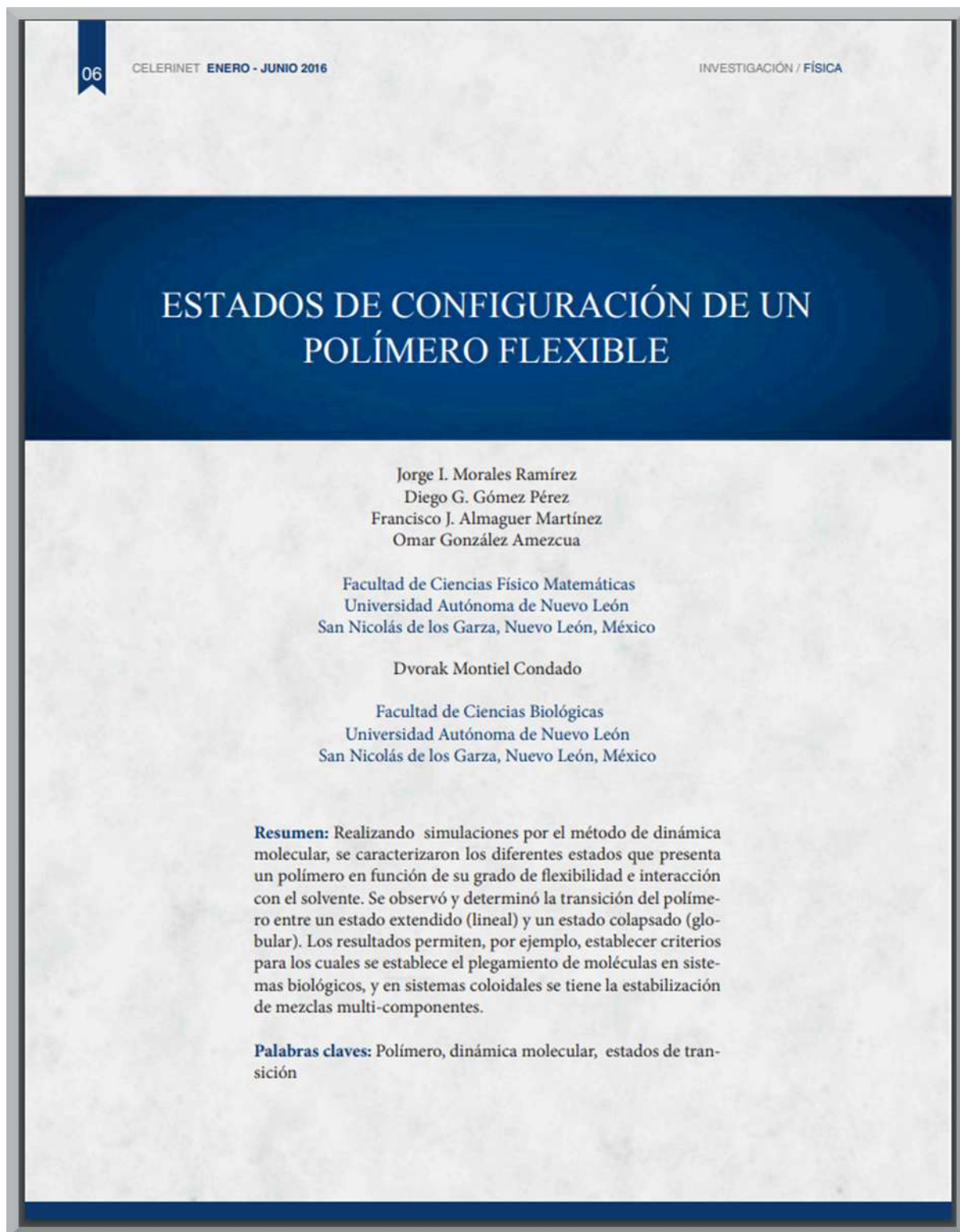
Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

References

- [1] Arkin H, Janke W. Structural behavior of a polymer chain inside an attractive sphere. *Phys Rev E*. 2012 May;85:051802. doi: 10.1103/PhysRevE.85.051802
- [2] Tripathi K, Menon GI, Vemparala S. Confined crowded polymers near attractive surfaces. *J Chem Phys*. 2019;151(24):244901. doi: 10.1063/1.5115284
- [3] Chauhan G, Simpson ML, Abel SM. Adsorption of semiflexible polymers in crowded environments. *J Chem Phys*. 2021;155(3):034904. doi: 10.1063/5.0054797
- [4] Choi JM, Holehouse AS, Pappu RV. Physical principles underlying the complex biology of intracellular phase transitions. *Annu Rev Biophys*. 2020;49(1):107–133. doi: 10.1146/biophys.2020.49.issue-1
- [5] Szleifer I. Protein adsorption on surfaces with grafted polymers: a theoretical approach. *Biophys J*. 1997;72(2, Part 1):595–612. doi: 10.1016/S0006-3495(97)78698-3
- [6] Rabe M, Verdes D, Seeger S. Understanding protein adsorption phenomena at solid surfaces. *Adv Colloid Interface Sci*. 2011;162(1):87–106. doi: 10.1016/j.cis.2010.12.007
- [7] Besteman K, Lee JO, Wiertz FGM, et al. Enzyme-coated carbon nanotubes as single-molecule biosensors. *Nano Lett*. 2003;3(6):727–730. doi: 10.1021/nl034139u
- [8] Yang Z, Chai A, Zhou P, et al. Effect of polymer rigidity on the phase behaviour of polymer adsorption on to planar surface. *Biosci Rep*. 2016 Nov;36(6):e00415. doi: 10.1042/BSR20160220
- [9] Gregory J. Polymers at interfaces, by g. j. fleer, m. a. cohen stuart, j. m. h. m. scheutjens, t. cosgrove and b. vincent. chapman and hall, london, 1993. *Polym Int*. 1995;36(1):102–102. doi: 10.1002/pi.1995.210360115
- [10] Myshkin N, Kovalev A. Adhesion and surface forces in polymer tribology—A review. *Friction*. 2018 Feb;6:143–155. doi: 10.1007/s40544-018-0203-0
- [11] de Gennes PG. Scaling theory of polymer adsorption. *J Phys*. 1976;37:1445–1452. doi: 10.1051/jphys/0197600370120144500
- [12] de Gennes PG. Conformations of polymers attached to an interface. *Macromolecules*. 1980;13(5):1069–1075. doi: 10.1021/ma60077a009
- [13] Rajesh R, Dhar D, Giri D, et al. Adsorption and collapse transitions in a linear polymer chain near an attractive wall. *Phys Rev E*. 2002 Jun;65:056124. doi: 10.1103/PhysRevE.65.056124
- [14] Simavilla DN, Huang W, Vandestrack P, et al. Mechanisms of polymer adsorption onto solid substrates. *ACS Macro Lett*. 2017;6:975–979. doi: 10.1021/acsmacrolett.7b00473
- [15] O'Shaughnessy B, Vavylonis D. Irreversible adsorption from dilute polymer solutions. *Eur Phys J E*. 2003 Aug;11:213–230. doi: 10.1140/ejpe/2003-10015-9
- [16] Leermakers FA. Self-consistent field modeling of pulling a test-chain away from or pushing it into a polymer adsorption layer. *Polymers*. 2020;12(8):1684. doi: 10.3390/polym12081684
- [17] Li CW, Merlitz H, Sommer JU. Mean-field model of the collapse transition of brushes inside cylindrical nanopores. *Macromolecules*. 2020;53(15):6711–6719. doi: 10.1021/acs.macromol.0c00618
- [18] Allen MP, Tildesley DJ. *Computer Simulation of Liquids*. 2nd ed. Oxford: Oxford Academic; 2017.
- [19] Egorov SA, Milchev A, Virnau P, et al. Semiflexible polymers under good solvent conditions interacting with repulsive walls. *J Chem Phys*. 2016;144(17):174902. doi: 10.1063/1.4947254
- [20] Mukherji D, Bartels G, Müser MH. Scaling laws of single polymer dynamics near attractive surfaces. *Phys Rev Lett*. 2008 Feb;100:068301. doi: 10.1103/PhysRevLett.100.068301
- [21] Milchev A, Egorov S, Nikoubashman A, et al. Conformations and orientational ordering of semiflexible polymers in spherical confinement. *J Chem Phys*. 2017 May;146:194907. doi: 10.1063/1.4983131
- [22] Dimitrov DI, Milchev A, Binder K. Polymer brushes in solvents of variable quality: molecular dynamics simulations using explicit solvent. *J Chem Phys*. 2007;127(8):084905. doi: 10.1063/1.2768525
- [23] Martins PHL, Plascak JA, Bachmann M. Adsorption of flexible polymer chains on a surface: effects of different solvent conditions. *J Chem Phys*. 2018;148(20):204901. doi: 10.1063/1.5027270
- [24] Rodrigues NT, Oliveira TJ, Prellberg T, et al. Adsorption of two-dimensional polymers with two- and three-body self-interactions. *Phys Rev E*. 2019 Dec;100:062504. doi: 10.1103/PhysRevE.100.062504
- [25] Luo MB, Ziebarth JD, Wang Y. Interplay of coil-globule transition and surface adsorption of a lattice hp protein model. *J Phys Chem B*. 2014;118(51):14913–14921. doi: 10.1021/jp506126d

