



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE
HIDALGO**

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

**“FUERZAS DE FRICCION EN SISTEMAS CON PUENTES DE HIDROGENO EN LA
SUPERFICIE DE CONTACTO”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
LICENCIADO EN INGENIERIA QUIMICA**

**PRESENTA:
FRANCISCO JAVIER PONCE RAMIREZ**

**ASESORES:
DR. JOSE LUIS RIVERA ROJAS**

DR. ROBERTO GUERRA GONZALEZ

MORELIA, MICHOACAN, DICIEMBRE DE 2015



INDICE

INDICE DE FIGURAS	2
INDICE DE TABLAS	4
RESUMEN	5
ABSTRACT	6
CAPITULO 1. INTRODUCCION	7
1.1 JUSTIFICACIÓN	7
1.2 OBJETIVO GENERAL	14
1.3 OBJETIVOS PARTICULARES	14
1.4 HIPÓTESIS	15
CAPÍTULO 2. METODOLOGIA	16
2.1 DETALLES DE SIMULACION	16
2.2 DINAMICA MOLECULAR	21
2.3 LISTA DE VECINOS	23
2.4 RADIO DE CORTE	24
2.5 CONDICIONES PERIÓDICAS	25
2.6 ALGORITMO DE VERLET	26
2.7 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS	28
2.8 TEMPERATURA	29
2.9 PRESIÓN	31
CAPITULO 3. RESULTADOS.	34
CAPITULO 4. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	48
REFERENCIAS	50

INDICE DE FIGURAS

- Figura 1. MEMS con función como Nano-cadena de transmisión de potencia mecánica. 6
- Figura 2. Esquema de la superficie de sílice completamente hidratada (a), parcialmente hidratada (b), y sin hidratar (c). 7
- Figura 3. (Izquierda) Esquema de recubrimiento de una superficie de platino con monocapas de grafeno. (Derecha) SAMs de cadenas con terminaciones alquílicas y alcohólicas, las cuales por el otro extremo están adheridas químicamente a superficies de sílice. 8
- Figura 4. Efecto de la longitud de la cadena (n) sobre el coeficiente de fricción para monocapas preparadas de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SH}$ en oro y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SiCl}_3$ en silicio. 9
- Figura 5. Esquema de los dos comportamientos de agua entre SAMs a baja humedad (a) y alta humedad (b). 10
- Figura 6. Fuerza de fricción vs. Fuerza normal para la interacción de una punta de oro y una muestra de un solo cristal de oro (111) funcionalizado por 2 cadenas de $-(\text{CH}_2)_9\text{-COOH}$ y por una cadena $-(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ y una cadena $-(\text{CH}_2)_9\text{-COOH}$ 12
- Figura 7. Dos superficies de sílice recubiertas de alquilsilano funcionalizado con grupos terminales OH. 15
- Figura 8. Dos tetraedros SiO_4 mostrando las posibles densidades de la superficie de sílice. 16
- Figura 9. Celda original (centro) replicada bajo condiciones de límites periódicos. 17
- Figura 10. Ensamble a separación constante (CS). 18

Figura 11. Esfera de corte del potencial intermolecular, de radio r_c , y esfera de la lista de vecinos de Verlet, de radio r_l , para el átomo distinguido en negro, en una caja de simulación de arista L. 23

Figura 12. Representación de las condiciones periódicas. 25

Figura 13. Conformaciones Instantáneas de las monocapas $-\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ en (a) cerca del estado de carga cero y cero-adherencia (separación 49 Å) y (b) a ~ 3.25 GPa (separación 38 Å), bajo deslizamiento a una velocidad constante de 10 m/s y 300 K. Vistas normales de las superficies a una carga cero y cero adherencia (c) y a ~ 3.25 GPa (d). 34

Figura 14. Distribución de ángulos de inclinación observados en monocapas de $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ cerca del estado de carga cero (izquierda) y a ~ 3.25 GPa (derecha) bajo deslizamiento a una velocidad constante de 10 m/s y 300 K. 35

Figura 15. Esquema conformacional de un puente de hidrógeno en cadenas de metanol.

36 Figura 16. Distribución de puentes de hidrógeno para las monocapas $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ en función de la separación oxígeno-hidrógeno a separación entre capas de 38 Å (línea sólida) y 42 Å (línea discontinua), y a carga constante de 3 GPa (línea punteada). 38

Figura 17. Carga normal como función de separación de monocapas $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ (círculos) y $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ (cuadrados) simuladas en el ensamble CS (símbolos llenos) y CL (símbolos abiertos), a 10 m/s y 300 K. 40

Figure 18. Esfuerzo de corte (a), número total de puentes de hidrógeno intercapa (b), no alineados (c), y alineados d), como una función del tiempo de simulación para monocapas de $-\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ a 300 K, a una separación constante de 42 Å y velocidad de deslizamiento de 10 m/s. 42

Figura 19. Esfuerzo de corte como función de la carga normal a 10 m/s y 300 K para sílice recubierto con cadenas $-\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ usando CS (círculos rellenos) y CL (círculos abiertos). 44

INDICE DE TABLAS

Tabla I. Número de enlaces de hidrógeno paramonocapas $-\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ bajo deslizamiento a una velocidad constante de 10 m/s y 300 K. 36

RESUMEN

En este trabajo presentamos resultados de simulación molecular para el estudio del comportamiento tribológico de superficies de sílice recubiertas de monocapas autoensambladas de alquilsilanos funcionalizados con grupos terminales alquilo e hidroxilo en un amplio rango de cargas normales, desde separaciones entre capas que representan sistemas con casi nula interacciones, hasta cargas normales que representan la presión de rompimiento del sílice.

Dos ensambles de simulación fueron empleados, uno que refleja superficies rígidas a separación constante, y el otro que refleja superficies flexibles bajo carga normal constante. El perfil esfuerzo de corte contra carga normal muestra un comportamiento complejo para las cadenas terminadas en grupos hidroxilo, las cuales muestran un gran zona de adherencia a cargas normales negativas. A cargas normales cero, las cadenas hidrofílicas muestran fuerzas de fricción un orden magnitud más alto que las cadenas con grupos terminales hidrofílicos. Las fuerzas de fricción en el ensamble a carga normal constante produce fuerzas de fricción más altas que las fuerzas de fricción en el ensamble a separación constante para las cadenas con grupos terminales hidroxilo (hidrofílicas), mientras que en las cadenas con grupos terminales metilo (hidrofóbicas) el efecto es el contrario. Este fenómeno fue explicado en términos de la facilidad que tiene el ensamble a carga normal constante para reorganizar las cadenas y disminuir las fuerzas de repulsión.

El estudio de los puentes de hidrogeno en cadenas hidrofílicas muestra la dependencia de las fuerzas de fricción en la formación/rompimiento de estas interacciones, los cuales no solo involucran los puentes de hidrogeno entre las capas (intercapa), sino también los puentes de hidrogeno dentro de cada una de las capas (intracapa).

Palabras clave: Silicio, monocapas, fricción, desgaste, lubricación.

ABSTRACT.

We present molecular simulation results of studying the tribological behavior of surfaces of silica of self- assembled monolayers of alkylsilanes with alkyl and hydroxyl terminals in a wide range of normal loads, from separations between layers representing systems with almost no interactions to normal loads they represent the breaking pressure of silica.

Two assemblies were employed in this simulation one that reflects rigid surfaces at constant separation, and other flexible surfaces reflecting under constant normal load. The shear profile against normal load shows a complex behavior for hydroxyl-terminated strings, which show a large adhesion area of normal negative charges. At zero normal loads, the hydrophilic chains show friction forces an order of magnitude higher than the chains with hydrophilic end groups. The frictional forces in the assembly at normal load produces friction forces higher than the friction forces in the constant separation assembly for chains with hydroxyl end groups (hydrophilic), while in the chains with terminal methyl groups (hydrophobic) the effect is the opposite. This phenomenon was explained in terms of the ease with which the assembly at constant normal load to reorganize the chains and reduce the repulsive forces.

The study of hydrogen bonds in hydrophilic chains shows the dependence of the frictional forces in the formation/ disruption of these interactions, which not only involve the hydrogen bonds between layers (interlayers), but also the hydrogen bonds within each of the layers (intra layers).

CAPITULO 1.

INTRODUCCION

1.1 JUSTIFICACION

Comprender y controlar las fuerzas que actúan en los dispositivos micro-electromecánicos (MEMS) y en los dispositivos nano-electromecánicos (NEMS), donde las superficies están en contacto normal y/o contacto deslizante, es de crítica importancia para su uso amplio, su realización comercial y la exitosa operación de estos sistemas (Kim et al. 2007). La Figura 1 muestra un ejemplo de un dispositivo MEMS, el cual está formado por partes móviles con dimensiones en la nano escala.



Figura 1. MEMS con función como Nano-cadena de transmisión de potencia mecánica. Formado por partes móviles de silicio en la nano escala y con espesores de 1 átomo (Gietzelt et al. 2004).

Los dispositivos MEMS y NEMS son típicamente fabricados a base de silicio o usan silicio en sus superficies; en ambos casos, el silicio se oxida fácilmente, formando en el exterior una capa de sílice que contiene grupos hidroxilo que forman fácilmente puentes de hidrógeno con otras superficies de silicio oxidadas, o agua del

medio ambiente (Bhushan 2003, Argyris et al. 2009, Rivera y Starr 2010). La Figura 2 muestra una ilustración de las superficies de sílice sin hidratar, parcialmente hidratada y completamente hidratada (Argyris et al. 2009).

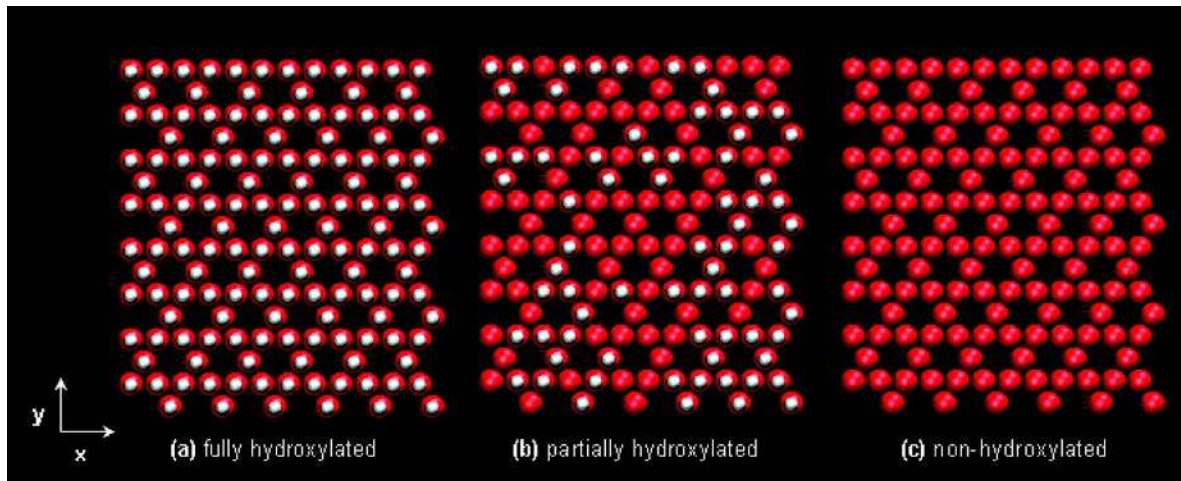


Figura 2. Esquema de la superficie de sílice completamente hidratada (a), parcialmente hidratada (b), y sin hidratar (c). Solo los oxígenos e hidrógenos de la superficie son dibujados. Círculos blancos representan átomos de hidrogeno, mientras que círculos rojos representan átomos de oxigeno (Argyris et al. 2009).

Dada la naturaleza de los grupos hidroxilo en la superficie, los cuales forman enlaces físicamente fuertes, la sílice presenta un alto coeficiente de fricción, y por lo tanto una alta tasa de desgaste. Una lubricación efectiva es por lo tanto la piedra angular para la exitosa operación de aparatos durables con partes removibles y con la posibilidad de controlar factores como la adhesión, fricción y desgaste. Los lubricantes tradicionales (como los aceites) han demostrado que son muy viscosos para infiltrarse en los canales y grietas o rejillas de los MEMS/NEMS y proveen poca protección al desgaste (Ashurst et al. 2003, Bhushan 2003). Como resultado, los sistemas de lubricación alternativos han sido investigados, tales como recubrimientos de película delgada de diamante como el carbono, grafeno, y mono capas de cadenas de hidrocarburos auto ensambladas (SAMs) (Bhushan 2001,

Bhushan 2004, Maboudian y Carraro 2004). La figura 3 muestra esquemas de recubrimiento de platino y sílice con grafeno y SAMs.

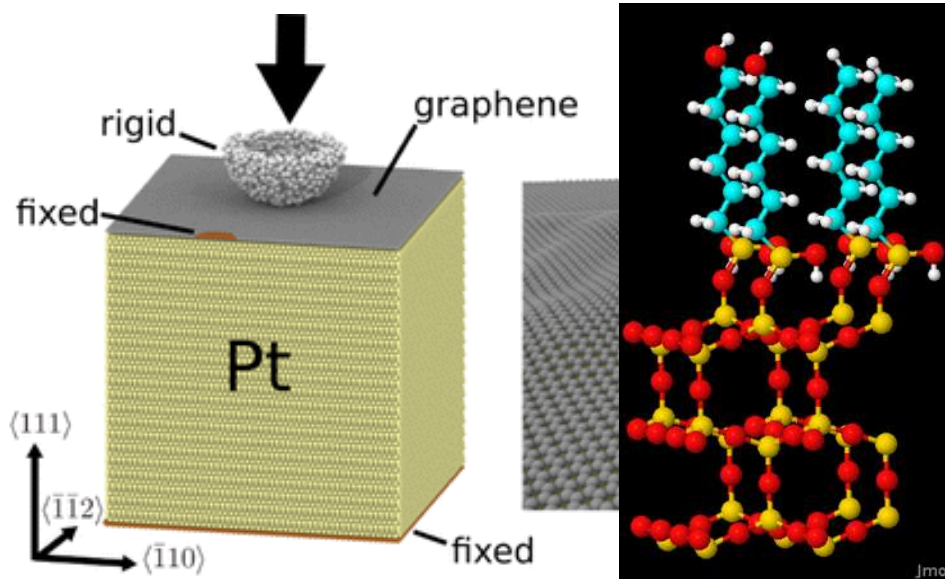


Figura 3. (Izquierda) Esquema de recubrimiento de una superficie de platino con monocapas de grafeno. (Derecha) SAMs de cadenas con terminaciones alquílicas y alcohólicas, las cuales por el otro extremo están adheridas químicamente a superficies de sílice. Esferas en amarillo representa silicio, mientras que las rojas, azules y blancas representan a átomos de oxígeno, carbono, e hidrógeno.

