



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA
QUÍMICA**

**“PROPIEDADES MECÁNICAS E INTERFACIALES DE
CAPAS DELGADAS DE POLIETILENO LÍQUIDO”**

TESIS

Para obtener el grado de:

INGENIERO QUÍMICO

Presentada por:

FRANCISCO JAVIER VELÁZQUEZ JIMÉNEZ

Dirección de Tesis:

**DR. ROBERTO GUERRA GONZÁLEZ
DR. JOSÉ LUIS RIVERA ROJAS**

Morelia, Michoacán

Agosto, 2020

RESUMEN

“PROPIEDADES MECÁNICAS E INTERFACIALES DE CAPAS DELGADAS DE POLIETILENO LÍQUIDO”

Por: Francisco Javier Velázquez Jiménez

Agosto, 2020

Grado a obtener: Ingeniero Químico

Bajo la dirección y asesoría de:

Dr. Roberto Guerra González

Y colaboración de:

Dr. José Luis Rivera Rojas

Se utilizaron simulaciones de dinámica molecular para estudiar el grosor crítico de capas delgadas de polietileno a temperaturas superiores a su punto de fusión. El grosor crítico caracteriza el grosor mínimo de una capa delgada fluida que permanece estable, no se contrae y cubre completamente el área interfacial polímero-aire o polímero-vacío. Se estudiaron las propiedades Mecánicas, como la densidad del polímero líquido en bulto, las presiones en bulto, así como sus propiedades interfaciales (perfil de presiones, tensión superficial y grosor de la interfaz) en función de la temperatura del sistema. Efectos tales como la insensibilidad de la tensión superficial con el análisis de tamaño han sido reportados previamente para sistemas formados por átomos dominados por interacciones de van Der Waals, que serán discutidos para el sistema polimérico. El potencial empleado reproduce bien propiedades medidas experimentalmente como la tensión superficial y la densidad del líquido en bulto. Las capas delgadas necesitan espesores equivalentes a ≈ 6 y ≈ 9 monocapas, a temperaturas entre 373.15 y 573.15 K.

Palabras clave: Capa Delgada, Estabilidad, Grosor Crítico, Propiedades Mecánicas, Potencial de Lennard-Jones y Radio de Corte.

ABSTRACT

“MECHANICAL AND INTERFACIAL PROPERTIES OF LIQUID POLYETHYLENE THIN FILMS”

By: Francisco Javier Velázquez Jiménez

August, 2020

Grade to get: Chemical Engineer

Under the direction and advice of:

Dr. Roberto Guerra González

And collaboration by:

Dr. José Luis Rivera Rojas

Molecular dynamics simulations were used to study the critical thickness of thin polyethylene layers at temperatures above their melting point. The critical thickness characterizes the minimum thickness of a thin fluid layer that remains stable, does not shrink and completely covers the polymer-air or polymer-vacuum interfacial area. Mechanical properties, such as density of the liquid polymer in bulk, pressures in bulk, as well as its interfacial properties (pressure profile, surface tension and interface thickness) as a function of the system temperature were studied. Effects such as surface tension insensitivity with size analysis have been previously reported for systems formed by atoms dominated by van Der Waals interactions, which will be discussed for the polymer system. The potential used reproduces well properties measured experimentally as the surface tension and density of the liquid in bulk. Thin layers need thicknesses equivalent to ≈ 6 and ≈ 9 monolayers, at temperatures between 373.15 and 573.15 K.

Keywords: Thin Film, Stability, Critical Thickness, Mechanical Properties, Lennard-Jones Potential and Cutting Radius.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo, de manera muy especial a mi Madre. Por ser mi apoyo y mi sustento, en todo momento; por formarme como persona y creer siempre en mí; por todo el amor, el sacrificio y el esfuerzo que desde siempre ha dado por mí.

CONTENIDO

RESUMEN	IV
ABSTRACT	V
DEDICATORIA	VI
CONTENIDO	VII
LISTA DE TABLAS	IX
LISTA DE FIGURAS	X
NOMENCLATURA	XII
AGRADECIMIENTOS	XIV
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 NANOMATERIALES	1
1.2 CAPAS DELGADAS DE POLÍMERO	2
1.3 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE POLÍMEROS	4
1.4 FENÓMENO DE HUMECTABILIDAD O MOJABILIDAD DE SUPERFICIES	7
1.5 ESTABILIDAD DE LAS CAPAS DELGADAS	8
1.6 POLIETILENO	11
1.6.1 POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD	14
1.6.2 MORFOLOGÍA DEL POLIETILENO	14
1.6.3 PROPIEDADES DEL POLIETILENO	16
1.7 MÉTODOS EXPERIMENTALES	18
1.7.1 DENSIDAD	18
1.7.2 TENSIÓN SUPERFICIAL	20
1.8 MÉTODOS TEÓRICOS	23
1.8.1 DENSIDAD	23
1.8.2 TENSIÓN SUPERFICIAL	24
1.9 SIMULACIÓN MOLECULAR	24
1.10 DINÁMICA MOLECULAR	27
1.11 FÍSICA ESTADÍSTICA	27
2 METODOLOGÍAS DE DINÁMICA MOLECULAR	30
2.1 INTRODUCCIÓN	30
2.2 CONDICIONES PERIÓDICAS	33
2.3 ENSAMBLES ESTADÍSTICOS	35
2.3.1 TERMOSTATO DE <i>NOSÉ-HOOVER</i>	37
2.4 ALGORITMO DE VERLET	39
2.5 ALGORITMO DE VERLET DE VELOCIDAD	40

CONTENIDO

2.6	ALGORITMO DEL <i>LEAP-FROG</i> O SALTO DE RANA	41
2.7	PROPIEDADES TERMODINÁMICAS	42
2.7.1	DENSIDAD	42
2.7.2	TEMPERATURA	43
2.7.3	PRESIÓN	44
2.8	PROPIEDADES INTERFACIALES	49
2.8.1	TENSIÓN SUPERFICIAL	50
3	POTENCIALES DE INTERACCIÓN	52
3.1	INTRODUCCIÓN	52
3.2	POTENCIALES INTERMOLECULARES	52
3.2.1	POTENCIAL DE LENNARD-JONES	53
3.2.2	UNIDADES REDUCIDAS	56
3.2.3	INTERACCIONES 1-5	57
3.2.4	POTENCIALES TRUNCADOS	57
3.3	POTENCIALES INTRAMOLECULARES	58
3.3.1	DISTANCIAS DE ENLACE	59
3.3.2	DISTANCIAS DE ENLACE FIJAS	59
3.3.3	ÁNGULOS DE ENLACE	62
3.3.4	ÁNGULOS DE TORSIÓN	65
3.4	PARÁMETROS DE LOS POTENCIALES	69
4	METODOLOGÍA Y RESULTADOS	71
4.1	METODOLOGÍA	71
4.2	RESULTADOS	72
4.2.1	ESPESOR CRÍTICO	72
4.2.2	PROPIEDADES	74
5	CONCLUSIONES	80
	BIBLIOGRAFÍA	82
	APÉNDICE I: PARÁMETROS DE SIMULACIÓN	89

LISTA DE TABLAS

1.1	Ángulo de mojabilidad o humectación, de un líquido sobre una superficie.	7
1.2	Valores experimentales de volumen específico y densidad, para una muestra de polietileno lineal a 0.1 MPa.	19
1.3	Valores experimentales de tensión superficial para dos muestras de polietileno lineal.	22
2.1	Ensamblajes estadísticos.	37
3.1	Magnitudes en dinámica molecular.	56
3.2	Magnitudes en unidades reducidas.	57
3.3	Parámetros de los pseudoátomos del modelo TraPPE	69

LISTA DE FIGURAS

1.1	Técnica de polimerización iniciada por la superficie para la creación de capas delgadas de polímero.	5
1.2	Crecimiento de películas delgadas cristalinas o semicristalinas.	6
1.3	Ángulo de humectación de un sistema líquido-sólido-aire o vacío.	8
1.4	(a) Micrografía óptica después del recocido durante 80 min. a 120 °C. Las imágenes AFM de; (b) y (c) se centran en la asimetría de la forma del borde. Las barras de escala son de 5 nm.	10
1.5	Crecimiento típico de agujeros que aparecen al azar en una películas de poliestireno soportadas sobre un sustrato.	10
1.6	Molécula de Polietileno Lineal.	12
1.7	Distribución de pesos moleculares de una resina de polietileno típica.	13
1.8	Formas cristalinas del polietileno lineal.	15
1.9	Morfología general de una muestra de polietileno lineal.	16
1.10	Estudio por dilatometría del volumen específico de una muestra de polietileno. . . .	18
1.11	Valores experimentales PVT para una muestra de polietileno lineal.	19
1.12	Valores experimentales de volumen específico contra temperatura de una resina <i>HDPE</i>	20
1.13	Modelo teórico de tensión superficial contra temperatura de una muestra de polietileno de alta densidad.	21
1.14	Modelos experimentales de tensión superficial contra temperatura de polietileno lineal.	22
1.15	Modelo teórico de densidad contra temperatura de polietileno de alta densidad. . .	23
1.16	Modelos teóricos para el cálculo de la tensión superficial de polietileno lineal y alcanos lineales mayores.	24
1.17	Representación de un fenómeno real a través de un modelo simplificado de simulación.	25
1.18	Escalas de longitud y átomos, en la simulación computacional.	26

LISTA DE FIGURAS

1.19	Postulados fundamentales de la física estadística como nexo entre la escala microscópica y la macroscópica.	29
2.1	Metodología general de dinámica molecular.	31
2.2	Condiciones de frontera periódicas.	34
2.3	Radio de corte y distancia de la lista de vecinos de Verlet.	35
2.4	Interfase polímero-vacío.	49
3.1	Interacción entre el átomo 'i' y el átomo 'j'.	59
3.2	Interacción entre el átomo 'i', 'j' y 'k'.	62
3.3	Interacción entre el átomo 'i', 'j', 'k' y 'l'.	65
4.1	Comportamiento de una capa delgada de polietileno en su límite de estabilidad.	72
4.2	Espesor crítico de capas finas de polietileno en nm a 373.15 K, 473.15 K y 573.15 K.	73
4.3	Análisis de películas delgadas de polietileno en su límite de estabilidad.	74
4.4	Perfiles de densidad en el espesor crítico y más grueso a 473.15 K.	75
4.5	Densidad de $C_{200}H_{402}$ en el espesor crítico a 373.15 K, 473.15 K y 573.15 K, en comparación con datos experimentales para una muestra de polietileno lineal.	76
4.6	Perfiles de presión (normal, tangencial y diferencia) en el espesor crítico (con 96 cadenas) a 473.15 K.	76
4.7	Perfiles de presión (normal, tangencial y diferencia) en un espesor mayor al crítico (con 160 cadenas) a 473.15 K.	78
4.8	Tensión superficial de $C_{200}H_{402}$ en el espesor crítico a 373.15 K, 473.15 K y 573.15 K, en comparación con datos experimentales para <i>HDPE</i> y alcanos mayores.	79

NOMENCLATURA

VARIABLE	DESCRIPCIÓN	UNIDADES
R	Espesor crítico	m
τ_R	Tiempo de relajación	s
γ_{sg}	Energía interfacial sólido-gas	mN/m
γ_{sl}	Energía interfacial sólido-líquido	mN/m
γ_{lg}	Energía interfacial líquido-gas	mN/m
θ	Ángulo de contacto	$grad$
M_n	Peso molecular promedio numérico	$kg/kmol$
M_w	Peso molecular promedio numérico en peso	$kg/kmol$
γ	Tensión superficial	mN/m
ρ	Densidad	kg/m^3
H	Hamiltoniano clásico	J
H_{NH}	Hamiltoniano de un sistema con termostato de <i>Nosé-Hoover</i>	J
H_{CNH}	Hamiltoniano de un sistema con termostato de <i>Nosé-Hoover</i> en cadena	J
$E_{Cinética}$	Energía Cinética	J
$E_{Potencial}$	Energía Potencial	J
r_{Corte}	Radio de corte	m
r_i	Radio vector de posición del átomo 'i'	m
r_i	Radio vector de posición del átomo 'i'	m
r_j	Radio vector de posición del átomo 'j'	m
r_k	Radio vector de posición del átomo 'k'	m
r_l	Radio vector de posición del átomo 'l'	m
ρ_i	Vector de cantidad de movimiento del átomo 'i'	kgm/s
m_i	Masa del átomo 'i'	kg
m_j	Masa del átomo 'j'	kg
F_i	Fuerza sobre el átomo 'i'	N
G_i	Fuerza restauradora sobre el átomo 'i'	N
U	Potencial de interacción	J
U_{LJ}	Potencial de interacción de Lennard-Jones	J
$U_{Truncado}$	Potencial de interacción truncado	J
$U_{Coulomb}$	Potencial de Coulomb	J
U_{Enlace}	Potencial de interacción de enlace	J
$U_{Flexion}$	Potencial de interacción de flexión	J

NOMENCLATURA

$U_{Torsion}$	Potencial de interacción de torsión	J
U_{1-5}	Potencial de interacción 1-5	J
$K_{l_{ij}}$	Constante elástica	J/m^2
$K_{\theta_{ijk}}$	Constante de fuerza de flexión	J/rad^2
θ_{ijk}	Ángulo de flexión	m
ϕ_{ijkl}	Ángulo diedro	m
l_0	Longitud de equilibrio	m
θ_0	Ángulo de enlace estándar	rad
\dot{r}_i	Vector de velocidad del átomo 'i'	m/s
\ddot{r}_i	Vector de aceleración del átomo 'i'	m/s^2
$A_{Observable}$	Variable termodinámica observable	— — —
$\langle A \rangle_{Temporal}$	Variable termodinámica observable promedio	— — —
$\tau_{Simulacion}$	Tiempo de simulación	s
N	Número de partículas en un sistema	— — —
M	Masa molecular de referencia	$kg/kmol$
K_B	Constante de Boltzmann	J/K
N_A	Constante de Avogadro	— — —
P	Presión	N/m^2
P_N	Presión Normal	N/m^2
P_T	Presión Tangencial	N/m^2
P_{LA}	Presión de largo alcance	N/m^2
P_C	Presión corregida	N/m^2
V	Volumen de la celda de simulación	m^3
A	Área interfacial	m^2
T	Temperatura	K
G	Virial 'G'	J
$r_{cm,i}$	Radio vector posición del centro de masas de la molécula 'i'	m
$v_{cm,i}$	Vector velocidad del centro de masas de la molécula 'i'	m
L_x	Longitud en la dirección 'x' de la celda de simulación	m
L_y	Longitud en la dirección 'y' de la celda de simulación	m
L_z	Longitud en la dirección 'z' de la celda de simulación	m
r_{ij}	Vector del átomo 'i' al átomo 'j'	m
r_{jk}	Vector del átomo 'j' al átomo 'k'	m
r_{kl}	Vector del átomo 'k' al átomo 'l'	m
σ	Diámetro de colisión	m
ϵ	Energía de pozo o profundidad potencial	J

AGRADECIMIENTOS

El desarrollo de este trabajo es gracias al apoyo y soporte, de mi asesor, el *Dr. José Luis Rivera Rojas*. Además, quiero expresar mi gratitud, por todo el apoyo, comprensión, dedicación y paciencia, que me brindó en la realización de este trabajo.

Agradezco, a mi asesor el *Dr. Roberto Guerra González*, por sus valiosos comentarios hechos a este trabajo. Gracias por sus enseñanzas de vida; por su apoyo incondicional, guía y soporte, en mi educación, así como, en mi formación como ser humano.

Gracias a la *Dra. María Elena Niñez Gaytán* y a la *Dra. Ana María Niñez Gaytán*, por sus consejos, enseñanzas y sabiduría, al igual que, por su apoyo en mi formación académica.

Gracias a mi *Madre*, por quien he llegado hasta donde estoy; pues estuvo a mi lado en cada paso que di, ayudándome e impulsándome a alcanzar mis metas.

Gracias a mi *Padre* y a mis *Hermanos*, por el cariño, y los sabios consejos; así como, darme apoyo económico y moral, gracias por crecer en mí y ayudarme a salir adelante.

Gracias a mi amigo *Alfonso Lemus Solorio*, por su apoyo incondicional en lo personal y en lo académico, por contribuir a mi desarrollo Profesional y Humano.

"Si he logrado ver más lejos, ha sido porque he subido a hombros de gigantes"

—*Issac Newton*—

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, se ha prestado considerable atención a la inestabilidad de las películas de polímero delgadas [13, 61, 44]. Controlar el comportamiento de retracción de una película de polímero en una superficie es importante desde el punto de vista de las aplicaciones tecnológica y la investigación fundamental. La retracción en un sustrato homogéneo sin defectos progresa con la formación y el crecimiento de agujeros que aparecen al azar. La teoría predice que hay tres etapas que caracterizan el proceso de crecimiento en un sustrato no cubierto completamente [76, 55, 54]. En la primera etapa, el radio del agujero es $R \approx \exp(t/\tau_R)$, donde τ_R es el tiempo de relajación y que es un valor característico con valor de 10^{-6} s para los polímeros fundidos. En la segunda etapa, que ocurre bajo condiciones antideslizantes donde solo se supone una disipación viscosa, el radio del agujero es $R \approx t$. En la tercera etapa, si se permite que la película se deslice sobre el sustrato sin ninguna disipación viscosa, el radio del orificio es $R \approx t^{2/3}$. Recientemente, varios grupos encontraron que las cadenas de polímero son irreversiblemente adsorbidas sobre el sustrato y podría influir fuertemente en su estabilidad y la cinética de retracción de la película de polímero delgada [77, 25, 24]. Jiang y colaboradores [34] revelaron dos estructuras nanométricas diferentes de cadenas adsorbidas, las cadenas aplanadas y las cadenas adsorbidas libremente, las cuales se formaron en el sustrato sólido durante un proceso de relajamiento térmico. Para las cadenas aplanadas, el proceso de retracción de la película delgada de polímero se produce rápidamente durante el relajamiento térmico. Sin embargo, la estructura de las cadenas libremente adsorbidas puede estabilizar una película delgada de poliestireno durante al menos 6 semanas a 150 °C. Bal y colaboradores [7] estudiaron la estabilidad de películas ultrafinas de poliestireno sobre sustrato de silicio y pudieron producir películas delgadas de poliestireno con un espesor controlado que oscila entre 1.3 y 7 nm. Mostraron que las cadenas de polímeros favorecían una transición de la conformación aleatoria en el solvente a una conformación plana en la superficie del sustrato durante el proceso de recubrimiento por rotación, y el relajamiento térmico promovió el engrosamiento de esta capa adsorbida al inducir una transición de conformación de plano a más vertical. Además, las cadenas de polímero en la capa adsorbida no están en movimiento durante el proceso de retracción. Durante el proceso de crecimiento del agujero, las cadenas de polímeros libres pueden deslizarse sobre la capa adsorbida y el deslizamiento se denomina deslizamiento aparente [80].

1.1 NANOMATERIALES

La nanociencia, es la disciplina que estudia la fabricación (a pequeña y gran escala), las propiedades y las aplicaciones tecnológicas, de materiales a escalas nanométricas (de un nanómetro

hasta unos cuantos micrómetros). Los materiales fabricados a esta escala, pueden ser lineales (el vértice de la punta de un cantiléver de un microscopio de fuerza atómica), superficiales (una hoja de grafeno) o volumétricos (una película delgada de poliestireno). Las estructuras más típicas, son las películas delgadas o ultrafinas cuyas avanzadas técnicas de preparación, permiten controlar el espesor de la película. Los nano-objetos, tienen propiedades especiales que los hacen atractivos a un sinnúmero de aplicaciones tecnológicas [10].

La disciplina precursora de la nanociencia fue la microelectrónica (hoy conocida como nanoelectrónica). Ésta, tuvo sus inicios gracias a la creación del transistor (componente electrónico semiconductor que sirve para obtener corrientes de salida de mayor intensidad que las corrientes de entrada y que fue el remplazo de los bulbos en las primeras máquinas procesadoras de información) hacia la mitad del siglo XX y su posterior evolución, debido a la paulatina integración de miles a millones de transistores en circuitos o redes electrónicas (circuitos integrados o *microchips*). El proceso mediante el cual se crean los *microchips*, es conocido como fotolitografía (también denominada litografía óptica) y consiste en moldear partes de una película delgada (de tamaño microscópico) sobre un sustrato de silicio [10].

Actualmente, los nano-objetos derivados del carbono más estudiado, son: el grafeno (láminas construidas a partir de carbonos unidos por enlace covalentes en un patrón hexagonal); nanotubos de carbono (estructuras cilíndricas con unos cuantos nanómetros de diámetro, producto del enrollamiento de una hoja de grafeno); fullerenos (estructuras tridimensionales similares a las cápsulas geodésicas compuestos de láminas de carbono enlazados en forma pentagonal, hexagonal o heptagonal); y nanodiamantes (estructuras donde los carbonos se enlazan en una estructura cúbica centrada en las caras de forma periódica con un tamaño en el orden de nanómetros). Estos objetos de tamaño nanoscópico, poseen propiedades mecánicas (dureza superior a aleaciones metálicas), eléctricas (conductividad elevada), térmicas (conductividad elevada) y ópticas (altamente transparentes); otras que son inusuales e impresionantes (como la memoria de forma o la superconductividad eléctrica y térmica) que los hacen atractivos para la investigación fundamental y un sinnúmero de aplicaciones tecnológicas [10].

1.2 CAPAS DELGADAS DE POLÍMERO

El campo de las películas ultrafinas, láminas delgadas o películas delgadas, estudia los sistemas formados por un conjunto de monocapas, que a su vez, se forman a partir de una lámina con un espesor menor a cien nanómetros. En general, estos sistemas se crean sobre una base sólida conocida como sustrato y mediante el apilamiento ordenado o aleatorio, de monocapa por monocapa; a través de una amplia gama de métodos de obtención [38].

Las películas delgadas de polímero, por debajo de un cierto rango de grosor (inferior a 100 nanómetros) a menudo muestran propiedades físicas que difieren sustancialmente del comportamiento intrínseco de su homólogo a escala mesoscópica o macroscópica. Esto se debe, en parte, a la creciente influencia de los efectos entrópicos (confinamiento a escalas nanométricas y ‘empaquetamiento’ en cadena) e interacciones interfaciales a medida que el espesor de la película disminuye [30]. En estos sistemas, la relación superficie/volumen aumenta significativamente, de modo que la abundancia de área superficial afecta a la naturaleza del polímero en la geometría confinada, es decir, los efectos de superficie son más considerables a escalas nanométricas [37].

El estudio de las capas delgadas, se remonta a limitaciones tecnológicas (como la creación de circuitos integrados cada vez más pequeños) y un interés científico de la química fundamental (interés basado en cómo crear una capa estable con espesor nanométrico), que confluyeron en el estudio de los fenómenos relacionados con el comportamiento, estabilidad y las propiedades de películas poliméricas a una escala nanométrica que están soportadas sobre una superficie (por lo general, en estado sólido de silicio o vidrio) [38]. Actualmente, el estudio de las películas delgadas, se concentra principalmente en la microelectrónica, en la electrónica óptica y en el desarrollo de recubrimientos de todo tipo [52].

El entendimiento de las películas ultrafinas, tiene un enfoque interdisciplinario; donde participan áreas como, la fisicoquímica de superficies (donde se estudian fenómenos como la adsorción física y química, separación de fases y propiedades de las interfases); la química (en la cual se estudia las nuevas metodologías de obtención de capas delgadas y las reacciones de polimerización sobre sustratos a escala nanométricas); en la ingeniería química (donde se abordan fenómenos de transporte y propiedades de barrera), en la biofísica (se realiza el estudio de interfases biológicas formadas a partir de bloques de construcción de origen biológico o que son de una naturaleza biomimética); en la ingeniería nanotecnológica (la relación estructura-propiedad); entre otras disciplinas científicas [38].

En los últimos tiempos se ha prestado más atención a las películas delgadas de polímeros, porque desempeñan un papel cada vez más importante en aplicaciones tecnológicas que van desde los revestimientos de todo tipo (inteligentes, hidrofóbicos, súper aislantes térmicos y eléctricos, etc), los adhesivos, los diodos emisores de luz orgánica y diversos dispositivos basados en material orgánico, incluidos sensores y detectores [30]. Otro enfoque que se le ha dado al estudio de las películas delgadas de polímero, es el de las películas de polímero ultrafinas con nanopartículas metálicas incrustadas. Las capas delgadas de polímero, son especialmente adecuadas como materiales huéspedes para las nanopartículas, mientras que su estructura química y propiedades físicas pueden ser muy diferentes [30].

1.3 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE POLÍMEROS

El avance en el estudio de las películas poliméricas delgadas que han sido depositadas sobre un sustrato, se ha incrementado a raíz de un gran número de instrumentos y técnicas, que se han desarrollado para caracterizar películas y superficies a escalas nanométricas [52].

Algunas de estas técnicas son: microscopía de sonda de barrido, reflectometría de neutrones, reflectometría de rayos X, elipsometría, cristalografía de rayos X, espectroscopía electrónica de pérdidas de energía, espectroscopía de masa de iones secundarios, tomografía electrónica, entre otras [37].

De forma simultánea, se han hecho enormes avances en la modificación de la topografía de las superficies, a través de técnicas como fotolitografía, litografía por haz de electrones, grabado por haz de iones y grabado químico [37].

Una de las primeras técnicas utilizadas para obtener películas ultrafinas de polímero, fue la técnica de Langmuir-Blodgett. Ésta consiste en la deposición de monocapa por monocapa en forma secuencial sobre un sustrato. Como primer paso, las monocapas se estabilizan sobre la superficie aire-agua, posteriormente se transfieren a un sustrato mediante inmersión del mismo en el medio, en forma vertical u horizontal. Existen varias limitaciones en esta metodología, como el tamaño del sustrato y su topología, así como la calidad y la estabilidad temporal de la película sobre la interfaz aire-agua [38].

Otro método de ensamblaje de película delgadas, es el denominado monocapas autoensambladas, que consiste en la adsorción química de moléculas poliméricas en superficies específicas, formando así monocapas con un cierto grado de estabilidad térmica. Existen varias desventajas en la aplicación de este método, como que está restringido a ciertas clases de polímeros orgánicos y películas homogéneas de alta calidad; las capas de gran superficie no pueden obtenerse de manera, principalmente debido a los bajos grados de conversión de los mecanismos de reacción [38].

El primer método con un control preciso de en el espesor de películas delgadas (de unas pocas décimas de nanómetros hasta micrómetros), fue la técnica de capa por capa, basada en la deposición sobre un sustrato, de monocapa por monocapa, de moléculas poliméricas y polielectrolitos (cualquier polímero con grupos electrolito o iones) con carga opuesta. Este método tiene varios parámetros como la fuerza iónica, tiempo de inmersión; con los cuales se puede controlar la forma de la estructura y el espesor de la película resultante. Actualmente, por relativa simplicidad, es una de las técnicas de preparación más ampliamente utilizadas, se han ensamblado una amplia variedad de macromoléculas, micelas de bloque de polímero, grafeno, nanotubos de carbono, nanopartículas, objetos biológicos, etc. En cuanto a los sustratos empleados, estos han pasado de simples láminas

de vidrio y obleas de silicio, a grandes áreas sustratos y superficies de nanopartículas [38].

Una técnica, conocida como la polimerización iniciada por la superficie, consiste en la formación de cepillos de polímeros que cuentan con una alta densidad de injertos en los que las cadenas de polímeros se extienden lejos de la superficie. Existen tres variantes: la primera, se le conoce como polímero ‘injerto a’ y consiste en unir un polímero ya formado a una superficie, mediante un grupo anclaje en la cadena polimérica; la segunda, conocida como ‘injerto de’, que no es más que llevar a cabo el proceso de formación del polímero sobre la superficie (por lo general por polimerización por radicales libres); y la tercera, ‘injerto a través de’, que a diferencia de las anteriores se basa en la adsorción física del polímero sobre una superficie [38].

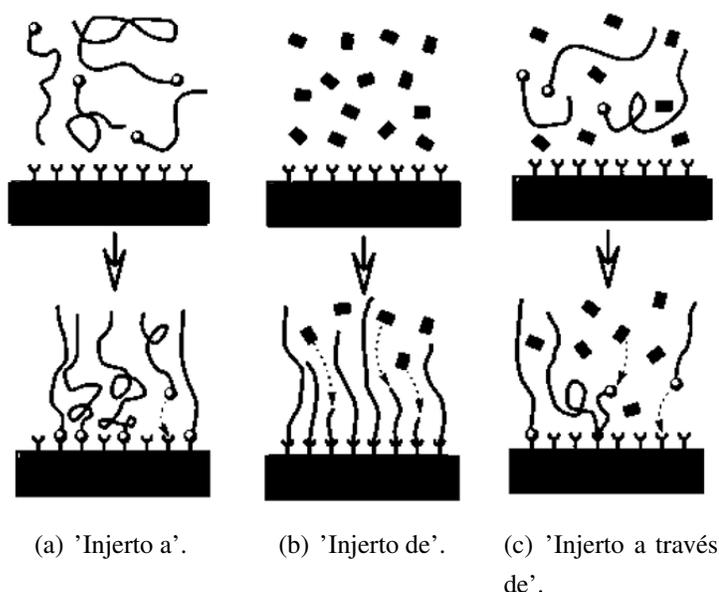


Figura 1.1: Técnica de polimerización iniciada por la superficie para la creación de capas delgadas de polímero.

La formación de películas delgadas de polímeros cristalinos (o semicristalinos) sobre una superficie de tamaño nanométrico, implica un proceso de nucleación y crecimiento. Esto puede ocurrir de tres formas elementales: por capas, islas o una combinación de ambos mecanismos. Un crecimiento por capas estables se da mediante la nucleación y crecimiento, de un solo cristal. El desarrollo por islas se da por la aparición de varios centros de nucleación y su crecimiento en tres dimensiones; esto ocurre porque las moléculas están más fuertemente unidas con ellas que a el sustrato. Un crecimiento conjunto de capas e islas, se da debido a que las moléculas están más fuertemente unidas a la superficie que con ellas mismas [52].

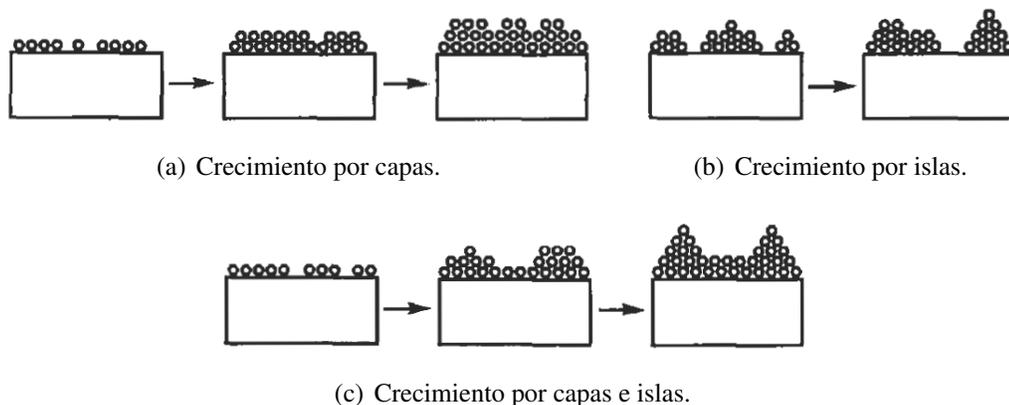


Figura 1.2: Crecimiento de películas delgadas cristalinas o semicristalinas.