- [26] Krawczyk J, Owczarek AL, Prellberg T, et al. Layering transitions for adsorbing polymers in poor solvents. *EPL Europhys Lett.* 2005 Jun;70(6):726–732. doi: 10.1209/epl/2004-10524-7
- [27] Bradley CJ, Owczarek AL, Prellberg T. Phase transitions in solvent-dependent polymer adsorption in three dimensions. *Phys Rev E.* 2019 Jun;99:062113. doi: 10.1103/PhysRevE.99.062113
- [28] Li H, Qian CJ, Luo MB. Simulation of a flexible polymer tethered to a flat adsorbing surface. *J Appl Polym Sci.* 2012;124(1):282–287. doi: 10.1002/app.34576
- [29] Kampmann TA, Boltz HH, Kierfeld J. Controlling adsorption of semiflexible polymers on planar and curved substrates. *J Chem Phys.* 2013;139(3):034903. doi: 10.1063/1.4813021
- [30] Werner M, Sommer JU. Polymer-decorated tethered membranes under good- and poor-solvent conditions. *Eur Phys J E.* 2010 Apr;31:383–392. doi: 10.1140/epje/i2010-10576-4
- [31] Karalus S, Janke W, Bachmann M. Thermodynamics of polymer adsorption to a flexible membrane. *Phys Rev E.* 2011 Sept;84:031803. doi: 10.1103/PhysRevE.84.031803
- [32] Venkatakrishnan A, Kuppa VK. Polymer adsorption on rough surfaces. *Curr Opin Chem Eng.* 2018;19:170–177. doi: 10.1016/j.coche.2018.03.001
- [33] Liewehr B, Bachmann M. Smart polymeric recognition of a hexagonal monolayer. *EPL Europhys Lett.* 2019 Nov;127:68003. doi: 10.1209/0295-5075/127/68003
- [34] Yang QH, Luo MB. Dynamics of adsorbed polymers on attractive homogeneous surfaces. *Sci Rep.* 2016 Nov;6(1):37156. doi: 10.1038/srep37156
- [35] Reddy G, Yethiraj A. Implicit and explicit solvent models for the simulation of dilute polymer solutions. *Macromolecules.* 2006;39(24):8536–8542. doi: 10.1021/ma061176+
- [36] Micka U, Holm C, Kremer K. Strongly charged, flexible polyelectrolytes in poor solvents: molecular dynamics simulations. *Langmuir.* 1999;15(12):4033–4044. doi: 10.1021/la981191a
- [37] Mödell M, Bachmann M, Janke W. Conformational mechanics of polymer adsorption transitions at attractive substrates. *J Phys Chem B.* 2009;113(11):3314–3323. doi: 10.1021/jp808124v
- [38] Chang R, Yethiraj A. Solvent effects on the collapse dynamics of polymers. *J Chem Phys.* 2001 May;114:7688–7699. doi: 10.1063/1.1361071
- [39] Owczarek AL, Prellberg T. First-order scaling near a second-order phase transition: tricritical polymer collapse. *EPL Europhys Lett.* 2000 Sept;51(6):602–607. doi: 10.1209/epl/2000-00380-5
- [40] Addison CI, Louis AA, Hansen JP. Influence of solvent quality on polymer solutions: a monte carlo study of bulk and interfacial properties. *J Chem Phys.* 2004;121(1):612–620. doi: 10.1063/1.1756571
- [41] Grassberger P. Polymer collapse and crystallization in bond fluctuation models. *EPL Europhys Lett.* 2013 Jul;103(2):26003. doi: 10.1209/0295-5075/103/26003
- [42] Gartner TE, Haque FM, Gomi AM, et al. Scaling exponent and effective interactions in linear and cyclic polymer solutions: theory, simulations, and experiments. *Macromolecules.* 2019;52(12):4579–4589. doi: 10.1021/acs.macromol.9b00600
- [43] Bradley CJ, Owczarek AL, Prellberg T. Universality of crossover scaling for the adsorption transition of lattice polymers. *Phys Rev E.* 2018 Feb;97:022503. doi: 10.1103/PhysRevE.97.022503
- [44] Wu J, Cheng C, Liu G, et al. The folding pathways and thermodynamics of semiflexible polymers. *J Chem Phys.* 2018;148(18):184901. doi: 10.1063/1.5018114
- [45] Alerken D, Bachmann M. Comparison of conformational phase behavior for flexible and semiflexible polymers. *Polymers.* 2020 Dec;12(12):3013. doi: 10.3390/polym12123013
- [46] Austin K, Zierenberg J, Janke W. Interplay of adsorption and semiflexibility: structural behavior of grafted polymers under poor solvent conditions. *Macromolecules.* 2017 May;50:4054–4063. doi: 10.1021/acs.macromol.6b02738
- [47] Martins P, Bachmann M. Interlocking order parameter fluctuations in structural transitions between adsorbed polymer phases. *Phys Chem Chem Phys.* 2016 Dec;18:2143–2151. doi: 10.1039/C5CP05038C
- [48] Bachmann M, Janke W. Conformational transitions of nongrafted polymers near an adsorbing substrate. *Phys Rev Lett.* 2005;95(5):058102. doi: 10.1103/PhysRevLett.95.058102
- [49] Seaton DT, Schnabel S, Landau DP, et al. From flexible to stiff: systematic analysis of structural phases for single semiflexible polymers. *Phys Rev Lett.* 2013 Jan;110:028103. doi: 10.1103/PhysRevLett.110.028103
- [50] Hsu HP, Binder K. Effect of chain stiffness on the adsorption transition of polymers. *Macromolecules.* 2013 Mar;46:2496–2515. doi: 10.1021/ma400112q
- [51] Zierenberg J, Marenz M, Janke W. Dilute semiflexible polymers with attraction: collapse, folding and aggregation. *Polymers.* 2016 Sept;8:333. doi: 10.3390/polym8090333
- [52] Lennard-Jones JE. Cohesion. *Proc Phys Soc.* 1931 Sept;43:461–482. doi: 10.1088/0959-5309/43/5/301
- [53] Källrot N. Dynamics of polymer adsorption onto solid surfaces in good solvent [dissertation]. Lund University; 2009.
- [54] Bachmann M. Thermodynamics and statistical mechanics of macromolecular systems. Cambridge: Cambridge University Press; 2014.
- [55] Linse P. Effect of solvent quality on the polymer adsorption from bulk solution onto planar surfaces. *Soft Matter.* 2012 Apr;8:5140–5150. doi: 10.1039/c2sm25074h
- [56] Rubinstein M, Colby R. Polymer physics. New York: OUP Oxford; 2003.
- [57] Bird RB, Armstrong RC, Hassager O. Dynamics of Polymeric Liquids. Volume 1: Fluid Mechanics. 2nd ed. New York: A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons; 1987.
- [58] Vogel T, Bachmann M. Structural arrangements of polymers adsorbed at nanostrings. *Phys Procedia.* 2010;4:161–165. doi: 10.1016/j.phpro.2010.08.020
- [59] Hoover WG. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions. *Phys Rev A.* 1985 Mar;31:1695–1697. doi: 10.1103/PhysRevA.31.1695
- [60] Daan Frenkel BS. Understanding molecular simulation. 2nd ed. San Diego: Academic Press; 2001.
- [61] Press WH, Teukolsky SA, Vetterling WT, et al. Numerical Recipes in Fortran: The Art of Scientific Computing. 2nd ed. USA: Cambridge University Press; 1993.
- [62] Plascak JA, Martins PHL, Bachmann M. Solvent-dependent critical properties of polymer adsorption. *Phys Rev E.* 2017 May;95:050501. doi: 10.1103/PhysRevE.95.050501
- [63] Zhou Z, Davis PJ. Molecular dynamics study of polymer conformation as a function of concentration and solvent quality. *J Chem Phys.* 2009;130(22):224904. doi: 10.1063/1.3149858
- [64] Eisenriegler E, Kremer K, Binder K. Adsorption of polymer chains at surfaces: scaling and monte carlo analyses. *J Chem Phys.* 1982;77(12):6296–6320. doi: 10.1063/1.443835
- [65] Hone D, Ji H, Pincus PA. Polymer adsorption on rough surfaces. I. Ideal long chain. *Macromolecules.* 1987;20:2543–2549. doi: 10.1021/ma00176a038
- [66] Koci T, Bachmann M. Confinement effects upon the separation of structural transitions in linear systems with restricted bond fluctuation ranges. *Phys Rev E.* 2015 Oct;92:042142. doi: 10.1103/PhysRevE.92.042142
- [67] Qi K, Liewehr B, Koci T, et al. Influence of bonded interactions on structural phases of flexible polymers. *J Chem Phys.* 2019;150(5):054904. doi: 10.1063/1.5081831
- [68] Werlich B, Taylor M, Shakhov T, et al. On the pseudo phase diagram of single semi-flexible polymer chains: a flat histogram Monte Carlo study. *Polymers.* 2017 Jan;9:38. doi: 10.3390/polym9020038
- [69] Mödell M, Janke W, Bachmann M. Comparison of the adsorption transition for grafted and nongrafted polymers. *Macromolecules.* 2011;44(22):9013–9019. doi: 10.1021/ma201307c
- [70] Milchev A, Binder K. Linear dimensions of adsorbed semiflexible polymers: what can be learned about their persistence length?. *Phys Rev Lett.* 2019 Sept;123:128003. doi: 10.1103/PhysRevLett.123.128003