Una amplia gama de SAMs en diferentes superficies para la lubricación de dispositivos NEMs o MEMs han sido estudiados tanto experimentalmente por métodos de simulación, ver por ejemplo los resúmenes de Harrison (Harrison et al. 2008), Zhang (Zhang y Mylvaganam 2006), y Bhushan (Bhushan 2008). Las películas de monocapas preparadas a partir de *n*-alquil triclorosilanos en silicio (Ashurst et al. 2001, Bhushan et al. 2005, Booth et al. 2011), y las de *n*-alcanotioles en oro (Booth et al. 2009) han demostrado que se disminuye en gran medida los coeficientes de deslizamiento friccional mediante la reducción de la fuerza de interacción entre la sonda deslizante y la superficie. Una ventaja especial de estas monocapas es la capacidad de adaptar la superficie/ interacciones de la sonda, mediante el uso de diferentes grupos funcionales terminales en el absorbato (Booth et al. 2009). Otro

factor que afecta los coeficientes deslizantes de fricción es el espesor de la monocapa, el cual se puede ajustar variando la longitud de la cadena del adsorbato. Por ejemplo, se ha demostrado experimentalmente que la fricción en películas de alquilsilanos disminuye con la longitud de la cadena de alcanos, teniendo como longitud límite la cadena de alcanos C_{12} , porque conforme crece el tamaño de la cadena, estas se empaquetan más efectivamente creando superficies más suaves, lo que a su vez reduce la fricción (Figura 4). Para cadenas más largas ($>C_{12}$), las fuerzas de fricción tienden a un valor asintótico (Glosli y McClelland 1993, Chandross et al. 2002, Chandross et al. 2004, Lorenz et al. 2005, Mikulski et al. 2005).

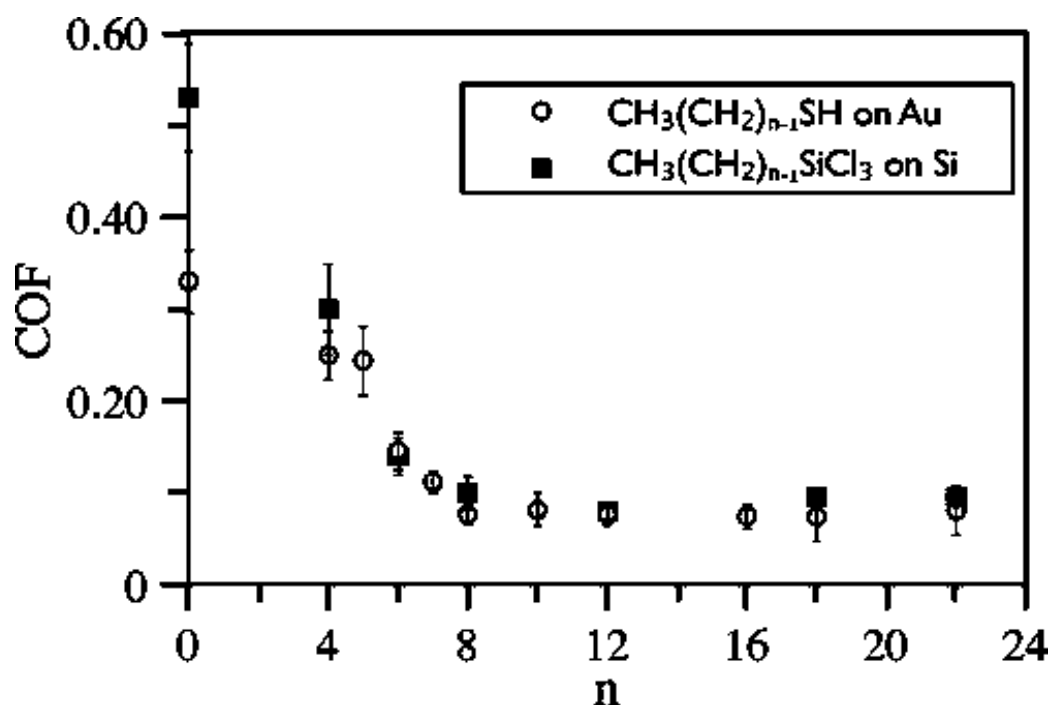


Figura 4. Efecto de la longitud de la cadena (n) sobre el coeficiente de fricción para monocapas preparadas de $CH_3(CH_2)_{n-1}SH$ en oro y $CH_3(CH_2)_{n-1}SiCl_3$ en silicio (Booth et al. 2009).

En este trabajo las propiedades friccionales de monocapas con grupos terminales hidroxilo y alquilo han sido investigadas usando la metodología de simulación molecular sobre un rango amplio de cargas normales. Si bien las superficies con grupos terminales hidroxilo tienen grandes fuerzas de fricción debido

asualta energía superficial, lapresenciadeaguaentremonocapascon gruposterminaleshidrofílicos,reduceconsiderablementelas propiedadesde fricción, incluso a muy bajas concentraciones de agua cuando las moléculas de agua no han condensado(Liu y Szlufarska 2010, Lorenz et al. 2010).Dos regímenes de comportamiento friccional han sido identificados bajo diferentes condiciones de humedad (Figura 5); el primero ocurre con altos niveles de humedad cuando las moléculas de agua condensan en las superficies deslizantes y el agua interfacial tiene una viscosidad similar a la del agua normal a las mismas condiciones de presión y temperatura. El segundo régimen ocurre a bajos niveles de humedad, donde las moléculas de agua interactúan con las superficies hidrofílicas a través de puentes de hidrogeno, lo que frustra la formación de puentes de hidrogeno intermoleculares entre las capas, y reduce las fuerzas de fricción a medida que aumenta la velocidad de deslizamiento.

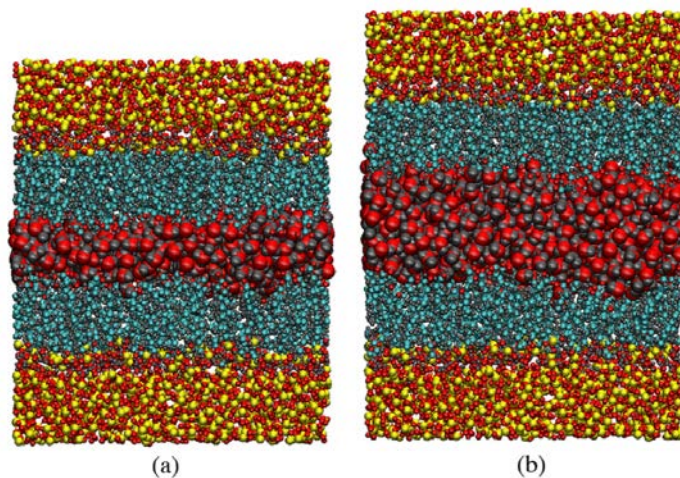


Figura 5. Esquema de los dos comportamientos de agua entre SAMs a baja humedad (a) y alta humedad (b). A baja humedad el agua interacciona principalmente con los grupos terminales de las cadenas de SAMs, mientras que a alta humedad, el agua forma una fase líquida. Esferas amarillas, rojas, azules y blancas representan átomos de silicio, oxígeno, carbono e hidrógeno, respectivamente.

Superficies recubiertas con cadenas con grupos terminales OH tienen la posibilidad de servir como soporte para lubricantes que se puedan anclar débilmente a estos grupos terminales a través de puentes de hidrogeno y así permiten la creación de nuevos sistemas lubricantes, donde no solo la superficie de contacto es importante para el comportamiento tribológico, pero también son importantes las fuerzas de fricción entre las cadenas con grupos terminales OH y los lubricantes débilmente anclados. A través del ajuste del largo de la cadena de uno de los componentes en un sistema monocapa con mezclas de cadenas, una lubricación con moléculas lubricantes ancladas pero que se puedan mover bajo condiciones de mucho estrés acopla la estabilidad de una capa anclada de lubricantes con la movilidad de un líquido o una capa lubricante similar a los líquidos, la cual provee propiedades de fricción buenas, así como durabilidad del sistema (Eapen et al. 2002, Eapen et al. 2005, Satyanarayana y Sinha 2005, Satyanarayana et al. 2006, Hsiao et al. 2009, Vilt et al. 2009, Hsiao et al. 2011).

El comportamiento de fricción de las superficies de contacto conteniendo grupos funcionales terminales que pueden formar puentes de hidrógenos complejos, y depende de una serie de factores, incluyendo la longitud y la flexibilidad de las cadenas que sujetan los grupos que pueden formar puentes de hidrógeno a la superficie (Zhang et al. 2003, Liu et al. 2009), la cobertura de superficie y la separación de las cadenas (Chandross et al. 2004, Chandross et al. 2005, Opitz et al. 2005, Liu y Szlufarska 2010), temperatura (Schirmeisen et al. 2006), pH (Marti et al. 1995), desorden de la superficie (Chandross et al. 2004), velocidad de deslizamiento (Lorenz et al. 2005), etc. Las propiedades friccionales de las monocapas auto-ensamblables de moléculas de alcanoil en superficies de oro que contienen grupos terminales COOH han sido estudiados experimentalmente y comparadas con las propiedades de las moléculas de alcanoil que contienen grupos terminales CH₃; además, los enlaces de puente de hidrógeno formados en las monocapas con los grupos terminales COOH resultaron en fuerzas de fricción ~17 veces superiores a las de monocapas con grupos terminales CH₃ (Figura 6) (Brewer et al. 2001, Houston y Kim 2002). Resultados similares han sido encontrados en simulaciones de monocapas auto-ensamblables de alcanoil con grupos

terminales OH en puntas de oro (Leng y Jiang 2002), donde las fuerzas de fricción se muestra que son el resultado del rompimiento/formación de puentes de hidrogeno intramoleculares e intermoleculares, donde la parte intramolecular se refiere a puentes de hidrogeno de la misma capa, y la parte intermolecular a puentes de hidrogeno de diferente capa; sin embargo, mientras que el número de enlaces de hidrógeno intramoleculares se mantuvo casi constante, como una función de la carga, el número de enlaces de hidrogeno intermolecular creció rápidamente sobre el rango de cargas estudiadas(Park et al. 2003). Simulaciones de monocapas autoensambladas de alcanotioles con grupos terminales OH en superficies de oro también han demostrado que las superficies cubiertas con estos alcanotioles son más difíciles de penetrar por un puntado de oro que monocapas de alcanotioles con grupos terminales CH₃, y por lo tanto muestran mejores propiedades anti desgaste(Zhang et al. 2003).

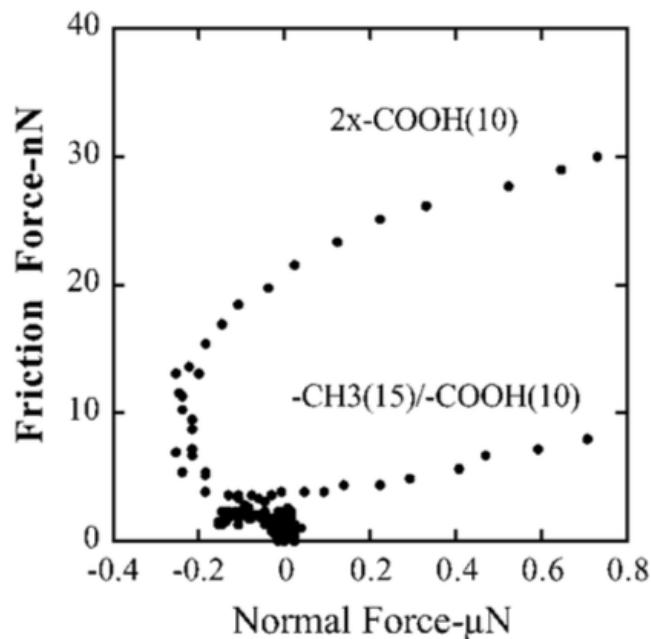


Figura 6. Fuerza de fricción vs. Fuerza normal para la interacción de una punta de oro y una muestra de un solo cristal de oro (111) funcionalizado por 2 cadenas de $-(\text{CH}_2)_9\text{-COOH}$ y por una cadena $-(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ y una cadena $-(\text{CH}_2)_9\text{-COOH}$ (Houston y Kim 2002).

En este trabajo estudiamos el comportamiento friccional de los alquilsilanos con cadenas con grupos terminales OH y examinamos el efecto de la carga normal desde separaciones que representan interacciones débiles, hasta cargas normales, cerca de donde se presenta experimentalmente la ruptura de la sílice. Resultados para cadenas con grupos terminales CH₃ son también reportados para comparación. La influencia de la longitud de la cadena de alquilsilano sobre las fuerzas de fricción y el efecto de mezclado de cadenas con grupos terminales OH con cadenas con grupos terminales CH₃ a diferentes concentraciones superficiales también ha sido investigada. Finalmente, el uso de cadenas más largas con terminación CH₃ para crear zonas de amortiguamiento entre las cadenas con terminación OH en sistemas mixtos también ha sido examinado.

1.2 OBJETIVO GENERAL

Estudiar el comportamiento tribológico de cadenas de alcanos ancladas a superficies de sílice, y con grupos terminales hidrofóbicos e hidrofílicos en un rango amplio de cargas normales, desde presiones que representan interacciones débiles hasta presiones donde se presenta la ruptura de la sílice.

1.3 OBJETIVOS PARTICULARES

1) Modelar las interacciones moleculares de superficies delgadas de sílice recubiertas de cadenas alquílicas, de cadenas alcohólicas y de mezclas superficiales de las anteriores.

2) Simular el comportamiento tribológico de superficies recubiertas con monocapas de cadenas con grupo terminal hidrofílico en un amplio rango de cargas normales.

3) Simular el comportamiento tribológico de superficies recubiertas con monocapas de cadenas con grupo terminal hidrofóbico en un amplio rango de cargas normales.

4) Entender el comportamiento tribológico de las cadenas con grupos funcionales terminales hidrofílicos en términos de la formación/rompimiento de puentes de hidrógeno.

1.4 HIPOTESIS

La presencia de grupos funcionales terminales con interacciones complejas como son los grupos hidrofílicos en superficies de contacto deslizante, afecta de manera compleja el comportamiento tribológico de esos sistemas?

CAPITULO 2

METODOLOGIA

2.1 DETALLES DE SIMULACION

Los sistemas simulados se componen de dos superficies opuestas de sílice recubiertas con alquilsilanos funcionalizados. La estructura de las superficies de sílice corresponde a la forma ideal de la β -cristobalita (Wyckoff 1963, Pearson et al. 1985), la cual se compone de capas de tetraedros SiO_4 alternativamente apuntando hacia arriba y hacia abajo en un enrejado hexagonal multicapa. Se utilizaron seis capas de tetraedros SiO_4 para dar un espesor de $\sim 12 \text{ \AA}$ y un área de contacto de $53.87 \times 46.66 \text{ \AA}^2$ (Figura 7).