Las monocapas delgadas de polímero semicristalino tienden a exhibir cambios en la morfología o en el crecimiento de los cristales resultantes. El tamaño de estos sistemas influye en la dinámica de la cadena y, por tanto, a la temperatura de transición vítrea, de varios polímeros (semicristalinos o amorfos), aunque aún no se conoce porque sucede este cambio [37].

Existen dos morfologías policristalinas que se presentan en polímeros semicristalinos, que son la eferulita y la dendrita. La primera, se forma a partir de cristales laminares que crecen desde el centro con ramificación unidas entre ellas por una sección amorfa, para crear una esfera tridimensional. La segunda, es una estructura monocristalina que crece debido a un gradiente de concentración en el frente de crecimiento del cristal, esto conduce a un crecimiento en forma de aguja generando un cristal en forma de árbol. En capas delgadas, se observa la formación de ambas estructuras subenfriando un polímero semicristalino por debajo de su temperatura de fusión [37].

Cuando se inicia el proceso de nucleación sobre un sustrato, primero se crea una monocapa que está formada por una sola capa de moléculas de polímero, esta se crea por adsorción de las moléculas de polímero sobre el sustrato y exhiben morfologías similares en dendritas y cristales simples. En la parte superior de la monocapa se forman pequeñas gotas y éstas se cristalizan primero y actúan como los núcleos de crecimiento en la capa. Cabe mencionar que, la nucleación no ocurre en películas más delgadas que 10-15 nm [37].

Reiter y Sommer [37], fueron los primeros que investigaron la cristalización en películas formadas por una sola monocapa. Usando monocapas pseudohumedecidas (gotitas sobre la monocapa) de polietilenglicol, determinaron el mecanismo de nucleación y crecimiento de los cristales en estas películas delgadas de polímero.

1.4 FENÓMENO DE HUMECTABILIDAD O MOJABILIDAD DE SUPERFICIES

El fenómeno de mojabilidad o humectación, se da cuando una pequeña cantidad de líquido es susceptible a desplegarse sobre una superficie sólida. Esto ocurre debido a las interacciones intermoleculares entre el líquido y la superficie; es decir, la interacción entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y la superficie sólida, y las fuerzas cohesivas en el líquido. Un parámetro para caracterizar el grado de mojabilidad o humectación, es el ángulo que forma el líquido con respecto al sólido y está directamente relacionado con la resultante de las fuerzas adhesivas y cohesivas [21].

En base a los valores del ángulo de contacto, se pueden establecer las siguientes relaciones:

Ángulo de contacto	Mojabilidad	Fuerzas sólido/líquido	Fuerzas líquido/líquido
$\theta = 0^\circ$	Total	Fuerte	Débil
$0^\circ < \theta < 90^\circ$	Alta	Fuerte o Débil	Débil o Fuerte
$90^\circ \leq \theta < 180^\circ$	Baja	Débil	Fuerte
$\theta = 180^\circ$	Nula	Débil	Fuerte

Tabla 1.1: Ángulo de mojabilidad o humectación, de un líquido sobre una superficie.

En relación a polímeros en estado líquido y su interacción con una superficie, se les conoce como líquido onmfílico y onmfóbico, cuando su humectabilidad es alta o nula, respectivamente [21].

Se puede describir el ángulo de contacto con una superficie ideal (completamente plana, rígida, lisa y químicamente homogénea), en términos de las tensiones superficiales entre las fases (líquido-sólido-aire o vacío):

$$\gamma_{sg} + \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos(\theta) = 0 \quad (1.1)$$

Donde, γ_{sg} , γ_{sl} y γ_{lg} , son las energías interfaciales sólido-gas (o sólido-vacío), sólido-líquido y líquido-gas, respectivamente. A la ecuación anterior, de se conoce como la relación de Young [66].

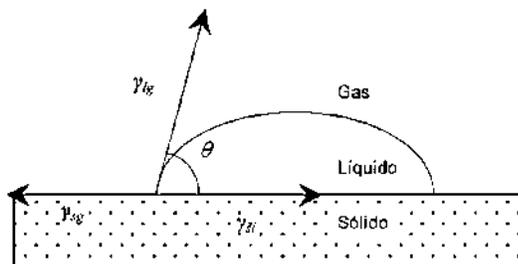


Figura 1.3: Ángulo de humectación de un sistema líquido-sólido-aire o vacío.

El fenómeno de humectación o mojabilidad, que exhiben películas de polímeros sobre un sustrato, permite relacionar las propiedades moleculares e interfaciales, tanto las estáticas, como las cinéticas y las variantes de esas propiedades, con parámetros medibles macroscópicamente como lo son: la velocidad de humectación y la longitud del borde. Los experimentos de mojabilidad pueden proporcionar información sobre los procesos de relajación y envejecimiento de las películas delgadas de polímero. Por otra parte, la humectabilidad de una superficie por un líquido es caracterizada por las tensiones interfaciales y por el ángulo de contacto [56]. Existe una gran cantidad de estudios sobre la relación entre la inestabilidad y el proceso de humectación que presentan películas delgadas de polímero (comúnmente soportadas sobre superficies de silicio o vidrio) [73].

1.5 ESTABILIDAD DE LAS CAPAS DELGADAS

Desde el punto de vista de las aplicaciones tecnológicas y la investigación fundamental, el gran desafío es la producción de películas finas estables durante un periodo de tiempo considerable y perfectamente uniformes. Muchos estudios experimentales y de dinámica molecular, se han generado para determinar el comportamiento de películas delgadas de polímeros, en función del espesor de la capa y de la temperatura. A su vez, también se ha estudiado, la inestabilidad en procesos de recocido de polímeros semicristalinos [37].

En el estudio de películas inestables mediante reflectometría, se observó que las láminas ultrafinas de polímero (poliestireno líquido sobre una superficie de silicio) se volvían ásperas durante el recocido. Por consiguiente, se investigaron las posibles causas de la inestabilidad, así como los parámetros de las películas que se mantenían estables en un periodo de tiempo (aquellas que no se volvían ásperas) [56].

Mediante la observación de capas delgadas de poliestireno por microscopía óptica, se determinó que la inestabilidad estaba relacionada con una retracción de la películas sobre la superficie, es decir, la película humedecía el sustrato [56].

Una película nanométrica estable es aquella que permanece homogénea, sin perturbaciones, lisa y de un espesor uniforme, durante un intervalo de tiempo (unos cuantos segundos, horas o días). Se sabe que las películas más finas tienden a la inestabilidad debido a las fuerzas intermoleculares (interacciones entre las moléculas de la lámina y con aquellas de la superficie) independientemente de si están soportadas en un sustrato o no [31]. En general, si un sustrato tiene una tensión superficial más baja que un fluido, este fluido no formará una película estable cuando se deposite en dicho sustrato y como resultado, tal película de fluido (en estado inestable) se retraerá sobre el sustrato y ocurrirá un proceso de humectación [56].

Los métodos más comunes para estabilizar láminas delgadas de polímero se basan en aumentar la tensión superficial entre la película y el sustrato [31]. Otra forma de estabilizar las capas delgadas, es mediante la adición de nanopartículas (como fullerenos, nanotúbulos de carbono y láminas de grafeno) en la estructura y controlar el fenómeno de humectación. También, se ha investigado la relación que existe entre la estabilidad de películas ultrafinas y el tamaño de nanopartículas, así como, el tamaño de las cadenas de polímero [39, 25].

El grosor de las películas ultrafinas de polímero, es un parámetro importante en sus estabilidad, así como el tipo de sustrato en el que se soportan. Wang y colaboradores, mostraron que las estructuras de polímero (poliestireno no lineales) que influyen en gran medida en el comportamiento de humectación de películas delgadas, además, encontraron que el grosor de la película influye en la estabilidad [73]. Por otro lado, Xie et al. [75], investigaron la estabilidad de películas delgadas de poliestireno en función del espesor de la película (alrededor de 100 Angstroms) y se encontró que existe un espesor para el cual, las películas son estables y que además, por debajo de éste, las capas se rompen debido a la aparición de fluctuaciones (que crean una superficie áspera en la película), así como, la posterior formación de agujeros cuyo radio posee una dependencia del tiempo. La forma en la que se rompen las láminas debido a la aparición de estas fluctuaciones y la posterior formación de gotas sobre una superficie, es un fenómeno conocido como descomposición espinodal o humectación espinodal, de películas ultrafinas. Jiang y colaboradores [34], revelaron dos estructuras nanométricas diferentes de cadenas adsorbidas, las cadenas aplanadas y las cadenas adsorbidas libremente, las cuales se formaron en el sustrato sólido durante un proceso de relajamiento térmico. La estructura de las cadenas libremente adsorbidas puede estabilizar una película delgada de poliestireno durante al menos 6 semanas a 150 °C. Bal y colaboradores [7] estudiaron la estabilidad de películas ultrafinas de poliestireno sobre sustrato de silicio y pudieron producir películas delgadas de poliestireno con un espesor controlado que oscila entre 1.3 y 7 nm. Mostraron que las cadenas de polímeros favorecían una transición de la conformación aleatoria en el solvente a una conformación plana en la superficie del sustrato durante el proceso de recubrimiento por rotación, y el relajamiento térmico promovió el engrosamiento de esta capa adsorbida al inducir

una transición de conformación de plano a más vertical. Además, las cadenas de polímero en la capa adsorbida no están en movimiento durante el proceso de retracción. Durante el proceso de crecimiento del agujero, las cadenas de polímeros libres pueden deslizarse sobre la capa adsorbida y el deslizamiento se denomina deslizamiento aparente [80].

Durante el fenómeno de mojabilidad de un sustrato, las láminas se rompen formando agujeros cilíndricos. Los diámetros de los agujeros crecen con una dependencia del tiempo (cinética de retracción), que posteriormente da paso a la formación de una red poligonal de agujeros y que termina con la formación de gotas [73]. En la figura 1.4, se muestra un ejemplo típico de agujeros y su correspondiente borde, que se formaron en una capa de poliestireno de unos 24 nm de espesor [56].

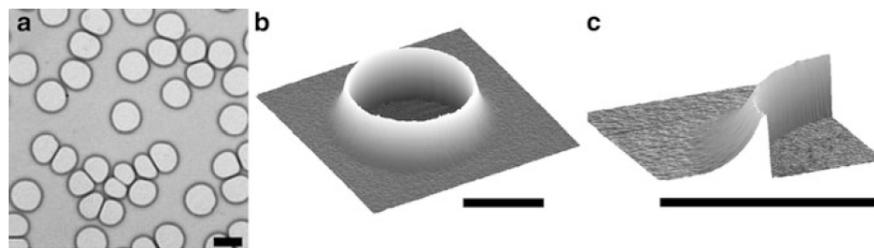


Figura 1.4: (a) Micrografía óptica después del recocido durante 80 min. a 120 °C. Las imágenes AFM de; (b) y (c) se centran en la asimetría de la forma del borde. Las barras de escala son de 5 nm.

La retracción de películas de poliestireno sobre un sustrato homogéneo sin defectos progresa con la formación y el crecimiento de agujeros que aparecen al azar, dando lugar a un fenómeno de humectación. Teóricamente se sabe, que hay tres etapas que caracterizan el proceso [76, 55, 54].

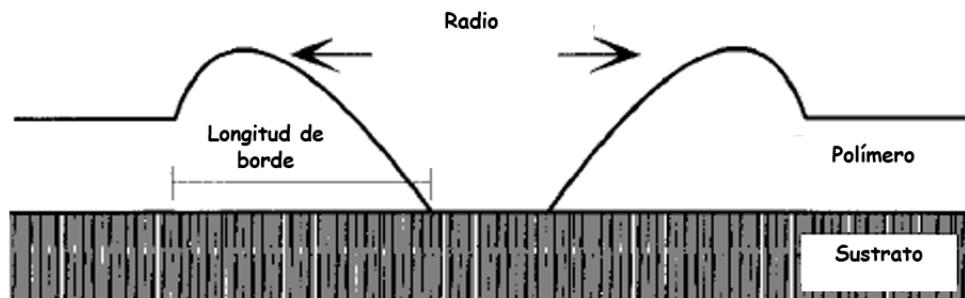


Figura 1.5: Crecimiento típico de agujeros que aparecen al azar en una películas de poliestireno soportadas sobre un sustrato.

En la primera etapa de formación del agujero, el radio crece exponencialmente con el tiempo.

po:

$$\boxed{R \approx \exp(t/\tau_R)} \quad (1.2)$$

Donde, t , es el tiempo y τ_R , es el tiempo de relajación (un parámetro característico para cada polímero y que está en el orden de 10^{-6} s para polímeros semicristalinos).

En la segunda etapa, que ocurre bajo condiciones antideslizantes donde solo se supone una disipación viscosa, el radio crece linealmente en dependencia del tiempo:

$$\boxed{R \approx t} \quad (1.3)$$

En la tercera etapa, si se permite que la película se deslice sobre el sustrato sin ninguna disipación viscosa, el radio del orificio crece con una dependencia no lineal del tiempo:

$$\boxed{R \approx t^{2/3}} \quad (1.4)$$

1.6 POLIETILENO

Un polímero, es una macromolécula formada por enlaces covalentes de unidades moleculares denominadas monómeros. Un polímero que está compuesto por monómeros iguales, se le conoce como homopolímeros y si, está formado por unidades monoméricas diferentes, se le denomina como copolímeros. Las uniones moleculares forman cadenas que pueden ser lineales, ramificadas, entrecruzadas y reticuladas. Estos se caracterizan por poseer un peso molecular elevado (entre 10^6 y $4 \cdot 10^7$ g/mol). Pueden poseer una estructura completamente amorfa o semicristalina (regiones cristalinas y amorfas) [35].

En 1933, Michael Willcox Perrin (director de investigación de la empresa Británica Imperial *Chemical Industries*), logró sintetizar polietileno a escala industrial mediante la polimerización de etileno por un mecanismo de reacción por radicales libres. A partir de 1950, con la creación de los catalizadores derivados de metales de transición, como el catalizador de Karl Ziegler (que es una mezcla de tetracloruro de Titanio y un derivado alquilo del Aluminio), se logró optimizar la síntesis industrial de polímeros y la creación de polietileno lineal [46].

El polietileno es uno de los polímeros sintéticos con más volumen de fabricación a nivel mundial, con millones de toneladas por año. Este homopolímero puede ser procesado de múltiples formas, por película soplada, extrusión de tubos, moldeo por soplado e inyección, etc. Este material se obtiene de los reactores de polimerización como un polvo blanco o granular; posteriormente se

funde, a su vez que, se le añaden aditivos para darle mayor estabilidad y proporcionarle propiedades particulares; por último, se forman pequeños gránulos translúcidos de unos cuantos milímetros. Las condiciones industriales de polimerización varían ampliamente en cuanto a las composiciones, estructura y propiedades [46].

Nombres comunes como polimetileno, polieteno o politeno, han sido utilizados de manera convencional en el ámbito químico; más sin embargo, polietileno, es el nombre recomendado por la IUPAQ, para el homopolímero derivado del etileno [35].

Una molécula de este polímero, consiste en una concatenación de un número par de átomos de carbono y cada uno con un par de hidrógenos, con un grupo metilo en extremos de cada. En la figura 1.6, se muestra una molécula de polietileno, donde 'n', es el grado de polimerización, es decir, el número de monómeros de etileno polimerizados que forman las cadenas de polímero. Cabe destacar que, los materiales derivados de éste, no están compuestos de moléculas idénticas, las cadenas poseen diferente número de unidades monoméricas que caen dentro de una distribución normal de pesos moleculares. Es común que, el grado de polimerización esté comprendido entre 100 a 25000, o superior; esto equivale a moléculas con peso molecular equivalente entre 1400 y 3500000. En correspondencia con estos hechos, se tiene que todas las resinas de polietileno, son mezclas de moléculas con un rango de pesos moleculares. Las masas moleculares de las moléculas de resinas comerciales varían desde cientos hasta millones. Por lo tanto, para una determinada resina se tienen distribuciones de peso molecular con una amplitud y forma, muy diferentes. El peso molecular influye en las propiedades físicas de las resinas de polietileno, como la viscosidad, el agrietamiento por estrés ambiental y la resistencia al impacto. [72].

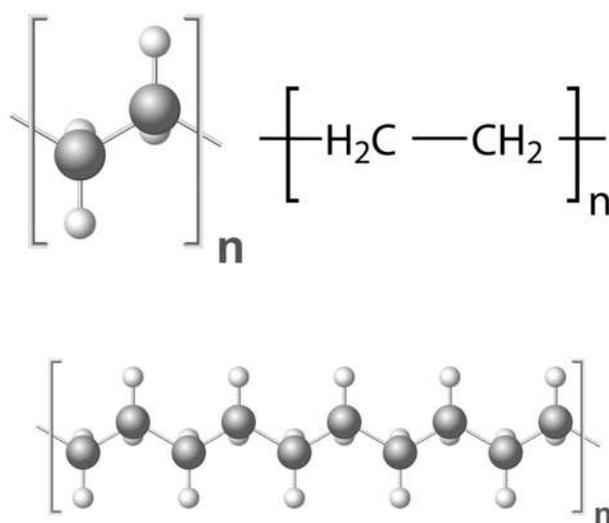


Figura 1.6: Molécula de Polietileno Lineal.

La reacción química (general) de polimerización de etileno para dar polietileno lineal, es la siguiente:



La distribución de peso molecular de una resina de polietileno se representa en una escala semilogarítmica, con el peso molecular en el eje 'x' y la masa fraccionaria en el eje 'y'. Un ejemplo de una distribución simple y típica, de una resina de polietileno, se muestra en la figura 1.7.

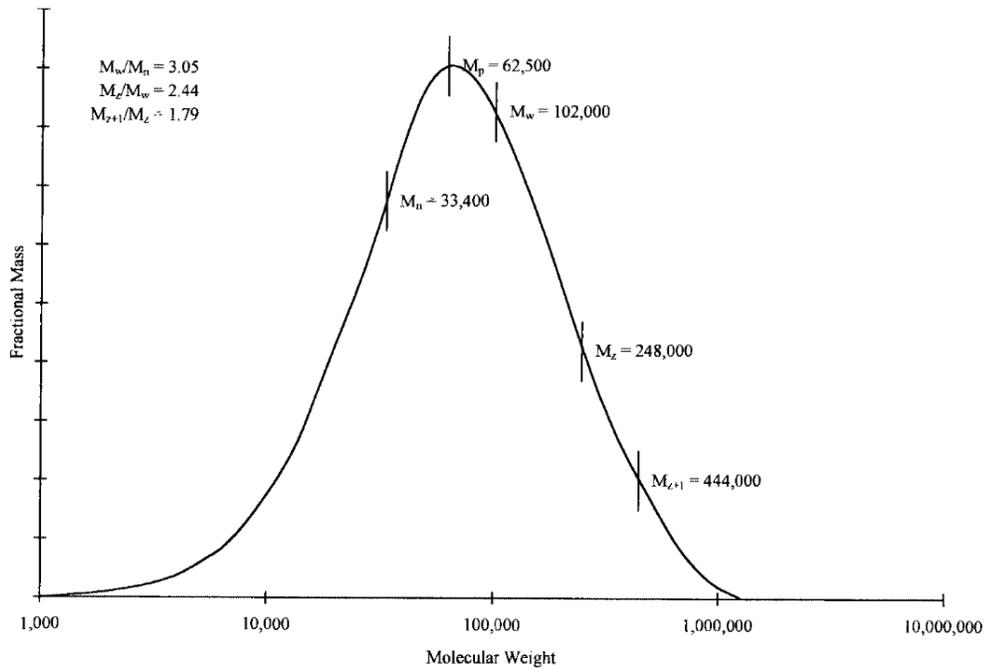


Figura 1.7: Distribución de pesos moleculares de una resina de polietileno típica.

Los valores más importantes señalados en el gráfico de distribución, son: M_n , peso molecular promedio numérico; M_w , peso molecular promedio en peso; M_p , peso molecular máximo; y los pesos moleculares mayores (M_z y M_{z+1}) [72, 46].

El peso molecular promedio numérico (M_n), se define en términos del número de moléculas y el peso molecular de las cadenas que forman una serie de fracciones que representan para la distribución del peso molecular. Por ejemplo, es común que en un gráfico de distribución del peso molecular se divide en 50 o más fracciones. Este valor se calcula en función del peso molecular de las cadenas en la fracción 'i' (M_i) y del número de cadenas en la fracción 'i' (N_i), como se

muestra a continuación [72, 46]:

$$M_n = \frac{\sum(M_i \cdot N_i)}{\sum(N_i)} \quad (1.6)$$

El peso molecular promedio en peso (M_w), se deriva de forma similar al parámetro anterior, aunque en éste se hace mayor hincapié en las especies de mayor peso molecular y no en el número de fracciones [72].

$$M_w = \frac{\sum(M_i^2 \cdot N_i)}{\sum(M_i \cdot N_i)} \quad (1.7)$$

El peso molecular máximo (M_p), es el valor que para una curva de peso molecular distribuida normalmente se coloca entre los valores de peso molecular numérico y promedio de peso [72].

1.6.1 POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

Las diferencias entre los tipos de polietileno, surgen principalmente a las ramas y tipos de ramas, que poseen las cadenas. Existen ramas que van desde simples grupos alquílicos hasta grupos derivados de ácido carboxílico. El contenido de ramificaciones se relaciona directamente con la cristalinidad y la densidad; de este modo, a mayor número de ramificaciones menor grado de cristalinidad y densidad [72].

El polietileno de alta densidad, es químicamente lo más cercano al polietileno lineal, al no tener un amplio número de ramificaciones (por esta razón se le identifica como polietileno lineal en el ámbito comercial). Posee un nivel muy bajo de defectos que dificultan su organización por lo cual, puede lograr un alto grado de cristalinidad, lo que da lugar a resinas de alta densidad. El de baja densidad, posee ramificaciones cortas (radicales alquilo con menos de 6 carbonos) y largas (radicales alquilo con un número de 100 carbonos o superior), al igual que ramificaciones dentro de las ramificaciones; dándole atributos macroscópicos como claridad de película y facilidad de procesado [72, 46].

1.6.2 MORFOLOGÍA DEL POLIETILENO

Una descripción estructural de la morfología de una muestra de polietileno exhibe una organización de las moléculas en el estado sólido o fundido. Como sólido, existe en una forma semicristalina, que cuenta con una región cristalina y una amorfa; las cadenas desordenadas de la región amorfa rodean a las moléculas que poseen un orden de corto alcance en pequeños cristales.

Una molécula típica de polietileno tiene una longitud muchas veces mayor a las dimensiones de la región cristalina y no cristalina; es por ello que, una molécula puede ser parte de varios cristales y a su vez, tener una gran extensión en la región amorfa. En el estado líquido, las moléculas de polietileno adoptan una configuración aleatoria y entrelazada. Gracias al enredo entre cadenas, el polietileno líquido tiene una viscosidad mayor que los líquidos de bajo peso molecular [72, 46].

La celda unidad, es la disposición más pequeña de segmentos de cadena de polietileno que pueden repetirse en tres dimensiones para formar una matriz cristalina (estructuración de un cristal). Las cadenas de polietileno, se empaquetan para formar cristales ortorrómbicos de forma estable. Este se caracteriza por celdas unidad cuyas caras forman ángulos de 90° entre sí, siendo desiguales las longitudes de los ejes a, b y c. Otra manera de cristalizar de este polímero, es en forma monoclinica (también llamada triclinica), esta fase metaestable se presenta en condiciones de elongación, y procesos de moldeado en frío. La forma cristalina hexagonal del polietileno sólo se presenta en condiciones experimentales de laboratorio, en ésta, los tallos de las cadenas individuales giran en ángulos de fase aleatorios con respecto a sus vecinos [72, 46]. Las formas cristalinas del polietileno lineal se muestran en la figura 1.8, con sus respectivos parámetros.

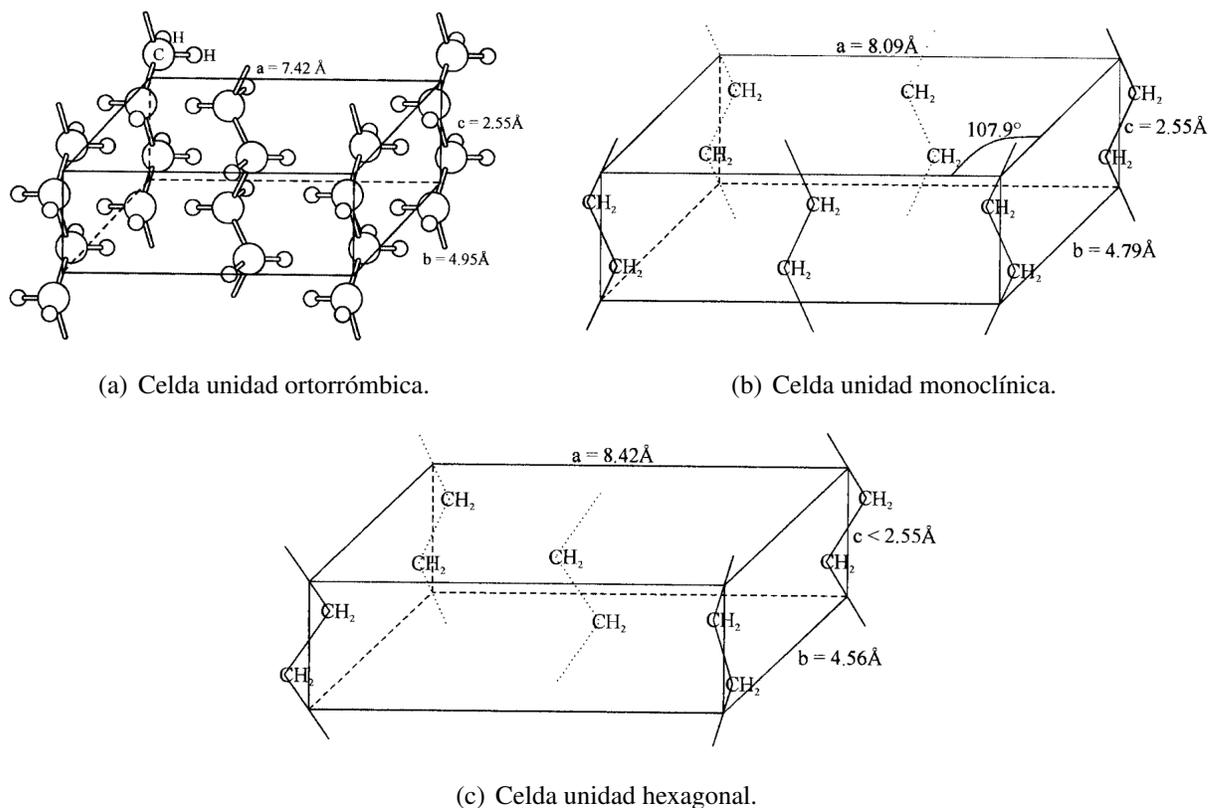


Figura 1.8: Formas cristalinas del polietileno lineal.

El polietileno forma pequeños cristales llamados lamelas o laminillas que tienen un grosor común de 50 a 200 Å y sus dimensiones laterales pueden variar de cientos de Angstroms hasta varios milímetros [72]. Las estructuras de polietileno a gran escala (mesoscópicas) más comunes están compuestas de regiones cristalinas y amorfa, que se les denominan ‘Esferulitas’. Se les conoce así porque las láminas (partes de la región cristalina) crecen hacia afuera y en forma radial, desde los sitios de nucleación. Las lamelas están rodeadas de una región no cristalina que las entrelaza formando tres tipos de uniones que son: puentes, bucles y colas. Las láminas que componen a las esferulitas con frecuencia se tuercen y bifurcan dándole un aspecto irregular. Las dimensiones de las esferulitas pueden oscilar entre unos pocos nanómetros hasta varios milímetros de diámetro. A medida que las esferulitas crecen, se impactan unas a otras para formar poliedros irregulares y debido a que están compuestas por láminas dispuestas paralelamente a sus radios y por esta razón exhiben anisotropía [72, 46]. En la figura 1.9, se muestra la morfología general de una muestra de polietileno lineal.

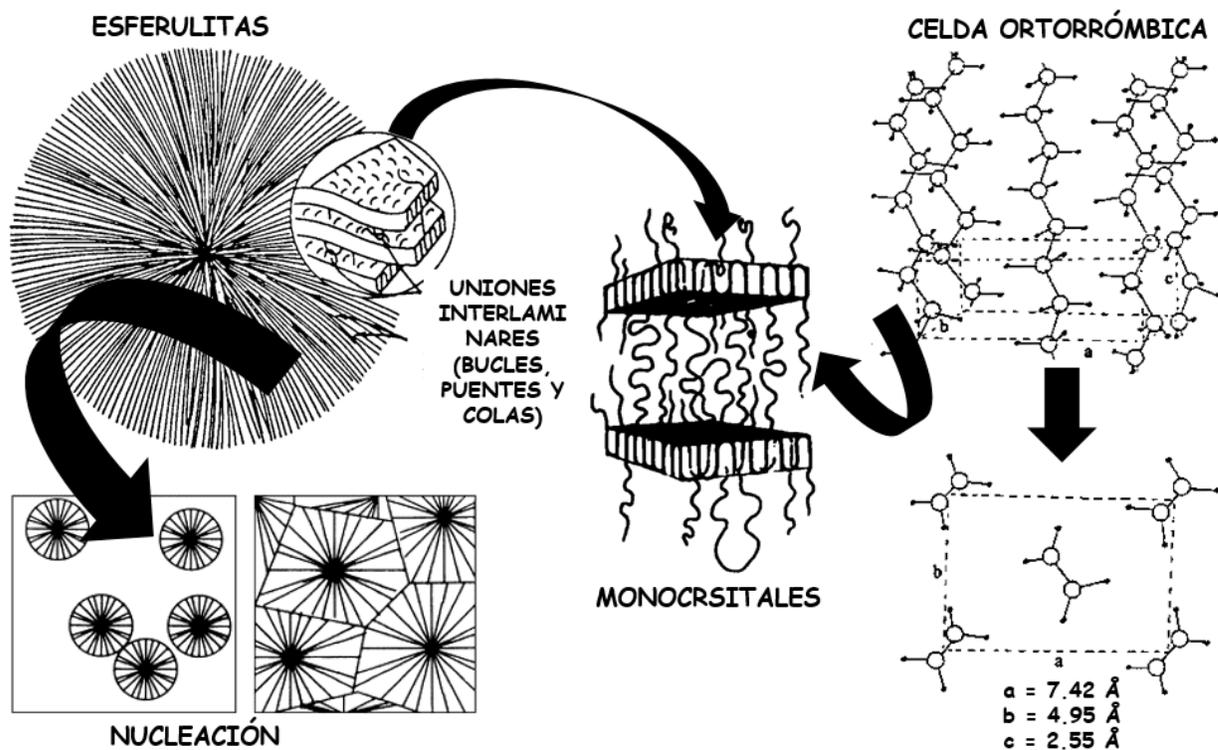


Figura 1.9: Morfología general de una muestra de polietileno lineal.