Introducción

El estudio de la configuración de equilibrio que adquiere un polímero es importante para estabilizar mezclas de partículas coloidales [1,2,3], para mejorar la adherencia de pinturas sobre superficies [3]; y en sistemas biológicos para implementar estrategias que mejoren la interacción de liposomas con las membranas de células dañadas [4]. Una parte importante en el estudio de las fases que presenta un polímero está marcado por el tipo de fuerzas que interviene en el sistema ya que la configuración final del polímero se establece por el equilibrio energético entre todos los elementos, por lo tanto, mientras más grados de libertad tome en cuenta el sistema, más complicado será determinar los estados de mínima energía y sus fases. A la fecha, se han logrado caracterizar los estados de equilibrio en sistemas complejos; por ejemplo: para sistemas en los que se tiene un polímero que interacciona atractivamente con una superficie plana se determinaron los estados de absorción del polímero [5], de igual manera para la interacción del polímero con una superficie esférica [6]. Se ha estudiado también el caso en que el polímero presenta restricciones de movimiento en algunos de sus monómeros [7], y los estados de equilibrio presentes en polímeros que cuentan con diferentes grados de flexibilidad [8]. La idea general detrás de todos estos estudios es mejorar nuestra comprensión de las diferentes fases que puede llegar a manifestar un polímero.

Teóricamente se ha caracterizado el medio en el que se encuentra el polímero como un "buen solvente", cuando hay una fuerte interacción entre los monómeros del polímero y el medio, y como "mal solvente" cuando dicha interacción es nula [9,10], siempre estableciendo un parámetro crítico de temperatura T para definir dichos solventes. Sin embargo, muy poco trabajo se ha realizado en incorporar al sistema nuevos grados de libertad. En este estudio se analiza el efecto que tiene el solvente sobre un polímero que presenta diferentes grados de rigidez.

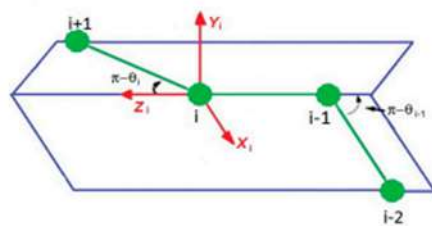


Fig.1 Esquema que muestra la posición de monómeros sobre un polímero, los monómeros en color verde están identificados por los índices $i-1$, i , $i+1$. Las posiciones consecutivas de tres monómeros nos permiten definir el ángulo de flexibilidad definido en la ecuación (1), que es utilizada para definir la rigidez del polímero.

Marco Teórico

Modelo de simulación: Se ha empleado el método de dinámica molecular para realizar la simulación del polímero. El elemento central de la simulación depende de la fuerza que ejercen entre sí los diferentes elementos del sistema, por ejemplo la fuerza de enlace entre dos monómeros se calcula por medio del potencial de interacción de Lennard-Jones (LJ) [11] y del potencial **FENE** (iniciales en inglés de: *Finitely Extensible Nonlinear Elastic Model*) [5,11].

Para este trabajo se analizó el efecto que tiene la flexibilidad del polímero sobre su configuración de equilibrio, la cual se calcula por medio de un potencial de interacción de tres cuerpos, definido por un ángulo θ que se forma entre tres monómeros consecutivos, (ver **Fig. 1**), como se puede ver en la siguiente ecuación:

$$V_{flex}(\theta) = \frac{1}{4} K \sum_{i=1}^{N-2} (\cos \theta_i - 1)^2 \quad (1)$$

La constante K limita los posibles valores del ángulo inicial θ , a valores cercanos a la posición de equilibrio $\theta_0 = 0$, y es uno de los parámetros libres que varían en la simulación [5,11]. Otro potencial importante en este trabajo es un potencial de interacción con las partículas del medio (solvente) en el cual se encuentra inmerso el polímero. Formalmente es necesario incluir este potencial de forma explícita colocando las partículas que forman el solvente, sin embargo esto es muy demandante en los tiempos totales requeridos para la simulación. Por esta razón se seleccionó colocar un potencial de interacción monómero-monómero que capturara la interacción de los monómeros con el solvente de forma indirecta. Tomando por tanto, para la interacción monómero-solvente un potencial tipo LJ con la siguiente expresión:

$$V_{LJ}(r_{ij}) = F_{LJ} \sum_{i=1}^{N-1} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right] \quad (2)$$

Donde la constante F_{LJ} es un parámetro libre que determina el tamaño de la interacción entre elementos. Un trabajo en proceso, muestra que un valor grande corresponde con un solvente que interacciona débilmente con el polímero, mientras que un valor pequeño de F_{LJ} corresponde con un solvente que apantalla la fuerza monómero - monómero y para el cual se verifica que el radio de giro es proporcional a N . Esto permite establecer los límites de validez del potencial. El algoritmo de simulación consiste básicamente en resolver la ecuación diferencial de Newton de forma numérica y se ha explicado con detalle en artículos anteriores [11, 12]. Con las coordenadas generadas por el proceso de

simulación se pueden calcular fácilmente propiedades que caracterizan el equilibrio del polímero, como son la distancia principio-fin d [11, 9] y el radio de curvatura R_g [11,9].

Resultados

El sistema de estudio consistió simplemente de un polímero libre sometido a fuerzas de enlace y de flexibilidad. En todas las simulaciones se utilizó un valor $N=30$ para el número de monómeros del polímero. Para incluir el efecto de temperatura, se consideró un termostato de Nosé-Hoover [13], el cual ajusta el cálculo de la energía en cada fracción de iteración, esto a partir de considerar un *hamiltoniano* modificado que no altera las ecuaciones de movimiento del sistema.