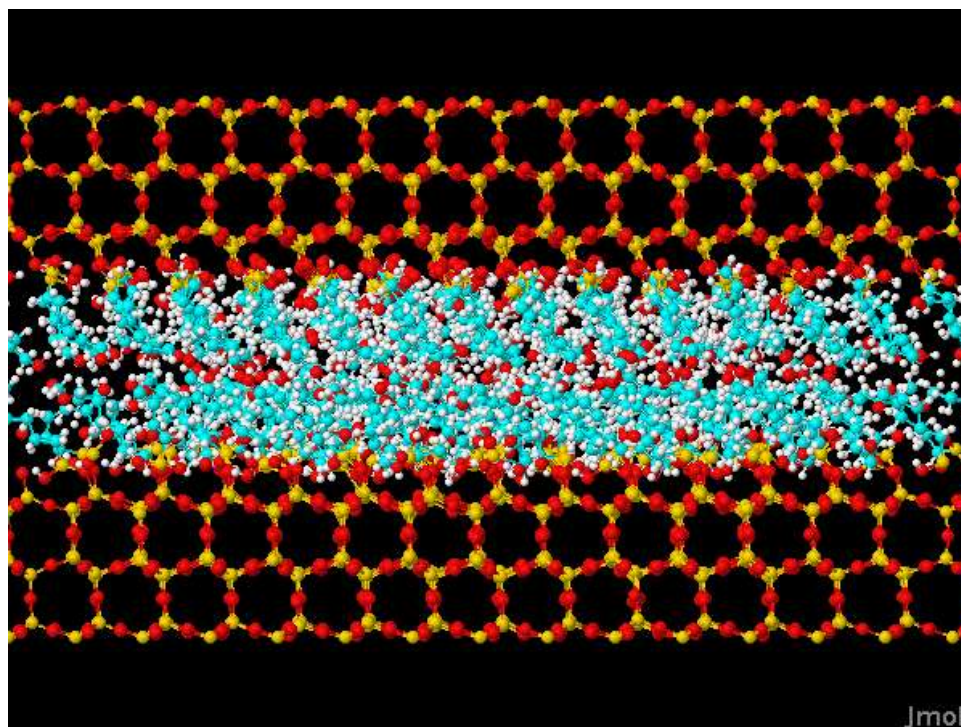


Figura 7. Dos superficies de sílice recubiertas de alquilsilano funcionalizado con grupos terminales OH. Cada superficie está recubierta con 6 capas de tetraedros SiO_4 con un espesor de $\sim 12 \text{ \AA}$ y un área de contacto de $53.87 \times 46.66 \text{ \AA}^2$.

En la construcción de las superficies de sílice hay dos superficies posibles de sílice en la que las cadenas de alquilsilano pueden ser quimisorbidas; cuando la capa externa de la superficie de sílice se compone de tetraedros apuntando hacia afuera cada tetraedros tiene tres sitios de oxígeno para quimisorber las cadenas de alquilsilano (alta densidad superficial), y cuando los tetraedros están apuntando hacia adentro cada tetraedros tiene solamente un sitio para quimisorber las cadenas de alquilsilano (baja densidad superficial), ver Figura 8 (Argyris et al. 2009). En este trabajo fue quimisorbida una cadena de alquilsilano en uno de los tres átomos de oxígeno de la capa superficial de alta densidad, ya que esto produce una densidad superficial de $\sim 25 \text{ \AA}^2$ por cadena y es similar al reportado en valores experimentales para la cobertura total (Tidswell et al. 1990, Kojio et al. 1998). Utilizando esta aproximación, 100 cadenas fueron ancladas a cada superficie de sílice, que se ha demostrado en estudios de simulación previos ser un sistema lo suficientemente grande como para evitar cualquier efecto del tamaño de sistema (Chandross et al. 2002).

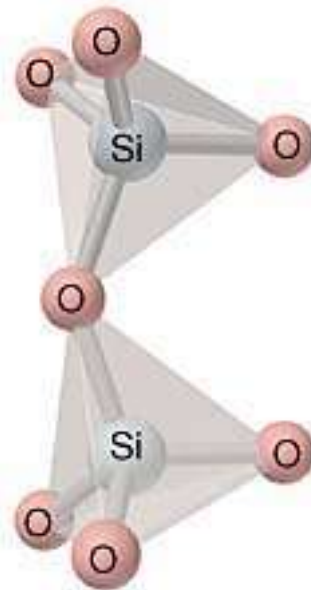


Figura 8. Dos tetraedros SiO_4 mostrando las posibles densidades de la superficie de sílice. Si la superficie termina en oxígenos como el de la derecha se obtiene una superficie de baja densidad de grupos OH, mientras que si termina como el de la izquierda se puede obtener superficies con alta densidad de grupos OH.

Los parámetros del campo de fuerza para la superficie de sílice se basan en los potenciales OPLS que describen independientemente cada átomo (Jorgensen et al. 1996), y se han utilizado previamente para simular el comportamiento friccional de recubrimientos sobre sílice con grupos terminales metilo(Cione et al. 2009, Mazyar et al. 2009) y grupos terminales fluorados (Lorenz et al. 2005). Las cadenas con grupos terminales metilo y las cadenas con grupos terminales hidroxilo se modelaron usando los potenciales con descripción atómica OPLS para alcanos y alcoholes, respectivamente (Jorgensen et al. 1996). Las simulaciones se llevaron a cabo utilizando el código de dinámica molecular LAMMPS (Plimpton 1995). Las interacciones electrostáticas código se calcularon utilizando el algoritmo de partícula-partícula partícula-malla (PPPM) en 2D (Crozier et al. 2001). Las interacciones electrostáticas y de dispersión (Lennard-Jones) se computaron mediante un radio de corte de 10 Å. No se utilizaron correcciones de largo alcance. Todas las interacciones se calcularon bajo condiciones de límites periódicos en el plano de deslizamiento de las superficies para simular una superficie infinita (Figura 9). Todos los sistemas se simularon a 300 K usando el termostato de Nose-Hoover(Nose 1984, Nose 1984, Hoover 1985),y las ecuaciones de movimiento integradas usando el algoritmo de tiempos de paso múltiples rRESPA(Tuckerman et al. 1992),con pasos de tiempo de 0.125 fs para las interacciones de vibración de enlaces, 0,250 fs para las interacciones de ángulos (valencia y diedro) y 0.50 fs para todas las interacciones intermoleculares.

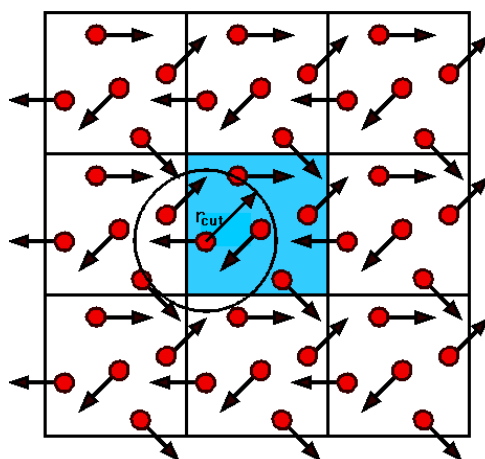


Figura 9. Celda original (centro) replicada bajo condiciones de límites periódicos.

Se realizaron las simulaciones bajo dos condiciones de deslizamiento: A separación constante (CS) y a carga normal constante (CL) para determinar el efecto, si alguno, de las condiciones de simulación en los resultados. En el ensamble CS (Figura 10), se fija la separación entre la capa más externa de los átomos de silicio en las parte superior e inferior las monocapas y se impone una velocidad constante de 5 m/s en cada dirección deslizante, con las dos monocapas moviéndose en direcciones opuestas y así se produce una velocidad deslizante neta de 10 m/s.

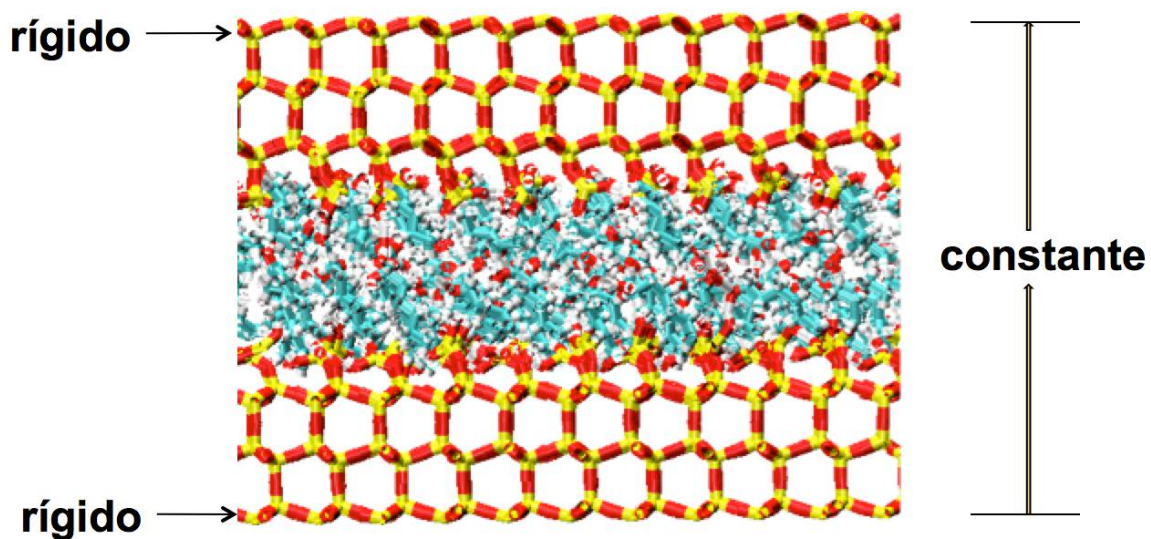


Figura 10. Ensamble a separación constante (CS). La separación de las capas más externas de silicios son fijadas mediante la adición de fuerzas externas. La velocidad deslizante se mantiene constante también a través de la adición de fuerzas externas.

Estudios anteriores a velocidades de corte en el rango de cm/s a m/s han demostrado una dependencia débil entre las fuerzas de fricción y la velocidad de corte, mientras que las tendencias en el comportamiento de los tensiones de corte (fuerza de fricción dividida por el área de la superficie de contacto) no cambió en el rango de velocidades de corte estudiadas (Lorenz et al. 2005), esto es también consistente con el trabajo de Chandross (Chandross et al. 2002) y Lorenz (Lorenz et al. 2005) quienes no observaron alguna dependencia de la fricción y la velocidad de deslizamiento para sistemas monocapas auto-ensambladas de fluorocarburos o

hidrocarburos a cargas normales moderadas. El movimiento de las capas más externas de los átomos en la dirección normal está restringido por fuerzas externas, que hacen que las fuerzas laterales y normales se hagan cero durante las simulaciones.

El ensamble CL también restringe el movimiento en la dirección lateral de la misma manera como lo hace el ensamble CS, pero aplica fuerzas externas para producir una carga normal constante en lugar de una separación constante. En el ensamble CL, las cargas normales y tensiones de corte se calculan como la suma de las interacciones intermoleculares entre las capas deslizantes antes de fijar las fuerzas en las direcciones normales y de deslizamiento, respectivamente, a cero.

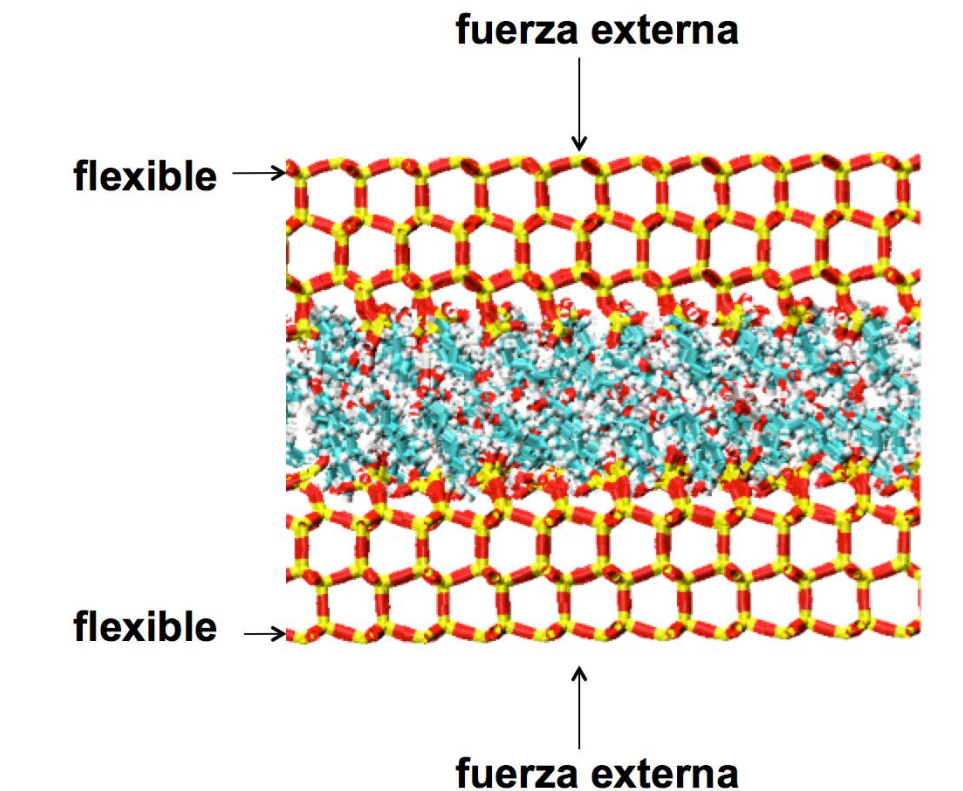


Figura 10. Ensamble a carga normal constante (CL). Fuerzas externas son adicionadas para conseguir la carga normal constante. La velocidad deslizante se mantiene constante también a través de la adición de fuerzas externas.

Simulaciones anteriores de cadenas interactuando bajo interacciones más simples (fuerzas de van der Waals), y utilizando los ensambles CS y CL han demostrado producir resultados distintos (Bhushan 2004), y que el ensamble produce una mejor aproximación a los diseños experimentales específicos ha sido debatida (Zaloz et al. 1999, Kreer et al. 2003). En este trabajo se exploran los efectos del ensamble en sistemas que involucran interacciones con puentes de hidrógeno, las cuales no han sido examinadas previamente.

2.2 DINAMICA MOLECULAR

La Dinámica Molecular (DM) es una técnica de simulación en la que se permite que átomos y moléculas interactúen por un período de tiempo, permitiendo una visualización del movimiento de las partículas. Originalmente fue concebida dentro de la física teórica, aunque hoy en día se utiliza sobre todo en biofísica, ciencia de los materiales y termodinámica (Rapaport 2004). Este método se basa en asumir una colección de partículas que se atraen y repelen, dependiendo de la separación entre las partículas. Cada partícula es descrita con una dureza, un radio y una carga neta. Su campo de aplicación va desde superficies catalíticas hasta sistemas biológicos. La base teórica para la dinámica molecular incorpora muchos de los resultados de los grandes nombres de la mecánica analítica; Euler, Hamilton, Lagrange, Newton. Sus contribuciones se encuentran ahora plasmadas en una infinidad de textos. La forma más simple de la dinámica molecular implica la aplicación de la ley de Newton. Las moléculas rígidas requieren del uso de ecuaciones de Euler.

La esencia de la dinámica molecular es resolver numéricamente el problema de N cuerpos de la mecánica clásica. Desde el tiempo de Newton, el problema de N cuerpos se ha visto como un problema importante, pero las razones de su importancia han evolucionado. En el presente su importancia radica en la esperanza de que el comportamiento de grandes colecciones de partículas pueda ser explicado al examinar el movimiento de partículas individuales en sistemas con cientos de miles

de partículas.