1.6.3 PROPIEDADES DEL POLIETILENO

Las distintas resinas de polietileno presentan diferencias notables en sus propiedades, así como atributos específicos, esto debido principalmente a sus características moleculares (peso mo-

lecular y ramificaciones) y morfológicas (proporciones entre material cristalino y amorfo) [46].

La densidad es la propiedad que más describe al polietileno, esto guarda relación con que otras propiedades pueden predecirse en base a ésta; por ejemplo, el conocimiento de la densidad de una muestra revela información de su morfología semicristalina (es decir, la relación entre las regiones ordenadas y desordenadas de una muestra controla sus propiedades materiales). La densidad, es función del peso molecular, el contenido de ramas y las condiciones de síntesis [72].

Según la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales, por sus siglas en inglés (*American Society for Testing and Materials* o *ASTM International*), al polietileno se le nombra comercialmente en base a su densidad [46]. Según la 'Terminología estándar relativa a los plásticos' (*ASTM-D 883-00*):

- Polietileno de alta densidad (por sus siglas en inglés: *HDPE*), con densidad $> 941 \text{ kg/m}^3$.
- Polietileno lineal de densidad media (por sus siglas en inglés: *LMDPE*), con densidad entre $926 \text{ kg/m}^3 - 940 \text{ kg/m}^3$.
- Polietileno de densidad media (por sus siglas en inglés: *MDPE*), con densidad que oscila entre $926 \text{ kg/m}^3 - 940 \text{ kg/m}^3$.
- Polietileno lineal de baja densidad (por sus siglas en inglés: *LLDPE*), con densidad igual a $919 \text{ kg/m}^3 - 925 \text{ kg/m}^3$.
- Polietileno de baja densidad (por sus siglas en inglés: *LDPE*), con densidad en un rango de $910 \text{ kg/m}^3 - 925 \text{ kg/m}^3$.

Las propiedades mecánicas de una muestra de polietileno se definen como aquellos atributos (como el módulo elástico, la resistencia al impacto, dureza y fluencia) que implican un reordenamiento físico en sus moléculas y que representan una distorsión en su morfología inicial, esto en respuesta a una fuerza aplicada. Estas tensiones externas pueden adoptar la forma de tensión, compresión, cizallamiento, torsión o combinaciones de estas. Las propiedades antes mencionadas, definen el rendimiento del material bajo la influencia de fuerzas externas [72].

El polietileno es un polímero 'termoplástico', es decir, que puede ser fundido y moldeado, varias veces sin sufrir alteraciones químicas [46]. Estas características térmicas, en especial sus temperaturas relativamente bajas de fusión y transición vítrea, definen su ámbito de aplicación. Los polímeros semicristalinos tienen un rango de temperaturas de fusión, esto ocurre porque existe una serie de puntos de fusión superpuestos que corresponden a la fusión de 'lamelas' de varios espesores (las láminas más gruesas tienen puntos de fusión más altos) que componen la región

cristalina [72].

El rango en el que el polietileno puede fundir oscila entre 120 °C y 140 °C (dependiendo de la muestra). Cuando este material se encuentra en su intervalo de fusión, se convierte en un líquido viscoso, sin presión de vapor y se comporta como un fluido no Newtoniano [46].

La temperatura de transición vítrea, también es conocida como la transición de vidrio a goma, porque se pasa de un estado rígido a uno flexible. La razón es que, los segmentos de cadena que comprenden las regiones desordenadas (amorphas o no cristalinas) exhiben muy poca libertad de movimiento y por encima de ésta, los segmentos de cadena son libres de moverse. Estos movimientos son rotaciones en los extremos de las cadenas que abarcan entre 5 y 20 átomos. Asociado a la transición está el aumento del volumen libre del sistema, un cierto volumen para que dicho segmento de cadena se mueva. Esta propiedad de los polímeros semicristalinos también oscila en un rango de temperaturas entre -130 °C y -110 °C [17].

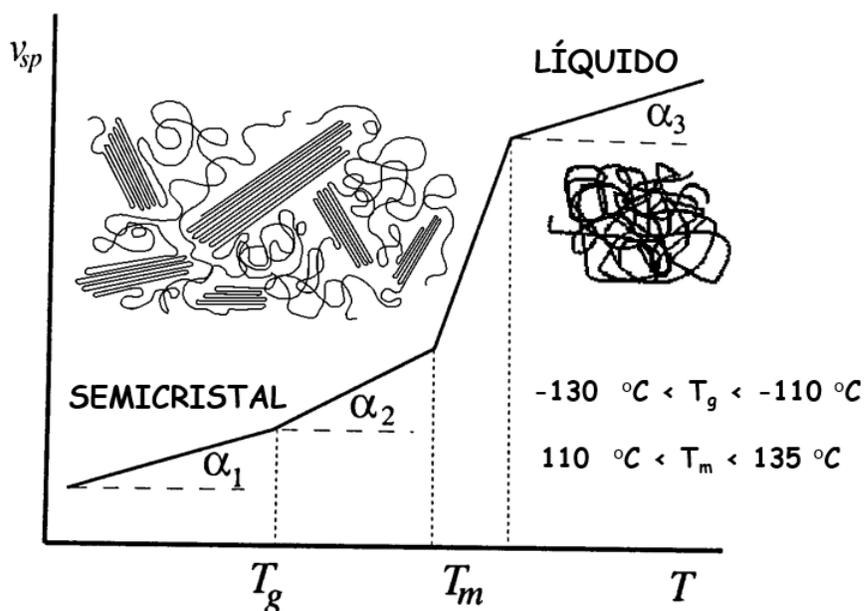


Figura 1.10: Estudio por dilatación del volumen específico de una muestra de polietileno.

1.7 MÉTODOS EXPERIMENTALES

1.7.1 DENSIDAD

Sato y colaboradores [64], estudiaron experimentalmente las propiedades (de presión, volumen específico y temperatura) de una muestra de polietileno lineal (con un grado de cristalinidad de 74.7 %), determinaron los siguientes valores de volumen específico, a una presión de 0.1 MPa:

Temperatura (K)	Volumen específico (cm^3/g)	Densidad (g/cm^3)
373.9	1.055	0.9479
473.7	1.318	0.7587

Tabla 1.2: Valores experimentales de volumen específico y densidad, para una muestra de polietileno lineal a 0.1 MPa.

En la figura 1.11, se muestran los valores experimentales de volumen específico a varias presiones para la muestra de polietileno lineal antes mencionada [64]:

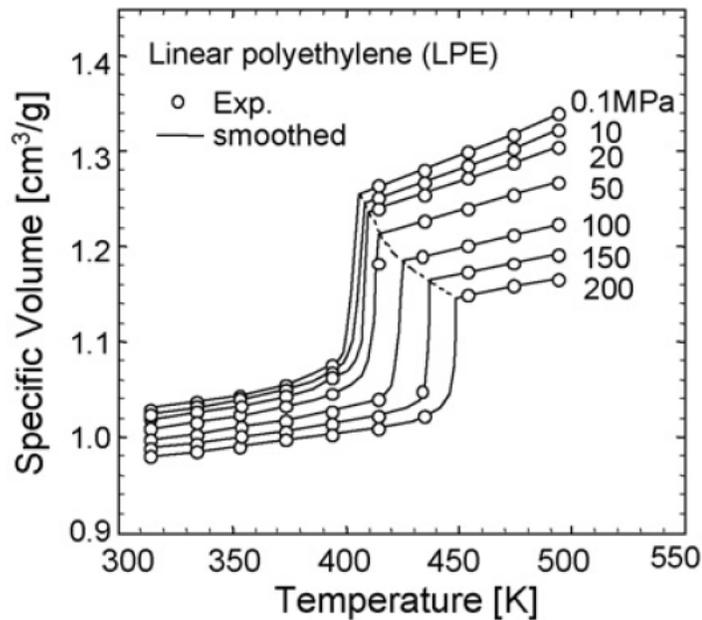


Figura 1.11: Valores experimentales PVT para una muestra de polietileno lineal.

De la figura 1.11, se pueden leer los siguientes valores: a 373.15 K se tiene un valor de 1.06 cm^3/g (una densidad de 0.9434 g/cm^3) y a 473.15 K se tiene un valor de 1.02 cm^3/g (una densidad de 0.9803 g/cm^3).

Capt y Kamal [14], obtuvieron valores experimentales que se muestran en la figura, para una resina de polietileno de alta densidad (con parámetros $M_n = 22300$ y $M_w = 74500$).

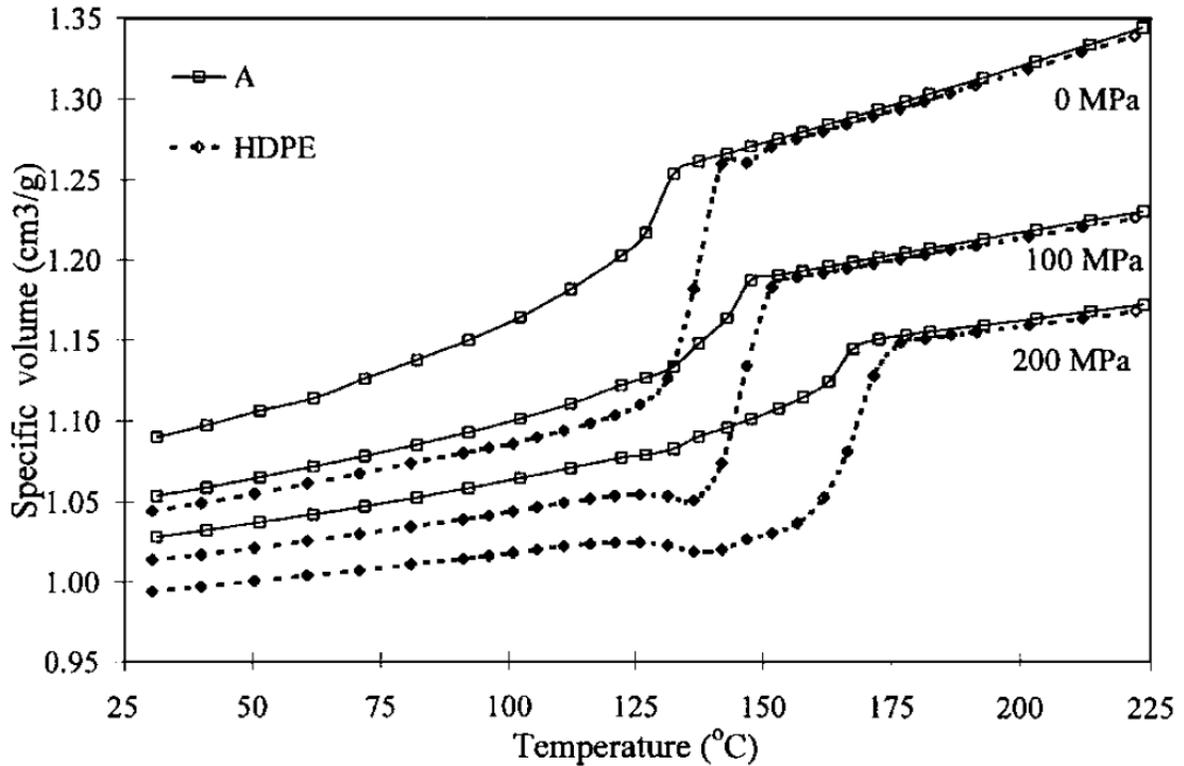


Figura 1.12: Valores experimentales de volumen específico contra temperatura de una resina *HDPE*.

De la figura **1.12**, se lee los siguientes valores: a 100 °C se tiene un valor de $1.09 \text{ cm}^3/\text{g}$ (una densidad de $0.9174 \text{ g}/\text{cm}^3$) y a 200 °C se tiene un valor de $1.32 \text{ cm}^3/\text{g}$ (una densidad de $0.7575 \text{ g}/\text{cm}^3$).

1.7.2 TENSIÓN SUPERFICIAL

Yang et al. [78], midieron experimentalmente la tensión superficial de una muestra de polietileno de alta densidad y encontraron que, ésta varía de $26.29 \pm 0.03 \text{ mN}/\text{m}$ a 160 °C hasta $25.09 \pm 0.46 \text{ mN}/\text{m}$ a 190 °C. En base a estos resultados, se generó una regresión lineal que reproduce el mejor ajuste de los datos. Resulta que todos los puntos de datos experimentales para el *HDPE* caen alrededor de una línea recta con coeficientes de correlación lineal de 0.990. El modelo, de tensión superficial (en mN/m) contra temperatura (en °C), se muestra a continuación:

$$\gamma = 31.463 - 0.032 \cdot T \quad (1.8)$$

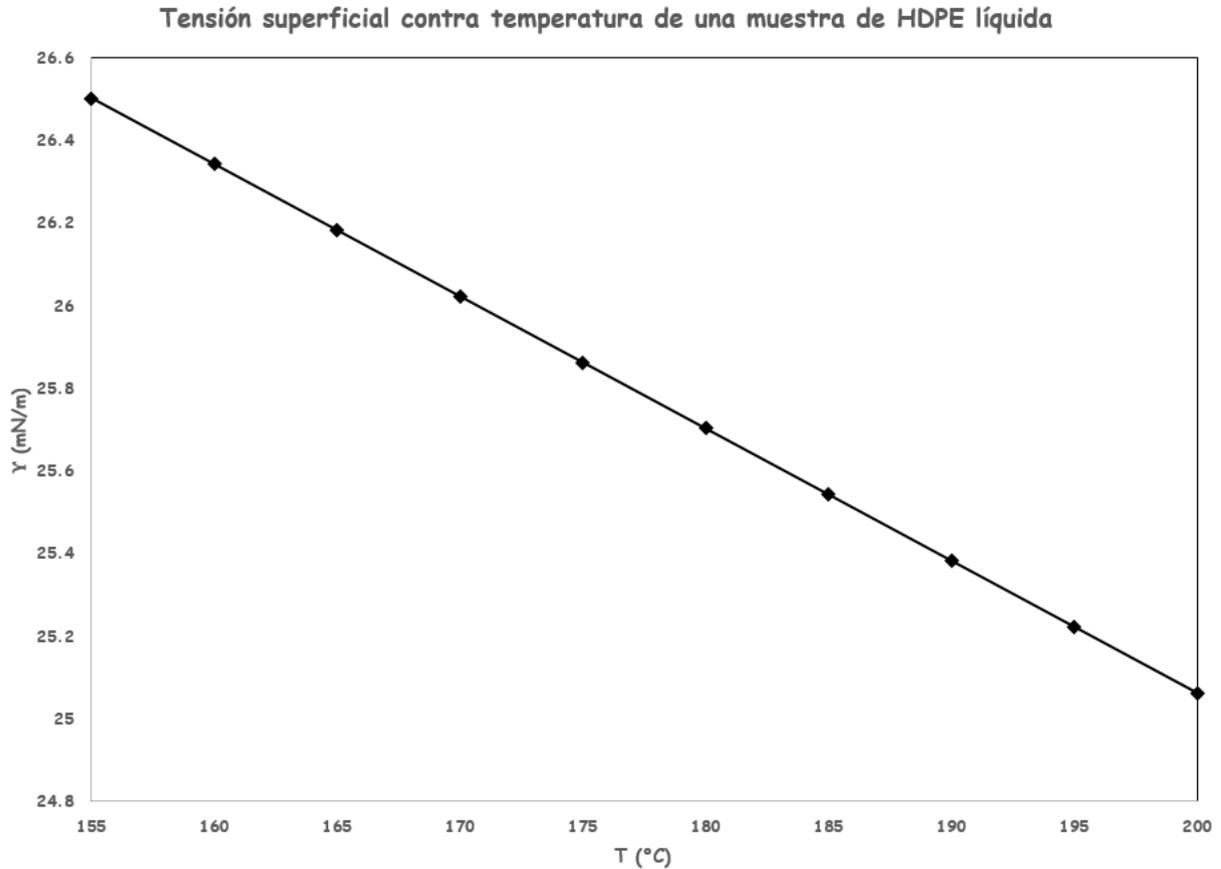


Figura 1.13: Modelo teórico de tensión superficial contra temperatura de una muestra de polietileno de alta densidad.

Realizando el cálculo de la tensión superficial (con el modelo anterior) para una temperatura de 200 °C, corresponde a 25.063 mN/m .

Dee y Sauer [20], obtuvieron en forma experimental, parámetros para el ajuste de polinomios de segundo orden con respecto a la temperatura para la tensión superficial (en mN/m) del polietileno lineal para distintos valores de peso molecular promedio numérico y peso molecular promedio en peso.

Para una muestra de polietileno lineal, con $Mn = 2100$ y $Mw = 2289$, se tiene el siguiente modelo de tensión superficial vs temperatura (en °C) [20]:

$$\gamma = 35.6 - 0.065 \cdot T \quad (1.9)$$

Para una muestra, con $M_n = 1100$ y $M_w = 1177$, se tiene el siguiente modelo [20]:

$$\gamma = 34.86 - 0.067 \cdot T \quad (1.10)$$

Ambos modelos, se muestran en forma gráfica, en la figura 1.14:

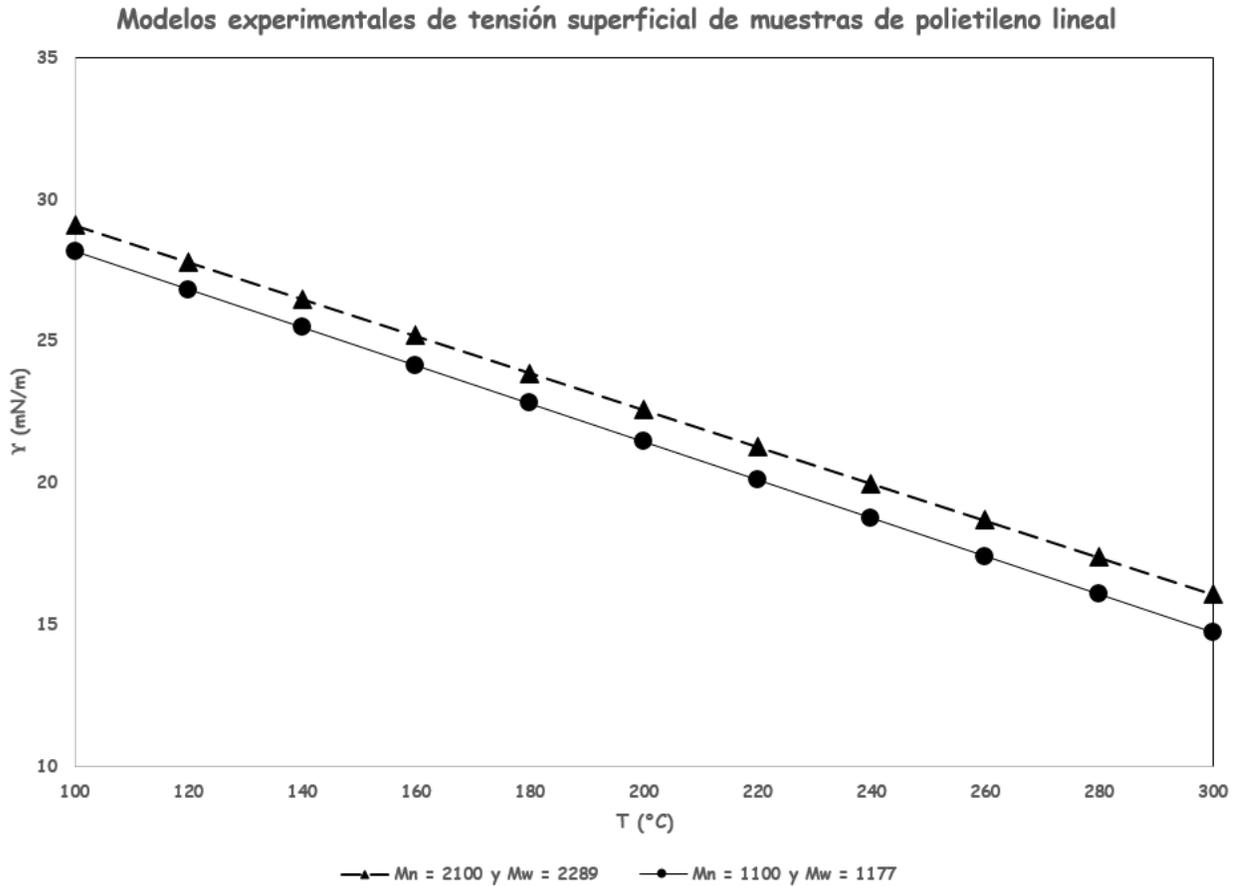


Figura 1.14: Modelos experimentales de tensión superficial contra temperatura de polietileno lineal.

De ambos modelos, se calcularon los siguientes datos de tensión superficial (en mN/m):

Muestra de polietileno	100 °C	200 °C	300 °C
$M_n = 2100$ y $M_w = 2289$	29.1	22.6	16.1
$M_n = 1100$ y $M_w = 1177$	28.16	21.46	14.76

Tabla 1.3: Valores experimentales de tensión superficial para dos muestras de polietileno lineal.

1.8 MÉTODOS TEÓRICOS

1.8.1 DENSIDAD

Se han generado curvas de densidad (en g/cm^3) contra temperatura (en $^{\circ}C$) para polietileno de alta densidad mediante el *software* *MOLDFLOW* (programa para simular el flujo de un polímero en un molde a través de la técnica de moldeo por inyección y que es del tipo de programas de cálculo de elementos finitos) [78]:

$$\rho = \frac{1}{10.467 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1.132} \quad (1.11)$$

Con el modelo anterior, se genera la siguiente gráfica:

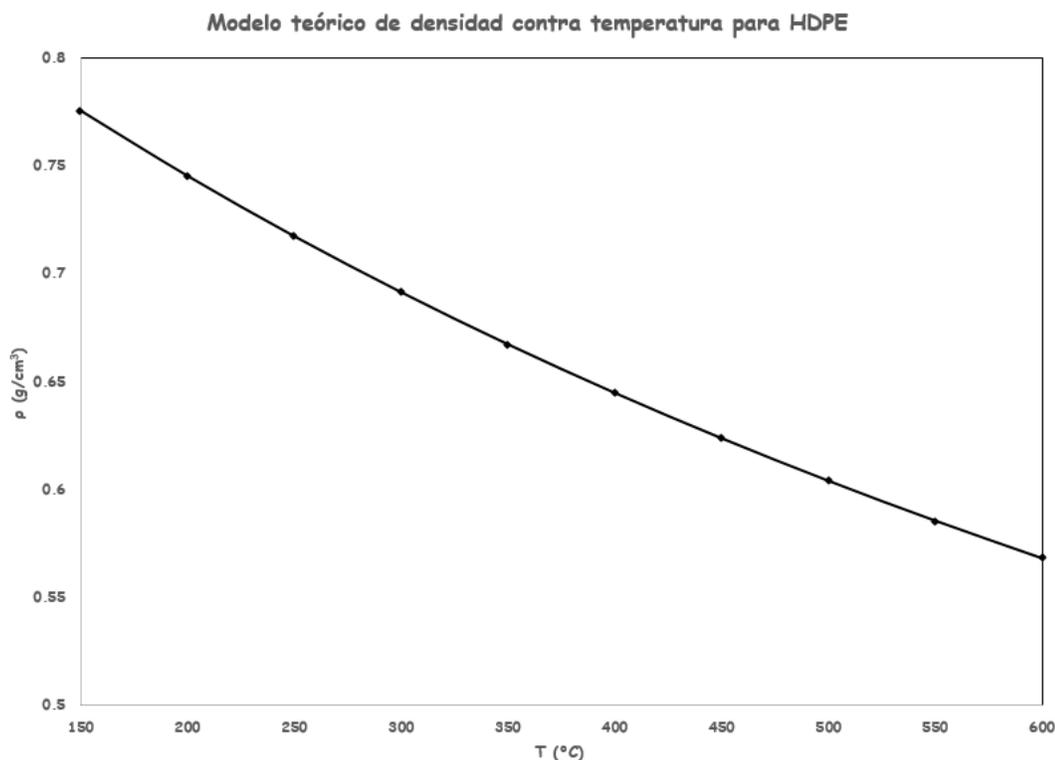


Figura 1.15: Modelo teórico de densidad contra temperatura de polietileno de alta densidad.

La ecuación **1.11**, es válida para el cálculo de la densidad de polietileno de alta densidad arriba de una temperatura igual a $150^{\circ}C$.

En base al modelo anterior, se tiene que para una temperatura de $200^{\circ}C$, la densidad corresponde a un valor de $0.7455 g/cm^3$ y para $300^{\circ}C$, se tiene un valor calculado de $0.6916 g/cm^3$.

1.8.2 TENSION SUPERFICIAL

Teóricamente se puede utilizar el método del gradiente de densidad de Cahn-Hilliard junto con las ecuaciones de Flory-Orwoll-Vrij (FOV), así como las ecuaciones de Sánchez-Lacombe (SL) para predecir las tensiones superficiales. En la siguiente figura 1.16, se muestran modelos de tensión superficial contra temperatura en el intervalo de fusión de muestras de polietileno y alcanos lineales con hasta 150 carbonos [20].

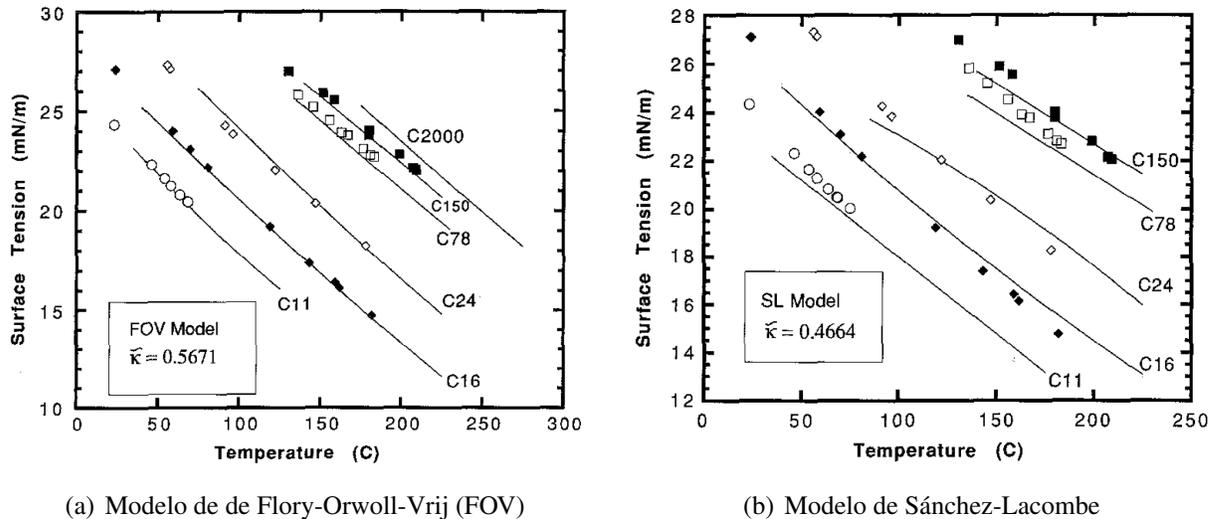


Figura 1.16: Modelos teóricos para el cálculo de la tensión superficial de polietileno lineal y alcanos lineales mayores.

De la figura 1.16, se pueden leer los siguientes valores de tensión superficial: para C_{2000} a 200 °C, corresponde un valor de 23.5 mN/m ; para C_{150} a 200 °C, corresponde un valor de 23 mN/m (ambos valores por el método teórico FOV); y para C_{150} a 200 °C, corresponde un valor de 23 mN/m (por el método SL).

1.9 SIMULACIÓN MOLECULAR

La simulación es la experimentación a través de un modelo simplificado de un fenómeno real en un espacio y tiempo de interés o que resulten significativos para el entendimiento del fenómeno. Al realizar la simulación de un sistema se pretender poner en práctica diferentes tipos de hipótesis que se tiene sobre un fenómeno. Esto significa llevar a cabo experimentos con el sistema de simulación bajo diferentes condiciones [71]. Un modelo de simulación debe figurar las características esenciales del fenómeno real y debe poder describirse en forma matemática y algorítmica. Por lo general la simulación se realiza mediante la resolución de un conjunto de modelos matemáticos en forma analítica o numérica en un esquema algorítmico, todo esto con el soporte de

herramientas computacionales. Las dimensiones del modelo de simulación deben ser las adecuadas para representar el fenómeno y para un modelo que es dinámico debe representar al fenómeno en una escala de tiempo continua o discreta (por intervalos de tiempo de tamaño suficiente para describir la evolución temporal) [19, 29, 71].

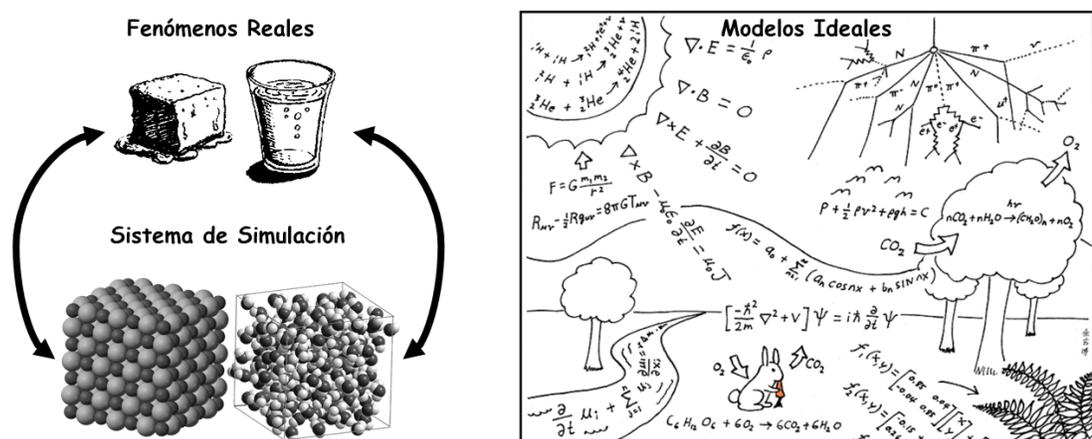


Figura 1.17: Representación de un fenómeno real a través de un modelo simplificado de simulación.

La química computacional, estudia las propiedades de sistemas químicos a escalas atómicas y moleculares, con intervalos de tiempo equiparables a las vibraciones atómicas y rotaciones moleculares. Esta es una técnica de simulación computacional que mediante una herramienta de *software* realiza la resolución de modelos matemáticos al igual que el tratamiento estadístico de los resultados, que describen propiedades de sistemas químicos [19, 29, 71]. Esta disciplina, presenta dos enfoques deterministas, uno basado en la mecánica clásica y otro en la mecánica cuántica. Ambos enfoques se basan en que, dadas las condiciones iniciales se puede predecir la evolución temporal de un sistema químico. La primera metodología considera un sistema formado por 'N' átomos (representados como esferas rígidas sin considerar explícitamente los electrones) que interactúan entre sí por superficies de energía potencial y su comportamiento se rige por las leyes de la dinámica clásica y cinemática clásica. La segunda metodología describe a los átomos con un núcleo y una región electrónica en forma explícita y se basa en la resolución de la ecuación de onda de Erwin Schrödinger. A su vez, esta metodología tiene varias técnicas de simulación, entre las que destaca *Ab Initio* o 'desde los primeros principios', que consiste en obtener los parámetros de onda del sistema químico a partir de constantes físicas fundamentales [50].