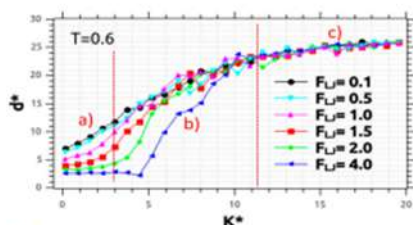


Fig. 2. Gráfica de la distancia principio-fin d en función de la constante de flexibilidad K del polímero, ecuación (1), para una temperatura constante del sistema igual a $T=0.6$; donde cada color de la línea corresponde a un valor distinto para el parámetro de interacción del polímero con el medio F_{LJ} , ecu. (2).

Observaciones: Las líneas punteadas rojas que separan las zonas marcadas con a), b) y c) se colocaron de forma arbitraria para identificar los tres estados que presenta el polímero. En todos los casos los parámetros mostrados se encuentran expresados en forma adimensional. Las barras de error fueron retiradas para efectos de claridad y son de la misma escala que el punto. Los puntos calculados se encuentran unidos por segmentos lineales para mejorar la presentación de la curva.

Los parámetros utilizados para correr la simulación fueron: el incremento de paso en cada iteración del tiempo $\delta t = 0.0005$, el número total de iteraciones fue $N_{ciclos} = 6 \times 10^6$ y el cálculo de los valores promedio se realizó sobre las últimas cuatro millones de iteraciones una vez que el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico. La magnitud de todas las energías está escalada con el valor de la constante del potencial de Lennard-Jones ϵ_{LJ} , además todas las variables utilizadas en la simulación y las reportadas en los resultados se encuentran adimensionadas [11]. En todas las simulaciones realizadas se partió de una configuración inicial, donde el polímero se encuentra alineado en forma lineal. Los parámetros libres del sistema son la temperatura del sistema T , la constante de flexibilidad del polímero K y el valor de interacción de los monómeros con el medio F_{LJ} .

Análisis variando K

En la Fig. 2 se muestra la dependencia en el cálculo de la distancia principio-fin d , en función de la constante de flexibilidad K , para una temperatura fija del sistema $T=0.6$ (la cual corresponde a una temperatura ambiente) y seis valores diferentes de la constante de interacción del medio F_{LJ} . Se puede observar cómo para todos los valores de F_{LJ} , el sistema tiende asintóticamente al mismo valor de $d=26.0$ cuando la constante de flexibilidad es mayor que trece ($K > 13$, valor característico de la molécula de DNA).

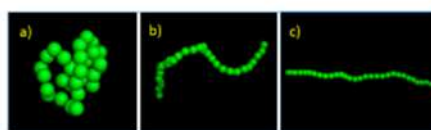


Fig. 3. Gráficas de las configuraciones en equilibrio adquiridas por el polímero para los tiempos finales de la simulación. En los tres casos se mantienen fijos los siguientes parámetros: la temperatura es igual a $T=0.6$, la constante de interacción de los monómeros del polímero con el medio es $F_{LJ}=2.0$. Las tres gráficas muestran el cambio en la configuración del polímero cuando se incrementa su rigidez, para la gráfica (a) tenemos un valor para flexibilidad del polímero igual a $K=1.0$, para la gráfica (b) un valor de $K=5.0$, finalmente para la gráfica (c) un valor igual a $K=15.0$.

En este límite se tiene un polímero lineal muy rígido y los efectos del medio (representados por el valor de F_{LJ}) tienen poca influencia sobre las propiedades del polímero. La Fig. 3 (c) muestra una fotografía de la configuración del polímero con parámetros $T=0.6$, $K=15.0$ y $F_{LJ}=2.0$, donde se corrobora cómo el polímero adquiere una configuración lineal.

En el extremo opuesto, es decir valores pequeños para $K < 3$, el sistema muestra que el cálculo de d es menor y depende del valor del F_{LJ} usado. Se puede notar cómo el efecto de $F_{LJ}=4.0$ genera una menor distancia $d=2.28$ comparada con el valor de $F_{LJ}=0.1$ para el cual tenemos $d=7.33$; es decir el efecto de un polímero muy flexible es fuertemente influenciado por la interacción de medio, generando un polímero altamente comprimido que depende del valor de F_{LJ} .

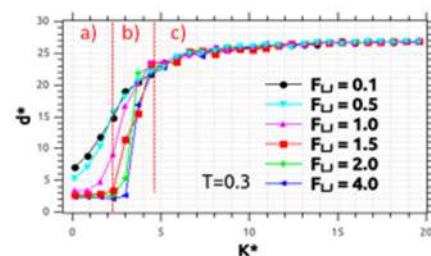


Fig. 4. Gráfica de la distancia principio-fin d en función de la constante de flexibilidad K del polímero, ec. (1), para una temperatura constante del sistema igual a $T=0.3$; donde cada color de la línea corresponde a un valor distinto para el parámetro de interacción del polímero con el medio F_{LJ} , ecu. (2), con observaciones iguales a los de la Fig. 2.

La Fig. 3 (a) muestra una configuración típica del polímero colapsado, para el caso de $T=0.6$, $K=1.0$ y $F_{LJ}=2.0$. Para la elección de parámetros $T=0.6$, $K=5.0$ y $F_{LJ}=2.0$, Fig. 3 (b), el polímero se encuentra en una fase de transición entre polímero lineal y colapsado.

En la Fig. 2 también se puede notar cómo la transición entre el estado lineal y globular del polímero es suave para valores pequeños de F_{LJ} (línea negra y cyan) y, es con un cambio muy marcado en su pendiente para el valor de $F_{LJ}=4.0$ (línea azul). Por lo tanto la interacción del polímero con el solvente es fundamental para entender el colapso globular de macromoléculas y polímeros.

Un mal solvente favorece que la interacción entre los monómeros del polímero sea la dominante para determinar la configuración final de polímero, las moléculas del solvente intervienen aportando un efecto de exclusión de volumen, pero no compiten con la interacción entre monómeros; por tanto, la transición entre estados lineal y globular es suave y continua.

Mientras que en un buen solvente el equilibrio entre todas las fuerzas del sistema es más complicado cuando el polímero es muy flexible y las interacciones de los monómeros dominan sobre el resto y el polímero adquiere una configuración globular, en un polímero con un valor alto de K , polímero rígido, la interacción dominante sobre todas las demás es la de flexibilidad y el polímero adquiere una configuración lineal, que corresponde con su configuración de equilibrio. El punto importante es que la interacción del solvente establece un valor crítico a partir del cual la interacción entre monómeros domina sobre las demás, igual a $K_{cr}=4.9$ para $F_{LJ}=4.0$ en la Fig. 2.

Este valor crítico del valor de F_{LJ} debe ser dependiente de la temperatura del sistema, la cual establece una barrera que tiene que ser alcanzada por las energías de los elementos del anterior, así cuando la temperatura disminuye es de esperar que la transición antes observada se presente para valores menores en la constante de flexibilidad K y el parámetro de interacción del solvente F_{LJ} .

En la Fig. 4 tenemos la dependencia de d en función de K para una temperatura de $T=0.3$ y los mismos seis valores en el parámetro de interacción del solvente. Se puede notar cómo en este caso tres valores de la constante de interacción del solvente ($F_{LJ}=1.5, 2.0, 4.0$) presenta una transición marcadamente más pronunciada entre un estado lineal y uno globular, en el valor crítico de constante de flexibilidad cercano a $K_{cr}=3.1$, mientras

para valores pequeños de F_{LJ} nuevamente la transición es continua y suave. Por tanto, se observa en este caso cómo el rango de valores del parámetro K , donde el polímero se encuentra una configuración intermedia entre lineal y globular, se encuentra limitado a un intervalo de valores de $K=2$ a $K=4.5$ (representada por las líneas punteadas en rojo en la Fig. 4); es decir, es muy estrecha comparada con lo estudiado para el caso de una temperatura $T=0.6$, Fig. 2.