Las ecuaciones de movimiento pueden ser resueltas numéricamente, debido a las interacciones entre átomos, ejemplificado por el potencial de Lennard-Jones con un término fuertemente repulsivo y uno atractivo (Rapaport 2004).

La simulación a escala molecular involucra un procedimiento de tres pasos:

- I. Modelamiento de partículas individuales
- II. Simulación del movimiento de un gran número de partículas
- III. Análisis de los resultados de la simulación y cálculo de propiedades

Al conjunto de subsistemas que simulamos se le denomina ensamble. Existen diferentes tipos de ensambles, por lo que la equivalencia entre ensambles nos permite desarrollar una intuición física, en relación más directa con la situación física real, sin tener que pasar por una situación física real. A continuación se muestran los diferentes tipos de ensambles (Allen y Tildesley 1987):

Sistema	Características	Propiedades constantes	Nombre
Aislado	No hay transporte de masa ni de calor a través de las paredes	N, V, E	Microcanónico
Cerrado	Hay transporte de calor pero no de masa a través de las paredes	N, V, T	Canónico
Abierto	Hay transporte de calor y de masa a través de las paredes	T, μ , V	Gran Canónico
Abierto	Hay transporte de calor y de masa a través de paredes flexibles	P, μ , V	Isotérmico - Isobárico

Tabla 1. Variables características para los diferentes ensambles. μ es el potencial químico, T la temperatura, V el volumen, E la energía, y P la presión.

2.3 LISTA DE VECINOS

En Dinámica Molecular (y actualmente en muchas otras aplicaciones) una de las operaciones centrales es la distancia entre partículas. En Dinámica Molecular este cálculo es necesario para la evaluación de las fuerzas de interacción. Las partículas más cercanas, interaccionan más fuertemente, conforme las distancias son mayores, menores serán las fuerzas de interacción, se considera que después de una distancia, llamada radio de corte las partículas tienen una interacción nula. Para ahorrar tiempo de computo, se utilizan las llamadas “listas de vecinos”.

El ahorro de tiempo de computo consiste en que la evaluación de la energía y la fuerza no se hace para $N - 1$ partículas, sino para un número mucho menor. Sin embargo, para saber cuáles partículas son las que están a distancia mayor del corte, y por tanto no contribuyen ni a la energía ni a la fuerza, debemos examinar, en cada paso de computación, la distancia entre todos los pares de partículas.

Para reducir este tiempo de computación, Verlet (Verlet 1967) ideó un ingenioso sistema de lista de vecinos de cada partícula. Este método consiste en almacenar una lista de átomos vecinos para cada átomo del sistema, que se actualiza cada cierto número de pasos de integración. El método se basa en el hecho de que los átomos que pueden entrar o salir de la esfera definida por la distancia de corte, que son los que están en un momento dado dentro de esa esfera, serán esencialmente los mismos unos pocos pasos de integración después. De este modo, se define una esfera de radio r_l algo mayor que la esfera de corte r_c , y se almacena una lista con las identidades de las partículas contenidas en su interior (véase la Figura 11). Esta distancia de lista, r_l , ha de ser lo suficientemente grande para que en un cierto número de pasos de integración no penetren dentro de la esfera de corte partículas que estaban inicialmente fuera de la esfera. Así, durante un cierto número de pasos de integración, solo se evalúan las distancias entre cada átomo y aquellos otros incluidos en su lista de Verlet (Verlet 1967). Esta lista ha de actualizarse periódicamente, ya que transcurrido cierto tiempo el movimiento de las partículas es suficiente para que penetren en la esfera de corte partículas no

incluidas en la lista de vecinos. Lógicamente, cuanto menor sea el radio de la esfera de la lista ésta habrá de actualizarse con más frecuencia. Para las distancias de lista habitualmente utilizadas, el intervalo adecuado de actualización de estas listas de vecinos suele ser de unos 10 ó 20 pasos de integración (Allen y Tildesley 1987).

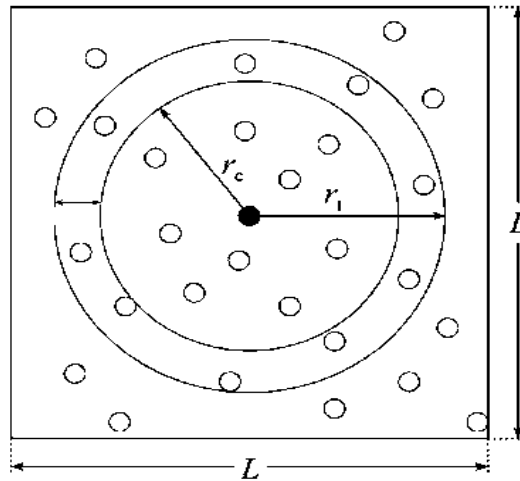


Figura 13. Esfera de corte del potencial intermolecular, de radio r_c , y esfera de la lista de vecinos de Verlet, de radio r_l , para el átomo distinguido en negro, en una caja de simulación de arista L .

2.4 RADIO DE CORTE

En cualquier código de dinámica molecular, la mayor parte del tiempo se consume en calcular las distancias de cada átomo a sus vecinos. Suponiendo potenciales de alcance infinito, el problema sería de orden N^2 . Afortunadamente, al ser los potenciales de alcance limitado, no es necesario el cálculo de todas las distancias. Por potencial de alcance limitado se entiende aquel en el que la posición de un átomo i no influye en la fuerza sobre el átomo j si la distancia que los separa r_{ij} es mayor que un cierto radio de corte r_c (Allen y Tildesley 1987). Entonces, para calcular la fuerza en el átomo j sólo se necesita calcular su distancia con todos los

átomos dentro de una esfera de radio r_c . En la figura 11, la energía del átomo 1 depende sólo de la posición de los átomos en el círculo oscuro.

2.5 CONDICIONES PERIÓDICAS

Los sistemas finitos e infinitos son diferentes, y la pregunta de cuán grande tiene que ser un sistema relativamente pequeño para que los resultados concuerden con el comportamiento de un sistema infinito no tiene respuesta única. La simulación toma lugar en una especie de contenedor, y una posibilidad es considerar las paredes del contenedor como límites rígidos contra las cuales los átomos colisionan mientras tratan de escapar de la región de simulación. En sistemas de tamaños macroscópicos, solo una pequeña fracción de los átomos está lo suficientemente cerca de las paredes como para experimentar cualquier desviación de la situación que prevalece en el interior. Por ejemplo para $N=1000$ partículas, alrededor de 500 partículas, son inmediatamente adyacentes a las paredes, dejando muy pocos átomos en el interior. Así la simulación fallara al capturar el estado típico de un átomo interior y las mediciones van a reflejar este hecho. Al menos que el estudio sea el comportamiento cerca de una pared real, un problema que es de considerable interés, es mejor eliminar las paredes.

Un sistema que es limitado pero libre de paredes físicas puede ser construido recurriendo a condiciones de frontera periódicas mostradas esquemáticamente en la Figura 12. La introducción de fronteras periódicas es equivalente a considerar un arreglo infinito de copias idénticas del sistema que llenan el espacio de simulación. Hay dos consecuencias de esta periodicidad. La primera es que un átomo que deja la región de simulación a través de una cara particular inmediatamente entra a través de la cara opuesta. La segunda es que los átomos que están dentro de la distancia del radio de corte r_c de un borde interactúan con átomos en una copia adyacente del sistema; o con átomos cerca del borde opuesto.

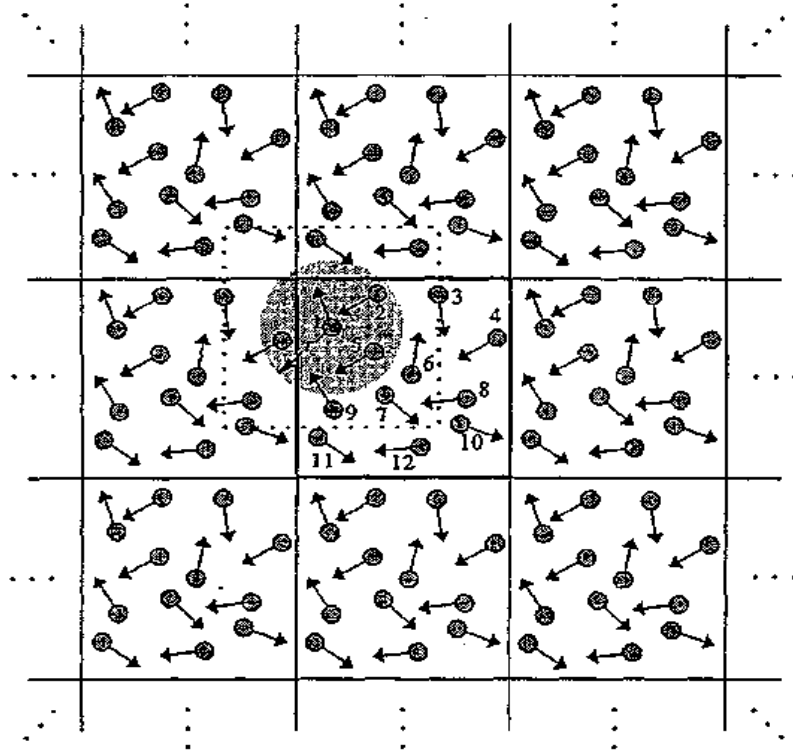


Figura 14. Representación de las condiciones periódicas.

2.6. ALGORITMO DE VERLET

En dinámica molecular, el movimiento de cada átomo o molécula dentro del sistema está determinado por la ley de Newton

$$a_i m_i = F_i(t) \quad (2.1)$$

Donde $F_i(t)$ es la fuerza sobre el átomo i en el tiempo t debida a las interacciones de los demás átomos en el sistema, m_i es la masa del átomo i y a_i es la aceleración, la cual es igual a la segunda derivada del vector de posición de la partícula i : $a_i = \ddot{r}_i$ de tal forma que

$$\ddot{r}_i(t) m_i = F_i(t) \quad (2.2)$$

Existen numerosos algoritmos para integrar las ecuaciones de Newton. Todos ellos convierten las ecuaciones diferenciales en ecuaciones de diferencias finitas. En Dinámica Molecular la elección del algoritmo está en función del grado de precisión requerido y el costo computacional. Uno de los algoritmos más usados en Dinámica Molecular es el de Verlet, el cual deduciremos tomando expansiones truncadas de la serie de Taylor, de la posición de los átomos, alrededor de un tiempo t :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \dot{r}_i(t)\Delta t + \frac{\ddot{r}_i(t)\Delta t^2}{2} + \frac{\dddot{r}_i(t)\Delta t^3}{3} + \frac{\overset{\cdot\cdot\cdot}{r}_i(t)\Delta t^4}{4} + \dots (2.3)$$

y en $r_i(t - \Delta t)$:

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - \dot{r}_i(t)\Delta t + \frac{\ddot{r}_i(t)\Delta t^2}{2} - \frac{\dddot{r}_i(t)\Delta t^3}{3} + \frac{\overset{\cdot\cdot\cdot}{r}_i(t)\Delta t^4}{4} - \dots (2.4)$$

Sumando las 2 ecuaciones:

$$r_i(t + \Delta t) + r_i(t - \Delta t) = 2r_i(t) + \ddot{r}_i(t)\Delta t^2 + \frac{2\overset{\cdot\cdot\cdot}{r}_i(t)\Delta t^4}{4} + \dots (2.5)$$

truncando hasta la segunda derivada:

$$r_i(t + \Delta t) \approx 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \ddot{r}_i(t)\Delta t^2 (2.6)$$

si combinamos la ecuación de la aceleración (2.2) en (1.1)

$$\ddot{r}_i(t) = \frac{F_i(t)}{m_i} (2.7)$$

si introducimos (2.7) en la ecuación (2.6) nos queda

$$r_i(t + \Delta t) \approx 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \frac{F_i(t)}{m_i}\Delta t^2 (2.8)$$

El algoritmo de Verlet es simple de implementar, estable y preciso: su error de truncamiento es de orden Δt^4 . Sin embargo, no genera automáticamente las

velocidades. Sin embargo estas las podemos obtener si restamos la ecuación (2.3) de la ecuación (2.4) obteniendo:

$$r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t) = 2\dot{r}_i(t)\Delta t \quad (2.9)$$

Si sabemos que $\dot{r}_i(t) = v_i(t)$ podemos deducir que:

$$v_i(t) \approx \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.10)$$

Esta expresión es usada para calcular la velocidad de las partículas al tiempo t y tiene un error proporcional a Δt^3 (Verlet 1967).

2.7 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

La Mecánica Estadística se puede considerar bien como una rama de la ciencia independiente de la Termodinámica clásica o bien como una disciplina complementaria de la Termodinámica que arroja luz sobre el origen de sus leyes y en algunos casos proporciona información que de ningún modo se puede obtener por aproximaciones termodinámicas. Las leyes de la Termodinámica se obtuvieron experimentalmente y son aplicables únicamente a sistemas reales macroscópicos. Sin embargo, en el seno de un sistema macroscópico hay un número enorme de átomos o moléculas que están en constante movimiento por lo que las posiciones y velocidades de estas partículas están variando continuamente. Para obtener propiedades macroscópicas tales como la presión o el calor específico es necesario promediar estadísticamente sobre estos movimientos recurriendo generalmente a la Mecánica Estadística.

El objetivo de la dinámica molecular es predecir la evolución del sistema, y con esto poder crear un número muy grande de configuraciones, no solo de posiciones de las N partículas $r^N(t)$, sino también de los momentos $p^N(t)$, así cualquier propiedad cuantificable, A , puede ser interpretada en términos de las configuración

instantánea del sistema (posiciones y momentos), $A(r^N, p^N)$. En el equilibrio el valor promedio de A , se puede obtener mediante un tiempo infinito, y está dado por (Allen y Tildesley 1987).