Los experimentos *In silico* o de simulación por computadora tienen un tiempo de cálculo que depende del tamaño del sistema de estudio (desde un átomo hasta millones de ellos), del tiempo de simulación (desde un femtosegundo hasta un nanosegundo) y principalmente del equipo de cómputo. Éste puede ser, una unidad *CPU* (*Central Processing Unit*) de alto rendimiento o un

Cluster que es un conjunto de ordenadores conectados entre sí por una red, que realizan cálculos en forma paralela y que emulan una sola unidad de cómputo [43].

Otro enfoque que posee la simulación molecular, es uno que está basado en modelos de probabilidad y que por tanto no es determinista, puesto que sólo describe un estado del sistema con lo cual, las posiciones de las partículas evolucionan en forma aleatoria. Un ejemplo de esto es el método de Montecarlo, que es útil para simular estados de sistemas moleculares complejos que evolucionan de manera aleatoria (por ejemplo, cadenas poliméricas en solución o equilibrios entre un líquido y un vapor). [29, 71].

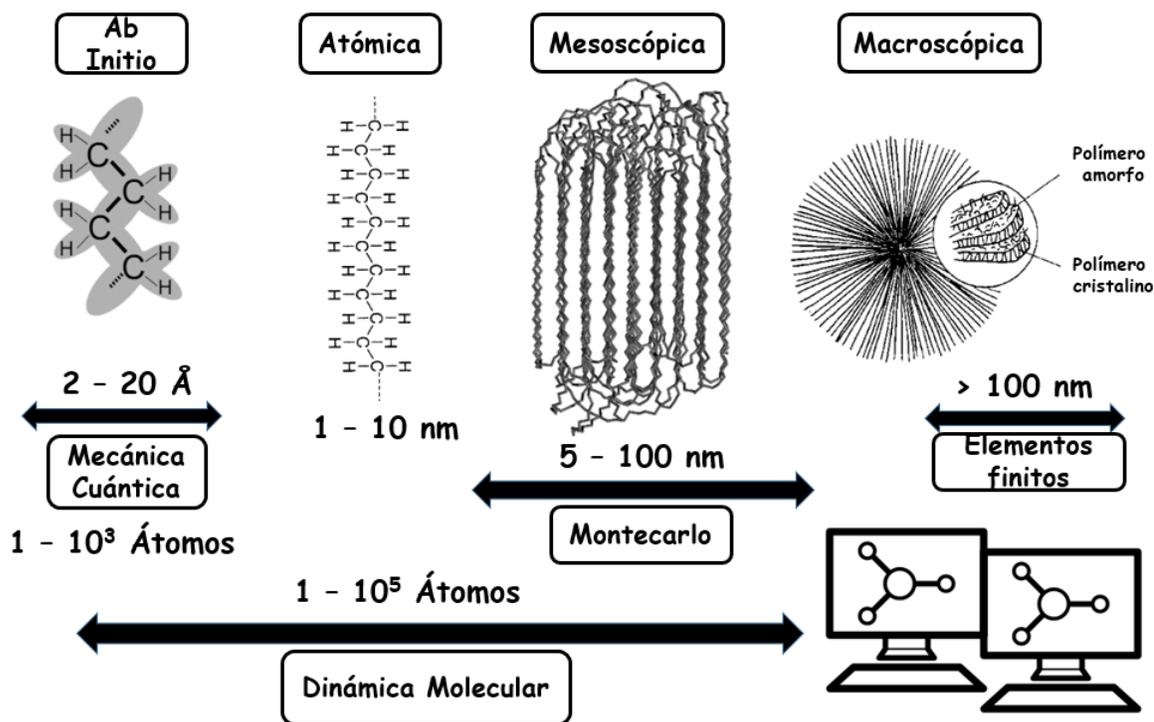


Figura 1.18: Escalas de longitud y átomos, en la simulación computacional.

La simulación molecular permite estudiar sistemas a condiciones específicas (como dimensiones y tiempos, que son importantes para comprender un fenómeno Físicoquímico), imprácticas (por ejemplo, evaluar las propiedades de un material nuevo) y extremas (condiciones de temperatura y presión, elevadas). Por otro lado, sirve para validar hipótesis acerca de las posibles interacciones de un sistema y se validan resultados a través de la comparación con datos experimentales. Por lo tanto el experimento computacional o *In silico* no se puede considerar como un caso aparte del experimento de laboratorio [19, 29, 71]. En la figura 1.18, se muestra una representación esquemática general de las escalas de simulación [71].

1.10 DINÁMICA MOLECULAR

La dinámica molecular es una metodología computacional enfocada en el cálculo numérico a un tiempo discreto de las trayectorias de ‘N’ átomos (la evolución temporal atomística) en un sistema a partir de las interacciones atómicas descritas por campos de fuerza o potenciales de interacción [19, 29, 71].

El cuello de botella en los cálculos de una simulación por dinámica molecular resulta en el cálculo de fuerzas de un átomo con todos los demás átomos que forman el ensamble. Una forma de optimizar el tiempo de cálculo es considerar interacciones efectivas entre átomos hasta una cierta distancia radial a la cual se considera que un átomo puede tener una interacción de fuerza con otro átomo circundante. Esta consideración resulta válida puesto que existe una distancia dentro de la superficie potencial a la cual las interacciones entre átomos son aproximadamente nulas [19, 29, 71].

Con el surgimiento del cálculo computacional en forma paralela se ha logrado simular sistemas de un gran número de átomos (de 50000 a 100000) como sistemas biomoleculares como lo son proteínas en solución con solvente explícito detallando las interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas, esto mediante la implementación de modelos de grano grueso (pseudoátomos que representan las interacciones conjuntas de un grupo de átomos) se han podido simular interacciones de estos sistemas hasta por microsegundos que es el tiempo en el que se pueden apreciar fenómenos biomoleculares como estabilidad y el cambio de conformación de las proteínas [33].

1.11 FÍSICA ESTADÍSTICA

Mediante el estudio de una porción microscópica de un fenómeno real que representan una abstracción espacial, que comprende miles o millones de átomos y femtosegundos en una escala temporal, bajo ciertas restricciones que simplifiquen el caso de estudio (como por ejemplo, un solo átomo que reproduzca las mismas interacciones); con esto, se pretende entender el modelo del fenómeno a escala macroscópica o mesoscópica. La información promedio de los átomos que componen al sistema microscópico o la información que emana del cálculo las trayectorias de los átomos en un tiempo representativo del fenómeno, permiten entender las variables del estado macroscópico, aquellas que son medibles experimentalmente y que son parte del estudio de la termodinámica [62].

La física estadística mediante sus postulados fundamentales, que están basados en el comportamiento de grupos representativos de un sistema, permite comprender el nexo entre el comportamiento de los sistemas microscópicos (que contienen aproximadamente menos de un millón de átomos) y los sistemas macroscópicos (que poseen una cantidad de átomos en el orden de la

constante de Avogadro). Esta conexión se logra en gracias a distribuciones de probabilidad que relacionan la energía entre ambos tipos de sistemas. A la parte de la física estadística que estudia los sistemas basados en la mecánica clásica o cuántica, en equilibrio térmico, mecánico y químico, se le denomina mecánica estadística [74, 40]. En un sistema de 'N' átomos que interactúan entre sí por campos de fuerza (interacción basada en la mecánica clásica) se puede describir su comportamiento dinámico a través de la posición y momentum de cada partícula en un sistema de referencia determinado. Cuando el sistema es modelado en un marco de referencia de tipo cartesiano con tres direcciones espaciales, el estado de cada átomo estará descrito por sus tres coordenadas de posición y su cantidad de movimiento, en las tres direcciones. Un microestado está dado por estos parámetros, para cada partícula de sistema, con lo cual, la evolución temporal de los 'N' átomos en éstas coordenadas da como resultado un espacio de seis dimensiones que es conocido como el espacio de fase, donde cada punto de este espacio representa un estado de energía de una partícula y por lo tanto existe una distribución en el espacio de fase de estados energéticos de los 'N' átomos que es generada por sus distintas trayectorias [62].

Una variable macroscópica observada en un sistema físico-químico, se puede predecir a través de una distribución de probabilidad o una función de partición de los microestados que son permitidos para un determinado macroestado que compone un ensamble estadístico. Las variables macroscópicas que describen el equilibrio termodinámico de un sistema son esencialmente la temperatura (para el equilibrio térmico) y la presión (para el equilibrio mecánico). Por otra parte, los estados macroscópicos de sistemas en equilibrio son representados por variables como la densidad, volumen, energía interna, entalpía, energía libre de Gibbs, energía libre de Helmholtz, entre otras. En un caso donde existe una transferencia de energía de un sistema a otro, las variables macroscópicas como el calor y el trabajo, describen estos procesos termodinámicos [74, 40].

Un ensamble estadístico simula un sistema macroscópico y está formado por el promedio de una distribución de probabilidad de los estados de energía de escala microscópica y que adicionalmente cumplen con las restricciones que imponen las variables macroscópicas. La física estadística se basa en tres postulados que dan fundamento a representar variables macroscópicas observadas mediante variables calculadas a través de un análisis estadístico de promedios de estados energéticos de los microsistemas o del promedio de las trayectorias de los átomos en un ensamble en equilibrio termodinámico [62]. El postulado de igual probabilidad *a priori* se puede interpretar de modo que todos los microestados que dan lugar a los macroestados que forman parte de un ensamble estadístico tienen la misma probabilidad de presentarse en una situación de estado de equilibrio termodinámico. El segundo postulado es el de la hipótesis ergódica que plantea que sí la evolución temporal de un sistema está sujeto a la misma, no son importantes las condiciones iniciales o su configuración inicial puesto que al cabo de un tiempo promedio (intervalo de tiempo

significativo en el que se desarrolla el estado de equilibrio termodinámico) se acaban generando las configuraciones energéticas necesarias para representar un promedio de una variable macroscópica en términos de un promedio de una variable microscópica (como lo es por ejemplo, la temperatura promedio en términos de la energía cinética promedio de un sistema ideal gaseoso). Esta hipótesis es importante porque así se fundamenta no se debe experimentar un tiempo muy largo (un tiempo que se aproxime al infinito) sino que con un tiempo significativo que represente al fenómeno se logra la estimación de propiedades macroscópicas. El postulado de Gibbs establece que las variables macroscópicas observadas de sistemas de la naturaleza son equivalentes con las propiedades promedio obtenidas de los ensambles estadísticos. Con este postulado se acepta la compatibilidad entre la física estadística y la termodinámica [15].

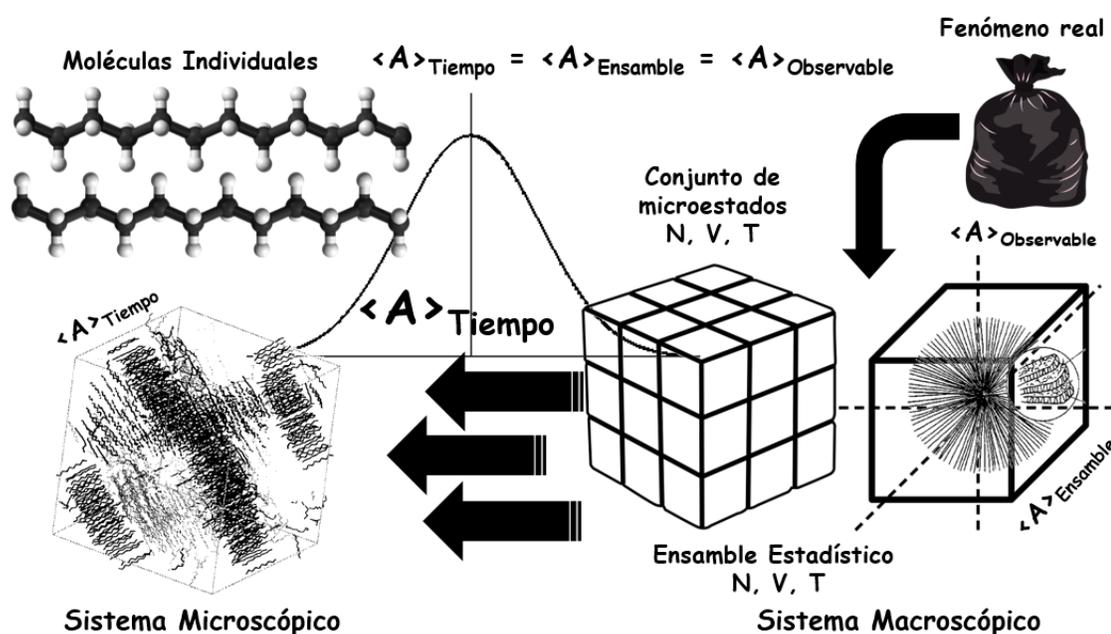


Figura 1.19: Postulados fundamentales de la física estadística como nexo entre la escala microscópica y la macroscópica.

En el contexto de la dinámica molecular se da una configuración inicial por la cual se llegue a una condición de equilibrio termodinámico en un cierto tiempo. El ensamble macroscópico se simula mediante un espacio sin fronteras físicas (por lo general espacios tridimensionales como un prisma rectangular o un cubo) y mediante un tiempo de simulación en el estado de equilibrio que permita calcular las propiedades macroscópicas de grupos [29, 19].

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍAS DE DINÁMICA MOLECULAR

2.1 INTRODUCCIÓN

La dinámica molecular, es una técnica de simulación por computadora de sistemas compuestos por átomos y moléculas, que interactúan siguiendo los postulados de la mecánica clásica y las leyes del movimiento de Newton. Los movimientos de las partículas se suscitan por la energía potencial que poseen debido a su posición en un campo de fuerza que es el resultado de distintos factores como, el principio de exclusión de Pauli, fuerzas de dispersión; energías de enlace, de ángulo de flexión y de ángulo de rotación. Esta metodología tiene como propósito generar información microscópica que proporcionan las trayectorias de las partículas durante un intervalo de tiempo y que se generan resolviendo numéricamente las ecuaciones de movimiento [22].

La técnica de simulación por dinámica molecular, se establece por primera vez a finales de la década de los cincuentas (1957-1959) con los estudios de Alder y Wainwright, sobre el cálculo de las trayectorias en la interacción de 'N' cuerpos (considerados como esferas rígidas), resolviendo en forma numérica las ecuaciones de movimiento de la mecánica clásica. Como consecuencia del surgimiento de esta técnica, en 1964, Rahman estudia el comportamiento de Argón en estado líquido y más tarde en 1974, estudia el comportamiento de agua líquida. A finales de los setentas, se inician los estudios de proteínas con el caso de inhibición de la acción de la enzima tripsina en el páncreas bovino. A partir de ésta época, la dinámica molecular se potenció con el avance en el nivel de cómputo (extendiendo su escala de simulación a mayor número de átomos y menor tiempo de cómputo), al igual que se nutrió de nuevas técnicas basadas en la mecánica cuántica [9].

La metodología general de una simulación por dinámica molecular, consta de cuatro etapas: inicialización, equilibramiento, simulación por dinámica molecular y análisis de resultados. En la primera etapa, se determina el tipo de ensamble a utilizar (microcanónico, canónico, grancanónico o isotérmico-isobárico) y sus dimensiones; el número de átomos y sus posiciones (la configuración espacial de menor energía, en caso de simular sistemas moleculares); los potenciales de interacción que representen las fuerzas intermoleculares e intramoleculares; especificar el estado termodinámico inicial y el estado termodinámico de equilibrio (en términos de las variables naturales que representen al ensamble). La segunda etapa, consiste en llevar el sistema a las condiciones de equilibrio termodinámico mediante la manipulación de las variables naturales del ensamble. La tercera etapa, consta principalmente del cálculo de fuerzas sobre las partículas del sistema mediante las funciones de potencial de interacción; esta parte de la metodología es el cuello de botella de una

simulación, es donde se recurre a técnicas como el truncamiento de potencial, lista de vecinos, convención de mínima imagen y cómputo por paralelización, que optimicen el tiempo de simulación; ésta etapa también comprende integración numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton, mediante algún algoritmo de integración (Verlet, velocidad de Verlet, Leap-Frog, Beeman's, etc); ésta etapa se concluye una vez se llega al número de pasos programado que representa el tiempo de simulación y quedan descritas las trayectorias atomísticas. La última etapa, comprende el análisis de los datos microscópicos que confluye en el cálculo de las propiedades macroscópicas (mediante un análisis estadístico) de interés, del sistema simulado; entre las propiedades termodinámica que más destacan, son: el perfil de densidad, el perfil de presiones e información de equilibrio de fases; la tensión superficial es una propiedad de interés en sistemas microscópicos [70]. En la figura 2.1, se esquematiza la metodología general de una simulación por dinámica molecular:

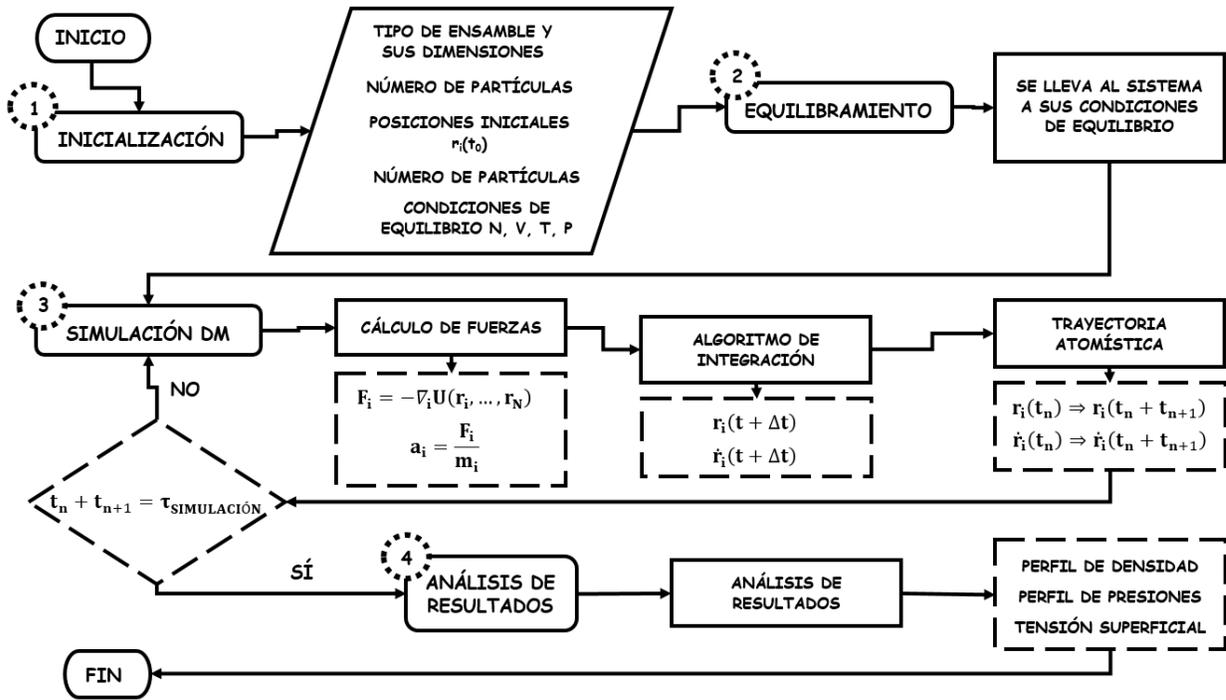


Figura 2.1: Metodología general de dinámica molecular.

La dinámica de un sistema compuesto de 'N' cuerpos se puede entender desde una perspectiva Hamiltoniana de la mecánica clásica. El Hamiltoniano, es una función escalar que representa la energía total o mecánica de un ensamble microscópico y si las fuerzas de las partículas que lo componen son conservativas, es decir, que dichas fuerzas sólo dependen de la posición, esta función representa la suma de la energía cinética y potencial del total de las partículas [69].

$$H(\rho, r) = H(\rho_1, \dots, \rho_N, r_1, \dots, r_N) = E_{Cinética} + E_{Potencial} \quad (2.1)$$

En función del momento (ρ_i) y masa (m_i) de las partículas, así como del potencial de interacción ($U(r_i)$), se tiene que:

$$H(\rho, r) = H(\rho_1, \dots, \rho_N, r_1, \dots, r_N) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\rho_i^2}{2m_i} \right) + U(r_1, \dots, r_N) \quad (2.2)$$

Las derivadas parciales de esta función sirven para derivar las expresiones de movimiento. Su derivada parcial respecto al momento conjugado, es la velocidad de una partícula:

$$\frac{\partial H}{\partial \rho_i} = \dot{r}_i = \frac{dr_i}{dt} = \frac{\rho_i}{m_i} \quad (2.3)$$

Su derivada parcial respecto a la posición, es la fuerza sobre cada partícula:

$$-\frac{\partial H}{\partial r_i} = -\nabla U(r_i, \dots, r_N) = \dot{\rho}_i = F_i(r_i, \dots, r_N) \quad (2.4)$$

Un potencial de interacción, se puede entender como el gradiente (negativo) de un campo escalar, que da como resultado fuerzas conservativas, si estas interacciones sólo dependen de la posición.

$$F_i = -\nabla U(r_i, \dots, r_N) \quad (2.5)$$

De la segunda Ley de Newton, la masa inercial de la partícula, es la que determina la aceleración bajo la influencia de una fuerza:

$$F_i = m_i \cdot \ddot{r}_i \quad (2.6)$$

Donde, la aceleración se expresa como la segunda derivada del vector de posiciones:

$$\ddot{r}_i = \frac{d}{dt}(\dot{r}_i) = \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{1}{m_i} \cdot F_i \quad (2.7)$$

La evolución temporal de una especie química está en función de la primera y segunda derivada del vector de posición con respecto al tiempo, su masa y de todas las fuerzas a las que está sujeta en el sistema. De modo que sí se quisiera obtener la dinámica completa de un sistema de

'N' cuerpos, en forma analítica (dinámica de forma continua) se deberían resolver '3N' ecuaciones para la primera derivada del vector de posiciones (o la velocidad) en forma conjunta con '3N' ecuaciones para la segunda derivada del vector de posiciones (o la aceleración); dando un sistema de '6N' ecuaciones diferenciales ordinarias. Para dos o tres partículas la dinámica de forma continua sería algo práctico pero para sistemas de 10^3 o 10^5 átomos, que son rutinarios en las simulaciones atómicas y por lo tanto, resulta imposible e impráctico. Para dar solución a esta problemática se recurre a una dinámica de forma discreta resultado de una integración numérica de estos sistemas de ecuaciones antes mencionados, con un intervalo de integración del tamaño de 1 a 2 femtosegundos, siendo este un paso de tiempo adecuado para aproximarse a una dinámica continua sin acumular errores significativos en el método de cálculo (errores de truncamiento y errores de redondeo). La forma en la que se calculan las posiciones, velocidades, fuerzas y aceleraciones se desarrolla mediante diferentes algoritmos; entre los más utilizados están, el algoritmo de Verlet, de *Velocity-Verlet* (algoritmo de velocidad de Verlet), algoritmo de *Leap-frog* (algoritmo del salto de rana), entre otros más, que son utilizados en la mecánica clásica [65].

2.2 CONDICIONES PERIÓDICAS

Las simulaciones de dinámica molecular de ensambles que contienen un número de átomos mayor a 10^5 son posibles, aunque cabe resaltar que, los sistemas macroscópicos contienen más de un mol de átomos. Dado que es prácticamente imposible llevar a cabo simulaciones de dinámica molecular con una cantidad macroscópica de átomos, se recurre a técnicas de simulación que permitan reproducir un sistema de dimensiones infinitas a partir de algunas restricciones en el ensamble microscópico. Una forma de emular un sistema microscópico infinito, es mediante las condiciones de frontera periódicas, que consiste en definir un volumen de dimensiones finitas (por lo general en forma de paralelepípedo) que contenga a los átomos y cuyas fronteras no sean físicas; es decir, que cada frontera ponga en contacto el sistema con una copia idéntica (celda imagen) del mismo, en la misma disposición espacial. Una de las consecuencias de esta simplificación es que, si un átomo sale por una frontera del ensamble, de forma instantánea entrará por el lado contrario. Debido a que no existen fronteras físicas, no se dan interacciones distintas por parte de los átomos que se encuentran cerca de los límites del ensamble [28]. En la siguiente figura 2.2, se ilustra el concepto de las condiciones de frontera periódicas en una superficie infinita de polietileno.

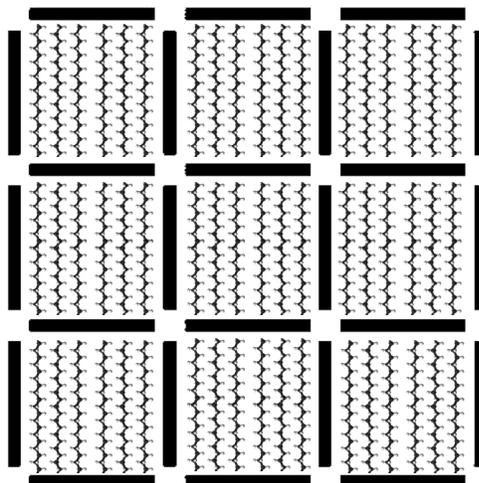


Figura 2.2: Condiciones de frontera periódicas.

En la metodología por dinámica molecular, el cuello de botella del algoritmo, es el cálculo de las fuerzas sobre cada átomo, debido a que si se considera un potencial de interacción por pares de átomos, se tienen que calcular las fuerzas sobre un átomo que ejercen los ‘N-1’ átomos restantes. Una solución a esta situación, es establecer una ‘convención de mínima imagen’, que es una restricción que establece que un átomo del sistema sólo puede tener interacción con un átomo de una única celda imagen. Para reproducir esta restricción a una rutina de simulación, se tienen varias técnicas. Una de ellas, consiste en truncar la distancia de los potenciales de interacción hasta una longitud efectiva de interacción (más allá de esta distancia las interacciones de fuerza son nulas) que por lo general, es igual a la mitad del lado más pequeño del volumen del ensamble. Implementar esta idea de un potencial truncado o radio de corte, implica conocer las distancias entre un átomo y los ‘N-1’ restantes y compararlas con el radio de corte; para optimizar tiempo de cómputo, existen técnicas para reducir el número de comparaciones de las distancias entre pares de átomos, entre ellas destacan, las listas de celdas y listas de vecinos de Verlet. Ésta, consiste en generar una lista de las posiciones de los átomos que se encuentran a una distancia un tanto mayor que el radio de corte (su elección depende de las características del sistema) de un determinado átomo. Esta lista de vecinos, se actualiza cada cierto número de pasos de integración (entre 5 y 10) o cuando un átomo en la lista se mueva una distancia equivalente al radio de la lista de vecinos menos el radio de corte. El método de las listas de celdas, es dividir la celda de simulación en un número determinado de celdas que contenga listas de las posiciones de los átomos, con lo cual, sólo se calculan las interacciones entre pares de átomos dentro de las celdas y a una distancia menor o igual al radio de corte [26]. En la figura, se muestra un esquema de interacción truncada, donde el radio menor que encierra a la molécula es el radio de corte y el radio mayor, el radio de la lista de vecinos de Verlet.



Figura 2.3: Radio de corte y distancia de la lista de vecinos de Verlet.

2.3 ENSAMBLES ESTADÍSTICOS

Los ensambles estadísticos sirven para vincular la información del mundo microscópico como lo son las posiciones y los momentos, de cada partícula en un instante de tiempo; con las variables de grandes grupos de partículas o las variables macroscópicas que son observables en experimentos de laboratorio. A medida que transcurre el tiempo de un sistema de estudio, se van generando configuraciones en su espacio de fase y se considera que el promedio temporal de una variable microscópica es igual al promedio de una variable observable; esto sí el sistema está en equilibrio y suponiendo que el muestreo de configuraciones es suficiente para representar su comportamiento [59]. Sea una variable observable ‘A’ cualesquiera, se puede definir como un promedio de una trayectoria temporal como se muestra a continuación:

$$A_{Observada} = \langle A \rangle_{Temporal} \approx \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \cdot \int_0^t A(t) dt \quad (2.8)$$

Para efectos de una simulación por dinámica molecular, es imposible llevar los promedio temporales de una trayectoria a un número muy cercano al infinito, por lo tanto, se generan promedios temporales hasta un tiempo determinado de simulación ($\tau_{Simulacion}$), el cual se considera que es suficientemente largo para representar una variable observable, partiendo de un sistema en equilibrio y en incrementos discretos de tiempo (τ) [59].

$$A_{Observada} = \langle A \rangle_{Temporal} \approx \frac{1}{\tau_{Simulacion}} \cdot \sum_{\tau=1}^{\tau_{Simulacion}} A(t) \quad (2.9)$$

En mecánica estadística se suele utilizar un equivalente al promedio temporal, que es un promedio de las configuraciones energéticas de las cuales está compuesto el ensamble estadístico. Esto se logra a partir, de integrar el producto de la propiedad microscópica, la función de densidad de probabilidad (que representa la probabilidad que posee un microestado en un instante determinado) y un elemento de volumen de configuraciones en el espacio fase (que no es más que producto del diferencial del vector de posiciones y del diferencial del vector de momentos, esto para las tres direcciones espaciales) [74].

$$A_{Observada} = \langle A \rangle_{Ensamble} \approx \int A(t) \cdot \rho_{Ensamble}(\rho_N, r_N) \cdot d\rho dr \quad (2.10)$$

Para sistemas en equilibrio termodinámico que un tiempo dado logran la totalidad de configuraciones en el espacio de fase, se cumple que la propiedad macroscópica observada es igual a la del promedio temporal y a la del promedio del ensamble, según la hipótesis ergódica [62, 74, 15].

El comportamiento macroscópico de un sistema en equilibrio termodinámico está en función de un número reducido de variables naturales como lo son: temperatura, presión, volumen, número de moles o partículas y potencial químico termodinámico. La teoría de las colectividades de Gibbs, establece que el estado de equilibrio macroscópico se puede entender como un conjunto copias de sistemas microscópicos y sus configuraciones energéticas asociadas, siempre y cuando se cumpla que, sean compatibles con las variables naturales macroscópicas que describen el estado. Para el cálculo explícito de las configuraciones energéticas microscópicas se debe partir de problema de los 'N' cuerpos y sus interacciones [62, 74, 15]. En el contexto de la dinámica molecular, las configuraciones energéticas microscópicas son descritas por el Hamiltoniano del sistema, a través de su evolución temporal discreta (de la posición y momento de cada partícula), es decir, una configuración está asociada a un paso o incremento de tiempo en equilibrio. La relación entre las variables microscópicas y macroscópicas, se da mediante funciones de probabilidad fundamentadas en los postulados de la mecánica estadística (ley de igual probabilidad *a priori* e hipótesis ergódica) [74].