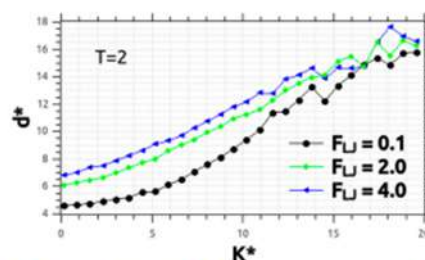


Fig. 5. Gráfica de la distancia principio-fin d en función de la constante de flexibilidad K del polímero ec. (1) para una temperatura constante del sistema igual a $T=2.0$. Donde cada color de la línea corresponde a un valor distinto para el parámetro de interacción del polímero con el medio F_{LJ} , ecu. (2); con observaciones iguales a los de la Fig. 2.

Otro hecho sobresaliente al comparar las Fig. 2 y 4 es que los valores asintóticos para K grandes y pequeños permanecen aproximadamente iguales para ambas figuras; mostrando, como es de esperarse, que los valores intrínsecos del polímero son independientes de las propiedades del medio.

Resultados análogos se esperan para sistemas en equilibrio a temperaturas mayores; sin embargo, para temperaturas grandes no fue posible lograr la convergencia del programa de tal forma que los límites asintóticos pudieran alcanzarse como se puede ver en la Fig. 5. Esta muestra nuevamente a d en función de K para cuatro valores de F_{LJ} , pero utilizando una temperatura del termostato $T=2.0$. Para este caso no se presenta la transición crítica entre un polímero lineal y globular, la curva es continua y suave, (para valores grandes de K la curva es quebrada, pero esto es un problema numérico ya que en estos puntos la convergencia del programa es muy limitada). Por tanto, cuando la temperatura del medio es alta se establece una barrera de energía que en el intervalo de parámetros analizados no se pudo alcanzar. Es interesante notar, para este caso, cómo la curva con un valor de $F_{LJ}=4.0$ (línea azul) está por arriba de la curva con $F_{LJ}=0.1$ (línea negra), hecho que no está presente en las gráficas de las temperaturas anteriores. Este proceso debe de estudiarse con mayor cuidado (trabajo en proceso).

Finalmente, para corroborar lo expuesto en los párrafos anteriores, en la Fig. 6 se muestra una fotografía de las configuraciones de equilibrio que presenta un polímero

cuando se varía la temperatura pero se mantiene constante la flexibilidad del polímero e interacción del solvente con los monómeros. En las simulaciones se utilizaron tres temperaturas distintas: $T=0.3$, línea roja, $T=0.6$, línea verde, y $T=2.0$, línea azul, con un valor de flexibilidad $K=5.0$ y de interacción del solvente $F_{LJ}=2.0$. Se nota cómo la configuración del polímero es muy distinta en los tres casos: lineal en el caso de $T=0.3$, globular para $T=2.0$ y una configuración intermedia cuando $T=0.6$. Las configuraciones mostradas corresponden bien con los puntos calculados en las Fig. 2, 4 y 5, y nos permiten tener una representación visual de la información resumida en estas figuras.

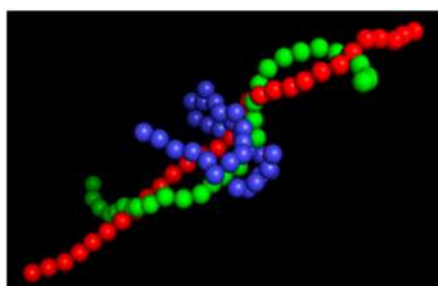


Fig. 6. Gráficas de las configuraciones en equilibrio adquiridas por el polímero para los tiempos finales de la simulación. Se tienen tres configuraciones superpuestas con la intención de poder ilustrar los tres estados de equilibrio característicos. En dicho caso se tienen parámetros fijos para constantes de flexibilidad igual a $K=5.0$ y para la constante de interacción de monómeros con el medio $F_{LJ}=2.0$. Los tres polímeros muestran el cambio en la configuración del polímero cuando se incrementa la temperatura del sistema, la línea roja corresponde a una temperatura igual a $T=0.3$, la línea verde es para $T=0.6$ y la línea azul es para una temperatura igual a $T=2.0$.

Análisis variando T

En esta sección se estudia la variación de la distancias principio-fin d , ahora en función de la temperatura del sistema T , manteniendo constante el parámetro de flexibilidad K y utilizando cuatro valores distintos para la constante de interacción del solvente F_{LJ} . La Fig. 7 muestra los resultados del cálculo para un polímero poco flexible, se puede notar cómo a temperaturas $T < 2$ el valor de d permanece aproximadamente constante para todo valor de F_{LJ} usado con un valor asíntotico para d igual al calculado en la sección anterior ($d=26.0$), cuando la temperatura tiende a ser pequeña ($T \rightarrow 0.4$); a partir de este valor la distancia principio fin disminuye de forma continua y para $T > 5$ alcanza un valor constante, que es dependiente del valor de F_{LJ} seleccionado.

Para un valor pequeño de interacción con el solvente ($F_{LJ} < 1.0$) la distancia es $d=12.5$, y en este intervalo las interacciones presentes entre los monómeros del

polímero no logran dominar a la interacción cinética de las moléculas del medio. Cuando se incrementa el valor de $F_{LJ} > 2.0$ la distancia tiende al valor de $d=9.5$. Es decir, cuando disminuye la fuerza de interacción entre los monómeros y el solvente, la distancia principio-fin disminuye y tiende a comprimir el polímero; sin embargo, tiene que vencer la energía térmica del medio, lo cual genera los diferentes valores asíntoticos que se observan en la Fig. 7.

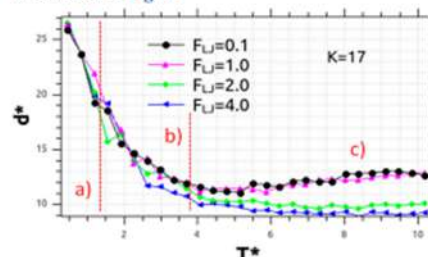


Fig. 7. Gráfica de la distancia principio-fin d en función de la temperatura T del sistema, para un valor constante del parámetro de flexibilidad del polímero ec.(1), $K=17.0$; donde cada color de la línea corresponde a un valor distinto para el parámetro de interacción del polímero con el medio F_{LJ} , ecu.(2). Las líneas rojas punteadas limitan regiones de diferente configuración, ver "Observaciones" Fig. 2.

En todo el rango de valores de temperatura T usados, el sistema presenta nuevamente tres estados de configuración característicos, un estado donde el polímero presenta una configuración lineal para valores donde la temperatura es $T < 1.5$. Para el intervalo de temperatura entre $1.5 < T < 3.5$ el polímero se encuentra en una configuración intermedia entre lineal y globular. Finalmente, cuando la temperatura es muy alta $T > 3.5$ el sistema presenta una configuración semi-globular. Los resultados anteriores se calcularon para un polímero muy rígido donde es necesario invertir mucha energía para cambiar el estado lineal que presenta el polímero.

Para contrastar estos resultados se realizaron nuevas simulaciones con los mismos parámetros, pero con la diferencia que se analizaron los estados de equilibrio de un polímero flexible $K=2.0$. La Fig. 8 muestra los resultados de la simulación. La principal diferencia en relación a lo presentado en la Fig. 7 para $K=17.0$, es que ahora el sistema presenta a temperaturas $T < 2.0$, un comportamiento más variado, pasando de un estado semi-globular para $F_{LJ}=0.1$ a un estado altamente comprimido para $F_{LJ}=4.0$ para cuando se tiene una temperatura $T=0.5$, es decir para este caso la energía total fijada por la constante de flexibilidad y la agitación térmica del sistema puede ser alcanzada como función del valor de interacción de los monómeros con el medio (valor del parámetro F_{LJ}), lo cual conduce a los diferentes estados de configuración que se aprecian similares a los de la Fig. 3.

Para valores grandes de la temperatura $T > 5$ el sistema presenta un valor constante para la distancia principio-fin d , que no depende del valor de F_{LJ} utilizado.