$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t d\tau (r^N(\tau), p^N(\tau)) \quad (2.11)$$

La energía total del sistema E_T será calculada mediante la suma de la energía cinética E_k y la energía potencial E_p , la energía cinética estará en función de la configuración de momentos p^N y la energía potencial en función de las posiciones r^N de los átomos de cada molécula (Allen y Tildesley 1987):

$$r^N = (r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.12)$$

$$p^N = (p_1, p_2, \dots, p_N) \quad (2.13)$$

$$E_T(p^N, r^N) = E_k(p^N) + E_p(r^N) \quad (2.14)$$

El término de energía potencial E_p se discutirá en el capítulo 3

De donde la energía cinética se calcula de la siguiente forma (Allen y Tildesley 1987):

$$E_k = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_i} \quad (2.15)$$

2.8 TEMPERATURA

La temperatura la calculamos sabiendo que la energía cinética (newtoniana o clásica) de una partícula de masa m y velocidad v está dada por la expresión:

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2 \quad (2.16)$$

Además:

$$v^2 = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (2.16a)$$

Los términos v_x^2, v_y^2, v_z^2 son las coordenadas cartesianas de la velocidad y como la energía cinética es cuadrática con las componentes de la velocidad, al equipartir estas tres componentes, cada una contribuye con $\frac{1}{2}K_B T$ a la energía cinética promedio en equilibrio térmico. Por lo tanto la energía cinética de la partícula es:

$$\frac{3}{2}K_B T \quad (2.17)$$

y para N partículas nos queda:

$$\frac{3}{2}NK_B T \quad (2.18)$$

La ecuación 2.18 nos indica que la única contribución a la energía cinética es la energía traslacional, haciendo una igualación de la ecuación (2.15) con (2.18) nos queda:

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} = \frac{3}{2}NK_B T \quad (2.19)$$

De esta forma definimos una temperatura instantánea T_i la cual cumple $\langle T_i \rangle = T$

$$T_i = \frac{1}{3NK_B} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} \quad (2.20)$$

Para un sistema de N moléculas con restricciones moleculares internas, el número de grados de libertad será de $3N - Nc$ donde Nc es el número total de restricciones independientes, entonces la ecuación (2.20) nos queda (Allen y Tildesley 1987).

$$T_1 = \frac{1}{(3N - N_c)K_B} \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{m_i} \quad (2.21)$$

2.9 PRESIÓN

La ecuación (2.1) se puede escribir como:

$$\dot{p}_i = F_i \quad (2.22)$$

Consideramos la magnitud:

$$G = \sum_i p_i r_i \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial G}{\partial t} = \sum_i p_i \dot{r}_i + \sum_i \dot{p}_i r_i \quad (2.24)$$

Transformando el primer sumando y comparándolo con la ecuación (2.18)

$$\sum_i \dot{p}_i r_i = \sum_i m_i \dot{r}_i \dot{r}_i = \sum_i m_i v_i^2 = 3Nk_B T \quad (2.25)$$

Usando la ecuación (2.1) y (2.25) y comparándolo con la ecuación (2.24) nos queda:

$$\frac{d}{dt} \sum_i p_i r_i = 3Nk_B T + \sum_i r_i F_i \quad (2.26)$$

la media temporal de (2.26) en el intervalo τ es (Allen y Tildesley 1987):

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{dG}{dt} = \left\langle \frac{dG}{dt} \right\rangle = 3Nk_B \langle T \rangle + \left\langle \sum_i r_i F_i \right\rangle = \frac{1}{\tau} [G(\tau) - G(0)] \quad (2.27)$$

en el límite cuando τ tiende a infinito:

$$\left\langle \sum_i r_i F_i \right\rangle = -3Nk_B \langle T \rangle \quad (2.28)$$

Si dividimos las fuerzas en internas, F_i^I y externas F_i^E , y además si las partículas están dentro de un paralelepípedo de lados L_x , L_y , L_z , de volumen $V = L_x L_y L_z$, entonces la parte debida a fuerzas externas se escribe como:

$$\left\langle \sum_i r_i F_i^E \right\rangle = \langle L_x (-PL_y L_z) \rangle + \langle L_y (-PL_x L_z) \rangle + \langle L_z (-PL_y L_x) \rangle = -3 \langle PV \rangle \quad (2.29)$$

donde P es la presión ejercida sobre las paredes, en un fluido uniforme esta será constante e igual en todas direcciones, por lo tanto la ecuación (2.28) puede escribirse como:

$$\langle PV \rangle = Nk_B \langle T \rangle + \frac{1}{3} \left\langle \sum_i r_i F_i^I \right\rangle \quad (2.30)$$

si asumimos que las únicas interacciones entre átomos, ocurren entre pares de átomos en un volumen constante, entonces la ecuación (2.30) queda:

$$\langle P \rangle = \frac{Nk_B \langle T \rangle}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} r_i F_i^I \right\rangle \quad (2.31)$$

Esta ecuación (2.31) es la utilizada para calcular la presión en el seno del sistema.

Para un fluido molecular hay dos formas de calcular el tensor de presión, un formalismo es el atómico y el otro es el molecular (Allen 1984, Cui et al. 1996), el formalismo atómico ocupa propiedades de cada átomo de cada molécula, nosotros ocupamos el formalismo molecular el cual ocupa propiedades del centro de masa de las moléculas. Se ha demostrado que para tiempos de integración suficientemente largos, estos dos formalismos son equivalentes (Allen 1984), Utilizando el formalismo molecular tenemos la siguiente definición del tensor de presión PV (Alejandre et al. 1995)

$$PV_{\alpha\beta} = \sum_i m_i V_{i\alpha} V_{i\beta} + \sum_{i>j} \sum_{a,b} (r_{ij})_a (F_{iajb})_\beta \quad (2.32)$$

donde $\alpha=x,y,z$ y $\beta=x,y,z$ con, v_{ia} es la velocidad del centro de masas de la molécula i en la dirección a , $(r_{ij})_{\alpha}$ es la distancia entre las moléculas i y j en la dirección α , y $(r_{iajb})_{\beta}$ es la fuerza que el átomo a en la molécula i ejerce sobre el átomo b de la molécula j en la dirección β .

Podemos definir una presión instantánea del sistema en términos de los elementos del tensor de presión (2.32):

$$P = \frac{1}{3}(P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}) \quad (2.33)$$

Durante una simulación no se calculan todas las posibles interacciones, únicamente se calculan aquellas que son significativas, es decir se calculan solo las interacciones entre un átomo o molécula y los demás átomos o molécula que se encuentran dentro de una cierta distancia, a la que denominamos radio de corte, r_c . Debido a esto la presión instantánea calculada será ligeramente diferente a la presión real. En simulación de sistemas en fase homogénea podemos estimar este error y corregirlo, dicha corrección se conoce como corrección de largo alcance (CLA).

De tal forma que nuestra nueva expresión para la presión sería dada por la siguiente ecuación (Alejandre et al. 1995):

$$PV = NK_B T - \frac{2}{3} \frac{\pi N \rho}{K_B T} \int_{r_c}^{\infty} r^2 r \frac{dU(r)}{dr} g(r) dr \quad (2.34)$$

CAPITULO 3

RESULTADOS

Primero fueron estudiadas las propiedades estructurales y de fricción de las monocapas con puras cadenas $-\text{Si}(\text{OH})_6(\text{OH})_2(\text{CH}_2)$ contacto bajo esfuerzo de corte en los ensambles CS y el CL, y sus características friccionales fueron comparadas con las de monocapas con cadenas con grupos puro terminales metilo de longitud de cadena similar, es decir, $-\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_5(\text{CH}_3)$. Aunque el número de átomos de carbono es el mismo en ambos sistemas, la longitud de las cadenas con grupos terminales OH es ligeramente más larga que la de las cadenas terminadas en CH_3 debido al tamaño del grupo hidroxilo en relación con el del hidrógeno en el grupo metilo. Conformaciones de las monocapas OH bajo deslizamiento en estados de muy baja (~ 0 GPa), y muy alta ($\sim 3,25$ GPa) cargas normales se muestran en las Figuras 13a y 13b, respectivamente. Las simulaciones empezaban con sistemas no estacionarios, y después de un período de equilibración de 0.25 ns, las cadenas se reorganizaron para minimizar las interacciones estérica desfavorables, como se muestra en las Figuras 13C y 13D, desde esas figuras podemos ver que en la carga normal alta ($\sim 3,25$ GPa), los grupos CH_2 que forman parte de las cadenas están expuestos, lo que refleja una inclinación de las cadenas. El ángulo de inclinación de las cadenas puede ser definido por el ángulo entre el vector normal a la superficie de sílice, y el vector entre el átomo de silicio del alquilsilano y el átomo de oxígeno del grupo OH terminal de la cadena. Como se esperaba, en las simulaciones el ángulo de inclinación media de las cadenas terminadas en OH aumenta $\sim 20^\circ$, de 23.75° a 44.5° cuando la carga normal cambia de 0 a ~ 3.25 GPa en ambos conjuntos (CS y CL), como se ve en las distribuciones de probabilidad de la Figura 14. En trabajos anteriores hemos informado ángulos de inclinación similar para monocapa de cadenas terminadas en grupos CH_3 y superficies deslizantes a 10 m/s y también se observó que el ángulo de inclinación conforme aumenta las velocidades de deslizamiento (Mazyar et al. 2009). Experimentalmente los ángulos de inclinación

promedios obtenidos para cadenas *den*-octadecilsiloxano (C_{18}) (Parikh et al. 1994, Allara et al. 1995) se encuentran valores menores ($10^\circ - 13^\circ$) para coberturas superficiales entre 86-98%; Sin embargo, observamos que en los sistemas experimentales se produce entrecruzamiento entre las cadenas y las películas probablemente contendrán defectos, a diferencia de los estudiados en una simulación que son perfectos.

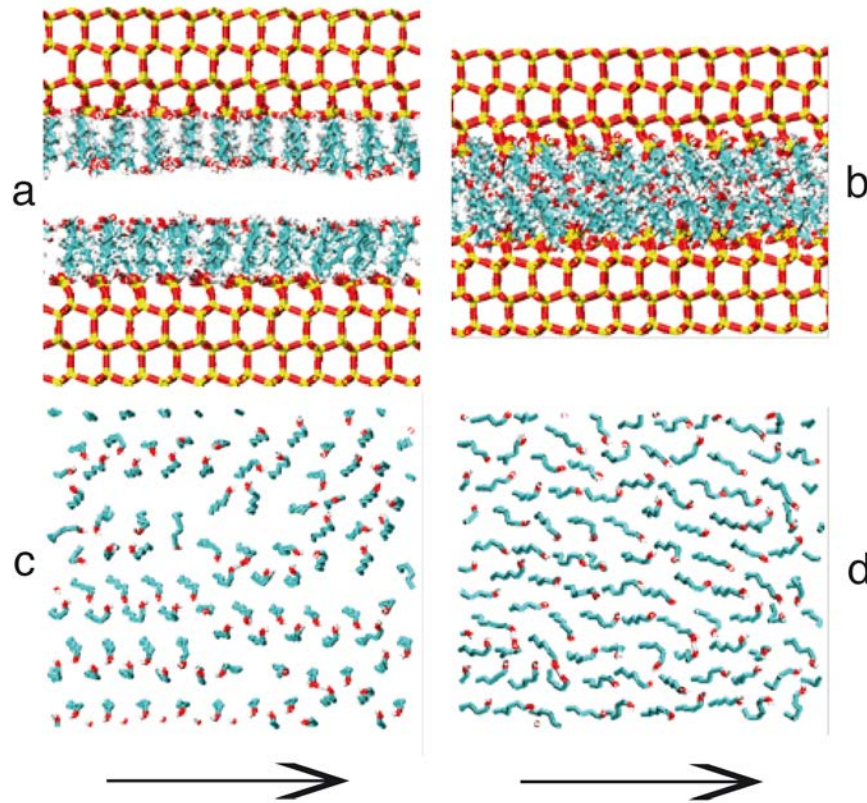


Figura 13. Conformaciones Instantáneas de las monocapas $-\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ en (a) cerca del estado de carga cero y cero-adherencia (separación 49 \AA) y (b) a $\sim 3.25 \text{ GPa}$ (separación 38 \AA), bajo deslizamiento a una velocidad constante de 10 m/s y 300 K . Vistas normales de las superficies a una carga cero y cero adherencia (c) y a $\sim 3.25 \text{ GPa}$ (d). Esferas azules claro representan átomos de carbón, rojos oxígenos, hidrógenos grises y amarillos siliconas. En (c) y (d) no se muestran los átomos de hidrógeno de los grupos de CH_2 para mayor claridad.

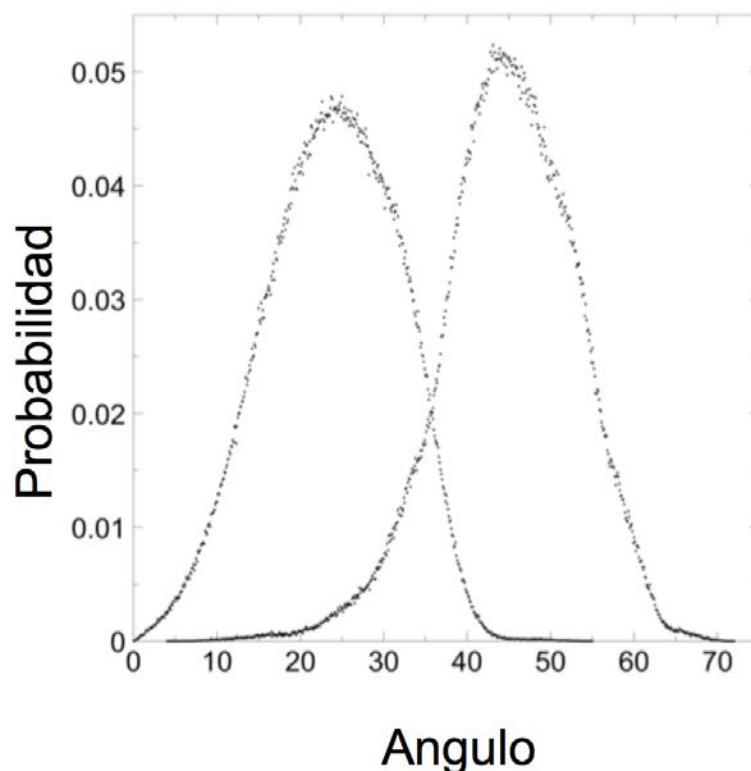


Figura 14. Distribución de ángulos de inclinación observados en monocapas de $\text{Si(OH)}_2(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ cerca del estado de carga cero (izquierda) y a ~ 3.25 GPa (derecha) bajo deslizamiento a una velocidad constante de 10 m/s y 300 K.

A cargas muy bajas, las cadenas dentro de la capa interactúan a través de puentes de hidrógeno intracapa (intramoleculares) formando filas de puentes de hidrógeno paralelos a la dirección de desplazamiento. A cargas muy elevadas, los ángulos de inclinación de las cadenas alcanza un valor promedio de 45° y ya no se observa una red ordenada de puentes de hidrógeno; Sin embargo, debido a la poca separación entre las monocapas, puentes de hidrógeno intercapa (intermoleculares) entre las dos monocapas se observan, con puentes de hidrógeno continuamente formándose/rompiéndose a medida que avanza el deslizamiento. Para entender este comportamiento, el número promedio de enlaces de hidrógeno se determinó a partir de las simulaciones como una función de la separación y se reporta en la Tabla I.

Tabla I. Número de enlaces de hidrógeno paramonocapas $-\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ bajo deslizamiento a una velocidad constante de 10 m/s y 300 K. Un enlace de puente de hidrógeno se define por las separaciones oxígeno - hidrógeno y oxígeno - oxígeno, de menos de 2,6 Å y 3.6 Å, respectivamente(Kelkar et al. 2007).