Existen diferentes tipos de ensambles estadísticos, que se diferencian entre sí, por sus variables naturales que describen un determinado estado de equilibrio. La colectividad microcanónica, describe un sistema que no intercambia materia, ni energía con sus alrededores, es decir un sistema aislado del universo; por lo tanto sus variables naturales que los describen y que permanecen constantes son: la energía, volumen y número de partículas. El ensamble canónico, es un sistema que se encuentra en equilibrio térmico con sus alrededores (como si estuviera bajo la influencia de un baño térmico); las variables que caracterizan este ensamble y que no varían, son: la temperatura, el

volumen y el número de partículas. Un sistema abierto o que intercambia materia y energía con sus alrededores, es representado mediante el ensamble macrocanónico; sus variables constantes que lo describen son: la temperatura, la presión y el potencial químico (es aquél que describe los efectos energéticos asociados con la variación del número de partículas en el sistema). Existen variaciones de este último ensamble, que emulan sistemas isotérmicos e isobáricos (que están en equilibrio térmico y mecánico con sus alrededores); sus variables que se mantiene constantes y que describen el macro estado, son: temperatura, presión y número de partículas o potencial químico [62].

Ensamble	Sistema	Variables naturales
Microcanónico	Aislado	N, V y E
Canónico	Cerrado	N, V y T
Grancanónico	Abierto	μ , V y T
Isotérmico - Isobárico	Abierto	μ , P y T

Tabla 2.1: Ensamblés estadísticos.

2.3.1 TERMOSTATO DE *NOSÉ-HOOVER*

El control de la temperatura en una simulación por dinámica molecular es esencial, puesto que, gran parte de los fenómenos se abordan experimentalmente están referenciados a una temperatura constante. Por otra parte, para la simulación de un ensamble canónico es fundamental mantener el valor promedio de la temperatura como constante.

Un termostato de *Nosé-Hoover*, es una extensión a la dinámica del Hamiltoniano de un sistema canónico, donde se introducen partículas ficticias al sistema, dotando de restricciones a las ecuaciones de movimiento y añadiendo grados de libertad adicionales (cantidad de movimiento lineal, posición y masa, de las partículas ficticias). Debido a que el termostato es parte del sistema se puede interpretar como aquél que provoca efectos de fricción en las partículas del sistema dando un control de las fluctuaciones de temperatura [51]. Las ecuaciones que representan la dinámica de un sistema con un termostato de este tipo, son las siguientes:

$$\dot{r}_i = \frac{\rho_i}{m_i} \tag{2.11}$$

$$\dot{\rho}_i = -\frac{\partial U(r)}{\partial r_i} - \rho_i \cdot \frac{\rho_\eta}{Q} \tag{2.12}$$

$$\dot{\eta} = \frac{\rho_\eta}{Q} \tag{2.13}$$

$$\dot{\rho}_\eta = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\rho_i^2}{m_i} \right) - N \cdot K_B \cdot T \quad (2.14)$$

Donde, las ecuaciones **2.11** y **2.12**, representan las velocidad y la cantidad de movimiento lineal, de las partículas del sistema. $\dot{\eta}$, es la velocidad y $\dot{\rho}_\eta$, es el momentum, de las partículas ficticias.

El Hamiltoniano, del sistema, está dado por la siguiente Ecuación:

$$H_{NH} = U(r) + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\rho_i^2}{m_i} \right) + \frac{\rho_\eta^2}{2Q} + N \cdot K_B \cdot T \cdot \eta \quad (2.15)$$

El termostato de *Nosé-Hoover*, funciona para mantener constante la temperatura y monitorearla, pero la evolución de los sistemas no es ergódica, es decir, que es difícil generar las mismas trayectorias atómicas a partir de condiciones iniciales similares. Para corregir este error, Martyna et al. [49], ampliaron la idea del termostato, creando un esquema de la interacción con el ensamble, de más de un termostato; en el cual, sólo un termostato está en contacto con el sistema y los demás, están en contacto mutuo en serie (desde el termostato 'j' hasta el termostato 'M'). Las ecuaciones **2.11** y **2.12**, siguen siendo válidas para esta nueva metodología, pero se generan ecuaciones adicionales que generalizan el contacto térmico entre los 'M' termostatos, las ecuaciones se muestran a continuación:

$$\dot{\eta}_i = \frac{\rho_{\eta_i}}{Q_i} \quad (2.16)$$

$$\dot{\rho}_{\eta_1} = \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{\rho_i^2}{m_i} \right) - N \cdot K_B \cdot T \right] - \rho_{\eta_1} \cdot \frac{\rho_{\eta_2}}{Q_2} \quad (2.17)$$

$$\dot{\rho}_{\eta_j} = \left(\frac{\rho_{\eta_{j-1}}^2}{Q_{j-1}} - K_B \cdot T \right) - \rho_{\eta_j} \cdot \frac{\rho_{\eta_{j+1}}}{Q_{j+1}} \quad (2.18)$$

$$\dot{\rho}_{\eta_M} = \left(\frac{\rho_{\eta_M}^2}{Q_M} - K_B \cdot T \right) \quad (2.19)$$

Por último, el Hamiltoniano que describe este sistema de intercambio térmico, es el siguiente:

$$H_{CNH} = U(r) + \sum_{i=1}^N \frac{\rho_i^2}{m_i} + \sum_{j=1}^M \frac{\rho_j^2}{Q_M} + \frac{\rho_\eta^2}{2Q} + NK_B T \eta_1 + \sum_{i=2}^M K_B T \eta_i \quad (2.20)$$

2.4 ALGORITMO DE VERLET

Los algoritmos de integración numérica sirven para conocer la trayectoria de una partícula conociendo su vector de posición, velocidad y de fuerza, como condición inicial [29, 19]. Los errores debidos al cálculo numéricos, surgen del uso de aproximaciones para representar operaciones y cantidades matemáticas exactas (que por lo general, son de tipo analítico). Éstas incluyen los errores de truncamiento, que resultan del empleo de aproximaciones como un procedimiento matemático exacto, y los errores de redondeo que se producen cuando se usan números que tienen un límite de cifras significativas para representar números exactos [60].

El algoritmo de Verlet, es un algoritmo numérico que genera una aproximación a partir de valores iniciales de una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden, que es función sólo de su variable dependiente e independiente, es decir, que no es función de su primera derivada [60]. Para generar las posiciones en los tiempos $t + \Delta t$ y $t - \Delta t$, se realiza la suma de los dos términos de expansión del polinomio de Taylor en dichos puntos:

$$\begin{aligned}
 r_i(t + \Delta t) &= r_i(t) + \Delta t \cdot \dot{r}_i + \frac{1}{2!} \Delta t^2 \cdot \ddot{r}_i + \frac{1}{3!} \Delta t^3 \cdot \dddot{r}_i + O(\Delta t^4) \\
 r_i(t - \Delta t) &= r_i(t) - \Delta t \cdot \dot{r}_i + \frac{1}{2!} \Delta t^2 \cdot \ddot{r}_i - \frac{1}{3!} \Delta t^3 \cdot \dddot{r}_i + O(\Delta t^4) \\
 \hline
 r_i(t + \Delta t) + r_i(t - \Delta t) &= 2r_i(t) + \Delta t^2 \cdot \ddot{r}_i + O(\Delta t^4)
 \end{aligned}$$

Debido a que en dinámica molecular, los incrementos de tiempo son muy pequeños (del tamaño de un femtosegundo), el término del error de truncamiento se puede despreciar, por lo tanto:

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

En términos de la fuerza sobre la partícula:

$$\boxed{r_i(t + \Delta t) \approx 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \frac{1}{m_i} \cdot \Delta t^2 \cdot F_i} \quad (2.21)$$

Para obtener una expresión de velocidad, se realiza la resta de los dos términos de expansión

del polinomio de Taylor en puntos $t + \Delta t$ y $t - \Delta t$:

$$\begin{aligned}
 r_i(t + \Delta t) &= r_i(t) + \Delta t \cdot \dot{r}_i + \frac{1}{2!} \Delta t^2 \cdot \ddot{r}_i + \frac{1}{3!} \Delta t^3 \cdot \dddot{r}_i + O(\Delta t^4) \\
 -r_i(t - \Delta t) &= -r_i(t) + \Delta t \cdot \dot{r}_i - \frac{1}{2!} \Delta t^2 \cdot \ddot{r}_i + \frac{1}{3!} \Delta t^3 \cdot \dddot{r}_i + O(\Delta t^4) \\
 \hline
 r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t) &= 2\Delta t \cdot \dot{r}_i(t) + O(\Delta t^4)
 \end{aligned}$$

En dinámica molecular, es útil conocer la velocidad de las moléculas, por lo tanto es apropiado derivar una expresión para la velocidad, despejando en términos de la velocidad e ignorando el término de error:

$$\boxed{\dot{r}_i(t) \approx \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t}} \quad (2.22)$$

Sí sólo se posee la posición y velocidad, en las condiciones iniciales, se puede aproximar un punto ficticio para inicializar los cálculos, mediante el algoritmo de Euler:

$$\boxed{r_i(t - \Delta t) \approx r_i(t) - \Delta t \cdot \dot{r}_i(t)} \quad (2.23)$$

Una desventaja de esta forma de cálculo, es que, la posición y la velocidad, se calculan por separado.

2.5 ALGORITMO DE VERLET DE VELOCIDAD

El algoritmo de velocidad de Verlet, tiene una amplia aplicación en simuladores de dinámica molecular debido a que da la posibilidad de calcular la posición y velocidad, nuevas; basándose en el cálculo de la velocidad de una posición intermedia [4].

Como primer paso, se calcula la velocidad a una posición intermedia entre la inicial (a un tiempo t) y una posterior (a un instante $t + \Delta t$), con la siguiente fórmula:

$$\dot{r}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \dot{r}_i(t) + \frac{1}{2}\Delta t \cdot \ddot{r}_i(t) \quad (2.24)$$

La ecuación **2.24**, en término de la fuerza:

$$\dot{r}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \dot{r}_i(t) + \frac{1}{2m_i} \cdot \Delta t \cdot F_i(t) \quad (2.25)$$

Se calcula la posición nueva, en términos de la velocidad en una posición intermedia:

$$\boxed{r_i(t + \Delta t) \approx r_i(t) + \Delta t \cdot \dot{r}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)} \quad (2.26)$$

Las velocidad de la posición nueva, se calcula de la siguiente manera:

$$\dot{r}_i(t + \Delta t) = \dot{r}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{2}\Delta t \cdot \ddot{r}_i(t + \Delta t) \quad (2.27)$$

La ecuación 2.27, en términos de las fuerza sobre la partícula:

$$\boxed{\dot{r}_i(t + \Delta t) \approx \dot{r}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{2m_i} \cdot \Delta t \cdot F_i(t + \Delta t)} \quad (2.28)$$

2.6 ALGORITMO DEL *LEAP-FROG* O SALTO DE RANA

El algoritmo de *Leap-Frog*, es muy parecido al de Verlet, de igual forma, se necesitan datos de dos valores posición, para generar una tercera [23]. Como primer paso, se plantean las velocidades en una posición intermedia, anterior y posterior. En un instante de tiempo $(t - \frac{1}{2}\Delta t)$:

$$\dot{r}_i\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) = \frac{r_i(t) - r_i(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (2.29)$$

En un instante de tiempo $(t + \frac{1}{2}\Delta t)$:

$$\dot{r}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t)}{\Delta t} \quad (2.30)$$

Para calcular la posición nueva, se despeja de la ecuación 2.30:

$$\boxed{r_i(t + \Delta t) \approx r_i(t) + \Delta t \cdot \dot{r}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)} \quad (2.31)$$

Se sustituye la ecuación 2.31 en 2.21 del algoritmo de Verlet y despejando la velocidad en

el instante de tiempo $(t + \frac{1}{2}\Delta t)$:

$$\dot{r}_i \left(t + \frac{1}{2}\Delta t \right) \approx \dot{r}_i \left(t - \frac{1}{2}\Delta t \right) + \frac{1}{m_i} \cdot \Delta t \cdot F_i(t) \quad (2.32)$$

Se puede calcular una aproximación de la velocidad en la posición nueva, tomando un promedio de las velocidades en los puntos intermedios:

$$\dot{r}_i(t + \Delta t) \approx \frac{\dot{r}_i \left(t + \frac{1}{2}\Delta t \right) + \dot{r}_i \left(t - \frac{1}{2}\Delta t \right)}{2} \quad (2.33)$$

Para inicializar el método, se puede estimar la velocidad de la ecuación 2.29, con el método de Euler, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\dot{r}_i \left(t - \frac{1}{2}\Delta t \right) \approx \dot{r}_i(t) - \frac{1}{2m_i} \cdot \Delta t \cdot F_i(t) \quad (2.34)$$

2.7 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

Para el estudio de un sistema en forma microscópica, se deben de analizar '6N' variables independientes correspondientes a las tres posiciones espaciales (r_i) y a las tres componentes de velocidad (\dot{r}_i), de los átomos o moléculas. Por otro lado, un sistema macroscópico por lo general contiene más de un mol de partículas, por lo tanto describir todos sus grados de libertad en forma microscópica es inviable. Sin embargo, un sistema macroscópico en equilibrio se puede describir mediante un conjunto finito de variables independientes macroscópicas o variables termodinámicas; dependiendo de las condiciones del sistema, su estado termodinámico estará dado por las variables como la presión, la temperatura, el número de partículas, el volumen, la energía interna, energía libre de Helmholtz, energía libre de Gibbs, la entropía, y la entalpía. Cabe mencionar, que esta reducción considerable de grados de libertad (reducción de '6N' variables a 3 o más variables independientes) puede ser posible a través de los postulados fundamentales de la física estadística, por lo tanto, las variables macroscópicas representan un gran número de variables microscópicas (es decir, promedios de conjuntos de variables microscópicas) [62, 15].

2.7.1 DENSIDAD

La celda de simulación que contenga una sola fase, por convención son cúbicas; y para una simulación de un equilibrio de fases, se suele implementar una celda en forma de paralelepípedo

rectangular. La dimensiones de la célula de simulación son: L_x , L_y y L_z . Para el cálculo del perfil de densidad en unidades reducidas; primero se divide la longitud transversal (es decir, L_z) a la fase o interfase en un número de partes (100, 1000, 'N-partes'; que dependerá de la precisión que se desee obtener) iguales, de tamaño Δz^* y a cada división de la longitud transversal le corresponde un área constante ($L_x^* \cdot L_y^*$); como segundo paso, se computa el número promedio de partículas ($\langle N(z^*, z^* + \Delta z^*) \rangle$) contenidas en un elemento de volumen $L_x^* \cdot L_y^* \cdot \Delta z^*$; por último, se calcula la densidad de la siguiente relación [27]:

$$\langle \rho(z)^* \rangle_\tau = \frac{\langle N(z^*, z^* + \Delta z^*) \rangle_\tau}{\Delta V^*} = \frac{\langle N(z^*, z^* + \Delta z^*) \rangle_\tau}{L_x^* \cdot L_y^* \cdot \Delta z^*} \quad (2.35)$$

Cabe destacar que, en la ecuación anterior, el elemento de volumen está en unidades reducidas, es decir las dimensiones son adimensionales. Para calcular, la densidad, en un sistema de unidades, se escribe de la siguiente manera:

$$\langle \rho(z) \rangle_\tau = \rho(z)^* \cdot \frac{M}{N_A \cdot \sigma^3} \quad (2.36)$$

Donde: ' M ', es la masa molecular de referencia, $N_A = 6.02214 \cdot 10^{23}$, la constante de Avogadro y σ un diámetro de colisión (parámetro del potencial intermolecular de Lennard-Jones).

En base a los perfiles de densidad, se puede deducir la existencia de una fase homogénea, al presentarse una región de densidad constante en un intervalo considerable de la celda; además, también se pueden distinguir regiones de coexistencia de fases, al observarse una tasa de cambio en la densidad (ya sea, un aumento o una disminución en forma gradual). Los perfiles de densidad resultado de análisis por dinámica molecular, posee pequeñas discontinuidades producto de los vacíos y el número de divisiones en volumen que se haya hecho a la celda; por este motivo, se realizan ajustes de los datos a funciones tangenciales hiperbólicas, que proporcionan un buen ajuste de los datos del perfil de densidad [29].

2.7.2 TEMPERATURA

Para un sistema en equilibrio termodinámico donde se cumple la hipótesis ergódica, en un promedio temporal (un tiempo de simulación), la temperatura instantánea o en un instante de tiempo del ensamble (NVT), se puede relacionar con la energía cinética promedio (total del sistema),

de la siguiente manera:

$$E_{Cinética} = \left\langle \sum_{i=1}^N \left(\frac{\rho_i^2}{2m_i} \right) \right\rangle = \frac{3N \cdot K_B \cdot T_{Instantánea}}{2} \quad (2.37)$$

Esta expresión expresa la temperatura instantánea de la simulación. Este valor será diferente en cada paso de tiempo; con lo cual, sólo su valor promedio ($\langle T_{Instantánea} \rangle \approx T$) a lo largo de la duración de la simulación da un valor significativo de la temperatura. Sólo si se ha promediado en un período de equilibrio apropiado antes de la simulación real, se tendrá que la temperatura de la simulación será cercana a la temperatura objetivo deseada: [32]:

$$T = \frac{1}{3N \cdot K_B} \cdot \left\langle \sum_{i=1}^N \left(\frac{\rho_i^2}{m_i} \right) \right\rangle \quad (2.38)$$

Dado un sistema de 'N' partículas y ninguna de ellas está vinculada, el número de grados de libertad será de 3 por cada partícula, dando un total de $3N$. Si se tienen N_C vínculos independientes, el número de grados de libertad se reduce en la misma cantidad, es decir, $(3N - N_C)$. La presencia de uno o varios vínculos da como resultado una reducción en los movimientos posibles, y como consecuencia, se reducen los grados de libertad de la partícula en la misma proporción de vínculos existentes. Por ejemplo, una partícula suspendida del péndulo rígido posee dos grados de libertad (por sólo tener un vínculo y al tratarse de un sistema de una sola partícula).

$$T = \frac{1}{(3N - N_C) \cdot K_B} \cdot \left\langle \sum_{i=1}^N \left(\frac{\rho_i^2}{m_i} \right) \right\rangle \quad (2.39)$$

2.7.3 PRESIÓN

En la mecánica clásica, el teorema del virial, se puede expresar en una ecuación que relacione la energía cinética promedio con la energía potencial promedio, de un sistema de 'N' partículas. La fuerza sobre la partícula 'i', resultado de las interacciones con las 'N-1' partículas restantes, se expresa como:

$$\dot{\rho}_i = \frac{d\rho_i}{dt} = F_i \quad (2.40)$$

Suponiendo que las masas de las 'N' partículas es constante, se define una cantidad, conocida

como el virial 'G', que depende del momento de inercia y de las posiciones de las partículas:

$$G = \sum_{i=1}^N (\rho_i \cdot r_i) \quad (2.41)$$

La derivada temporal del virial 'G', es:

$$\frac{dG}{dt} = \sum_{i=1}^N \left(\rho_i \cdot \frac{dr_i}{dt} \right) + \sum_{i=1}^N \left(\frac{d\rho_i}{dt} \cdot r_i \right) = \sum_{i=1}^N (\rho_i \cdot \dot{r}_i) + \sum_{i=1}^N (F_i \cdot r_i) \quad (2.42)$$

Susituyendo, la definición del momento de inercia, el primer término de la expresión anterior, representa la energía cinética:

$$\sum_{i=1}^N \left(\rho_i \cdot \frac{dr_i}{dt} \right) = \sum_{i=1}^N (\rho_i \cdot \dot{r}_i) = \sum_{i=1}^N (m_i \cdot \dot{r}_i \cdot \dot{r}_i) = 3N \cdot K_B \cdot T \quad (2.43)$$

De modo que, al sustituir la ecuación **2.43** en **2.42**, se tiene como resultado:

$$\frac{dG}{dt} = 3N \cdot K_B \cdot T + \sum_{i=1}^N (F_i \cdot r_i) \quad (2.44)$$

Ahora, se introduce la metodología de mecánica estadística, esto al aplicar el promedio temporal (en un intervalo de simulación τ) en la derivada temporal del virial 'G':

$$\left\langle \frac{dG}{dt} \right\rangle_{\tau} = \frac{1}{\tau} \cdot \int_0^{\tau} (dG) = \frac{G(\tau) - G(0)}{\tau} \quad (2.45)$$

Debido a que los análisis de simulación son en sistemas en equilibrio durante un intervalo de tiempo grande (que tiende a infinito) para describir un fenómeno de interés:

$$\left\langle \frac{dG}{dt} \right\rangle_{\tau} = \frac{G(\tau) - G(0)}{\tau} \approx 0 \quad (2.46)$$

Como resultado del planteamiento anterior, se tiene que:

$$\boxed{\left\langle \sum_{i=1}^N (\mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i) \right\rangle_{\tau} = -3N \cdot K_B \cdot \langle T \rangle_{\tau}} \quad (2.47)$$

A la relación anterior, se le conoce como teorema del virial [47].

Como se mencionó anteriormente, \mathbf{F}_i representa la fuerza sobre la 'i' ésimas partícula, debido a las interacciones existentes con las 'N-1' restantes y también, debido a las fuerzas exteriores; como por ejemplo, aquellas que ejercen las paredes físicas sobre las partículas. De modo que el término de la ecuación anterior, se puede separar en dos términos que representen las fuerzas interiores y exteriores, sobre la partícula 'i', en un ensamble de N partículas:

$$\left\langle \sum_{i=1}^N (\mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i) \right\rangle_{\tau} = \left\langle \sum_{i=1}^N (\mathbf{F}_i^{Interior} \cdot \mathbf{r}_i) \right\rangle_{\tau} + \left\langle \sum_{i=1}^N (\mathbf{F}_i^{Exterior} \cdot \mathbf{r}_i) \right\rangle_{\tau} \quad (2.48)$$

El primer término, es el resultado de las fuerzas de interacción entre las partículas y las paredes del recipiente (colisiones). La sumatoria se puede reemplazar por una integral de superficie sobre los límites del ensamble y expresar dichas fuerzas como la presión. La fuerza ejercida por un elemento de superficie dA situado en \mathbf{r}_i , es como tal $-P\hat{n}dA$, donde \hat{n} es un vector unitario dirigido hacia el exterior, y su contribución al virial medio es $-P\mathbf{r}_i \cdot \hat{n}dA$; al integrarse en la superficie:

$$\left\langle \sum_{i=1}^N (\mathbf{F}_i^{Exterior} \cdot \mathbf{r}_i) \right\rangle_{\tau} = \int (-P \cdot \mathbf{r}_i \cdot \hat{n}) dA = -P \cdot \int (\mathbf{r}_i \cdot \hat{n}) dA \quad (2.49)$$

Aplicando el teorema de Gauss:

$$\left\langle \sum_{i=1}^N (\mathbf{F}_i^{Exterior} \cdot \mathbf{r}_i) \right\rangle_{\tau} = -P \cdot \int (\mathbf{r}_i \cdot \hat{n}) dA = -P \cdot \int (\nabla \cdot \mathbf{r}_i) dV = -3 \langle P \cdot V \rangle_{\tau} \quad (2.50)$$

Para el término de fuerzas interiores, que inciden sobre el átomo 'i' del ensamble, dichas fuerzas pueden ser modeladas mediante un potencial de interacción por pares de partículas.

$$\left\langle \sum_{i=1}^N (\mathbf{F}_i^{Interior} \cdot \mathbf{r}_i) \right\rangle_{\tau} = \left\langle \sum_i \sum_{j>i} [|\mathbf{r}_{ij}| \cdot (-\nabla_i U(|\mathbf{r}_{ij}|))] \right\rangle_{\tau} \quad (2.51)$$

Sustituyendo la ecuación 2.50 y 2.51, en 2.47, se tiene la forma virial de la ecuación constitutiva de un sistema de 'N' partículas (en términos de la presión en un volumen constante) [36]:

$$\langle P \rangle_{\tau} = \frac{N \cdot K_B \cdot \langle T \rangle_{\tau}}{V} - \frac{1}{3V} \cdot \left\langle \sum_i \sum_{j>i} (|r_{ij}| \cdot \nabla_i U(|r_{ij}|)) \right\rangle_{\tau} \quad (2.52)$$

Para un fluido molecular, existen dos maneras de calcular el tensor de presión del sistema; el primero, como un fluido monoatómico. El tensor de tensiones se calcula en base al movimiento de los átomos individuales que componen las moléculas del sistema; para el segundo, el movimiento de traslación molecular está representado por el de su centro de masas. El centro de masas, es un punto (representado por el vector de posición del centro de masas) que, se desplaza como si fuera una partícula de masa igual a la masa total del sistema, que es sometida a la resultante de las fuerzas que actúan sobre el mismo; cabe destacar que, la velocidad del centro de masas es la derivada de su vector de posición. Donde, el vector de posición del centro de masas de la molécula 'i', se calcula sobre todos los átomos (o grupos de átomos si se usa el modelo del pseudoátomo) 'k', que la componen:

$$r_{cm,i} = \frac{\sum_{k=1}^M (m_k \cdot r_k)}{\sum_{k=1}^M (m_k)} \quad (2.53)$$

Para el vector de velocidad de la molécula 'i', del centro masas, se tiene que:

$$v_{cm,i} = \frac{\sum_{k=1}^M [m_k \cdot (dr_k/dt)]}{\sum_{k=1}^M (m_k)} = \frac{\sum_{k=1}^M (m_k \cdot v_k)}{\sum_{k=1}^M (m_k)} \quad (2.54)$$

Por lo tanto, la presión en $\alpha\beta$ (donde para un sistema de referencia cartesiano $\alpha = \beta = (x, y, z)$) del sistema en términos de los movimientos moleculares (de la molécula 'i' a la molécula 'N'), es (a volumen constante) [18]:

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \cdot \left[\sum_{i=1}^N (m_i \cdot (v_{cm,i})_{\alpha} \cdot (v_{cm,i})_{\beta}) + \sum_{j>i} \sum_{a,b=1}^3 ((r_{cm,ij})_{\alpha} \cdot (f_{iajb})_{\beta}) \right] \quad (2.55)$$

Donde la fuerza de la molécula 'j', sobre la molécula 'i', está dada por:

$$f_{iajb} = -\frac{dU(|r_{iajb}|)}{d|r_{iajb}|} \cdot \frac{r_{iajb}}{|r_{iajb}|} \quad (2.56)$$

Para un fluido en reposo, la presión media o promedio, sobre un fluido coincide con la presión hidrostática y el tensor de presiones se escribe de la siguiente manera:

$$P = \begin{bmatrix} -P & 0 & 0 \\ 0 & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & P_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & P_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.57)$$

Las tres componentes de la diagonal principal deben ser iguales, y las restantes, deben ser nulas. Todos los ejes de coordenadas ortogonales serán ejes principales del tensor de presiones, y sólo existirán en el fluido tensiones normales (las magnitudes escalares: P_{xx} , P_{yy} y P_{zz}). Por convención, se le suele colocar un signo negativo a la presión, esto porque los fluidos en reposo están normalmente en un estado de compresión.

La presión instantánea está dada como la traza del tensor de presiones o la suma de los elementos de la diagonal principal.

$$\langle P \rangle_{\tau} = \frac{1}{3} (\langle P_{xx} \rangle_{\tau} + \langle P_{yy} \rangle_{\tau} + \langle P_{zz} \rangle_{\tau}) \quad (2.58)$$

En una simulación por dinámica molecular, no se calculan todas las interacciones por pares, sino únicamente aquellas que son efectivas y se trunca la distancia del potencial hasta una distancia radial llamada radio de corte. Esto ocasiona un error en el cálculo de la presión instantánea, que se puede corregir introduciendo una presión de largo alcance (que reduzca los efectos del truncamiento de potencial) y se expresa como sigue:

$$\frac{P_{LA}}{\rho \cdot K_B \cdot T} = -\frac{2\pi\rho}{3K_B \cdot T} \cdot \int_{r_{Corte}}^{\infty} \left(|r_{ij}| \cdot \frac{dU(|r_{ij}|)}{d|r_{ij}|} \cdot g(|r_{ij}|) \cdot |r_{ij}|^2 \right) d|r_{ij}| \quad (2.59)$$

En la expresión anterior; $g(|r_{ij}|)$, es la función de distribución radial que representa la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia $|r_{ij}|$ respecto a una partícula de referencia, en líquidos en fase homogénea, su valor es 1; y ρ , es la densidad del sistema.

Donde la presión corregida, se escribe como sigue:

$$P_{Corregida} = \langle P \rangle_{\tau} + P_{LA} \quad (2.60)$$

2.8 PROPIEDADES INTERFACIALES

Los sistemas materiales homogéneos poseen propiedades intensivas en el espacio tridimensional que ocupan, así como estructura y composición uniforme. En la naturaleza todos los sistemas se encuentran en contacto con otros de naturaleza diferente; de este modo, existe un área que delimita una fase de otra. En estas superficies, que delimitan una fase con otra, ocurren fenómenos que son materia de estudio de la fisicoquímica de superficies; estos fenómenos se vuelven cada vez más apreciables conforme el sistema de estudio tiene dimensiones más reducidas y pueden llegar a gobernar el comportamiento de un sistema. De estos fenómenos derivan propiedades como la tensión superficial y los coeficientes de adsorción [79].

En fisicoquímica de superficies, se suele hablar de interfase e interfaz de forma indistinta, más sin embargo existen diferencias sutiles entre sí. Una interfaz, hace referencia a una superficie que separa dos fases, es decir se trata de una forma geométrica bidimensional que separa dos volúmenes (aquellos que ocupan cada fase). Por otro lado una interfase (también llamada capa interfacial o capa superficial), es una región tridimensional no homogénea, en donde ocurre una coexistencia de fases o transición de fases, en esta región existe una variación apreciable de las propiedades, es decir, varían desde aquellas que corresponden a una fase hasta las que caracterizan a la otra. Las interfases se suelen clasificar en función de los tipos de fases que están en contacto, así para dos fases en contacto, se distinguen: interfase líquido-vapor, interfase líquido-líquido, interfase líquido-sólido, interfase sólido-gas, interfase sólido-sólido [41].

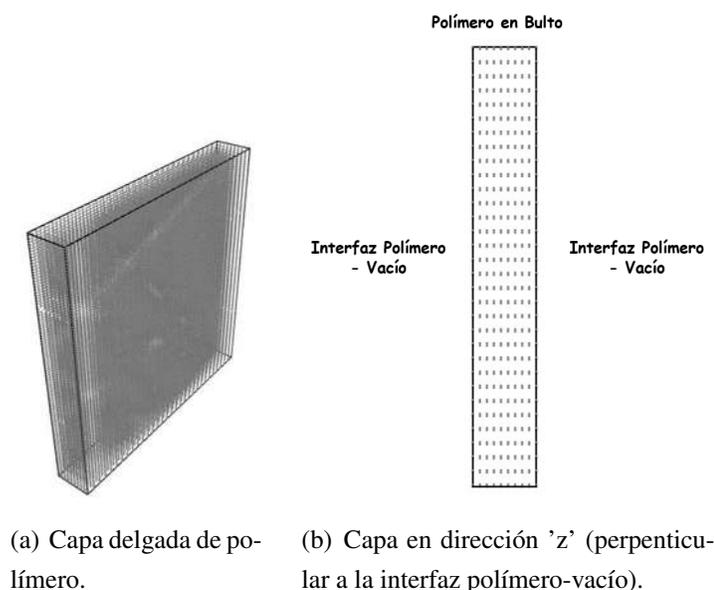


Figura 2.4: Interfase polímero-vacío.