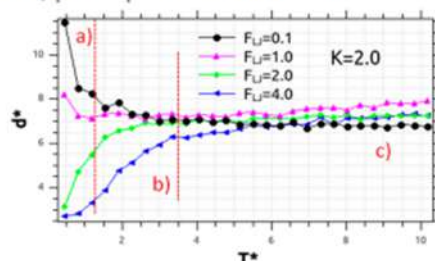


Fig. 8. Gráfica de la distancia principio-fin d en función de la temperatura T del sistema, para un valor constante del parámetro de flexibilidad del polímero ec. (1), $K=2.0$. Donde cada color de la línea corresponde a un valor distinto para el parámetro de interacción del polímero con el medio F_{LJ} , ecu. (2); con "Observaciones" iguales a los de la Fig. 2.

Conclusiones

Se han determinado los estados característicos de un polímero con diferentes parámetros del valor de flexibilidad y de interacción con el solvente utilizando simulaciones que trabajan bajo el algoritmo de dinámica molecular. Un resultado sobresaliente del trabajo es la presencia de tres estados de configuración del polímero: uno lineal, uno globular y uno de transición entre lineal-globular, que es muy marcado cuando la interacción de polímero con el medio es poco atractiva. Estos diferentes estados de configuración pueden ser importantes para ayudar a entender la transición que realiza la molécula de ADN cuando lleva a cabo la transcripción de su información para finalmente producir una proteína.

Un mecanismo para lograr la transcripción, sería modificar las interacciones presentes entre los elementos del ADN de forma tal que la flexibilidad de la molécula se altere y, por lo estudiado en la Fig. 2, se pueda realizar el cambio de conformación. Otro mecanismo que funcionaría de forma similar es trabajar con un conjunto de moléculas especializadas y específicas que puedan alterar de manera local las características del pH (interacción con el solvente) y con ello generar diferentes interacciones con la molécula de ADN.

Finalmente son necesarios los estudios que incorporen más elementos de interacción, por ejemplo: torsión entre cadenas de monómeros, sistemas con carga eléctrica y sistemas multi-componentes para lograr una mejor comprensión de los procesos que determinan las diferentes fases presentes en un polímero.

Referencias

- [1] Flerer, G. J.; Stuart M. C.; Sheutjens; Cosgrove T.; Vincent, B. "Polymer at interfaces", Chapman and Hall; London, 1993.
- [2] Gennes P. G.; "Scaling Concepts in Polymer Physics", 2nd ed.; Cornell University Press: Ithaca and London, 1985. M. Rubinstein, "Polymer Physics", Oxford University Press.
- [3] Lipowsky R.; Sackmann E.; "Structure and Dynamics of Membrane"; Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [4] O. González-Amezcuca and M. Hernández-Contreras, "Structural thermodynamics of lamellar cationic lipid-DNA complex: DNA compressibility modulus", J. Chem. Phys., Vol. 123, pp. 224906, 2005.
- [5] M. Moddel, M. Bachmann and W. Janke. "Conformational Mechanics of polymer adsorption transitions at attractive substrates," J. Phys. Chem. B, vol. 113(11), pp.3314-3323, 2009.
- [6] N. Bagatella-Flores, H. Schiessel, W. M. Gelbar. "Static and Dynamic of polymer-wrapped colloids," J. Phys. Chem., vol.109, pp.21305-21312, 2005.
- [7] Vladimir A. Baulin, Albert Joner and Carlos M. Marques, "Sliding Grafted Polymer Layers", Macromolecules, Vol. 38, pp. 1434-1441, 2005.
- [8] Andrey Milchev; D. P. Landau "Monte Carlo study of semi flexible living polymers". Phys. Rev. E. Vol-52, N-6; pp 6431-6441. 1995.
- [9] Doi, M; Edwards S. F.; "The theory of polymer dynamics", Clarendon Press: Oxford, 1986. Toshihiro Kawakatsu "Statistical Physics of Polymers", Springer; 2004 edition.
- [10] Masao Doi, "Introduction to Polymer Physics", Clarendon Press: Oxford, 1995. Robert J. Young and Peter A. Lovell "Introduction to Polymers", CRC Press; 3 edition (June 27, 2011).
- [11] Omar González A., Armando Rodolfo R., Celerinet, Año 1 vol. 1, pp. 22-30. 2013. J. A. Medel-García, F. J. Almaguer Martínez, O. González Amezcuca. Celerinet, Año 2 vol. IV, pp. 12-19. 2014.
- [12] Allen, M. P. and D. J. Tildesley. Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford, 1987. Daan Frenkel and Berend Smit, "Understanding Molecular Simulation", Academic Press. D. C. Rapaport, "The Art of Molecular Dynamics Simulation", Cambridge University Press.
- [13] Nosé, S. "A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods". Journal of Chemical Physics 81 (1): 511-519. 1984. Hoover, William G. "Canonical

dynamics: Equilibrium phase-space distributions". Phys. Rev. A 31(3): 1695–1697, 1985.

Datos de autores

Jorge I. Morales Ramírez

Jorge I. Morales Ramírez es estudiante de la Licenciatura en Física en la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la UANL.

Diego G. Gómez Pérez

Diego G. Gómez Pérez es estudiante de posgrado en Ingeniería-Física en la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la UANL.

Francisco J. Almaguer Martínez

Francisco J. Almaguer Martínez es profesor de Tiempo completo en la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la UANL.

Dvorak Montiel Condado

Dvorak Montiel Condado es profesora de Tiempo completo en la Facultad de Ciencias Biológicas de la UANL.

Omar González Amezcua

Omar González Amezcua es profesor de Tiempo Completo en la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas en la UANL. Sus líneas de investigación se desarrollan en tópicos relacionados con Sistemas Complejos.

Email: omar.gonzalezmx@uanl.edu.mx

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Addison, C. I., Louis, A. A., and Hansen, J. P. (2004a). Influence of solvent quality on polymer solutions: A monte carlo study of bulk and interfacial properties. *J. Chem. Phys.*, 121(1):612–620.
- [2] Addison, C. I., Louis, A. A., and Hansen, J. P. (2004b). Influence of solvent quality on polymer solutions: A monte carlo study of bulk and interfacial properties. *J. Chem. Phys.*, 121(1):612–620.
- [3] Aierken, D. and Bachmann, M. (2020). Comparison of conformational phase behavior for flexible and semiflexible polymers. *Polymers*, 12(12).
- [4] Allen, M. P. and Tildesley, D. J. (2017). *Computer Simulation of Liquids*.
- [5] Ark m, H. and Janke, W. (2012). Structural behavior of a polymer chain inside an attractive sphere. *Phys. Rev. E*, 85:051802.
- [6] Austin, K., Zierenberg, J., and Janke, W. (2017). Interplay of adsorption and semiflexibility: Structural behavior of grafted polymers under poor solvent conditions. *Macromolecules*, 50:4054–4063.
- [7] Bachmann, M. (2014). *Thermodynamics and Statistical Mechanics of Macromolecular Systems*. Cambridge University Press.
- [8] Bachmann, M. and Janke, W. (2005). Conformational transitions of nongrafted polymers near an absorbing substrate. *Phys. Rev. Lett.*, 95 5:058102.
- [9] Besteman, K., Lee, J.-O., Wiertz, F. G. M., Heering, H. A., and Dekker, C. (2003). Enzyme-coated carbon nanotubes as single-molecule biosensors. *Nano Lett.*, 3(6):727–730.
- [10] Bird, R. B., Armstrong, R. C., and Hassager, O. (1987). *Dynamics of polymeric liquids. Volume 1: fluid mechanics*. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, 2 edition.