Ensamble	Carga (GPa)	Separación (Å)	Intercapa		Intracapa	
			Total	Alineado	Total	Alineado
CS	~0.15	42	147	90	22	8
	~3.25	38	73	40	52	11
CL	0		154	68	18	5
	3		118	56	25	4

Para caracterizar la vinculación del puente de hidrógeno se utilizó la definición propuesta por Kelkar y colaboradores (Kelkar et al. 2007) en la cual se define un enlace del hidrógeno cuando los extremos de dos cadenas con grupos OH tienen separaciones oxígeno - hidrógeno y oxígeno - oxígeno de menos de 2,6 Å y 3.6 Å, respectivamente (Figura 15). Si los extremos de la dos cadena pertenecen a las mismas monocapas se forma un puente de hidrógeno intracapa, de lo contrario se forma un puente de hidrogenointercapa.

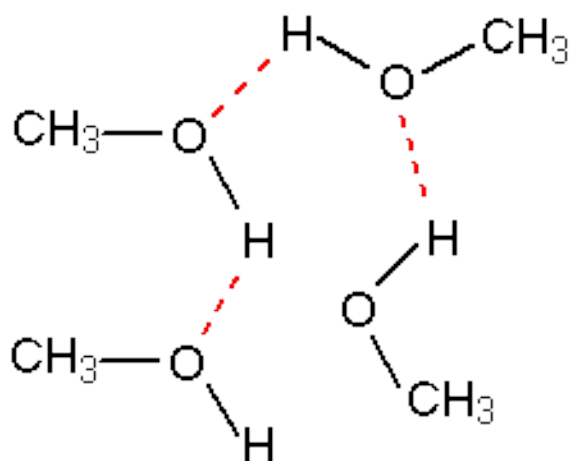


Figura 15. Esquema conformacional de un puente de hidrógeno en cadenas de metanol.

Analizando la Tabla I para resultados de las simulaciones del ensamble CS, podemos ver que en promedio a altas cargas (~ 3.25 GPa), aproximadamente la mitad de los puentes de hidrogeno intercapa son formados en comparación con los que se forman a cargas bajas (~ 0.15 GPa). Este resultado se podía prever, ya que aunque los grupos terminales OH están presentes en la superficie de contacto, las cargas normales altas aumenta el número de interacciones repulsivas, dejando los grupos terminales con menos oportunidad de interactuar a través de interacciones atractivas (puentes de hidrógeno). Curiosamente, el número de puentes de hidrógeno intracapa aumenta en más del 50% cuando se incrementa la carga normal de ~ 0.15 a 3.25 GPa. Probablemente es un efecto relacionado, donde, si los grupos terminales OH tienen menos oportunidad de interactuar con los grupos terminales OH en la capa opuesta debido al creciente número de interacciones repulsivas, se verán obligados a interactuar más de cerca con los grupos OH dentro de la misma monocapa. En la Figura 16 se muestra la distribución de puentes de hidrógeno intercapa en función de la separación entre el hidrógeno y el oxígeno a separaciones entre capas de 42 \AA , que corresponde a una carga normal de 0 GPa, y a una separación entre capa de 38 \AA (carga normal ~ 3.25 GPa). En la figura podemos ver que la distribución de puentes de hidrógeno para la separación entre capas de 42 \AA tiene un pico $\sim 1.89 \text{ \AA}$ y un mínimo $\sim 2.6 \text{ \AA}$. La posición del pico es similar a la distancia típica del puente de hidrógeno del agua en bulto a la misma temperatura (Soper 2000), indicando que los grupos terminales OH se asocian intermolecularmente (intercapa) de la misma forma que lo hace el agua en bulto, aunque su coordinación y dinámica está influenciada por el proceso de deslizamiento. Además, los resultados obtenidos para la máxima y mínima en los histogramas del puente de hidrogeno de las cadenas alcohólicas bajo deslizamiento están de acuerdo con los resultados reportados de simulaciones de alcoholes en el bulto (Kelkar et al. 2007).

Para la separación entre capas de 38 \AA (carga normal ~ 3.25 GPa), el número de puentes de hidrógeno disminuye considerablemente sobre el valor a separación entre capas de 42 \AA (~ 0.15 GPa), como puede verse por la baja probabilidad de separaciones intermoleculares entre los átomos oxígeno-hidrógeno con separaciones

de menos de 2.6 Å en la Figura 16. La tendencia en el número de puentes de hidrógeno intercapa observados en la Tabla I y cuando lo normal carga cambios de 0.15 a 3.25 GPa, también se observa en los picos de la figura 16; el pico a 3.25 GPa es alrededor de la mitad de la magnitud del pico a 0.15 GPa. La mayor carga normal también afecta la posición del primer mínimo, que para una carga normal de 3.25 GPa disminuye a ~2.5 Å.

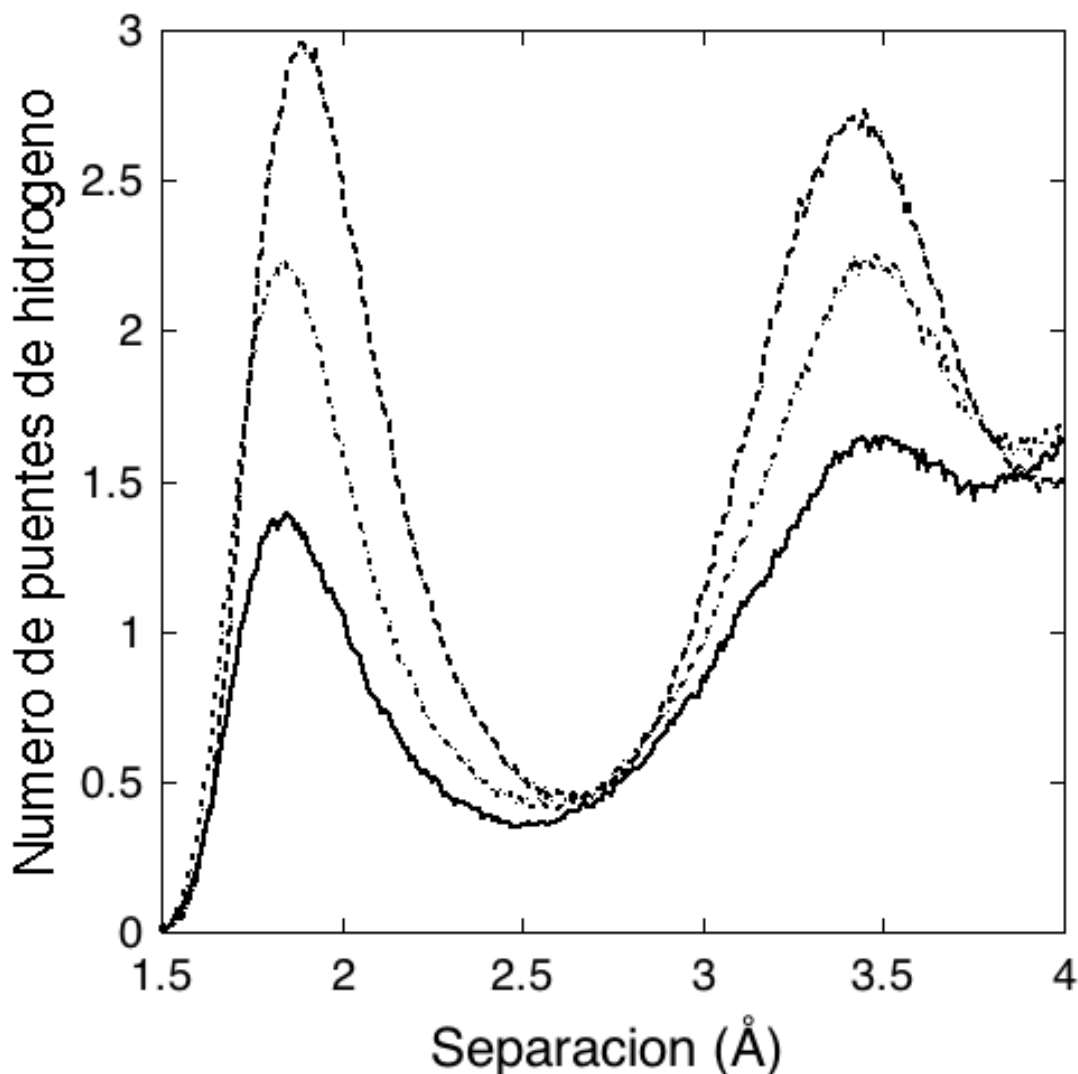


Figura 16. Distribución de puentes de hidrógeno para las monocapas $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ en función de la separación oxígeno-hidrógeno a separación entre capas de 38 Å (línea sólida) y 42 Å (línea discontinua), y a carga constante de 3 GPa (línea punteada).

Con el fin de obtener una visión más completa de las interacciones entre las capas, también se midió el número de puentes de hidrógeno formados de forma alineada entre las dos capas. Definimos un puente de hidrógeno alineado como uno formado entre los grupos hidroxilo de cadenas en dos filas correspondientes entre las capas y un puente de hidrógeno desalineado cuando está formado entre grupos hidroxilos en filas no alineadas. El promedio calculado de puentes de hidrógeno alineados también se reporta en la Tabla I. A carga baja (~ 0.15 GPa) alrededor de $3/5$ del promedio de enlaces totales de puentes de hidrógeno son entre filas correspondientes. Si consideramos que las filas están separadas por ~ 4.7 Å, podemos concluir que el proceso de deslizamiento resulta en una continua inclinación/alineación lateral de las cadenas y un ciclo de formación/rompimiento de puentes de hidrógeno alineados, inclinación de las cadenas, formación/rompimiento de puentes de hidrógeno desalineados, y finalmente una alineación de las cadenas. Cuando la carga se incrementa a ~ 3.25 el número de puentes de hidrógeno alineados disminuye en un 50%, como podemos ver en el número total de puentes de hidrógeno.

Simulaciones previas de cadenas terminadas con grupos CH₃ en sílice han reportado que la carga normal bajo deslizamiento y la separación entre las monocapas son directamente proporcionales (Park et al. 2003, Mazyar et al. 2009); sin embargo, para las cadenas terminadas en grupos OH encontramos que el comportamiento es más complejo debido a las fuertes fuerzas de adhesión entre las monocapas, como consecuencia de los puentes de hidrógeno entre los grupos OH en las dos monocapas en oposición. La dependencia de la separación de las monocapas (medido como la distancia entre las capas más externas de los átomos de silicio en cada superficie de sílice) de la carga normal bajo deslizamiento se muestra en la Figura 17 para cadenas con grupos terminales CH₃ y en OH en los ensambles CS y el CL. De la Figura 17, podemos ver que la curva de carga normal para las monocapas terminadas en grupos OH utilizando el ensamble CS cruza el eje-x dos veces y estos ceros en la carga normal representan fuerzas en equilibrio entre las fuerzas adhesivas y fuerzas externas; la zona de adherencia, caracterizada por cargas normales negativas, se extiende por ~ 6.7 Å. La primera intercepción con

el eje de las x ($\sim 42 \text{ \AA}$) representa la transición de estados repulsivos a adhesivos, mientras que la segunda intercepción con el eje de las x ($\sim 49 \text{ \AA}$) representa la transición de adhesivo a estados que no interaccionan, caracterizada por una carga normal cero y cero-adherencia, y es el punto en el cual ni fuerzas de carga ni de adherencia existen entre las monocapas. Las conformaciones de las cadenas de las monocapas en los dos puntos de intercepción de carga cero, están bien ordenadas y extendidas, con el número total de puentes de hidrógeno esencialmente iguales; sin embargo, el número de puentes de hidrógeno intracapa es superior en la segunda intercepción, así como también se observa que no existen puentes del hidrógeno intercapaa una separación entre capas de 49 \AA .

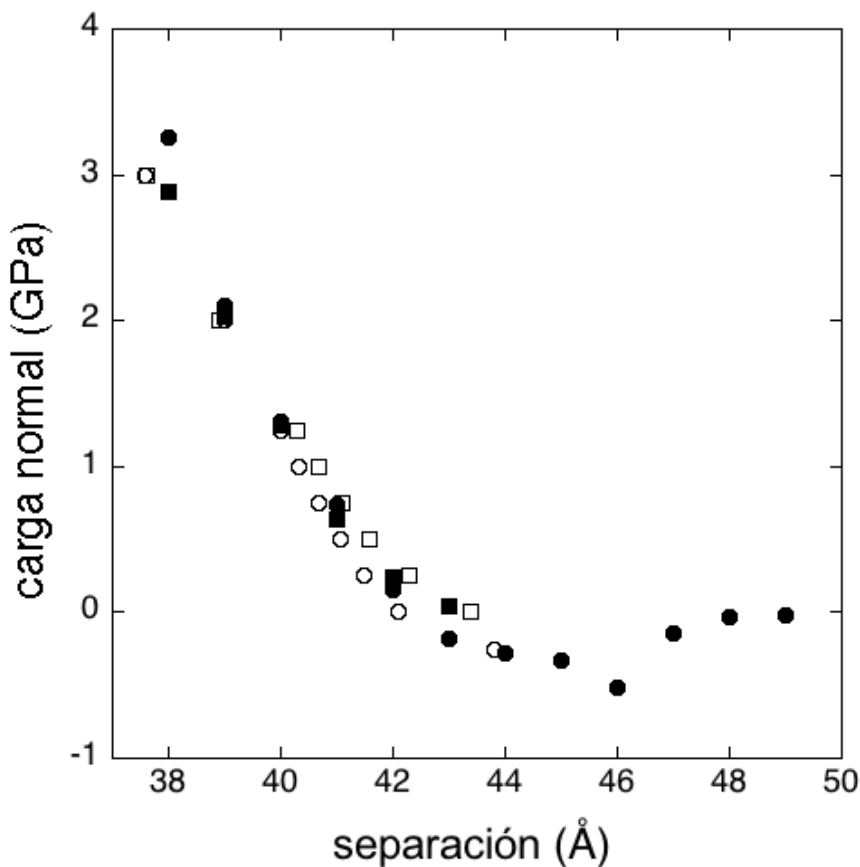


Figura 17. Carga normal como función de separación de monocapas $\text{Si(OH)}_2(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ (círculos) y $\text{Si(OH)}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ (cuadrados) simuladas en el ensamble CS (símbolos llenos) y CL (símbolos abiertos), a 10 m/s y 300 K.

En la Figura 17 también observamos que la zona de adherencia muestra un mínimo a la separación entre capas de 46 Å, y que la distancia entre la posición del mínimo y el punto donde cambia la carga normal de valores negativos a positivos es ~3.4 Å, que es ligeramente más grande que el radio de van der Waals oxígeno – oxígeno empleado en las simulaciones (3.12 Å). Una vez que la carga normal toma valores positivos, las monocapas de cadenas con grupos terminales OH y CH₃ se comportan de manera similar, presumiblemente porque las fuerzas de van der Waals en la dirección normal están dominando las interacciones entre las monocapas con cargas normales positivas.

