



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE DINÁMICA MOLECULAR DE ALFA-OLEFINAS EN ALUMINIO,
GRAFITO Y SÍLICE.**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA

PRESENTA:

Joselin Deneb Peredo Mancilla



MÉXICO, D.F. 2 de Mayo de 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: FRANCISCO MIGUEL DE JESÚS CASTRO MARTÍNÉZ

VOCAL: LUIS ALBERTO VICENTE HINESTROZA

SECRETARIO: HÉCTOR DOMÍNGUEZ CASTRO

1er. SUPLENTE: JULIO MARTÍN ESPINOSA CASARES

2° SUPLENTE: FRANZ MICHEL MARTINEZ RÍOS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES (UNAM).

ASESOR DEL TEMA:

Héctor Domínguez Castro

SUPERVISOR TÉCNICO:

Edgar Núñez Rojas

SUSTENTANTE (S):

Joselin Deneb Peredo Mancilla

Dedico este trabajo:

A mi madre que siempre ha creído en mí y me ha acompañado a lo largo de todos mis logros. Me ha dado las herramientas necesarias para seguir adelante y me dio el gusto por la Química. Por sus consejos y su ejemplo de perseverancia. Por ser la persona que me hizo ser quien soy hoy, pero sobre todo por su amor incondicional.

A mi padre por siempre creer en mí y apoyar mis proyectos. Por ser un pilar fundamental de la persona que soy, por haber compartido conmigo en tantas ocasiones su sabiduría. Por que siempre ha celebrado mis logros y a quien debo una enorme parte de ellos, pero sobre todo por su amor incondicional.

Expreso mi más sincero agradecimiento:

A mis maestros quienes nunca desistieron al enseñarme, aun sin importar que muchas veces no pona atención en clase, a ellos que continuaron depositando su esperanza en mí.

Y en forma especial a mi asesor Héctor Domínguez por su apoyo y asesorías a lo largo de este proyecto. Por sus consejos, por compartir desinteresadamente sus amplios conocimientos y experiencia en la elaboración de mi Tesis.

A Edgar por su ayuda y compañía para este trabajo.

A mis hermanos Jorge y Claudia por acompañarme a lo largo de todos los años.

A Roberto por haber estado a mi lado siempre y creer en mí.

A los amigos que hicieron de mi tiempo en la escuela algo divertido.

A los sinodales quienes estudiaron mi tesis y la aprobaron.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, la facultad de Química y el Instituto de Investigaciones en Materiales por la oportunidad que me dieron. Así como el apoyo económico recibido por el proyecto PAPIIT-UNAM IN102812.

A Víctor Barcenás por su apoyo y cariño a lo largo de estos años.

Índice general

1. Introducción	5
2. Aspectos generales	10
2.1. α -Olefinas	10
2.2. Adsorción sobre superficies sólidas	13
2.3. Simulación por computadora	16
3. Aspectos generales de la Simulación	19
3.1. Dinámica molecular	19
3.1.1. Algoritmo de Verlet	20
3.1.2. Algoritmo de salto de rana	22
3.2. Aspectos generales de las simulaciones	24
3.2.1. Condiciones periódicas de frontera	24
3.2.2. Convención de mínima imagen	24
3.2.3. Radio de corte	25

3.3.	Potenciales de interacción	28
3.3.1.	Potenciales intramoleculares	29
3.3.2.	Potenciales intermoleculares	32
3.4.	Paquete de simulación DLPOLY	37
4.	Modelo	38
4.1.	α -olefinas	39
4.2.	Superficie sólida.	41
4.2.1.	Aluminio	41
4.2.2.	Grafito	43
4.2.3.	Dióxido de Silicio.	44
4.3.	Preparación del sistema	45
5.	Resultados	47
5.1.	Perfil de densidad	50
5.1.1.	Aluminio.	51
5.1.2.	Grafito.	53
5.1.3.	Dióxido de Silicio.	54
5.2.	Longitud de la cadena	56
5.3.	Perfil angular	58
5.3.1.	Aluminio.	59

5.3.2. Grafito.	59
5.3.3. Dióxido de Silicio.	60
5.4. Parámetro de Orden	62
5.4.1. Aluminio.	63
5.4.2. Grafito.	64
5.4.3. Dióxido de Silicio.	65
5.5. Movilidad	66
6. Análisis y conclusiones	70
6.1. Perfiles de densidad en la dirección Z	70
6.2. Longitud de la cadena	72
6.3. Perfil angular	73
6.4. Parámetro de Orden	74
6.5. Movilidad	75
7. Trabajo a futuro	76
8. Apéndice A	77
8.1. Parámetros intramoleculares de las α -Olefinas.	77
9. Apéndice B	79
9.1. Parámetros del potencial Lennard-Jones	79

9.2. Parámetros del potencial de Buckingham 79

Capítulo 1

Introducción

La motivación para estudiar el fenómeno de adsorción de alquenos en superficie sólidas radica en que éste fenómeno está involucrado en una amplia gama de procesos de importancia científica e industrial, entre los que se encuentra la fricción y la lubricación de oligómeros en superficies sólidas, la formación de películas orgánicas en electrodos y el tratamiento de superficies para protegerlas de la corrosión y del desgaste.