-
- [11] Bradly, C. J., Owczarek, A. L., and Prellberg, T. (2018). Universality of crossover scaling for the adsorption transition of lattice polymers. *Phys. Rev. E*, 97:022503.
- [12] Bradly, C. J., Owczarek, A. L., and Prellberg, T. (2019). Phase transitions in solvent-dependent polymer adsorption in three dimensions. *Phys. Rev. E*, 99:062113.
- [13] Chang, R. and Yethiraj, A. (2001). Solvent effects on the collapse dynamics of polymers. *J. Chem. Phys.*, 114:7688–7699.
- [14] Chauhan, G., Simpson, M. L., and Abel, S. M. (2021). Adsorption of semiflexible polymers in crowded environments. *The Journal of Chemical Physics*, 155(3):034904.
- [15] Choi, J.-M., Holehouse, A. S., and Pappu, R. V. (2020). Physical principles underlying the complex biology of intracellular phase transitions. *Annu. Rev. Biophys.*, 49(1):107–133.
- [16] Daan Frenkel, B. S. (2001). *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego, 2 edition.
- [17] de Gennes, P.-G. (1976). Scaling theory of polymer adsorption. *J. phys. (Paris)*, 37:1445–1452.
- [18] de Gennes, P.-G. (1980). Conformations of polymers attached to an interface. *Macromolecules*, 13(5):1069–1075.
- [19] Dimitrov, D. I., Milchev, A., and Binder, K. (2007). Polymer brushes in solvents of variable quality: Molecular dynamics simulations using explicit solvent. *J. Chem. Phys.*, 127(8):084905.
- [20] Egorov, S. A., Milchev, A., Virnau, P., and Binder, K. (2016). Semiflexible polymers under good solvent conditions interacting with repulsive walls. *J. Chem. Phys.*, 144(17):174902.
- [21] Eisenriegler, E., Kremer, K., and Binder, K. (1982). Adsorption of polymer chains at surfaces: Scaling and monte carlo analyses. *J. Chem. Phys.*, 77(12):6296–6320.
- [22] Gartner, T. E., Haque, F. M., Gomi, A. M., Grayson, S. M., Hore, M. J. A., and Jayaraman, A. (2019). Scaling exponent and effective interactions in linear and cyclic polymer solutions: Theory, simulations, and experiments. *Macromolecules*, 52(12):4579–4589.
- [23] Gawade, R. P., Chinke, S. L., and Alegaonkar, P. S. (2020). Chapter 17 - polymers in cosmetics. In AlMaadeed, M. A. A., Ponnammam, D., and Carignano, M. A., editors, *Polymer Science and Innovative Applications*, pages 545–565. Elsevier.

- [24] Gómez, D. G. and González-Amezcu, O. (2023). Evolution of phase diagrams of polymer adsorption over attractive surfaces as a function of flexibility and solvent quality. *Molecular Simulation*, 0(0):1–15.
- [25] Grassberger, P. (2013). Polymer collapse and crystallization in bond fluctuation models. *EPL. Europhys. Lett.*, 103(2):26003.
- [26] Gregory, J. (1995). Polymers at interfaces, by g. j. fleer, m. a. cohen stuart, j. m. h. m. scheutjens, t. cosgrove and b. vincent. chapman and hall, london, 1993. *Polym. Int.*, 36(1):102–102.
- [27] Hao, L., Su, J.-y., and Guo, H.-x. (2013). The collapse of polyethylene rings on an attractive surface. *Chinese Journal of Polymer Science*, 31(8):1066–1073.
- [28] Heine, D. R., Grest, G. S., and Curro, J. G. (2005). *Structure of Polymer Melts and Blends: Comparison of Integral Equation Theory and Computer Simulations*, pages 209–252. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- [29] Hone, D., Ji, H., and Pincus, P. A. (1987). Polymer adsorption on rough surfaces. 1. ideal long chain. *Macromolecules*, 20:2543–2549.
- [30] Hoover, W. G. (1985). Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31:1695–1697.
- [31] Hsu, H.-P., Paul, W., and Binder, K. (2010). Standard definitions of persistence length do not describe the local “intrinsic” stiffness of real polymer chains. *Macromolecules*, 43(6):3094–3102.
- [32] Hsu, H.-P., Paul, W., and Binder, K. (2013). Estimation of persistence lengths of semiflexible polymers: Insight from simulations. *Polymer Science Series C*, 55(1):39–59.
- [33] Jenkins, T., Persaud, B. D., Cowger, W., Szigeti, K., Roche, D. G., Clary, E., Slowinski, S., Lei, B., Abeynayaka, A., Nyadjro, E. S., Maes, T., Thornton Hampton, L., Bergmann, M., Aherne, J., Mason, S. A., Honek, J. F., Rezanezhad, F., Lusher, A. L., Booth, A. M., Smith, R. D. L., and Van Cappellen, P. (2022). Current state of microplastic pollution research data: Trends in availability and sources of open data. *Frontiers in Environmental Science*, 10.
- [34] Källrot, N. (2009). *Dynamics of Polymer Adsorption onto Solid Surfaces in Good Solvent*. PhD thesis, Lund University.
- [35] Kamide, K. and Dobashi, T. (2000). Chapter 4 - phase equilibria. In Kamide, K. and Dobashi, T., editors, *Physical Chemistry of Polymer Solutions*, pages 94–235. Elsevier Science, Amsterdam.

-
- [36] Kampmann, T. A., Boltz, H.-H., and Kierfeld, J. (2013). Controlling adsorption of semiflexible polymers on planar and curved substrates. *J. Chem. Phys.*, 139(3):034903.
- [37] Karalus, S., Janke, W., and Bachmann, M. (2011). Thermodynamics of polymer adsorption to a flexible membrane. *Phys. Rev. E*, 84:031803.
- [38] Koci, T. and Bachmann, M. (2015). Confinement effects upon the separation of structural transitions in linear systems with restricted bond fluctuation ranges. *Phys. Rev. E*, 92:042142.
- [39] Krawczyk, J., Owczarek, A. L., Prellberg, T., and Rechnitzer, A. (2005). Layering transitions for adsorbing polymers in poor solvents. *EPL. Europhys. Lett.*, 70(6):726–732.
- [40] Leermakers, F. A. (2020). Self-consistent field modeling of pulling a test-chain away from or pushing it into a polymer adsorption layer. *Polymers*, 12(8).
- [41] Lennard-Jones, J. E. (1931). Cohesion. *Proc. Phys. Soc.*, 43:461–482.
- [42] Li, C.-W., Merlitz, H., and Sommer, J.-U. (2020). Mean-field model of the collapse transition of brushes inside cylindrical nanopores. *Macromolecules*, 53(15):6711–6719.
- [43] Li, H., Qian, C.-J., and Luo, M.-B. (2012). Simulation of a flexible polymer tethered to a flat adsorbing surface. *J. Appl. Polym. Sci.*, 124(1):282–287.
- [44] Liewehr, B. and Bachmann, M. (2019). Smart polymeric recognition of a hexagonal monolayer. *EPL. Europhys. Lett.*, 127:68003.
- [45] Linse, P. (2012). Effect of solvent quality on the polymer adsorption from bulk solution onto planar surfaces. *Soft Matter*, 8:5140–5150.
- [46] Luo, M.-B., Ziebarth, J. D., and Wang, Y. (2014). Interplay of coil-globule transition and surface adsorption of a lattice hp protein model. *J. Phys. Chem. B*, 118(51):14913–14921.
- [47] Martins, P. and Bachmann, M. (2016). Interlocking order parameter fluctuations in structural transitions between adsorbed polymer phases. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:2143–2151.
- [48] Martins, P. H. L., Plascak, J. A., and Bachmann, M. (2018). Adsorption of flexible polymer chains on a surface: Effects of different solvent conditions. *J. Chem. Phys.*, 148(20):204901.