Mediante el análisis de los perfiles de esfuerzo de corte y formación/rotura de puentes de hidrógeno como una función del tiempo de simulación, podemos estudiar la dinámica de las cadenas durante el proceso de desplazamiento, cuyos resultados se muestran para una separación entre capas de 42 Å en la Figura 18. El esfuerzo de corte muestra un comportamiento claramente periódico indicando un comportamiento de deslizamiento pegajoso (stick-slip) con un período de ~ 50 ps, que corresponde con el tiempo necesario para que una cadena pase otra cadena en la capa opuesta a una velocidad de 10 m/s en la dirección de desplazamiento. La adhesión de las cadenas (stick) toma la mayor parte del tiempo en el período y tiene un comportamiento complejo; para aproximadamente la mitad de los 50 ps permanece casi constante el esfuerzo de corte (~ -0,3 GPa), mientras que en la otra mitad del periodo el esfuerzo de corte aumenta gradualmente hasta el valor máximo (~ -0.8 GPa), después de lo cual, el deslizamiento (slip) de las cadenas se produce dentro de unos pocos ps. Dentro de este período de adhesión-deslizamiento (stick-slip), la formación y rotura de puentes de hidrógeno también exhibe dos fenómenos separados. En la primera parte del periodo, cuando el esfuerzo de corte se mantiene casi constante, el número de puentes de hidrógeno intercapa alineados se duplica en magnitud antes de que se rompan al final del semiperíodo de 25 ps. En la segunda mitad del proceso, conforme el esfuerzo de corte se incrementa lentamente, aumenta el número de puentes de hidrógeno no alineados hasta doblar su número; luego se rompen esos puentes, el deslizamiento se produce, y el esfuerzo de corte decrece

rápidamente. Por lo tanto podemos concluir que el proceso de deslizamiento principalmente implica la ruptura de los puentes de hidrógeno no alineados.

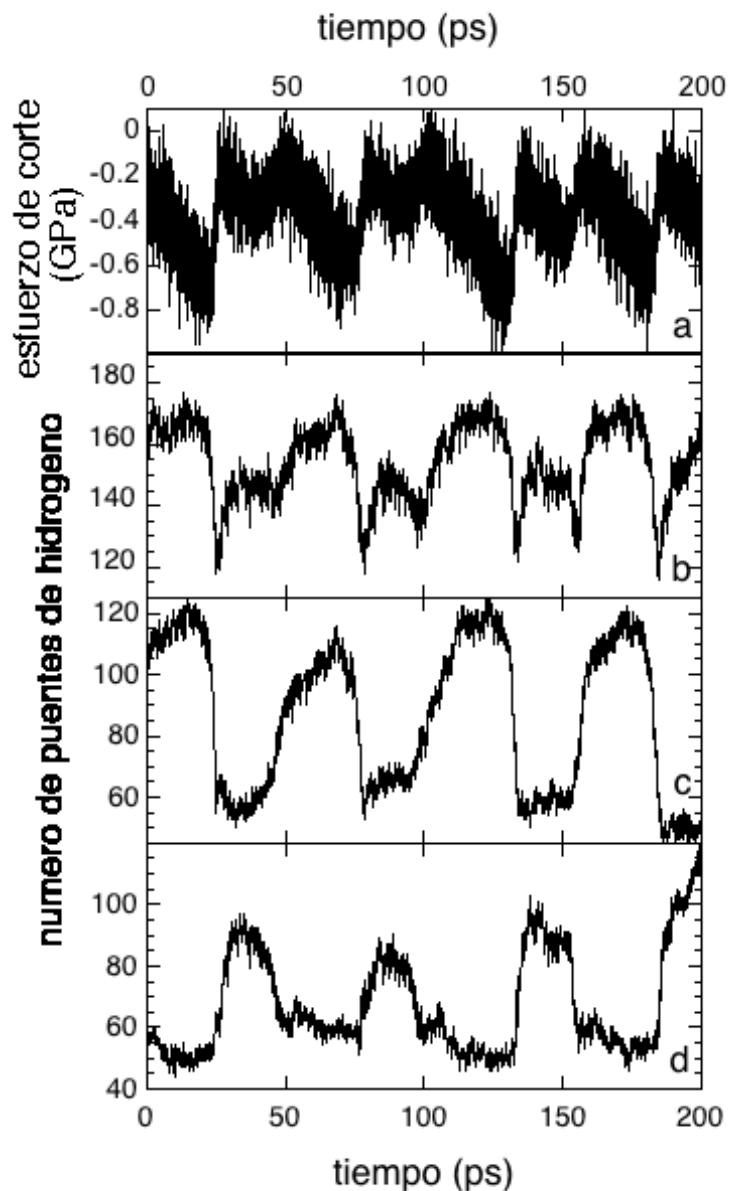


Figure 18. Esfuerzo de corte (a), número total de puentes de hidrógeno intercapa (b), no alineados (c), y alineados d), como una función del tiempo de simulación para monocapas de $-\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ a 300 K, a una separación constante de 42 Å y velocidad de deslizamiento de 10 m/s.

En comparación con las simulaciones en el ensamble CS, encontramos que las simulaciones realizadas en el ensamble CL producen esencialmente las mismas separaciones con cargas normales hasta 2 GPa, para ambos sistemas, monocapas terminadas en grupos OH y en grupos CH₃, como se muestra en la Figura 17. Por encima de 2 GPa, se observan diferencias entre los ensambles CL y CS para las cadenas terminadas en grupos OH. Las diferencias entre los dos conjuntos sobre 2 GPa se puede atribuir al hecho de que bajo un conjunto de CL las moléculas son capaces de reorganizar más fácilmente que en el conjunto de CS a través de las fluctuaciones en la distancia de separación (Bhushan 2001); la reorganización permite que estructuras más estrechamente agrupadas se formen, lo que reduce el volumen entre las monocapas y por lo tanto reduce la separación entre las monocapas.

Cuando se comparan los resultados de los dos ensambles diferentes, el efecto sobre las fuerzas de fricción para monocapas con cadenas terminadas en grupos OH, fue encontrado que es más fuerte que el efecto observado en la carga normal. Para ilustrar este punto, en la Figura 19 se muestra el esfuerzo de corte es graficado en función de la carga normal para monocapas con grupos terminales OH y CH₃, simuladas en ambos ensambles. El esfuerzo de corte en las cadenas terminadas en grupos OH son 0.273 GPa (CS) y 0.347 GPa (CL), las cuales son entre 13 y 17 veces, respectivamente, superior a los esfuerzos de corte de los que se presentan en las cadenas con grupos terminales CH₃ a una carga normal cero (0.021 GPa, CL). En la zona de adherencia (cargas normales negativas), para las monocapas con grupos terminales OH, las fuerzas de fricción muestran valores positivos que cruzan la línea de carga normal cero a 0,27 (CS) y 0.34 GPa (CL) en el esfuerzo de corte, mientras que para las cadenas terminadas en grupos CH₃ ambos ensambles cruzan la línea de carga cero a ~0.02 GPa. Simulaciones y experimentos de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) han demostrado una relación similar entre las fuerzas de fricción de cadenas terminadas en grupos CH₃ y grupos OH a cargas normales cero, y encontraron que las fuerzas de fricción de las cadenas terminadas en grupos OH son un orden de magnitud superior a las terminadas en grupos CH₃ (Brewer et al. 2001, Houston y Kim 2002, Leng y Jiang 2002). Además, experimentos utilizando microscopía de fuerza interfacial para estudiar las fuerzas de fricción como una

función de la fuerza normal para SAMs de alcanotioles terminados en grupos COOH ensambladas en oro con longitud de cadena similar a las estudiadas en este trabajo, muestran el mismo comportamiento al encontrado; una gran zona de fuerzas negativas normales con fuerzas de fricción positivas y fuerzas de fricción intersectando el eje de fuerza normal cero a valores significativamente altos (Houston y Kim 2002). El único sistema simulado que muestra un comportamiento lineal sobre la gama completa de cargas normales estudiado es el terminado con grupos CH₃ bajo el ensamble CL; una regresión lineal produce un coeficiente de fricción de ~0.1, la cual es similar a la obtenida en un trabajo de simulación reportado previamente (Chandross et al. 2004).

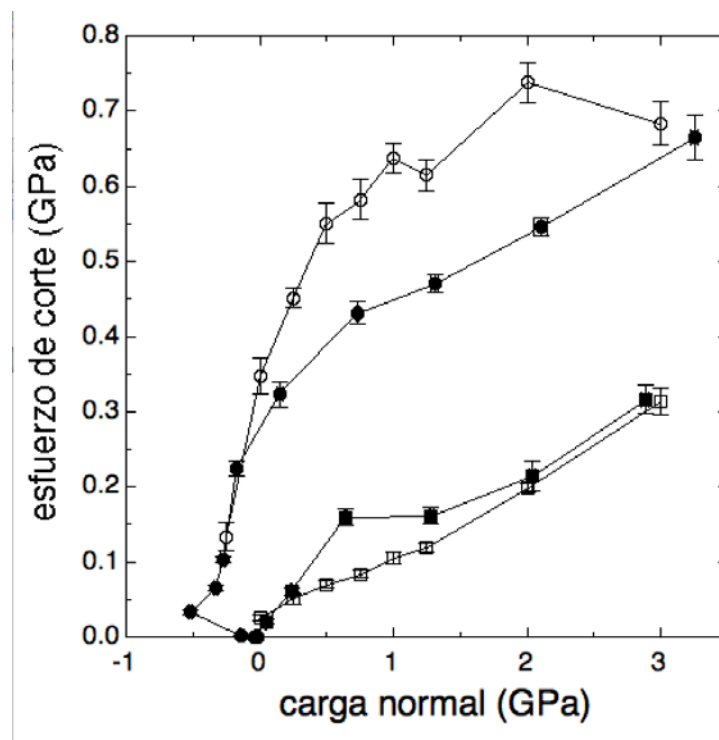


Figura 19. Esfuerzo de corte como función de la carga normal a 10 m/s y 300 K para sílice recubierto con cadenas $-\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ usando CS (círculos rellenos) y CL (círculos abiertos). También se muestran los resultados de las monocapas con cadenas $-\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ usando CS (cuadrados rellenos) y CL (cuadrados abiertos). Las líneas se suministran como una guía para el ojo.

Para las cadenas terminadas en grupos OH, el ensamble CL produce mayores esfuerzos de corte que el ensamble CS a cargas normales positivas, con ambos ensambles produciendo el mismo valor a muy altas cargas normales ($> 3\text{GPa}$). Para las cadenas terminadas en grupos CH_3 , el efecto es el contrario y los esfuerzos de corte son inferiores en el ensamble CL a los observados en el ensamble CS. Observamos que un comportamiento similar se ha reportado en estudios de superficies de silicio terminada en hidrógeno bajo deslizamiento (Bhushan 2001). Similar al caso de las cadenas terminadas en grupos OH, las cadenas terminadas en grupos CH_3 a cargas normales muy bajas y muy altas, las fuerzas de fricción son otra vez muy similares en ambos ensambles. Como se describe en el Capítulo 2, los sistemas simulados tienen una cobertura superficial del 100% (es decir, una cadena se une a cada sitio disponible de la superficie del silicio), lo que conduce a una separación entre las cadenas de $\sim 5 \text{ \AA}$, lo que es considerablemente más grande que la distancia de van der Waals entre los grupos $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ de dos cadenas diferentes, resultando en que los grupos terminales tengan bastante libertad para moverse en el plano superficial. El ensamble CL amplía la libertad de moverse de estos grupos durante cortos períodos de tiempo y permite que las moléculas se reorganicen, y minimicen las interacciones estéricas desfavorables más fácilmente que en el ensamble CS, produciendo esfuerzos de corte más bajos para sistemas dominados por interacciones de dispersión de corto alcance en la dirección de deslizamiento (es decir, las cadenas terminadas en grupos CH_3), y mayores esfuerzos de corte para aquellos dominados por interacciones Coulombicas de largo alcance las fuerzas en la dirección de deslizamiento (cadenas terminadas en grupos OH). Animación de la simulación en el ensamble CL ilustra cómo se organizan las cadenas en las monocapas con grupos terminales OH en el ensamble CL; las cuales forman puentes de hidrógeno en el plano superficial, seguido de una expansión en el volumen del sistema en la dirección normal superficie, entonces los puentes de hidrógeno se rompen y el sistema vuelve a su separación original.

La formación de puentes de hidrógeno también fue revisada en las simulaciones con el ensamble CL y el promedio total de puentes de hidrógeno calculado y reportados en la Figura 16 y Tabla I para comparar los resultados en

ensamble CS. Comparando la distribución de puentes de hidrógeno como una función de la separación oxígeno – hidrógeno obtenida en el ensamble CL a 3 GPa con los del ensamble CS a una separación entre capas de 38 Å (carga normal ~3.25 GPa), encontramos que el pico de la distribución se encuentra esencialmente en la misma separación en ambos ensambles, aunque la simulación CL exhibe un pico considerablemente más alto. El número total de puentes de hidrógeno utilizando el conjunto CS es $\sim 3/5$ del número obtenido usando el ensamble CL, lo que proporciona soporte para el argumento de la reorganización de la cadena como la raíz de las principales diferencias entre los ensambles CS y CL en sistemas terminados con grupos OH. También observamos que los resultados del ensamble CL para las cadenas terminadas con grupos OH tienen el mismo comportamiento cualitativo que en el ensamble CS en términos del cambio en el número total de puentes de hidrógeno intercapa/intracapa cuando la carga normal cambia de 0 a 3 GPa. En el ensamble CL los cambios en el número de puentes de hidrógeno son menores; el menor decremento en el número total de puentes de hidrógeno intercapa también es probablemente debido a la posibilidad de reorganizar la red de puentes de hidrógeno, mientras que el menor aumento en el número de puentes de hidrógeno intracapa puede ser atribuido a las fuerzas repulsivas inferiores entre las capas favoreciendo la formación de puentes de hidrógeno intercapa.

CAPITULO 4

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

Se han realizado simulaciones de dinámica molecular para estudiar el comportamiento friccional de superficies de sílice recubiertas con alquilsilanos funcionalizados sobre una amplia gama de cargas normales a 300 K y una velocidad de deslizamiento de 10 m/s. Interacciones de van der Waals e interacciones a través de puentes hidrógeno entre los grupos terminales metilo e hidroxilo son los principales contribuyentes a las fuerzas de fricción, mientras que grupos funcionales de la cadena (metileno) también contribuyen a altas cargas normales.

Para superficies recubiertas con monocapas con grupos terminales OH encontramos que los puentes de hidrógeno afectan fuertemente la adherencia y el comportamiento del deslizamiento. Los puentes de hidrógeno resultan en amplias zonas de adhesión localizadas entre el estado de carga cero y el estado de carga cero y cero-adherencia. Las zonas de adherencia muestran valores de esfuerzos de corte bajos debido al hecho de que las monocapas tienen separación entre capas amplias, donde sólo existen interacciones Coulombicas débiles que contribuyan a las fuerzas friccionales. A carga normal cero, los esfuerzos de corte son un orden de magnitud superior a los esfuerzos de corte encontrados para superficies recubiertas con cadenas con grupos terminales CH_3 a la misma carga normal, en acuerdo con resultados experimentales (Brewer et al. 2001, Houston y Kim 2002). En la región de cargas positivas normales, el esfuerzo de corte aumenta con la carga normal de una manera no lineal. Cuando el ensamble de carga normal constante se utiliza para estudiar las cadenas hidrofílicas, el esfuerzo de corte exhibe valores mayores que las observadas en el conjunto de separación constante; para monocapas con grupos terminales OH el comportamiento es opuesto al visto para cadenas con grupos terminales CH_3 , ya que el conjunto de carga constante permite a las cadenas reorganizarse y formar más fuertes redes de puentes de hidrógeno, que son más difíciles de romper y así producen mayores fuerzas de fricción.