2.8.1 TENSIÓN SUPERFICIAL

Para un líquido homogéneo, las moléculas que se encuentran en el interior de la fase, son atraídas por fuerzas generadas por sus vecinas más cercanas (fuerzas cohesivas) y en estado de equilibrio poseen una fuerza resultante aproximadamente nula. Por otra parte, las moléculas que se encuentran en la región interfacial son atraídas por una fuerza resultante, con dirección hacia el interior del líquido; como consecuencia, las moléculas interfaciales se desplazan hacia el interior del líquido, provocando que la superficie se contraiga y que adopte el área mínima posible. Este fenómeno de desbalance de fuerzas que existe en un sistema líquido, da como resultado la existencia de una propiedad superficial llamada, tensión superficial; que es la fuerza que actúa paralelamente o tangencialmente sobre una longitud al margen de una superficie y es la responsable de contraer la superficie. Al estudiar la tensión superficial como un fenómeno macroscópico se considera una interfaz de líquido como una membrana contráctil sometida a una tensión. Por esta razón, se suele definir a la tensión superficial como el trabajo requerido para aumentar el área de la interfaz, en una unidad de área, en un proceso isotérmico y reversible. En el contexto de la dinámica molecular, la tensión superficial de un sistema con dos interfases, se calcula integrando la diferencia entre el perfil de presiones normal y tangencial, a la dirección 'z' en los límites del sistema de simulación [1].

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_0^{L_z} [P_N(z) - P_T(z)] dz \quad (2.61)$$

Donde, el perfil de presión normal (esfuerzo normal sobre un área perpendicular a la dirección 'z') se calcula en base a la siguiente expresión:

$$P_N(z) = P_{zz} = \langle \rho(z) \rangle_\tau \cdot K_B \cdot T - \frac{1}{A} \cdot \left\langle \sum_{j>i} \sum_a \sum_b \left[\frac{z_{ij} \cdot z_{iajb}}{|r_{iajb}|} \cdot \frac{dU(|r_{iajb}|)}{d|r_{iajb}|} \cdot \frac{1}{|z_{ij}|} \cdot \Theta \left(\frac{z - z_i}{|z_{ij}|} \right) \cdot \Theta \left(\frac{z_j - z}{|z_{ij}|} \right) \right] \right\rangle_\tau \quad (2.62)$$

Para el perfil de presión tangencial (esfuerzo tangencial sobre un área perpendicular a la dirección 'z') se calcula de una forma similar al perfil anterior:

$$P_T(z) = \frac{\langle P_{xx} \rangle_\tau + \langle P_{yy} \rangle_\tau}{2} = \langle \rho(z) \rangle_\tau \cdot K_B \cdot T - \frac{1}{A} \cdot \left\langle \sum_{j>i} \sum_{a,b=1} \left[\frac{x_{ij} \cdot x_{iajb} + y_{ij} \cdot y_{iajb}}{2|r_{iajb}|} \cdot \frac{dU(|r_{iajb}|)}{d|r_{iajb}|} \cdot \frac{1}{|z_{ij}|} \cdot \Theta \left(\frac{z - z_i}{|z_{ij}|} \right) \cdot \Theta \left(\frac{z_j - z}{|z_{ij}|} \right) \right] \right\rangle_\tau \quad (2.63)$$

Para ambas expresiones, $\langle \rho(z) \rangle_\tau$, es el perfil de densidad en la dirección 'z' y $\Theta(x)$ es una función escalón unitario que posee un valor de cero, para todos los valores negativos de su argumento y tiene un valor de uno, para todos los valores positivos.

CAPÍTULO 3

POTENCIALES DE INTERACCIÓN

3.1 INTRODUCCIÓN

Las partículas en un sistema están bajo la influencia de fuerzas generadas por las superficies de energía potencial que cada una posee y como resultado las partículas trazan una trayectoria por el sistema. Las fuerzas sobre cada partícula son conservativas puesto que sólo dependen de la posición de la misma y se rigen mediante la segunda ley de Newton.

Las interacciones entre los distintos átomos de una molécula se pueden distinguir como interacciones intermoleculares, que obedece a las interacciones de corto y largo alcance; y las interacciones intramoleculares, que son las que se derivan de las interacciones de átomos enlazados. La energía potencial total de un sistema, puede calcularse como la suma de las interacciones moleculares (principalmente por pares de átomos o moléculas) y las interacciones entre átomos o moléculas enlazadas o que constituyen la molécula.

$$E_{Potencial} = U_{Total}(r_1, \dots, r_N) = U_{Intermolecular} + U_{Intramolecular} \quad (3.1)$$

3.2 POTENCIALES INTERMOLECULARES

Las interacciones intermoleculares son de largo alcance (de atracción) y de corto alcance (repulsión). Las interacciones de largo alcance son principalmente las interacciones electrostáticas, de energía de inducción y de energía de dispersión; es común llamar a éstas, interacciones de Van der Waals. Las interacciones electrostáticas se describen mediante la Ley de Coulomb entre especies cargadas (como iones), o especies con momento dipolar permanente. También, existen interacciones entre especies con momentos dipolares inducidos e instantáneos (éstas son las más importantes en moléculas polares). Las interacciones de corto alcance son principalmente aquellas que son consecuencia del principio de exclusión de Pauli [11].

$$U_{Intermolecular} = \sum_{i=1} U(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} U(r_i, r_j) + \dots \quad (3.2)$$

Las interacciones moleculares se representan mediante potenciales de interacción, que son funciones algebraicas de las posiciones de los átomos o de las distancias entre ellos, en un ensamble.

El primer término de la ecuación anterior (3.2), describe la interacción de los átomos a un campo externo (o los efectos de superficie generados por paredes en un sistema), el segundo término describe la interacción por pares de átomos y los términos superiores representan la interacción entre más de dos especies químicas [2].

Las interacciones intermoleculares se suelen representar mediante potenciales de pares de moléculas que mediante sus términos poseen implícitamente los efectos de campo externo o de más de dos moléculas (sí los hay). Estos potenciales son función de la distancia entre especies químicas. Por lo tanto, estas interacciones de corto y largo alcance, se pueden aproximar, considerando las interacciones por pares:

$$U_{Intermolecular} \approx \sum_i \sum_{j>i} U(|r_{ij}|) = U_{LJ}(|r_{ij}|) + U_{Coulomb}(|r_{ij}|) \quad (3.3)$$

$U_{Coulomb}(|r_{ij}|)$, es el potencial de Coulomb, que representa las interacciones electrostáticas, y en forma general se expresa como:

$$U_{Coulomb}(|r_{ij}|) = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot |r_{ij}|^2} \quad (3.4)$$

Donde, ϵ_0 , es la permitividad eléctrica en el vacío; q_1 y q_2 , las cargas puntuales de las especies 'i' y 'j'.

$U_{LJ}(|r_{ij}|)$, es el potencial de Lennard-Jones o potencial 12-6.Éste representa, las interacciones atractivas (las llamadas fuerzas de inducción y las fuerzas de dispersión de London) y las interacciones repulsivas (el resultado de la sobreposición de los orbitales electrónicos).

3.2.1 POTENCIAL DE LENNARD-JONES

Potencial propuesto por Sir John Edward Lennard Jones, describe la energía potencial que poseen dos átomos o moléculas en función de su distancia de separación. El potencial engloba las fuerzas de atracción (resultado de la interacción de un dipolo y un dipolo, tanto inducido como instantáneo) mediante un término $1/|r_{ij}|^6$ y la fuerza de repulsión entre sitios (efecto relacionado con el principio de exclusión de Pauli) a través de un término $1/|r_{ij}|^{12}$ [19].

Para describir la interacción entre el átomo 'i' y el átomo 'j', se definen sus vectores posición

en bases canónicas, en un plano de referencia cartesiano. Para r_i .

$$r_i = x_i \hat{i} + y_i \hat{j} + z_i \hat{k} \quad (3.5)$$

Para r_j .

$$r_j = x_j \hat{i} + y_j \hat{j} + z_j \hat{k} \quad (3.6)$$

Se define el vector de 'i' a 'j', en función de su potencial de interacción:

$$r_{ij} = r_i - r_j = (x_i - x_j) \hat{i} + (y_i - y_j) \hat{j} + (z_i - z_j) \hat{k} \quad (3.7)$$

Donde, su módulo es:

$$|r_{ij}| = |r_i - r_j| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \quad (3.8)$$

Para la interacción entre dos especies de la misma naturaleza, el potencial de Lennard-Jones, se describe de la siguiente manera:

$$U_{LJ}(|r_{ij}|) = 4\varepsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{|r_{ij}|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{|r_{ij}|} \right)^6 \right] \quad (3.9)$$

Donde; σ , es el diámetro de colisión, distancia a la cual el potencial por pares de partículas tiene un valor de cero ($U_{LJ}(\sigma) = 0$); ε , es la energía de pozo o profundidad potencial. El potencial de interacción 12-6, es como tal la suma entre las funciones: $1/|r_{ij}|^{12}$ y $-1/|r_{ij}|^6$; por lo tanto, la función presenta un mínimo que separa el tipo de interacción (entre repulsiva y atractiva); en este punto característico, el potencial presenta un valor mínimo de $U_{LJ}(|r_{ij}|_{min}) = -\varepsilon$ y se da a una separación de $|r_{ij}|_{min} = 2^{1/6} \cdot \sigma$. Cuando existe una interacción entre especies de distinta naturaleza, se utiliza la regla de mezclado de Lorentz-Berthelot [16, 48], para los parámetros empíricos ε_{ij} y σ_{ij} :

$$\varepsilon = \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}} \quad (3.10)$$

$$\sigma = \sigma_{ij} = \frac{1}{2} \cdot (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (3.11)$$

La derivada del potencial respecto a la distancia 'ij', es:

$$\frac{dU_{LJ}(|r_{ij}|)}{d|r_{ij}|} = -24\varepsilon \left[2 \left(\frac{\sigma}{|r_{ij}|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{|r_{ij}|} \right)^6 \right] \cdot \frac{1}{|r_{ij}|} \quad (3.12)$$

La fuerza entre el átomo 'i' y el átomo 'j':

$$\mathbf{F}_i = -\mathbf{F}_j = -\nabla_i U(|r_{ij}|) = - \left(\frac{\partial U(|r_{ij}|)}{\partial x_i} \hat{i} + \frac{\partial U(|r_{ij}|)}{\partial y_i} \hat{j} + \frac{\partial U(|r_{ij}|)}{\partial z_i} \hat{k} \right) \quad (3.13)$$

Aplicando la regla de la cadena:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i U(|r_{ij}|) = - \frac{dU_{LJ}(|r_{ij}|)}{d|r_{ij}|} \cdot \frac{d|r_{ij}|}{dr_{ij}} = - \frac{dU_{LJ}(|r_{ij}|)}{d|r_{ij}|} \cdot \frac{r_{ij}}{|r_{ij}|} \quad (3.14)$$

La fuerza que ejerce un átomo 'j' hacia la dirección del átomo 'i', se puede interpretar como la derivada direccional de la función escalar que representa el potencial de interacción en $|r_{ij}|$, en la dirección del vector r_{ij} . Notación de la derivada direccional:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i U(|r_{ij}|) = - \frac{dU_{LJ}(|r_{ij}|)}{d|r_{ij}|} \cdot \nabla_i |r_{ij}| \quad (3.15)$$

El gradiente de la función escalar, es una función vectorial. Donde, se tiene que para el átomo 'i':

$$\nabla_i |r_{ij}| = \frac{\partial |r_{ij}|}{\partial x_i} \hat{i} + \frac{\partial |r_{ij}|}{\partial y_i} \hat{j} + \frac{\partial |r_{ij}|}{\partial z_i} \hat{k} \quad (3.16)$$

Derivando la ecuación 3.8 respecto de x_i :

$$\frac{\partial |r_{ij}|}{\partial x_i} = \frac{x_i - x_j}{|r_{ij}|} \quad (3.17)$$

Derivando la ecuación 3.8 respecto de y_i :

$$\frac{\partial |r_{ij}|}{\partial y_i} = \frac{y_i - y_j}{|r_{ij}|} \quad (3.18)$$

Derivando la ecuación 3.8 con respecto de z_i :

$$\frac{\partial |r_{ij}|}{\partial z_i} = \frac{z_i - z_j}{|r_{ij}|} \quad (3.19)$$

Sustituyendo las ecuaciones 3.17, 3.18 y 3.19, en 3.16:

$$\nabla_i |r_{ij}| = \frac{(x_i - x_j) \hat{i}}{|r_{ij}|} + \frac{(y_i - y_j) \hat{j}}{|r_{ij}|} + \frac{(z_i - z_j) \hat{k}}{|r_{ij}|} = \frac{\mathbf{r}_{ij}}{|r_{ij}|} \quad (3.20)$$

Por lo tanto, sustituyendo 3.20 en 3.15, se obtiene la ecuación 3.14.

Para la expresión de la fuerza sobre el átomo 'i', se obtiene sustituyendo 3.12 en 3.14 o 3.15, se tiene:

$$\mathbf{F}_i = 24\epsilon \left[2 \left(\frac{\sigma}{|r_{ij}|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{|r_{ij}|} \right)^6 \right] \cdot \frac{\mathbf{r}_{ij}}{|r_{ij}|^2} \quad (3.21)$$

3.2.2 UNIDADES REDUCIDAS

En dinámica molecular, las magnitudes fundamentales que poseen un uso rutinario, son: longitud, tiempo y masa atómica. Por el amplio uso que se le da al potencial de Lennar-Jones, estas magnitudes se ponen en términos de los parámetros de dicho potencial (por lo tanto se considera la energía dentro de estas magnitudes) [19].

Magnitud	Símbolo	Parámetro LJ	Unidades
Longitud	r	σ	$1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Masa	m	—	$1 \text{ u} = 1.6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Tiempo	t	—	$1 \text{ fs} = 1 \cdot 10^{-15} \text{ s}$
Energía	e	ϵ	kJ

Tabla 3.1: Magnitudes en dinámica molecular.

Las magnitudes derivadas importantes en dinámica molecular como lo son: la presión, temperatura, densidad, tensión superficial, fuerza, velocidad y tiempo; se pueden calcular como cantidades adimensionales tomando como unidades de referencia los parámetros del potencial de Lennard-Jones. A continuación se muestran las magnitudes reducidas (donde el asterisco indica que es una magnitud reducida) [29]:

Magnitud	Relación	Unidades
Energía	$U = \varepsilon \cdot U^*$	J
Temperatura	$T = (\varepsilon/K_B) \cdot T^*$	K
Presión	$P = (\varepsilon/\sigma^3) \cdot P^*$	Pa
Tensión Superficial	$\gamma = (\varepsilon/\sigma^2) \cdot \gamma^*$	N/m
Densidad	$\rho = (M/(N_A \cdot \sigma^3)) \cdot \rho^*$	kg/m ³
Fuerza	$F = (\varepsilon/\sigma) \cdot F^*$	N
Velocidad	$\dot{r} = (\varepsilon/m)^{1/2} \cdot \dot{r}^*$	Å/fs
Tiempo	$t = \sigma \cdot \sqrt{m/\varepsilon} \cdot t^*$	fs
Longitud	$r = \sigma \cdot r^*$	Å

Tabla 3.2: Magnitudes en unidades reducidas.

Donde: $K_B = 1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$, es la constante de Boltzmann y $N_A = 6.02214 \cdot 10^{23}$, la constante de Avogadro.

El potencial de Lennard-Jones, se describe en unidades reducidas de la siguiente manera:

$$U_{LJ}^*(|r_{ij}^*|) = 4 \cdot \left[\left(\frac{1}{|r_{ij}^*|} \right)^{12} - \left(\frac{1}{|r_{ij}^*|} \right)^6 \right] \quad (3.22)$$

3.2.3 INTERACCIONES 1-5

Para moléculas lineales Polietileno e Hidrocarburos alifáticos acíclicos, poseen interacciones intramoleculares entre átomos separados por más de tres enlaces, que son descritas a través del potencial por pares, que a su vez, describe las interacciones intermoleculares [68, 48].

$$U_{1-5}(|r_{ij}|) = 4\varepsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{|r_{ij}|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{|r_{ij}|} \right)^6 \right] \quad (3.23)$$

3.2.4 POTENCIALES TRUNCADOS

En los cálculos de las trayectorias atómicas en dinámica molecular, el cuello de botella es el cálculo de las fuerzas sobre cada partícula (cálculo sobre las 'N-1' partículas restantes). Por otra parte, al incluir condiciones de frontera de forma periódica, el potencial intermolecular (teóri-

camente) posee un valor finito sin importar cuán grande sea la distancia de separación entre sitios, por lo tanto las interacciones son infinitas. Para corregir este problema, la forma más simple de truncamiento, se realiza al suponer un valor de cero en la energía potencial cuando se llega a una cota llamada ‘radio de corte’. Esta forma de truncamiento por sí sola, provoca ligeros desbalances en el cálculo de la energía potencial total, más aún cuando las interacciones de largo alcance poseen gran importancia. Para esto, existen varias formas de corrección, como sumar un múltiplo de la energía de pozo a cada interacción. [29]. La función que representa un potencial truncado en forma simple, se formula de la siguiente manera:

$$U_{Truncado}(|r_{ij}|) = \begin{cases} U_{LJ}(|r_{ij}|) & |r_{ij}| < r_{Corte} \\ 0 & |r_{ij}| \geq r_{Corte} \end{cases} \quad (3.24)$$

3.3 POTENCIALES INTRAMOLECULARES

Para moléculas flexibles, las interacciones intramoleculares están dadas por la siguiente expresión:

$$U_{Intramolecular} = \sum_{Enlaces} U_{Enlace} + \sum_{Angulos} U_{Flexion} + \sum_{Diedros} U_{Torsion} + \sum_{Pares} U_{1-5} \quad (3.25)$$

En la ecuación 3.25, el primer término hace referencia a la energía potencial elástica (al considerar a los enlaces como resortes o muelles) asociada a la deformación del enlace y su posterior regreso a su estado inicial. El segundo término es el asociado a la variación de energía debida al cambio del ángulo de flexión entre tres átomos y dos enlaces; por simplicidad el sistema es considerado como un oscilador armónico simple. El tercer término, es la energía asociada con el ángulo diedro formado entre el enlace ‘ij’ y ‘kl’, desde la perspectiva del enlace ‘jk’; la energía asociada oscila de un pico de mínima energía a uno de máxima energía, y el ángulo varía de 0 (anti o antiperiplanar, también llamada trans), $\pm \frac{\pi}{3}$ (eclipsada o anticlinal, también conocida como anti \pm), $\pm \frac{2\pi}{3}$ (gauche o sinclinal, también nombrada gauche \pm) y $\pm \pi$ (totalmente eclipsada o sinperiplanar, también llamada cis \pm). Para el último término, es aquél asociado con las interacciones entre átomos separados por más de tres enlaces en una misma molécula, y se describen mediante el potencial 12-6. En la ecuación antes mencionada, la sumatoria sobre cada término; se calcula para todas las interacciones del sistema, es decir, sobre todos los enlaces, todos los ángulos de flexión, todos los ángulos diedros y todas las interacciones ligadas por pares (interacciones 1-5) [42].

3.3.1 DISTANCIAS DE ENLACE

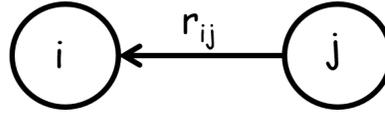


Figura 3.1: Interacción entre el átomo 'i' y el átomo 'j'.

La energía potencial elástica o energía de deformación describe el cambio de energía asociado a la elongación o encogimiento de un enlace en una molécula y es considerado como un resorte. Su representación para simulaciones de dinámica molecular (por simplicidad de cálculo) suele ser mediante una constante elástica y un término que describa la variación que experimenta la longitud de enlace.

$$U_{Enlace}(|r_{ij}|) = \frac{1}{2} K_{l_{ij}} \cdot (|r_{ij}| - l_0)^2 \quad (3.26)$$

Cabe destacar que, este término de energía está en función de la distancia entre el átomo 'i' y el átomo 'j', es decir en términos de las posiciones de los átomos. Donde K_l y l_0 , son la constante de elástica y longitud de enlace de equilibrio, respectivamente. Aplicando la ecuación 3.15 sobre el potencial de interacción anterior, se tiene que:

$$\frac{dU_{Enlace}(|r_{ij}|)}{d|r_{ij}|} = K_{l_{ij}} \cdot (|r_{ij}| - l_0) \quad (3.27)$$

El gradiente se expresa como en la ecuación 3.20, con lo cuál la fuerza en términos de esta interacción, es:

$$F_i = -K_{l_{ij}} \cdot (|r_{ij}| - l_0) \cdot \frac{r_{ij}}{|r_{ij}|} \quad (3.28)$$

3.3.2 DISTANCIAS DE ENLACE FIJAS

Existe la posibilidad de mantener fijas las distancias de enlace entre dos átomos (o grupos de átomos) o más, para sistemas moleculares. Para ello, se aplican algoritmos de dinámica restrictiva; es decir, que se calculan las posiciones de los átomos enlazados considerando su variación en la distancia de enlace y posteriormente se corrigen estas posiciones, obligando al sistema (mediante fuerzas) a restablecer la posición de equilibrio; esto provoca que las posiciones actualizadas simulen un enlace fijo. Este tipo de algoritmos, ahorra tiempo y potencia de cómputo, y por lo tanto, se puede utilizar un paso de tiempo mayor [8].

Los algoritmos restrictivos que se suelen implementar son, el algoritmo ‘*SHAKE*’ (agitar) y el algoritmo ‘*RATTLE*’ (sonaja). El primero posee únicamente una restricción, y establece que la distancia de un átomo ‘i’ a un átomo ‘j’, debe ser igual a la distancia de equilibrio del enlace. Éste está basado en el algoritmo de integración de Verlet o en el algoritmo de ‘*Leap-Frog*’ (salto de rana). El segundo tiene una restricción más que elimina las componentes de velocidad a lo largo de los enlaces. También se diferencia del primero en que éste está basado en el algoritmo de integración de ‘*Velocity-Verlet*’ (velocidad de Verlet) [6].

Para el algoritmo ‘*SHAKE*’, se expresa la restricción de que la distancia entre el átomo ‘i’ y ‘j’, sea fija. Se declara, la restricción de la siguiente manera:

$$\boxed{\sigma_{R,ij} = |r_{ij}|^2 - l_0^2 = 0} \quad (3.29)$$

Para corregir las posiciones, se genera una fuerza que restaura el enlace a su posición de equilibrio (fuerza ‘G’, sobre el átomo ‘i’). Según la segunda Ley de Newton:

$$\boxed{m_i \cdot \ddot{r}_i = F_i + G_i} \quad (3.30)$$

Para encontrar la fuerza restauradora, se aborda como un problema de optimización:

$$G_i = -\lambda_{ij} \cdot \nabla \sigma_{R,ij} = -2\lambda_{ij} \cdot |r_{ij}| \quad (3.31)$$

En base al método de los multiplicadores de Lagrange (los escalares: $-\lambda_{ij}$), se plantea la ecuación anterior, sujeta a la restricción $\sigma_{R,ij} = 0$. La ecuación **3.30**, se resuelve numéricamente con el algoritmo de Verlet para el átomo ‘i’, sin restricciones:

$$r_{R,i}(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \frac{F_i(t)}{m_i} \cdot \Delta t^2 \quad (3.32)$$

Ahora se resuelve, con la restricción:

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \frac{(F_i(t) + G_i(t))}{m_i} \cdot \Delta t^2 \quad (3.33)$$

Para obtener las posiciones corregidas nuevas en función de las posiciones nuevas, a la

ecuación 3.32, se le resta 3.33 y da como resultado:

$$r_i(t + \Delta t) = r_{R,i}(t + \Delta t) - \frac{G_i(t)}{m_i} \cdot \Delta t^2 \quad (3.34)$$

El mismo análisis, se realiza para el átomo 'j':

$$r_j(t + \Delta t) = r_{R,j}(t + \Delta t) - \frac{G_j(t)}{m_j} \cdot \Delta t^2 \quad (3.35)$$

La distancia del átomo 'i' al átomo 'j', está dada por:

$$r_{ij}(t + \Delta t) = r_{R,ij}(t + \Delta t) - \frac{G_i(t)}{(m_i + m_j)} \cdot \Delta t^2 \quad (3.36)$$

Para obtener los valores escalares ($-\lambda_{ij}$), se plantea la restricción $\sigma_{R,ij} = 0$, pero en las posiciones nuevas ($t + \Delta t$):

$$\sigma_{R,ij} = |r_{ij}(t + \Delta t)|^2 - l_0^2 = 0 \quad (3.37)$$

Ahora, se resuelve la ecuación anterior para ($-\lambda_{ij}$):

$$-\lambda_{ij} = \frac{|r_{ij}(t + \Delta t)|^2 - l_0^2}{4\Delta t^2 \cdot ((1/m_i) + (1/m_j)) \cdot r_{ij}(t + \Delta t) \cdot r_{ij}(t)} \quad (3.38)$$

Sustituyendo 3.38 en 3.31, se tiene que, la fuerza restauradora para el átomo 'i':

$$\boxed{G_i(t) = \frac{|r_{ij}(t + \Delta t)|^2 - l_0^2}{2\Delta t^2 \cdot ((1/m_i) + (1/m_j)) \cdot r_{ij}(t + \Delta t)}} \quad (3.39)$$

La fuerza restauradora $G_i(t) = -G_j(t)$, por lo tanto, para el átomo 'j':

$$\boxed{G_j(t) = -\frac{|r_{ij}(t + \Delta t)|^2 - l_0^2}{2\Delta t^2 \cdot ((1/m_i) + (1/m_j)) \cdot r_{ij}(t + \Delta t)}} \quad (3.40)$$

Para encontrar las posiciones corregidas del átomo 'i' y del átomo 'j'; primero se resuelven las ecuaciones de movimiento sin restricciones; después, se calculan las fuerzas ($G_i(t)$ y $G_j(t)$)

necesarias para mantener las distancias de enlace fijas; y por último se corrigen las posiciones [63].

3.3.3 ÁNGULOS DE ENLACE

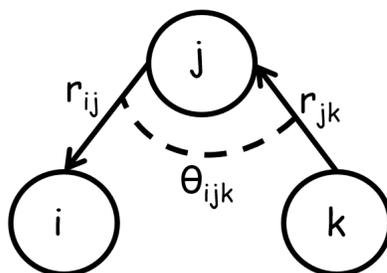


Figura 3.2: Interacción entre el átomo 'i', 'j' y 'k'.

Los ángulos entre dos enlaces covalentes poseen una geometría bien definida dada por la química del enlace. Las fluctuaciones de los ángulos suelen ser pequeñas y de forma armónica (que después de una perturbación retorna a su posición de equilibrio mediante oscilaciones sinusoidales). Debido a esto, para describir la energía asociada al aumento o disminución del ángulo de enlace, es común el empleo de funciones de potencial cuadráticas con respecto al ángulo [3].