- [49] Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., and Teller, E. (2004). Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092.
- [50] Metzger, S., Müller, M., Binder, K., and Baschnagel, J. (2002). Adsorption transition of a polymer chain at a weakly attractive surface: Monte carlo simulation of off-lattice models. *Macromolecular Theory and Simulations*, 11(9):985–995.
- [51] Michel, A. and Kreitmeier, S. (1997). Molecular dynamics simulation of the collapse of a single polymer chain. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 7(2):113–120.
- [52] Micka, U., Holm, C., and Kremer, K. (1999). Strongly charged, flexible polyelectrolytes in poor solvents: Molecular dynamics simulations. *Langmuir*, 15(12):4033–4044.
- [53] Milchev, A. and Binder, K. (2019). Linear dimensions of adsorbed semiflexible polymers: What can be learned about their persistence length? *Phys. Rev. Lett.*, 123:128003.
- [54] Milchev, A., Egorov, S., Nikoubashman, A., and Binder, K. (2017). Conformations and orientational ordering of semiflexible polymers in spherical confinement. *J. Chem. Phys.*, 146:194907.
- [55] Möddel, M., Bachmann, M., and Janke, W. (2009). Conformational mechanics of polymer adsorption transitions at attractive substrates. *J. Phys. Chem. B*, 113(11):3314–3323.
- [56] Möddel, M., Janke, W., and Bachmann, M. (2011). Comparison of the adsorption transition for grafted and nongrafted polymers. *Macromolecules*, 44(22):9013–9019.
- [57] Mukherji, D., Bartels, G., and Muser, M. H. (2008). Scaling laws of single polymer dynamics near attractive surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 100:068301.
- [58] Myshkin, N., Pesetskii, S., and Grigoriev, A. (2015). Polymer tribology: Current state and applications. *Tribol. Ind.*, 37:284–290.
- [59] O’Shaughnessy, B. and Vavylonis, D. (2003). Irreversible adsorption from dilute polymer solutions. *Eur. Phys. J. E*, 11:213–30.
- [60] Owczarek, A. L. and Prellberg, T. (2000). First-order scaling near a second-order phase transition: Tricritical polymer collapse. *EPL. Europhys. Lett.*, 51(6):602–607.
- [61] Plascak, J. a. A., Martins, P. H. L., and Bachmann, M. (2017). Solvent-dependent critical properties of polymer adsorption. *Phys. Rev. E*, 95:050501.

- [62] Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., and Flannery, B. P. (1993). *Numerical Recipes in FORTRAN; The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, USA, 2nd edition.
- [63] Qi, K., Liewehr, B., Koci, T., Pattanasiri, B., Williams, M. J., and Bachmann, M. (2019). Influence of bonded interactions on structural phases of flexible polymers. *J. Chem. Phys.*, 150(5):054904.
- [64] Rabe, M., Verdes, D., and Seeger, S. (2011). Understanding protein adsorption phenomena at solid surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 162(1):87–106.
- [RAE-ASALE] RAE-ASALE. Polímero: Diccionario de la lengua española.
- [66] Rajesh, R., Dhar, D., Giri, D., Kumar, S., and Singh, Y. (2002). Adsorption and collapse transitions in a linear polymer chain near an attractive wall. *Phys. Rev. E*, 65:056124.
- [67] Reddy, G. and Yethiraj, A. (2006). Implicit and explicit solvent models for the simulation of dilute polymer solutions. *Macromolecules*, 39(24):8536–8542.
- [68] Rodrigues, N. T., Oliveira, T. J., Prellberg, T., and Owczarek, A. L. (2019). Adsorption of two-dimensional polymers with two- and three-body self-interactions. *Phys. Rev. E*, 100:062504.
- [69] Rubinstein, M. and Colby, R. (2003). *Polymer Physics*. OUP Oxford.
- [70] Salinas, S. (2001). *Introduction to Statistical Physics*. Graduate Texts in Contemporary Physics. Springer New York.
- [71] Sayko, R., Tian, Y., Liang, H., and Dobrynin, A. V. (2021). Charged polymers: From polyelectrolyte solutions to polyelectrolyte complexes. *Macromolecules*, 54(15):7183–7192.
- [72] Schlick, T. (1989). A recipe for evaluating and differentiating $\cos \phi$ expressions. *Journal of Computational Chemistry*, 10(7):951–956.
- [73] Shen, Y., Ruan, S.-p., Ye, S.-y., Sun, T.-t., and Wang, J.-z. (2010). A steered molecular dynamics simulation on the elastic behavior of adsorbed star polymer chains. *Chinese Journal of Polymer Science*, 28(5):789–799.
- [74] Sherman, E. and Haran, G. (2006). Coil-globule transition in the denatured state of a small protein. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(31):11539–11543.

- [75] Simavilla, D. N., Huang, W., Vandestrack, P., Ryckaert, J.-P., Sferrazza, M., and Napolitano, S. (2017). Mechanisms of polymer adsorption onto solid substrates. *ACS Macro Lett.*, pages 975–979.
- [76] Szleifer, I. (1997). Protein adsorption on surfaces with grafted polymers: A theoretical approach. *Biophys. J.*, 72(2, Part 1):595–612.
- [77] Tripathi, K., Menon, G. I., and Vemparala, S. (2019). Confined crowded polymers near attractive surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 151(24):244901.
- [78] Troll, K., Kulkarni, A., Wang, W., Darko, C., Bivigou Koumba, A. M., Laschewsky, A., Müller-Buschbaum, P., and Papadakis, C. M. (2008). The collapse transition of poly(styrene-*b*-(*n*-isopropyl acrylamide)) diblock copolymers in aqueous solution and in thin films. *Colloid and Polymer Science*, 286(8):1079–1092.
- [79] Venkatakrisnan, A. and Kuppa, V. K. (2018). Polymer adsorption on rough surfaces. *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 19:170–177. Biological Engineering / Materials Engineering.
- [80] Vogel, T. and Bachmann, M. (2010). Structural arrangements of polymers adsorbed at nanostrings. *Phys. Procedia*, 4:161 – 165. Recent Developments in Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics.
- [81] Werlich, B., Taylor, M., Shakirov, T., and Paul, W. (2017). On the pseudo phase diagram of single semi-flexible polymer chains: A flat-histogram monte carlo study. *Polymers*, 9:38.
- [82] Werner, M. and Sommer, J.-U. (2010). Polymer-decorated tethered membranes under good- and poor-solvent conditions. *Eur. Phys. J. E*, 31:383–92.
- [83] Wu, C. and Wang, X. (1998). Globule-to-coil transition of a single homopolymer chain in solution. *Phys. Rev. Lett.*, 80:4092–4094.
- [84] Wu, J., Cheng, C., Liu, G., Zhang, P., and Chen, T. (2018). The folding pathways and thermodynamics of semiflexible polymers. *J. Chem. Phys.*, 148(18):184901.
- [85] Yang, Q.-H. and Luo, M.-B. (2016). Dynamics of adsorbed polymers on attractive homogeneous surfaces. *Sci. Rep.*, 6(1):37156.
- [86] Yang, Z., Chai, A., Zhou, P., Li, P., and Yang, Y. (2016). Effect of polymer rigidity on the phase behaviour of polymer adsorption on to planar surface. *Biosci. Rep.*, 36(6):e00415.
- [87] Zhou, Z. and Daivis, P. J. (2009). Molecular dynamics study of polymer conformation as a function of concentration and solvent quality. *J. Chem. Phys.*, 130(22):224904.

AUTOBIOGRAFÍA

Diego Gerardo Gómez Pérez

Candidato para el grado de Doctorado en Ingeniería
Física Industrial

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Tesis:

EVOLUCIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE FASE DE LA
ADSORCIÓN DE UN POLÍMERO SOBRE
SUPERFICIES ATRACTIVAS EN FUNCIÓN DE SU
FLEXIBILIDAD Y LA CALIDAD DEL SOLVENTE.

Nacido el 16 de octubre de 1989 en la ciudad de Monterrey, Nuevo León, México, Diego, el mayor de tres hermanos, se interesó desde temprana edad por la computación y las matemáticas gracias a la educación brindada en casa por su madre y las pláticas de su padre. Al crecer desarrolló intereses en el dibujo y la música. Al entrar a preparatoria decide seguir una carrera de ciencias y opta por ver el enfoque de las matemáticas aplicadas a la naturaleza desde el punto de vista de la física. Egresado de la Licenciatura en Física por la FCFM de la UANL, es profesor de Licenciatura por la misma institución y realizó sus estudios de posgrado en el programa de Doctorado en Ingeniería Física Industrial en el Centro de Investigación en Ciencias Físico Matemáticas en el área de materia condensada blanda bajo la dirección del Dr. Omar González Amezcua.