En trabajo futuro se estudiara diferentes moléculas o estructuras nanoscópicas que se puedan anclar a las monocapas con cadenas con grupos terminales hidroxilo, y estudiar el comportamiento tribológico, así como la cohesividad de los sistemas finales. Entre los posibles candidatos tenemos a estructuras funcionalizadas de grafeno o nanotubos de carbono. También estudiaremos el efecto de la humedad y algunos contaminantes que pueden afectar las propiedades de fricción de estos sistemas.

REFERENCIAS

Alejandre, J.; Tildesley, D. J. y Chapela, G. A. (1995). "Molecular-Dynamics Simulation of the Orthobaric Densities and Surface-Tension of Water." Journal of Chemical Physics**102**(11): 4574-4583.

Allara, D. L.; Parikh, A. N. y Rondelez, F. (1995). "Evidence for a Unique Chain Organization in Long-Chain Silane Monolayers Deposited on 2 Widely Different Solid Substrates." Langmuir**11**(7): 2357-2360.

Allen, M. P. (1984). "Atomic and Molecular Representations of Molecular Hydrodynamic Variables." Molecular Physics**52**(3): 705-716.

Allen, M. P. y Tildesley, D. J. (1987). Computer simulation of liquids. Oxford England, Oxford University Press.

Argyris, D.; Cole, D. R. y Striolo, A. (2009). "Dynamic Behavior of Interfacial Water at the Silica Surface." Journal of Physical Chemistry C**113**(45): 19591-19600.

Argyris, D.; Cole, D. R. y Striolo, A. (2009). "Hydration Structure on Crystalline Silica Substrates." Langmuir**25**(14): 8025-8035.

Ashurst, W. R.; Carraro, C.; Maboudian, R. y Frey, W. (2003). "Wafer level anti-stiction coatings for MEMS." Sensors and Actuators a-Physical**104**(3): 213-221.

Ashurst, W. R.; Yau, C.; Carraro, C.; Maboudian, R. y Dugger, M. T. (2001). "Dichlorodimethylsilane as an anti-stiction monolayer for MEMS: A comparison to the octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayer." Journal of Microelectromechanical Systems**10**(1): 41-49.

Bhushan, B. (2001). Modern tribology handbook. Boca Raton, FL, CRC Press.

Bhushan, B. (2001). "Tribology on the macroscale to nanoscale of microelectromechanical system materials: a review." Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part J-Journal of Engineering Tribology**215**(J1): 1-18.

Bhushan, B. (2003). "Adhesion and stiction: Mechanisms, measurement techniques, and methods for reduction." Journal of Vacuum Science & Technology B**21**(6): 2262-2296.

Bhushan, B. (2004). Springer handbook of nanotechnology. Berlin ; New York, Springer-Verlag.

Bhushan, B. (2008). "Nanotribology and nanomechanics in nano/biotechnology." Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences**366**(1870): 1499-1537.

Bhushan, B.; Kasai, T.; Kulik, G.; Barbieri, L. y Hoffmann, P. (2005). "AFM study of perfluoroalkylsilane and alkylsilane self-assembled monolayers for anti-stiction in MEMS/NEMS." Ultramicroscopy**105**(1-4): 176-188.

Booth, B. D.; Vilt, S. G.; Ben Lewis, J.; Rivera, J. L.; Buehler, E. A.; McCabe, C. y Jennings, G. K. (2011). "Tribological Durability of Silane Monolayers on Silicon." Langmuir**27**(10): 5909-5917.

Booth, B. D.; Vilt, S. G.; McCabe, C. y Jennings, G. K. (2009). "Tribology of Monolayer Films: Comparison between n-Alkanethiols on Gold and n-Alkyl Trichlorosilanes on Silicon." Langmuir**25**(17): 9995-10001.

Brewer, N. J.; Beake, B. D. y Leggett, G. J. (2001). "Friction Force Microscopy of Self-Assembled Monolayers: Influence of Adsorbate Alkyl Chain Length, Terminal Group Chemistry, and Scan Velocity." Langmuir**17**(6): 1970-1974.

Chandross, M.; Grest, G. S. y Stevens, M. J. (2002). "Friction between alkylsilane monolayers: Molecular simulation of ordered monolayers." Langmuir**18**(22): 8392-8399.

Chandross, M.; Lorenz, C. A.; Grest, G. S.; Stevens, M. J. y Webb, E. B. (2005). "Nanotribology of anti-friction coatings in MEMS." Jom**57**(9): 55-61.

Chandross, M.; Webb, E. B.; Stevens, M. J.; Grest, G. S. y Garofalini, S. H. (2004). "Systematic study of the effect of disorder on nanotribology of self-assembled monolayers." Physical Review Letters**93**(16): 166103.

Cione, A. M.; Mazyar, O. A.; Booth, B. D.; McCabe, C. y Jennings, G. K. (2009). "Deposition and Wettability of bmim triflate on Self-Assembled Monolayers." Journal of Physical Chemistry C**113**(6): 2384-2392.

Crozier, P. S.; Rowley, R. L. y Henderson, D. (2001). "Molecular-dynamics simulations of ion size effects on the fluid structure of aqueous electrolyte systems between charged model electrodes." Journal of Chemical Physics**114**(17): 7513-7517.

Cui, S. T.; Cummings, P. T. y Cochran, H. D. (1996). "The calculation of the viscosity from the autocorrelation function using molecular and atomic stress tensors." Molecular Physics**88**(6): 1657-1664.

Eapen, K. C.; Patton, S. T.; Smallwood, S. A.; Phillips, B. S. y Zabinski, J. S. (2005). "MEMS lubricants based on bound and mobile phases of hydrocarbon compounds: Film deposition and performance evaluation." Journal of Microelectromechanical Systems**14**(5): 954-960.

Eapen, K. C.; Patton, S. T. y Zabinski, J. S. (2002). "Lubrication of microelectromechanical systems (MEMS) using bound and mobile phases of Fomblin Zdol (R)." Tribology Letters**12**(1): 35-41.

Gietzelt, T.; Jacobi, O.; Piotter, V.; Ruprecht, R. y Hausselt, J. (2004). "Development of a micro annular gear pump by micro powder injection molding." Journal of Materials Science**39**(6): 2113-2119.

Glosli, J. N. y McClelland, G. M. (1993). "Molecular-Dynamics Study of Sliding Friction of Ordered Organic Monolayers." Physical Review Letters**70**(13): 1960-1963.

Harrison, J. A.; Gao, G.; Schall, J. D.; Knippenberg, M. T. y Mikulski, P. T. (2008). "Friction between solids." Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences**366**(1869): 1469-1495.

Hoover, W. G. (1985). "CANONICAL DYNAMICS - EQUILIBRIUM PHASE-SPACE DISTRIBUTIONS." Physical Review A**31**(3): 1695-1697.

Houston, J. E. y Kim, H. I. (2002). "Adhesion, friction, and mechanical properties of functionalized alkanethiol self-assembled monolayers." Accounts of Chemical Research**35**(7): 547-553.

Hsiao, E.; Barthel, A. J. y Kim, S. H. (2011). "Effects of Nanoscale Surface Texturing on Self-Healing of Boundary Lubricant Film via Lateral Flow." Tribology Letters**44**(2): 287-292.

Hsiao, E.; Kim, D. y Kim, S. H. (2009). "Effects of Ionic Side Groups Attached to Polydimethylsiloxanes on Lubrication of Silicon Oxide Surfaces." Langmuir**25**(17): 9814-9823.

Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S. y TiradoRives, J. (1996). "Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids." Journal of the American Chemical Society**118**(45): 11225-11236.

Kelkar, M. S.; Rafferty, J. L.; Maginn, E. J. y Siepmann, J. I. (2007). "Prediction of viscosities and vapor-liquid equilibria for five polyhydric alcohols by molecular simulation." Fluid Phase Equilibria**260**(2): 218-231.

Kim, S. H.; Asay, D. B. y Dugger, M. T. (2007). "Nanotribology and MEMS." Nano Today**2**(5): 22-29.

Kojio, K.; Ge, S. R.; Takahara, A. y Kajiyama, T. (1998). "Molecular aggregation state of n-octadecyltrichlorosilane monolayer prepared at an air/water interface." Langmuir**14**(5): 971-974.

Kreer, T.; Binder, K. y Muser, M. H. (2003). "Friction between polymer brushes in good solvent conditions: Steady-state sliding versus transient behavior." Langmuir**19**(18): 7551-7559.

Leng, Y. S. y Jiang, S. Y. (2002). "Dynamic simulations of adhesion and friction in chemical force microscopy." Journal of the American Chemical Society**124**(39): 11764-11770.

Liu, Y. y Szlufarska, I. (2010). "Effect of trace moisture on friction." Applied Physics Letters**96**(10): 101902.

Liu, Y. H.; Wang, X. K.; Luo, J. B. y Lu, X. C. (2009). "Fabrication and tribological properties of super-hydrophobic surfaces based on porous silicon." Applied Surface Science**255**(23): 9430-9438.

Lorenz, C. D.; Chandross, M.; Grest, G. S.; Stevens, M. J. y Webb, E. B. (2005). "Tribological Properties of Alkylsilane Self-Assembled Monolayers." Langmuir**21**(25): 11744-11748.

Lorenz, C. D.; Chandross, M.; Lane, J. M. D. y Grest, G. S. (2010). "Nanotribology of water confined between hydrophilic alkylsilane self-assembled monolayers." Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**18**(3): 034005.

Lorenz, C. D.; Webb, E. B.; Stevens, M. J.; Chandross, M. y Grest, G. S. (2005). "Frictional dynamics of perfluorinated self-assembled monolayers on amorphous SiO₂." Tribology Letters**19**(2): 93-99.

Maboudian, R. y Carraro, C. (2004). "Surface chemistry and tribology of MEMS." Annual Review of Physical Chemistry**55**: 35-54.

Marti, A.; Hahner, G. y Spencer, N. D. (1995). "Sensitivity of frictional forces to pH on a nanometer scale: A lateral force microscopy study." Langmuir**11**(12): 4632-4635.

Mazyar, O. A.; Jennings, G. K. y McCabe, C. (2009). "Frictional Dynamics of Alkylsilane Monolayers on SiO₂: Effect of 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Nitrate as a Lubricant." Langmuir**25**(9): 5103-5110.

Mikulski, P. T.; Herman, L. A. y Harrison, J. A. (2005). "Odd and even model self-assembled monolayers: Links between friction and structure." Langmuir**21**(26): 12197-12206.

Nose, S. (1984). "A MOLECULAR-DYNAMICS METHOD FOR SIMULATIONS IN THE CANONICAL ENSEMBLE." Molecular Physics**52**(2): 255-268.

Nose, S. (1984). "A UNIFIED FORMULATION OF THE CONSTANT TEMPERATURE MOLECULAR-DYNAMICS METHODS." Journal of Chemical Physics**81**(1): 511-519.

Opitz, A.; Ahmed, S. I. U.; Scherge, M. y Schaefer, J. A. (2005). "Nanofriction mechanisms derived from the dependence of friction on load and sliding velocity from air to UHV on hydrophilic silicon." Tribology Letters**20**(3-4): 229-234.

Parikh, A. N.; Allara, D. L.; Azouz, I. B. y Rondelez, F. (1994). "An Intrinsic Relationship between Molecular-Structure in Self-Assembled N-Alkylsiloxane Monolayers and Deposition Temperature." Journal of Physical Chemistry**98**(31): 7577-7590.

Park, B.; Chandross, M.; Stevens, M. J. y Grest, G. S. (2003). "Chemical effects on the adhesion and friction between alkanethiol monolayers: Molecular dynamics simulations." Langmuir**19**(22): 9239-9245.

Pearson, W. B.; Villars, P. y Calvert, L. D. (1985). Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. Metals Park, Oh, American Society for Metals.

Plimpton, S. (1995). "FAST PARALLEL ALGORITHMS FOR SHORT-RANGE MOLECULAR-DYNAMICS." Journal of Computational Physics**117**(1): 1-19.

Rapaport, D. C. (2004). The art of molecular dynamics simulation. Cambridge, UK ; New York, NY, Cambridge University Press.

Rivera, J. L. y Starr, F. W. (2010). "Rapid Transport of Water via a Carbon Nanotube Syringe." Journal of Physical Chemistry C**114**(9): 3737-3742.

Satyanarayana, N. y Sinha, S. K. (2005). "Tribology of PFPE overcoated self-assembled monolayers deposited on Si surface." Journal of Physics D-Applied Physics**38**(18): 3512-3522.

Satyanarayana, N.; Sinha, S. K. y Ong, B. H. (2006). "Tribology of a novel UHMWPE/PFPE dual-film coated onto Si surface." Sensors and Actuators a-Physical**128**(1): 98-108.

Schirmeisen, A.; Jansen, L.; Holscher, H. y Fuchs, H. (2006). "Temperature dependence of point contact friction on silicon." Applied Physics Letters**88**(12): 123108.

Soper, A. K. (2000). "The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 K and at pressures up to 400 MPa." Chemical Physics**258**(2-3): 121-137.

Tidswell, I. M.; Ocko, B. M.; Pershan, P. S.; Wasserman, S. R.; Whitesides, G. M. y Axe, J. D. (1990). "X-RAY SPECULAR REFLECTION STUDIES OF SILICON COATED BY ORGANIC MONOLAYERS (ALKYLSILOXANES)." Physical Review B**41**(2): 1111-1128.

Tuckerman, M.; Berne, B. J. y Martyna, G. J. (1992). "REVERSIBLE MULTIPLE TIME SCALE MOLECULAR-DYNAMICS." Journal of Chemical Physics**97**(3): 1990-2001.

Verlet, L. (1967). "Computer Experiments on Classical Fluids .I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules." Physical Review**159**(1): 98-&.

Vilt, S. G.; Leng, Z. W.; Booth, B. D.; McCabe, C. y Jennings, G. K. (2009). "Surface and Frictional Properties of Two-Component Alkylsilane Monolayers and Hydroxyl-Terminated Monolayers on Silicon." Journal of Physical Chemistry C**113**(33): 14972-14977.

Wyckoff, R. W. G. (1963). Crystal structures. New York,, Interscience Publishers.

Zaloz, V.; Urbakh, M. y Klafter, J. (1999). "Modifying friction by manipulating normal response to lateral motion." Physical Review Letters**82**(24): 4823-4826.

Zhang, L.; Leng, Y. y Jiang, S. (2003). "Tip-Based Hybrid Simulation Study of Frictional Properties of Self-Assembled Monolayers: Effects of Chain Length, Terminal Group, Scan Direction, and Scan Velocity." Langmuir**19**(23): 9742-9747.

Zhang, L. C. y Mylvaganam, K. (2006). "Nano-tribological analysis by molecular dynamics simulation - A review." Journal of Computational and Theoretical Nanoscience**3**(2): 167-188.