Se define el vector posición del átomo 'k', en bases canónicas y en un plano cartesiano. Para r_k .

$$r_k = x_k \hat{i} + y_k \hat{j} + z_k \hat{k} \quad (3.41)$$

Se define el vector de 'k' a 'j':

$$r_{kj} = r_k - r_j = (x_k - x_j) \hat{i} + (y_k - y_j) \hat{j} + (z_k - z_j) \hat{k} \quad (3.42)$$

Donde su módulo es:

$$|r_{kj}| = |r_k - r_j| = \sqrt{(x_k - x_j)^2 + (y_k - y_j)^2 + (z_k - z_j)^2} \quad (3.43)$$

De la interpretación geométrica del producto escalar, se tiene como el producto del módulo de los dos vectores y el coseno del ángulo que éstos forman:

$$\cos(\theta_{ijk}) = \frac{r_{ij} \cdot r_{kj}}{|r_{ij}| |r_{kj}|} \quad (3.44)$$

Donde, el ángulo se puede expresar en términos de las distancias entre los átomos, 'i' a 'j' y 'j' a 'k', resultado de la interpretación geométrica entre el producto escalar entre los vectores r_{ij} y r_{jk} :

$$\theta_{ijk}(|r_{ij}|, |r_{kj}|) = \arccos \left(\frac{r_{ij} \cdot r_{kj}}{|r_{ij}| |r_{kj}|} \right) \quad (3.45)$$

En términos de las distancias del átomo 'i' al átomo 'j' y del átomo 'j' al 'k', en sus coordenadas cartesianas:

$$\theta_{ijk}(x, y, z) = \arccos \left(\frac{x_{ij} \cdot x_{kj} + y_{ij} \cdot y_{kj} + z_{ij} \cdot z_{kj}}{\sqrt{x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2} \cdot \sqrt{x_{kj}^2 + y_{kj}^2 + z_{kj}^2}} \right) \quad (3.46)$$

El parámetro que describe la interacción de torsión, es el ángulo formado entre tres átomos enlazados:

$$U_{Flexion}(|r_{ij}|, |r_{kj}|) = \frac{1}{2} K_{\theta_{ijk}} \cdot (\theta_{ijk}(|r_{ij}|, |r_{kj}|) - \theta_0)^2 \quad (3.47)$$

Los parámetros que caracterizan este potencial, son la constante de fuerza de flexión ($K_{\theta_{ijk}}$) y el ángulo de enlace estándar (θ_{ijk}). Donde, la derivada del potencial, con respecto al ángulo:

$$\frac{dU_{Flexion}(\theta_{ijk})}{d\theta_{ijk}} = K_{\theta_{ijk}} \cdot (\theta_{ijk}(|r_{ij}|, |r_{kj}|) - \theta_0) \quad (3.48)$$

Para el cálculo de la fuerza sobre el átomo 'i':

$$F_i = -\nabla_i U_{Flexion}(\theta_{ijk}) = -\frac{dU_{Flexion}(\theta_{ijk})}{d\theta_{ijk}} \cdot \nabla_i \theta_{ijk} \quad (3.49)$$

Donde, el gradiente del ángulo, se puede escribir como una expresión resultado de derivar implícitamente la relación de la interpretación geométrica del producto punto:

$$\nabla_i \theta_{ijk} = \nabla_{ij} \theta_{ijk} = -\frac{1}{\sin(\theta_{ijk})} \cdot \nabla_{ij} \cos(\theta_{ijk}) \quad (3.50)$$

Al derivar la ecuación 3.44, se tiene que:

$$\nabla_{ij} \cos(\theta_{ijk}) = \frac{|r_{ij}| |r_{kj}| \cdot \nabla_{ij} (r_{ij} \cdot r_{kj}) - (r_{ij} \cdot r_{kj}) \cdot \nabla_{ij} |r_{ij}| |r_{kj}|}{|r_{ij}|^2 |r_{kj}|^2} \quad (3.51)$$

La derivada del producto punto de los vectores:

$$\nabla_{ij}(r_{ij} \cdot r_{kj}) = r_{kj} \quad (3.52)$$

La derivada de producto de los módulos de los vectores:

$$\nabla_{ij}|r_{ij}||r_{kj}| = \frac{|r_{kj}|}{|r_{ij}|} \cdot r_{ij} \quad (3.53)$$

Sustituyendo, las ecuaciones 3.52 y 3.53, en 3.51, se tiene:

$$\nabla_{ij} \cos(\theta_{ijk}) = \frac{r_{kj}}{|r_{ij}||r_{kj}|} - \frac{\cos(\theta_{ijk}) \cdot r_{ij}}{|r_{ij}|^2} \quad (3.54)$$

Ahora, sustituyendo 3.54 en la ecuación 3.50:

$$\nabla_i \theta_{ijk} = \nabla_{ij} \theta_{ijk} = -\frac{1}{\sin(\theta_{ijk})} \cdot \left(\frac{r_{kj}}{|r_{ij}||r_{kj}|} - \frac{\cos(\theta_{ijk}) \cdot r_{ij}}{|r_{ij}|^2} \right) \quad (3.55)$$

Para el cálculo de la interacción de fuerza sobre el átomo 'i', se sustituye la ecuación 3.48 y 3.55, en 3.49:

$$F_i = K_{\theta_{ijk}} \cdot (\theta_{ijk}(|r_{ij}|, |r_{kj}|) - \theta_0) \cdot \frac{1}{\sin(\theta_{ijk})} \cdot \left(\frac{r_{kj}}{|r_{ij}||r_{kj}|} - \frac{\cos(\theta_{ijk}) \cdot r_{ij}}{|r_{ij}|^2} \right) \quad (3.56)$$

Para el cálculo de la fuerza sobre el átomo 'k':

$$F_k = -\nabla_k U_{Flexion}(\theta_{ijk}) = -\frac{dU_{Flexion}(\theta_{ijk})}{d\theta_{ijk}} \cdot \nabla_k \theta_{ijk} \quad (3.57)$$

El gradiente del ángulo, se puede escribir como una expresión resultado de derivar implícitamente:

$$\nabla_k \theta_{ijk} = \nabla_{kj} \theta_{ijk} = -\frac{1}{\sin(\theta_{ijk})} \cdot \nabla_{kj} \cos(\theta_{ijk}) \quad (3.58)$$

De manera análoga a como se obtuvo la ecuación 3.55, se obtiene:

$$\nabla_k \theta_{ijk} = \nabla_{kj} \theta_{ijk} = -\frac{1}{\sin(\theta_{ijk})} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{|r_{ij}||r_{kj}|} - \frac{\cos(\theta_{ijk}) \cdot r_{kj}}{|r_{kj}|^2} \right) \quad (3.59)$$

Para el cálculo de la interacción de fuerza sobre el átomo 'k', se sustituye la ecuación 3.48 y 3.59, en 3.57:

$$F_k = K_{\theta_{ijk}} \cdot (\theta_{ijk}(|r_{ij}|, |r_{kj}|) - \theta_0) \cdot \frac{1}{\sin(\theta_{ijk})} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{|r_{ij}||r_{kj}|} - \frac{\cos(\theta_{ijk}) \cdot r_{kj}}{|r_{kj}|^2} \right) \quad (3.60)$$

Para la fuerza sobre el átomo 'j', resultado de la interacción con los átomos 'i' y 'k':

$$F_j = -F_i - F_k \quad (3.61)$$

3.3.4 ÁNGULOS DE TORSIÓN

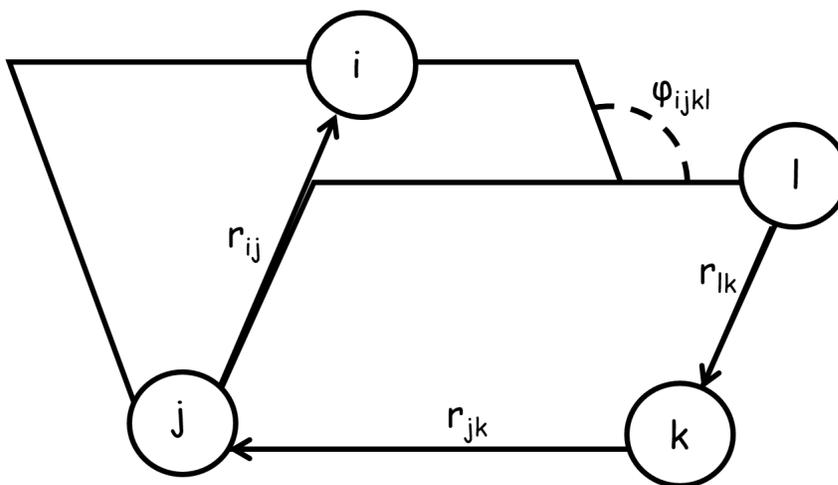


Figura 3.3: Interacción entre el átomo 'i', 'j', 'k' y 'l'.

La energía torsional, es aquella que se requiere para rotar una molécula entorno a un enlace entre dos átomos (carbono-carbono). El potencial de Ryckaert-Bellemans es una alternativa para describir la energía de torsión asociada a una función periódica del ángulo diedro (que va desde $-\pi$ hasta $+\pi$) entre cuatro átomos que a su vez están unidos por tres enlaces, en hidrocarburos lineales [5].

$$U_{Torsion}(\phi_{ijkl}) = K_B \cdot \sum_{i=0}^5 (a_i \cdot \cos^i(\phi_{ijkl})) \quad (3.62)$$

Donde K_B es la constante de Boltzmann y a_i , son constantes asociadas a las conformaciones energéticas.

Donde su expresión derivada es:

$$\boxed{\frac{dU_{Torsion}(\phi_{ijkl})}{d\phi_{ijkl}} = -\sin(\phi_{ijkl}) \cdot K_B \cdot \sum_{i=0}^5 (i \cdot a_i \cdot \cos^{i-1}(\phi_{ijkl}))} \quad (3.63)$$

Se define el vector posición del átomo 'l', en bases canónicas y en un plano cartesiano. Para r_l .

$$r_l = x_l \hat{i} + y_l \hat{j} + z_l \hat{k} \quad (3.64)$$

Se define el vector de 'k' a 'j':

$$r_{lk} = r_l - r_k = (x_l - x_k) \hat{i} + (y_l - y_k) \hat{j} + (z_l - z_k) \hat{k} \quad (3.65)$$

Donde, su módulo es:

$$\boxed{|r_{lk}| = |r_l - r_k| = \sqrt{(x_l - x_k)^2 + (y_l - y_k)^2 + (z_l - z_k)^2}} \quad (3.66)$$

Mediante el producto vectorial, se define un vector perpendicular a r_{ij} y r_{kj} :

$$r_a = r_{ij} \times r_{kj} = (y_{ij}z_{kj} - z_{ij}y_{kj}) \hat{i} + (z_{ij}x_{kj} - x_{ij}z_{kj}) \hat{j} + (x_{ij}y_{kj} - y_{ij}x_{kj}) \hat{k} \quad (3.67)$$

Se define un vector perpendicular a r_{kj} y r_{lk} :

$$r_b = r_{kj} \times r_{lk} = (y_{kj}z_{lk} - z_{kj}y_{lk}) \hat{i} + (z_{kj}x_{lk} - x_{kj}z_{lk}) \hat{j} + (x_{kj}y_{lk} - y_{kj}x_{lk}) \hat{k} \quad (3.68)$$

Se puede describir los cambios en el ángulo diedro (ϕ_{ijkl}) a través del producto punto de dos vectores perpendiculares a los vectores r_a y r_b .

$$\boxed{\cos(\phi_{ijkl}) = \frac{(r_{ij} \times r_{kj}) \cdot (r_{kj} \times r_{lk})}{|r_{ij} \times r_{kj}| |r_{kj} \times r_{lk}|} = \frac{r_a \cdot r_b}{|r_a| |r_b|}} \quad (3.69)$$

Para el cálculo de la fuerza sobre el átomo 'i':

$$\boxed{F_i = -\frac{dU_{Torsion}(\phi_{ijkl})}{d\phi_{ijkl}} \cdot \nabla_{ij} \cos(\phi_{ijkl})} \quad (3.70)$$

Donde la derivada del coseno del ángulo diedro:

$$\nabla_{ij} \cos(\phi_{ijkl}) = -\frac{1}{\sin(\phi_{ijkl})} \cdot (\nabla_{ij} r_a \cdot \nabla_a \cos(\phi_{ijkl})) \quad (3.71)$$

La derivada del vector r_a respecto al vector r_{ij} :

$$\nabla_{ij} r_a = r_{kj} \quad (3.72)$$

Donde el gradiente del vector r_a :

$$\nabla_a \cos(\phi_{ijkl}) = \frac{r_b}{|r_a||r_b|} - \frac{\cos(\phi_{ijkl}) \cdot r_a}{|r_a|^2} \quad (3.73)$$

Sustituyendo **3.72** y **3.73**, se tiene que:

$$\nabla_{ij} \cos(\phi_{ijkl}) = -\frac{1}{\sin(\phi_{ijkl})} \cdot \left[r_{kj} \times \left(\frac{r_b}{|r_a||r_b|} - \frac{\cos(\phi_{ijkl}) \cdot r_a}{|r_a|^2} \right) \right] \quad (3.74)$$

Para el cálculo de la fuerza sobre el átomo 'l':

$$\boxed{F_l = -\frac{dU_{Torsion}(\phi_{ijkl})}{d\phi_{ijkl}} \cdot \nabla_{lk} \cos(\phi_{ijkl})} \quad (3.75)$$

Para la derivada del coseno del ángulo diedro:

$$\nabla_{lk} \cos(\phi_{ijkl}) = -\frac{1}{\sin(\phi_{ijkl})} \cdot (\nabla_{lk} r_b \cdot \nabla_b \cos(\phi_{ijkl})) \quad (3.76)$$

La derivada del vector r_b respecto al vector r_{lk} :

$$\nabla_{lk} r_b = r_{kj} \quad (3.77)$$

Para el gradiente del vector r_b :

$$\nabla_b \cos(\phi_{ijkl}) = \frac{r_a}{|r_a||r_b|} - \frac{\cos(\phi_{ijkl}) \cdot r_b}{|r_b|^2} \quad (3.78)$$

Sustituyendo **3.77** y **3.78**, se tiene que:

$$\nabla_{lk} \cos(\phi_{ijkl}) = -\frac{1}{\sin(\phi_{ijkl})} \cdot \left[r_{kj} \times \left(\frac{r_a}{|r_a||r_b|} - \frac{\cos(\phi_{ijkl}) \cdot r_b}{|r_b|^2} \right) \right] \quad (3.79)$$

Para completar las expresiones de F_i y F_l , sólo se sustituye las ecuaciones **3.63**, **3.74**, y **3.79**.

Para el cálculo de la fuerza sobre el átomo 'j':

$$F_j = -\frac{dU_{Torsion}(\phi_{ijkl})}{d\phi_{ijkl}} \cdot (\nabla_{ij} \cos(\phi_{ijkl}) + \nabla_{kj} \cos(\phi_{ijkl})) \quad (3.80)$$

Para el cálculo de la fuerza sobre el átomo 'k':

$$F_k = -\frac{dU_{Torsion}(\phi_{ijkl})}{d\phi_{ijkl}} \cdot (-\nabla_{kj} \cos(\phi_{ijkl}) + \nabla_{lk} \cos(\phi_{ijkl})) \quad (3.81)$$

Para la derivada del coseno del ángulo diedro:

$$\nabla_{kj} \cos(\phi_{ijkl}) = -\frac{1}{\sin(\phi_{ijkl})} \cdot (\nabla_{kj} r_a \cdot \nabla_a \cos(\phi_{ijkl}) + \nabla_{kj} r_b \cdot \nabla_b \cos(\phi_{ijkl})) \quad (3.82)$$

La derivada del vector r_a respecto al vector r_{kj} :

$$\nabla_{kj} r_a = r_{ij} \quad (3.83)$$

La derivada del vector r_b respecto al vector r_{kj} :

$$\nabla_{kj} r_b = r_{lk} \quad (3.84)$$

Sustituyendo **3.73**, **3.78**, **3.83** y **3.84**, se tiene:

$$\begin{aligned} \nabla_{kj} \cos(\phi_{ijkl}) = & -\frac{1}{\sin(\phi_{ijkl})} \cdot \left[r_{ij} \times \left(\frac{r_b}{|r_a||r_b|} - \frac{\cos(\phi_{ijkl}) \cdot r_a}{|r_a|^2} \right) \right. \\ & \left. + r_{lk} \times \left(\frac{r_a}{|r_a||r_b|} - \frac{\cos(\phi_{ijkl}) \cdot r_b}{|r_b|^2} \right) \right] \quad (3.85) \end{aligned}$$

Para completar las expresiones de F_i , F_j , F_k y F_l ; se sustituyen las ecuaciones: **3.63**, **3.74**, **3.79** y **3.85**.

Todas las expresiones de interacción entre tres y cuatro cuerpos, en términos de cantidades vectoriales fueron derivadas tomando como base el trabajo de Berens y Wilson [9].

3.4 PARÁMETROS DE LOS POTENCIALES

En este trabajo, se usó el conjunto de parámetros de interacción Lennard-Jones de átomos unidos o pseudoátomos para n-alcanos y se espera que reproduzca el comportamiento del polietileno lineal en fase líquida; esto, tomando como referencia el modelo molecular (optimizado por Martin y Siepmann [48]) de potenciales de interacción transferibles para el campo de fuerza de equilibrio de fase (*TraPPE*). La optimización del modelo *TraPPE*, se basa principalmente en que los parámetros de los pseudoátomos no dependen de sus vecinos, es decir que, un conjunto de metilos (CH_3-) y metilenos ($-CH_2-$) es suficiente para describir con precisión las fases de fluido de todos los n-alcanos con dos o más átomos de carbono. El campo de fuerza *TraPPE* se construyen en torno al siguiente conjunto de restricciones: una longitud de enlace fija entre carbonos (de magnitud igual a 1.54 Å), un ángulo de unión común entre tres carbonos y una fuerza de flexión constante, así como un potencial diedro común.

Las interacciones entre grupos de átomos que están separados por más de tres enlaces o pertenecen a moléculas diferentes, se describen mediante potenciales Lennard-Jones (las ecuaciones **3.9**, **3.10** y **3.11**). Las interacciones pueden ser recortadas hasta una distancia efectiva de 14 Å. Los parámetros de los pseudoátomos se muestran a continuación [48]:

Pseudoátomo	ϵ (J)	σ (Å)
CH_3-	$1.353 \cdot 10^{-21}$	3.75
CH_2-	$5.7985 \cdot 10^{-22}$	3.95

Tabla 3.3: Parámetros de los pseudoátomos del modelo *TraPPE*

Para el modelo *TraPPE* [48]; las distancias entre pseudoátomos son constantes y con un valor igual a $l_0 = 1.54$ Å; la constante de fuerza de flexión tiene un valor de $K_{\theta_{ijk}} = 8.6288 \cdot 10^{-19} J/rad^2$ y el ángulo de enlace estándar posee un valor de $\theta_0 = 114^\circ$.

Para el cálculo de la energía de torsión en base al modelo *TraPPE* [48], se utiliza la siguiente ecuación:

$$U_{Torsion} = C_1 [1 + \cos(\phi_{ijkl})] + C_2 [1 - \cos(2\phi_{ijkl})] + C_3 [1 + \cos(3\phi_{ijkl})] \quad (3.86)$$

El valor de las constantes asociadas a las conformaciones energéticas, son: $C_1 = 4.9015 \cdot 10^{-21} J$, $C_2 = -9.4143 \cdot 10^{-22} J$ y $C_3 = 1.0925 \cdot 10^{-20} J$.

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA Y RESULTADOS

4.1 METODOLOGÍA

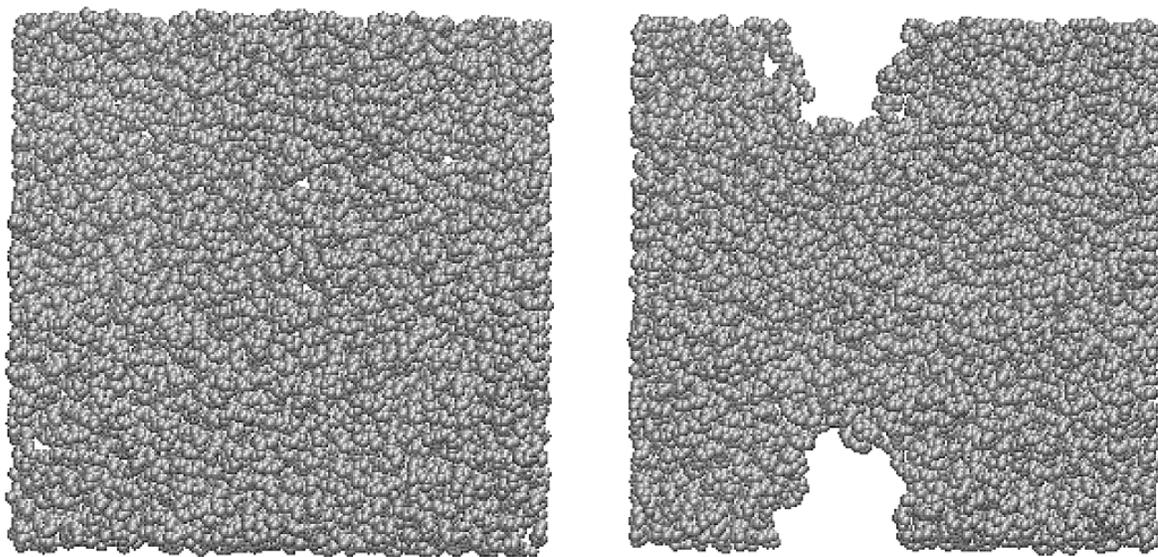
La interfase entre el líquido/vacío de polietileno se estudió directamente a través de la simulación de una capa delgada de líquido (espesor de más de 130 \AA) rodeada por un vacío [76, 55, 54] utilizando el método de dinámica molecular a la temperatura ambiente de 298.15 K . La celda de simulación consistió de un paralelepípedo con dimensiones de $145 \times 145 \times 100 \text{ \AA}$ y un área interfacial de 210.25 nm^2 , la cual se estudio bajo condiciones periódicas en la interfase, lo que representa un sistema con área superficial infinita. El sistema inicial consistió en una celda cúbica, utilizada para simular una sola fase líquida, que contenía la mitad de las cadenas estudiadas a las condiciones de 298.15 K y 0.1 MPa una vez que se alcanzó el equilibrio. Esta célula se repitió una vez en la dirección no homogénea y se dejó en equilibrio. Finalmente, se añadió vacío en la dirección no homogénea, y las porciones de las moléculas que no estaban completamente ubicadas en las interfaces debido a las condiciones periódicas iniciales se movieron. El sistema se equilibró inicialmente a 573.15 K para evitar la dificultad de estructurar las fases líquidas a bajas temperaturas, lo que requiere un largo tiempo de simulación para equilibrar [25, 24]. El sistema también se estudio a las temperaturas de 473.15 K y 373.15 K , las simulaciones a estas temperaturas usaron de base el sistema equilibrado a 573.15 K , el cual se enfrió a una velocidad de $10 \text{ K} \cdot \text{ns}^{-1}$. El sistema se simuló usando el ensamble NVT (número de átomos, volumen y constantes de temperatura) usando el termostato Nosé [12], implementado en código abierto para el simulador paralelo, masivo, atómico/molecular a gran escala (*LAMMPS*) [53], con un paso de tiempo de 1 fs . El potencial de interacción para las cadenas de polietileno fue tomado de la literatura, y reproduce las propiedades de coexistencia de alcanos lineales de cadena larga, y se espera que también reproduzca las propiedades del polietileno [48, 45]. Para encontrar el espesor crítico al cual las capas delgadas permanecen estables, comenzamos con capas de líquido polimérico iniciales conteniendo 200 cadenas con 200 unidades de monómero cada una, se le fue quitando una a una de las cadenas y cada vez que se quitaba una cadena el sistema se dejó relajar por 10 ns para checar su estabilidad, así el espesor crítico corresponde al sistema donde la capa delgada cubre completamente el área superficial conteniendo un espesor uniforme en toda el área superficial de la capa.

4.2 RESULTADOS

4.2.1 ESPESOR CRÍTICO

Simulaciones de dinámica molecular en la interfase líquido/vacío buscando los valores de espesor crítico para cadenas de polietileno de 200 unidades de monómeros a diferentes temperaturas fueron llevados a cabo.

La figura 4.1, muestra dos vistas en la dirección normal a la interfase de dos capas delgadas de líquido de polietileno a 473.15 K; los sistemas contienen 95 y 96 cadenas de polietileno. Con 95 cadenas, el sistema ha rebasado el espesor crítico y aparecen agujeros en las partes superior e inferior, los cuales debido a las condiciones periódicas se replican sobre toda la superficie infinita que se simula. Con 96 cadenas el sistema permanece estable, cubre toda la superficie y el espesor de la capa es uniforme sobre toda la superficie; donde la estabilidad se comprobó para un periodo de 10 ns.



(a) Vista normal a las condiciones críticas, cubriendo completamente el área interfacial a 473.15 K con 96 cadenas de $C_{200}H_{402}$

(b) Vista normal a un espesor crítico mas bajo que el espesor crítico no cubre completamente el área Interfacial a 473.15 K con 95 cadenas de $C_{200}H_{402}$

Figura 4.1: Comportamiento de una capa delgada de polietileno en su límite de estabilidad.

A las temperaturas de 373.15 y 573.15 K, las capas delgadas de líquido en su espesor crítico contienen 88 y 104 cadenas poliméricas, lo que significa que se necesitan adicionar 8 cadenas poliméricas cada 100 K para tener capas delgadas estables, y que conforme crece la temperatura las capas delgadas deben ser mas gruesas para ser estables. En la Figura 4.2, se graficó los espe-

sores críticos de las capas delgadas como función de la temperatura, encontrando que estas capas delgadas tienen un espesor de entre ≈ 2.5 y ≈ 3.5 nm, conteniendo entre ≈ 6 y ≈ 9 monocapas a temperaturas entre 373.15 y 473.15 K.

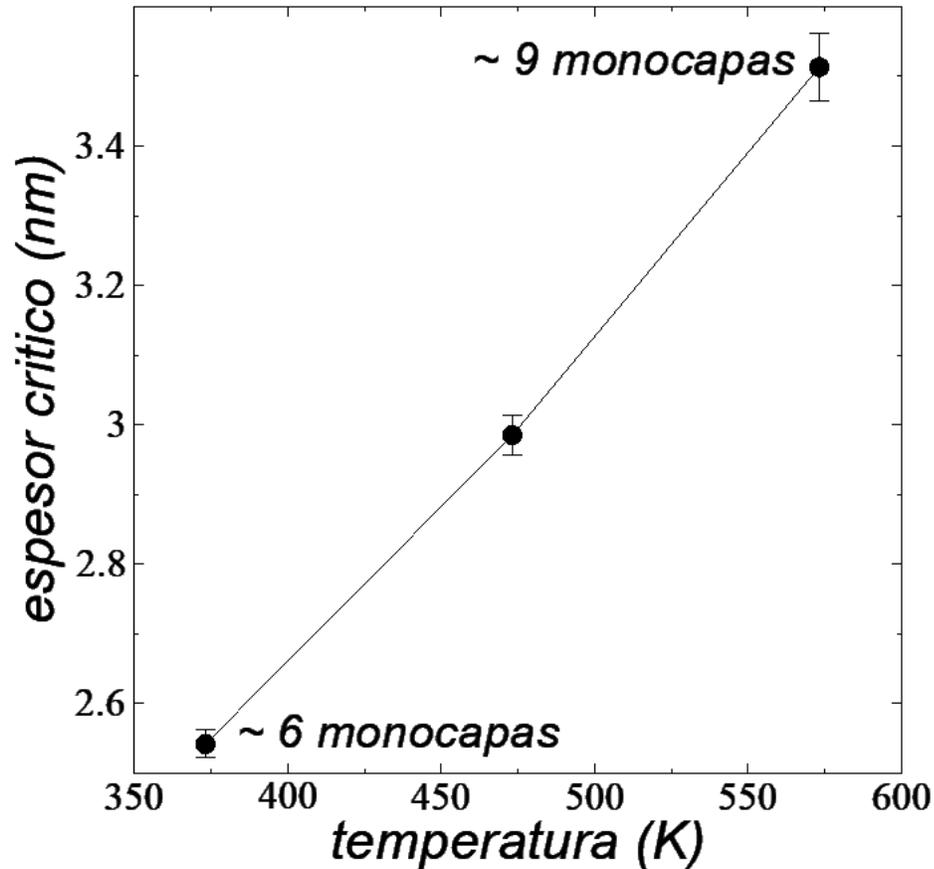


Figura 4.2: Espesor crítico de capas finas de polietileno en nm a 373.15 K, 473.15 K y 573.15 K.

En la figura 4.3, se muestra de forma esquemática el proceso de análisis de los valores de estabilidad para capas delgadas de polietileno líquido. Donde, $\delta_{Pelicula}$, nC y nP ; son, el espesor de película, número de cadenas de polietileno y número de monocapas o películas, respectivamente.

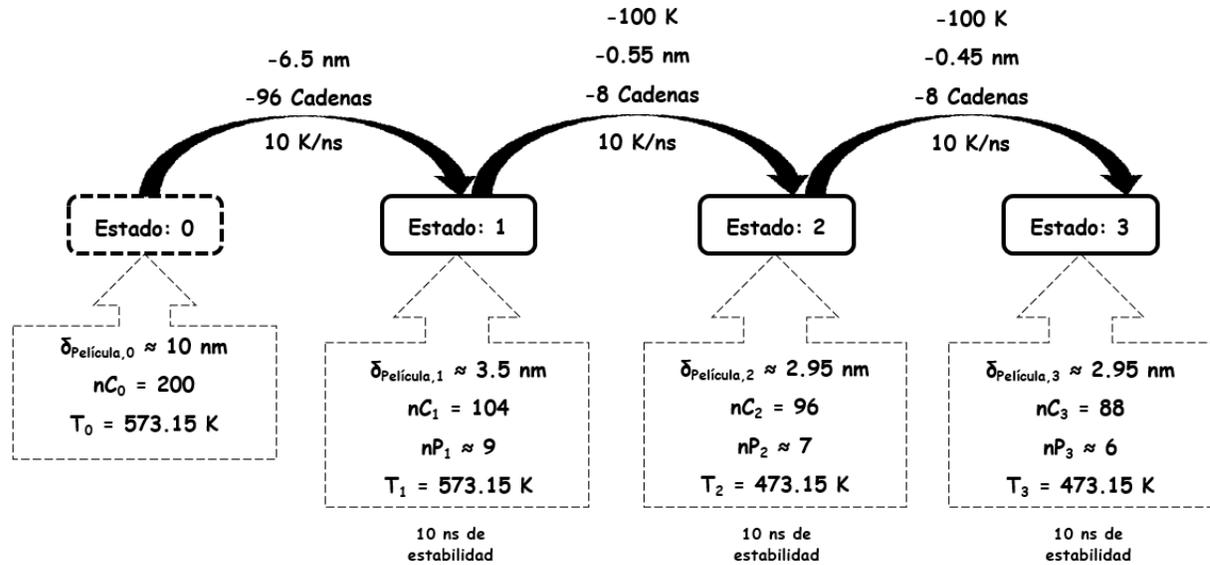


Figura 4.3: Análisis de películas delgadas de polietileno en su límite de estabilidad.

4.2.2 PROPIEDADES

Para fluidos de Lennard-Jones, se sabe que las dimensiones de la interfase (líquido/vapor) se relacionan con la variación de la tensión superficial y otras propiedades, así como la dificultad para su estimación en límite termodinámico. Actualmente, se ha establecido una metodología en donde se mantiene el ancho de película y se varía la longitud transversal de la celda dando como resultado, estimaciones confiables en el límite de estabilidad termodinámico. Esto sucede, porque se le da mayor espacio a las interfaces para que fluctúen libremente [58]. Se tiene conocimiento que las interacciones atractivas en la interfaz amplifican las fluctuaciones de onda capilares que provocan la ruptura de las películas [57].

Utilizando los sistemas con 160 cadenas de polietileno ($C_{200}H_{402}$), se calculó la densidad del líquido en bulto y la tensión superficial de las capas, encontrando que las simulaciones con el potencial de interacción usado, reproducen bien los resultados experimentales, aunque los sistemas no muestran la transición vítrea a temperaturas bajas.

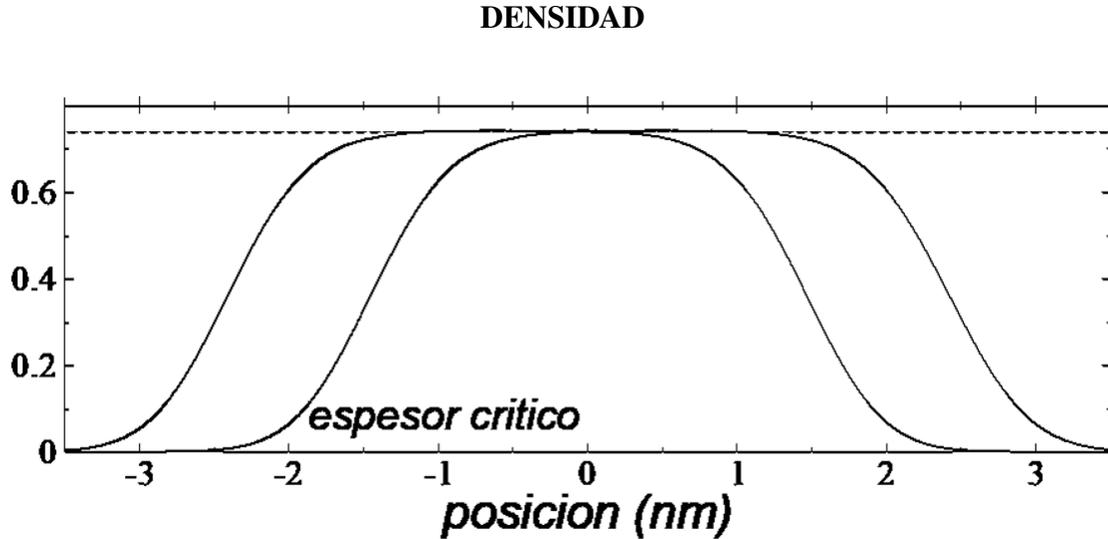


Figura 4.4: Perfiles de densidad en el espesor crítico y más grueso a 473.15 K.

El perfil de densidad mostrado en la figura 4.4, recoge valores para una capa en el espesor crítico (con 96 cadenas) y una capa más gruesa (de 160 cadenas), amabas a la temperatura de 473.15 K. Para la película más grande se aprecia un comportamiento con aumento en la densidad desde la interfaz hasta aproximarse al centro, donde se forma una meseta de un valor constante que es aproximadamente igual a 0.749 g/cm^3 . La capa confinada en el espesor crítico muestra una forma más parecida a un máximo que a una meseta y da un indicio de que no existe una zona de líquido en bulto.

Se calculó la densidad de las películas delgadas de $C_{200}H_{402}$. A 373.15 K, se tiene un valor de $\approx 0.81 \text{ g/cm}^3$; a 473.15 K, se tiene un valor de $\approx 0.749 \text{ g/cm}^3$; y a 573.15 K, se tiene un valor de $\approx 0.68 \text{ g/cm}^3$. Estos valores se compararon con los reportados experimentalmente para una muestra de polietileno lineal (como se indica en la figura 4.5), donde se nota un comportamiento similar, con una disminución en relación al aumento de temperatura, de manera lineal.

A continuación, se genera el modelo de densidad (en g/cm^3) contra temperatura (en K), resultado de un ajuste lineal (con coeficiente de determinación igual a 0.9987) de los datos obtenidos de la simulación para $C_{200}H_{402}$:

$$\rho = -0.0006 \cdot T + 1.0539 \quad (4.1)$$

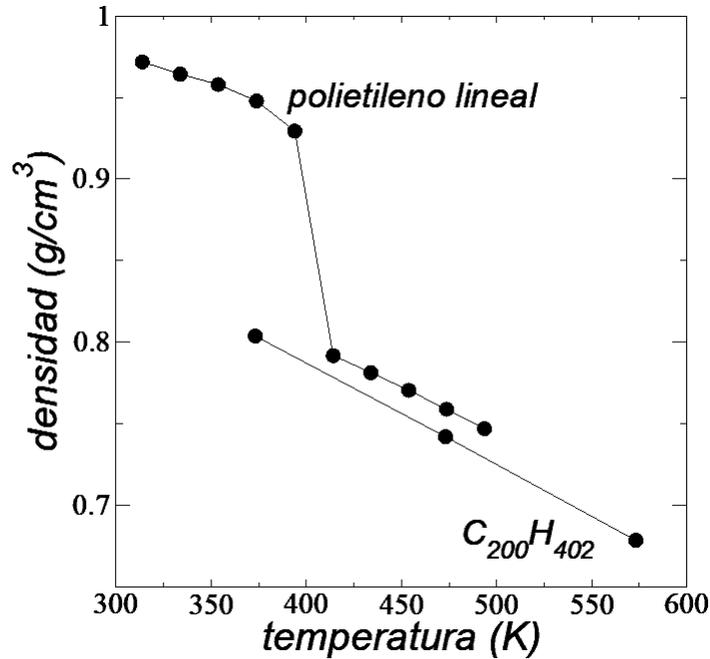


Figura 4.5: Densidad de $C_{200}H_{402}$ en el espesor crítico a 373.15 K, 473.15 K y 573.15 K, en comparación con datos experimentales para una muestra de polietileno lineal.

PERFILES DE PRESIÓN

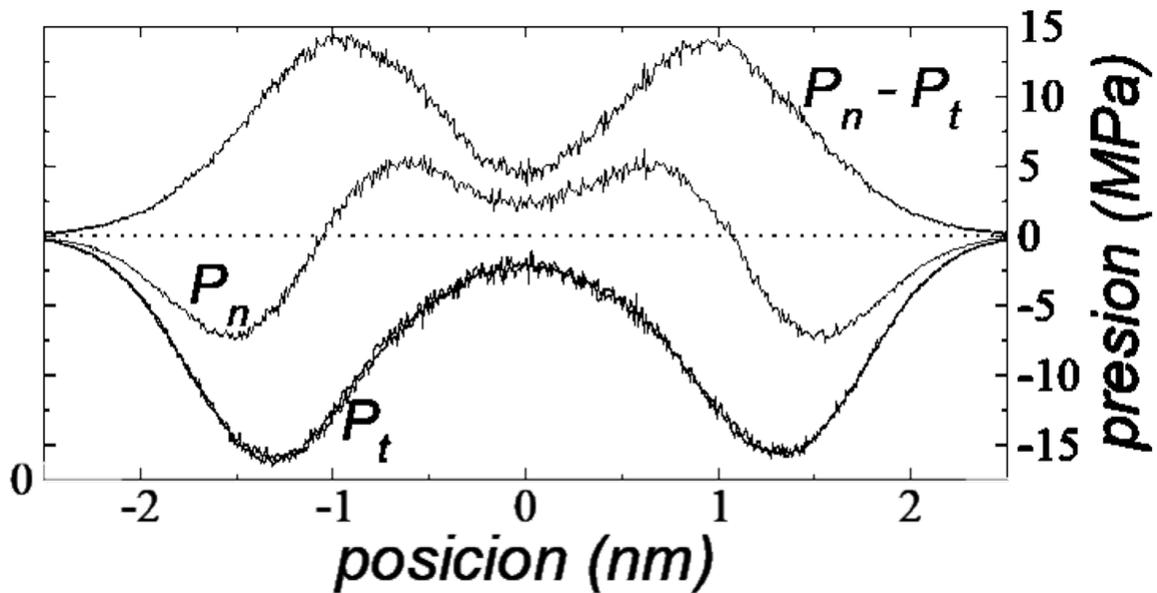


Figura 4.6: Perfiles de presión (normal, tangencial y diferencia) en el espesor crítico (con 96 cadenas) a 473.15 K.

Como puede observar en la figura 4.6, el comportamiento de los perfiles de presión en el espesor crítico, está caracterizado por la existencia de grandes máximos o mínimos en la zona central de la película, lo que ocasiona que no exista una zona de líquido en bulto.

En el perfil de presión normal (P_N), hay dos zonas cóncavas (de valor positivo) y convexas (con un valor negativo), que se intercalan mediante un punto de inflexión al alejarse del centro de la película. Los mínimos relativos, son el resultado de las interacciones entre las monocapas más externas y las que forman parte del centro; esto ocasiona interacciones cohesivas en la dirección normal. A su vez, ésta estabilizan la película contra la ruptura creando presiones positivas (interacciones repulsivas) en el centro de la película. Numéricamente, para este el perfil, los máximos tienen un valor de ≈ 5 MPa y los mínimos, ≈ -7.5 MPa y ≈ 2.5 MPa, en el centro de película. El perfil de presión tangencial (P_T), presenta un máximo cuyo valor es negativo (interacciones cohesivas) en la parte central de la capa. Al alejarse del centro, muestra dos zonas convexas (con valor negativo). Cuantitativamente, los mínimos están asociados a un valor de ≈ -15 MPa y ≈ -2.5 MPa para la zona central. En el perfil de diferencia de presiones ($\Delta P = P_N - P_T$), se observa que no se ha desarrollado una región de líquido en bulto, caracterizadas por presiones constantes e iguales en todas las direcciones. La diferencia de presiones en el centro de la película confinada, es de ≈ 5 MPa. Se anticipa que para los perfiles de tensión superficial, las presiones de las interfaces, no se anulan, sino que se acumulan, en la zona central.

Para una capa de un grosor mayor que en el espesor crítico (160 cadenas), de la figura 4.7, se percibe en el perfil de presiones, una meseta en la parte central, que exhibe un comportamiento similar al de una zona de líquido en bulto. En la parte central, el perfil de presión normal, tiene valores negativos, muy cercanos a cero y el perfil de presiones tangenciales, posee valores negativos casi superpuestos a los de carácter normal. Esto tiene como efecto que, los valores positivos en el diferencial de presiones sean muy cercanos a cero, dando una ligera estabilidad a la película.

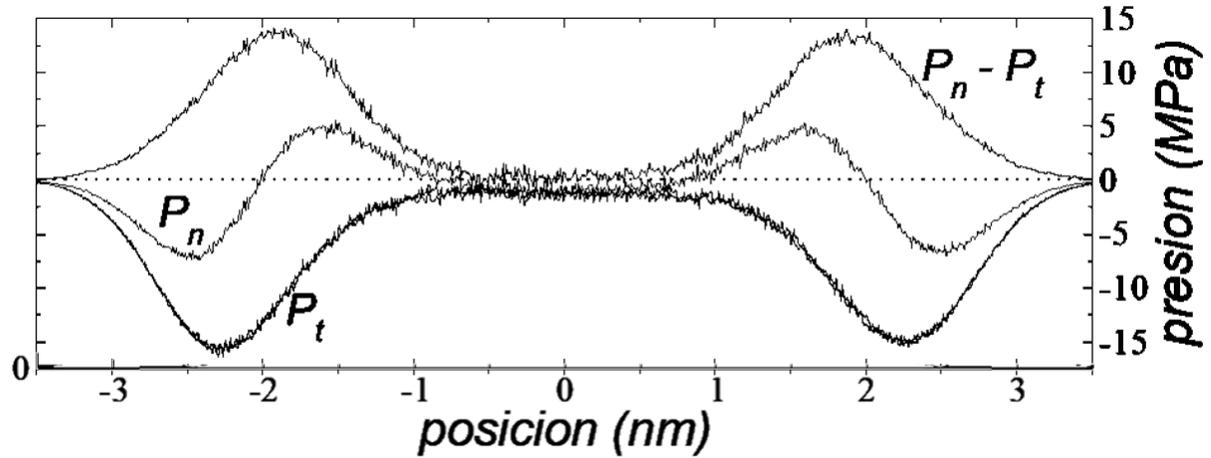


Figura 4.7: Perfiles de presión (normal, tangencial y diferencia) en un espesor mayor al crítico (con 160 cadenas) a 473.15 K.

TENSIÓN SUPERFICIAL

Se calculó la tensión superficial de capas delgadas de $C_{200}H_{402}$. A 373.15 K, se tiene un valor de $\approx 29.2 \text{ mN/m}$; a 473.15 K, se tiene un valor de $\approx 22.2 \text{ mN/m}$; y a 573.15 K, se tiene un valor de $\approx 16.2 \text{ mN/m}$. Estos valores se compararon con los reportados experimentalmente y teóricamente, para *HDPE* y alcanos mayores (como se muestra en la figura 4.8), donde se advierte una disminución en relación al aumento de temperatura, de forma lineal.

A continuación, se generó el modelo de tensión superficial (en mN/m) vs temperatura (en K), basado en un ajuste lineal (con R^2 igual a 0.9980) de los datos obtenidos de la simulación para $C_{200}H_{402}$:

$$\gamma = -0.065 \cdot T + 53.288 \quad (4.2)$$

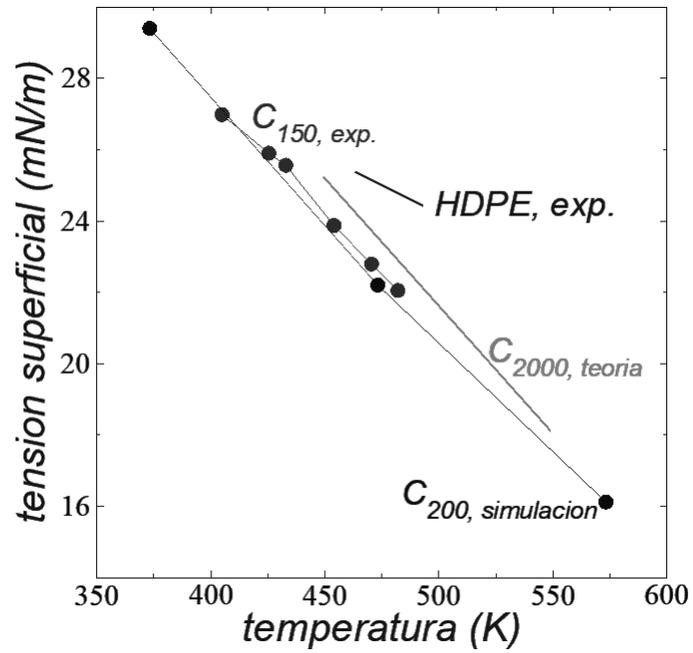


Figura 4.8: Tensión superficial de $C_{200}H_{402}$ en el espesor crítico a 373.15 K, 473.15 K y 573.15 K, en comparación con datos experimentales para *HDPE* y alcanos mayores.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Se realizaron estudios de dinámica molecular, para saber si existía un espesor crítico para las películas delgadas de polietileno líquido y analizar la influencia que tienen las dimensiones de la capa fina, sobre las propiedades termofísicas e interfaciales.

1. Es importante puntualizar que no se conocen valores experimentales para un espesor crítico para películas ultrafinas de polietileno líquido, pero las dimensiones de los espesores críticos observados son similares (alrededor de 3 nm) a los que se presentan en los puentes de agua que se forman dentro de los nanotubos hidrófilos a temperatura ambiente [67]. Esto indica que sólo necesitan unas pocas monocapas para que un sistema de estas dimensiones sea estable, independientemente de la naturaleza del fluido (como también se observa en capas de fluidos de Lennard-Jones) [57, 58]. En este trabajo, se determinó que existe un espesor crítico (donde las superficies permanecen homogéneas y sin perturbaciones, durante un intervalo de 10 ns) para las películas delgadas de polietileno líquido ($C_{200}H_{402}$) que crece casi linealmente con la temperatura. Desde 100 °C (373.15 K) hasta 300 °C (573.15 K), aumentando 8 cadenas cada cien grados y donde varía el espesor de ≈ 2.5 nm a ≈ 3.5 nm, para capas compuestas de entre ≈ 6 y ≈ 9 , monocapas.
2. Como consecuencia del tamaño de los espesores críticos (menores a 4 nm), no se forma una zona de líquido en bulto y debido a las interacciones entre las interfaces, como se observa en los perfiles de presión. En dichos perfiles, se presenta una interacción de cohesión en la película en las direcciones normal y tangencial, de la interfaz; manifestándose como picos más altos cerca de las interfaces. Esto es probablemente necesario para mantener la estabilidad de la película; puesto que las películas delgadas tienden a romperse por fluctuaciones de las interfaces [58]; éstas interactúan entre sí, coordinando el comportamiento interfacial [57]. Cabe resaltar que, no se presentó transición cristalina cerca de los 100 °C.
3. Para capas en el espesor crítico (≈ 3.5 nm a 573.15 K, ≈ 2.95 nm a 473.15 K y ≈ 2.5 nm a 373.15 K) no se mostró una zona de líquido en bulto en el centro de la película; pero para láminas más gruesas, se aprecia la tendencia a la formación de esta región (por exhibir densidades constantes y una diferencia de presión que tiene un valor muy cercano a cero). Por otra parte, el modelo reproduce datos muy cercanos a los valores experimentales de tensión superficial para sistemas similares (alcanos lineales mayores y polietileno lineal), así como datos puntuales de densidad líquida ligeramente subestimados.

4. Los resultados del presente trabajo están referenciados a películas ultrafinas fluidas de polietileno de forma aislada (rodeadas de vacío en las interfaces y en condiciones periódicas); pero muchas películas reales (como las formadas por poliestireno soportadas en sustratos de silicio) muestran fuertes interacciones con los sustratos y entre sus moléculas [55, 73]; que cabe esperar que alteren la estabilidad termodinámica y el espesor crítico de las películas finas. También se da el fenómeno de que los aditivos moleculares (cadenas poliméricas u otras moléculas más pequeñas, que se introducen en la estructura) y nanopartículas (nanotúbulos, láminas de grafeno, partículas metálicas, etc) alteren las propiedades de las capas [25, 39].

BIBLIOGRAFÍA

- [1] José Alejandro, Dominic J. Tildesley, and Gustavo A. Chapela. Molecular dynamics simulation of the orthobaric densities and surface tension of water. *The Journal of chemical physics*, 102(11):4574–4583, 1995.
- [2] Michael P. Allen. Introduction to molecular dynamics simulation. *Computational soft matter: from synthetic polymers to proteins*, 23:1–28, 2004.
- [3] Michael P. Allen and Dominic J. Tildesley. *Computer Simulation in Chemical Physics*, volume 397. Springer Science & Business Media, 2012.
- [4] Michael P. Allen and Dominic J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, 2017.
- [5] William Allen and Richard L. Rowley. Predicting the viscosity of alkanes using nonequilibrium molecular dynamics: Evaluation of intermolecular potential models. *The Journal of chemical physics*, 106(24):10273–10281, 1997.
- [6] Hans C. Andersen. Rattle: A “velocity” version of the shake algorithm for molecular dynamics calculations. *Journal of Computational Physics*, 52(1):24–34, 1983.
- [7] Jayanta Kumar Bal, Thomas Beuvier, Aparna Beena Unni, Elvia Anabela Chavez Panduro, Guillaume Vignaud, Nicolas Delorme, Mohamed Souheib Chebil, Yves Grohens, and Alain Gibaud. Stability of polymer ultrathin films (<7 nm) made by a top-down approach. *Acs Nano*, 9(8):8184–8193, 2015.
- [8] Eric Barth, Krzysztof Kuczera, Benedict Leimkuhler, and Robert D. Skeel. Algorithms for constrained molecular dynamics. *Journal of computational chemistry*, 16(10):1192–1209, 1995.
- [9] Peter H. Berens and Kent R. Wilson. Molecular mechanics with an array processor. *Journal of computational chemistry*, 4(3):313–332, 1983.
- [10] Chris Binns. *Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*, volume 14. John Wiley & Sons, 2010.
- [11] Juan Andrés Bort. *Química Teórica y Computacional*, volume 2. Publicacions de la Universitat Jaume I, 2001.

-
- [12] Giovanni Bussi, Davide Donadio, and Michele Parrinello. Canonical sampling through velocity rescaling. *The Journal of chemical physics*, 126(1):014101, 2007.
- [13] Xiao-Jing Cai, Hao-Miao Yuan, Anton Blencowe, Greg G Qiao, Jan Genzer, and Richard J. Spontak. Film-stabilizing attributes of polymeric core-shell nanoparticles. *Acs Nano*, 9(8):7940–7949, 2015.
- [14] L. Capt and M.R. Kamal. The pressure-volume-temperature behavior polyethylene melts. *International Polymer Processing*, 15(1):83–94, 2000.
- [15] Raymond Chang. *Physical chemistry for the chemical and biological sciences*. University Science Books, 2000.
- [16] Bin Chen and J. Ilja Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. 3. explicit-hydrogen description of normal alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(25):5370–5379, 1999.
- [17] Juan Coreño-Alonso and María Teresa Méndez-Bautista. Relación estructura-propiedades de polímeros. *Educación química*, 21(4):291–299, 2010.
- [18] S.T. Cui, P.T. Cummings, and H.D. Cochran. The calculation of the viscosity from the autocorrelation function using molecular and atomic stress tensors. *Molecular Physics*, 88(6):1657–1664, 1996.
- [19] D.C. and Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, 2004.
- [20] Gregory T. Dee and Bryan B. Sauer. The molecular weight and temperature dependence of polymer surface tension: Comparison of experiment with interface gradient theory. *Journal of colloid and interface science*, 152(1):85–103, 1992.
- [21] Nicolas Eustathopoulos, Michael G Nicholas, and Béatrice Drevet. *Wettability at High Temperatures*. Elsevier, 1999.
- [22] Tao Feng, Mingming Li, Jingjie Zhou, Haining Zhuang, Feng Chen, Ran Ye, Osvaldo Campanella, and Zhongxiang Fang. Application of molecular dynamics simulation in food carbohydrate research—a review. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 31:1–13, 2015.
- [23] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Computational science. Elsevier Science, 2001.

- [24] Emmanouil Glynos, Alexandros Chremos, Bradley Frieberg, Georgios Sakellariou, and Peter F. Green. Wetting of macromolecules: from linear chain to soft colloid-like behavior. *Macromolecules*, 47(3):1137–1143, 2014.
- [25] Emmanouil Glynos, Bradley Frieberg, and Peter F. Green. Wetting of a multiarm star-shaped molecule. *Physical review letters*, 107(11):118303, 2011.
- [26] Pedro Gonnet. Pairwise verlet lists: Combining cell lists and verlet lists to improve memory locality and parallelism. *Journal of computational chemistry*, 33(1):76–81, 2012.
- [27] Minerva Gonzalez-Melchor, Andrij Trokhymchuk, and José Alejandro. Surface tension at the vapor/liquid interface in an attractive hard-core yukawa fluid. *The Journal of Chemical Physics*, 115(8):3862–3872, 2001.
- [28] Michael Griebel, Gerhard Zumbusch, and Stephan Knapek. *Numerical Simulation in Molecular Dynamics*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [29] J. M. Haile. *Molecular Dynamics Simulation*. A Wiley-Interscience publication. Wiley, New York, NY [u.a.], 1992. Literaturangaben.
- [30] Andreas Heilmann. *Polymer Films with Embedded Metal Nanoparticles*, volume 52. Springer Science & Business Media, 2013.
- [31] G Henn, DG Bucknall, Manfred Stamm, Pierre Vanhoorne, and Robert Jérôme. Chain end effects and dewetting in thin polymer films. *Macromolecules*, 29(12):4305–4313, 1996.
- [32] Eduardo R. Hernández. Molecular dynamics: from basic techniques to applications (a molecular dynamics primer). In *AIP Conference Proceedings*, volume 1077, pages 95–123. American Institute of Physics, 2008.
- [33] Adam Hospital, Josep Ramon Goñi, Modesto Orozco, and Josep L. Gelpí. Molecular dynamics simulations: advances and applications. *Adv. Appl. Bioinform. Chem.*, 8:37, 2015.
- [34] Naisheng Jiang, Jiaxun Wang, Xiaoyu Di, Justin Cheung, Wenduo Zeng, Maya K. Endoh, Tadanori Koga, and Sushil K. Satija. Nanoscale adsorbed structures as a robust approach for tailoring polymer film stability. *Soft Matter*, 12(6):1801–1809, 2016.
- [35] Richard G. Jones and Union internationale de chimie pure et appliquée. Polymer Division. *Compendium of polymer terminology and nomenclature: IUPAC recommendations, 2008*, volume 464. Royal Society of Chemistry Cambridge, 2009.

- [36] S.H. Karimian, Hamed R. Najafi, and Masoud Arabghahestani. Details about pressure calculation in molecular dynamic analysis. In *Proceedings of the 4th Micro and Nano Flows Conference UCL, London, UK, 7–10 September*. Citeseer, 2014.
- [37] Tsui Ophelia K.C. et al. *Polymer Thin Films*, volume 1. World Scientific, 2008.
- [38] Wolfgang Knoll and Rigoberto C. Advincula. *Functional Polymer Films, 2 Volume. Set.*, volume 2. John Wiley & Sons, 2013.
- [39] Jaseung Koo, Kwanwoo Shin, Young-Soo Seo, Tadanori Koga, Seongchan Park, Sushil Satija, Xuming Chen, Kyunghwan Yoon, Benjamin S. Hsiao, Jonathan C. Sokolov, et al. Stabilizing thin film polymer bilayers against dewetting using multiwalled carbon nanotubes. *Macromolecules*, 40(26):9510–9516, 2007.
- [40] Normand M. Laurendeau. *Statistical thermodynamics: fundamentals and applications*. Cambridge University Press, 2005.
- [41] Ira N. Levine. *Fisicoquímica*. Reverte, 1981.
- [42] Errol Lewars. Computational chemistry. *Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*, pages 54–68, 2003.
- [43] Jorge Lozano-Aponte and Thomas Scior. What do you know about... molecular dynamics? *Revista mexicana de ciencias farmacé*, 45:86 – 88, 03 2014.
- [44] Haobin Luo and Dilip Gersappe. Dewetting dynamics of nanofilled polymer thin films. *Macromolecules*, 37(15):5792–5799, 2004.
- [45] Katie A. Maerzke and J. Ilja Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria- coarse-grain description for linear alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(13):3452–3465, 2011.
- [46] Dennis B. Malpass. *Introduction to industrial polyethylene: properties, catalysts, and processes*, volume 45. John Wiley & Sons, 2010.
- [47] Guilhem Marc and W.G. McMillan. The virial theorem. *Adv. Chem. Phys*, 58:209–361, 1985.
- [48] Marcus G. Martin and J. Ilja Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. 1. united-atom description of n-alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(14):2569–2577, 1998.
- [49] Glenn J. Martyna, Michael L. Klein, and Mark Tuckerman. Nosé–hoover chains: The cano-

- nical ensemble via continuous dynamics. *The Journal of chemical physics*, 97(4):2635–2643, 1992.
- [50] Hervé Minoux and Bernard Maigret. A domain decomposition parallel processing algorithm for molecular dynamics simulations of systems of arbitrary... 1997.
- [51] Shūichi Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular physics*, 52(2):255–268, 1984.
- [52] Milton Ohring. *Materials Science of Thin Films*. Elsevier, 2001.
- [53] Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics*, 117(1):1–19, 1995.
- [54] C. Redon, F. Brochard-Wyart, and F. Rondelez. Dynamics of dewetting. *Physical review letters*, 66(6):715, 1991.
- [55] Guenter Reiter. Unstable thin polymer films: rupture and dewetting processes. *Langmuir*, 9(5):1344–1351, 1993.
- [56] Günter Reiter. Probing properties of polymers in thin films via dewetting. In *Glass transition, dynamics and heterogeneity of polymer thin films*, pages 29–63. Springer, 2012.
- [57] José L. Rivera and Jack F. Douglas. Influence of film thickness on the stability of free-standing lennard-jones fluid films. *The Journal of chemical physics*, 150(14):144705, 2019.
- [58] José L. Rivera and Jack F. Douglas. Reducing uncertainty in simulation estimates of the surface tension through a two-scale finite-size analysis: thicker is better. *RSC advances*, 9(61):35803–35812, 2019.
- [59] J. Rogel-Salazar. Statistical mechanics, 3rd edn., by rk pathria and pd beale: Scope: textbook. level: postgraduate or advanced undergraduate, 2011.
- [60] J.F. Rojas, R Martínez, and M.A. Morales. Mecánica 3d: python y el algoritmo de verlet. *Revista mexicana de física E*, 60(1):51–65, 2014.
- [61] Sudeshna Roy, Diya Bandyopadhyay, Alamgir Karim, and Rabibrata Mukherjee. Interplay of substrate surface energy and nanoparticle concentration in suppressing polymer thin film dewetting. *Macromolecules*, 48(2):373–382, 2015.
- [62] Jordi Ortín Rull and José María Sancho Herrero. *Curso de física estadística*, volume 28. Edicions Universitat Barcelona, 2006.

- [63] Jean-Paul Ryckaert, Giovanni Ciccotti, and Herman J.C. Berendsen. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. *Journal of computational physics*, 23(3):327–341, 1977.
- [64] Yoshiyuki Sato, Hajime Hashiguchi, Kenzo Inohara, Shigeki Takishima, and Hirokatsu Masuoka. Pvt properties of polyethylene copolymer melts. *Fluid phase equilibria*, 257(2):124–130, 2007.
- [65] Q. Spreiter and M. Walter. Classical molecular dynamics simulation with the velocity verlet algorithm at strong external magnetic fields. *Journal of Computational Physics*, 152(1):102–119, 1999.
- [66] Rafael Tadmor. Line energy and the relation between advancing, receding, and young contact angles. *Langmuir*, 20(18):7659–7664, 2004.
- [67] Yoko Tomo, Alexandros Askounis, Tatsuya Ikuta, Yasuyuki Takata, Khellil Sefiane, and Koji Takahashi. Superstable ultrathin water film confined in a hydrophilized carbon nanotube. *Nano letters*, 18(3):1869–1874, 2018.
- [68] Soren Toxvaerd. Molecular dynamics calculation of the equation of state of alkanes. *The Journal of chemical physics*, 93(6):4290–4295, 1990.
- [69] Mark E. Tuckerman and Glenn J. Martyna. Understanding Modern Molecular Dynamics: Techniques and Applications. *J. Phys. Chem. B*, 104(2):159–178, Jan 2000.
- [70] Alberto Valles-Sánchez, Lucero Rosales-Marines, L. Eugenia, and S. Lorena. Métodos y usos de la química computacional computational chemistry methods and its applications. *Rev. Científica la Univ. Autónoma Coahuila Métodos*, 6(11):16–21, 2014.
- [71] Wilfred F. Van Gunsteren and Herman J.C. Berendsen. Computer simulation of molecular dynamics: methodology, applications, and perspectives in chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 29(9):992–1023, 1990.
- [72] Eduardo Vivaldo-Lima and Enrique Saldívar-Guerra. *Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing*. Wiley Online Library, 2013.
- [73] Lina Wang, Lin Xu, Binyuan Liu, Tongfei Shi, Shichun Jiang, and Lijia An. The influence of polymer architectures on the dewetting behavior of thin polymer films: from linear chains to ring chains. *Soft Matter*, 13(17):3091–3098, 2017.
- [74] Richard E. Wilde and Surjit Singh. *Statistical mechanics: Fundamentals and modern appli-*

- cations*. Wiley-Interscience, 1998.
- [75] R. Xie, Alamgir Karim, Jack F. Douglas, Charles C. Han, and Robert A. Weiss. Spinodal dewetting of thin polymer films. *Physical Review Letters*, 81(6):1251, 1998.
- [76] Ai-jin Xu, Zhe-wei Zhou, and Guo-hui Hu. Molecular dynamics of dewetting of ultra-thin water films on solid substrate. *Applied Mathematics and Mechanics*, 28(12):1555–1559, 2007.
- [77] Lin Xu, Xifei Yu, Tongfei Shi, and Lijia An. Investigation of the dewetting inhibition mechanism of thin polymer films. *Soft Matter*, 5(10):2109–2116, 2009.
- [78] Duo Yang, Zheng Xu, Chong Liu, and Liding Wang. Experimental study on the surface characteristics of polymer melts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 367(1-3):174–180, 2010.
- [79] Waldo Yapu Machicado. Fisicoquímica de superficies la nueva ciencia. *Revista Ciencia y Cultura*, (1):146–154, 1997.
- [80] Yingxi Zhu and Steve Granick. Apparent slip of newtonian fluids past adsorbed polymer layers. *Macromolecules*, 35(12):4658–4663, 2002.

APÉNDICE I: PARÁMETROS DE SIMULACIÓN

Los datos de simulación por dinámica molecular del presente trabajo, fueron generados mediante *LAMMPS* y en el **Laboratorio de Modelamiento y Simulación Molecular**, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán 58000, México. E-mail: jlrivera@umich.mx. umich.mx

EL SISTEMA

- a) Sistemas clásicos (simulación atomística por dinámica molecular).
- b) Ecuaciones de movimiento resueltas numéricamente por el algoritmo integrador de Verlet.
- c) Termostato de *Nosé-Hoover*.
- d) Hasta 160 cadenas de $C_{200}H_{402}$.
- e) Tamaño de paso de simulación igual a 1 fs.
- f) Estimación de propiedades a 10 ns.
- g) Potenciales de interacción: modelo de átomos unidos (TraPPE-UA).

EI ENSAMBLE

- a) Moléculas de polietileno completamente flexibles: enlace (enlace de equilibrio igual a 1.54 Å), ángulo de flexión (ángulo de equilibrio igual a 114 °) y ángulo diedro (asociado a valores de una función coseno).
- b) Interacciones de Van der Waals: potenciales de interacción de Lennard-Jones y radio de corte igual a 14 Å.
- c) Celda de simulación con forma de paralelepípedo con dimensiones de 145×145×100 Å y un área interfacial de 210.25 nm², y con condiciones periódicas de frontera.
- d) Ensemble NVT.
- e) Algoritmos de dinámica molecular implementados en *LAMMPS*.