Por otro lado en la industria petroquímica hay un gran número de procesos en los cuales se utilizan las α -olefinas como reactivos, intermediarios y productos, debido a su gran reactividad y a la versatilidad dada por la presencia del doble enlace. Esto permite introducir diferentes tipos de heteroátomos, grupos funcionales u otros hidrocarburos; como ejemplo se pueden citar: la adición del oxígeno para producir los óxidos correspondientes, de cloro para producir dicloroalquenos, de un grupo hidroxilo del agua para producir alcoholes y la introducción de otros hidrocarburos u otras olefinas para la producción de polímeros y copolímeros.

Para ilustrar la importancia de las olefinas en la industria se puede mencionar como un caso particular el ejemplo del 1-buteno (fig 1.1), la molécula mas pequeña estudiada en el presente trabajo.

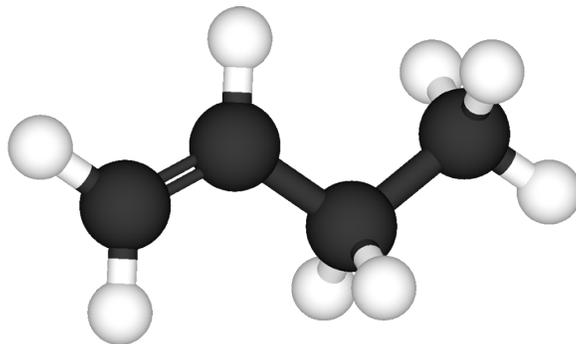


Figura 1.1: Molécula de 1-buteno, formada por 4 átomos de Carbono (negro) y 8 átomos de Hidrógeno (blanco), insaturado en la posición α . Su fórmula molecular es C_4H_8 .

A partir de este hidrocarburo, mediante un proceso de polimerización, se obtiene el polibuteno, el cual posee características físicas muy superiores a las del polietileno y del polipropileno y es ampliamente utilizado en la elaboración de lubricantes, aceites para motores, adhesivos y películas adherentes.

La reacción de copolimerización del 1-buteno con etileno permite la obtención de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), que es empleado en la fabricación de películas plásticas de gran resistencia. Por otro lado, por medio de una adición electrofílica, el 1-buteno se puede convertir a 1-octeno, que sirve para hacer ortoxileno y paraxileno. Estos últimos sirven como materia prima para producir ácido tereftálico, que es empleado en la fabricación de fibras sintéticas.

La hidratación del C_4H_8 produce el alcohol butílico secundario, que se utiliza como solvente en las industrias de perfumes, tintes, fluidos hidráulicos y agentes de flotación. La deshidrogenación de éste alcohol produce otro solvente conocido como metiletilcetona cuyas características son empleadas tanto en la fabricación de lacas como en la recuperación de cera y parafinas en las refinerías.

El ácido acético y el anhídrido maléico también se puede fabricar a partir de los butenos; el primero es empleado en la producción de ésteres y anhídrido acético (materia prima de las aspirinas y el acetato de celulosa) mientras que el segundo es precursor de poliésteres insaturados, ácido fumárico, insecticidas y resinas alquídicas.

Por último, el óxido de butileno, sintetizado por medio de la oxidación del 1-buteno, es utilizado en la producción de plastificantes poliméricos y en la obtención de surfactantes y productos farmacéuticos.

Todos estos productos son parte de los compuestos más importantes de una industria que relaciona la refinación del petróleo, la producción de reactivos (como el ácido sulfúrico, ácido fosfórico, fosgeno, hidrógeno, monóxido de carbono, etc.), y las grandes industrias consumidoras de productos orgánicos e inorgánicos, como las que producen plásticos, fibras sintéticas, detergentes y fertilizantes [1]. Surge así la necesidad de hacer predicciones acertadas de la interacción de las α -olefinas con distintas superficies sólidas, para poder tener un diseño óptimo de los procesos en los que participan.

Existen dos enfoques desde los cuales se ha analizado el comportamiento de estos sistemas; el experimental y el teórico. Desde el punto de vista experimental se ha estudiado la adsorción de alquenos en distintos substratos. Por ejemplo la adsorción del 1-buteno en óxido de Uranio fue estudiada por I. Matsuura en el contexto de la catálisis de la oxidación de olefinas [2]. Olivier *et al.* estudiaron la adsorción en carbón activado como medio de separación de mezclas en la industria petroquímica [3]. Yang *et al.* investigaron la interacción del 1-hexeno sobre Platino (111) para la producción de combustibles de alto octanaje [4]. La interacción del 1-hexeno con una superficie de oro fue estudiada por Wu *et al.* con aplicaciones en lubricación, catálisis y materiales eléctricos de contacto [5]. La adsorción de los alquenos en Zeolitas ha sido estudiada en varios casos para catálisis y separación de mezclas [6, 7, 8].

Por otro lado se han realizado diversos estudios computacionales con las α -olefinas

para obtener los potenciales que mejor describan sus interacciones inter e intramoleculares (campo de fuerzas o FF por su nombre en inglés: force fields). Uno de estos estudios es el propuesto por Jorgensen *et al.* en el cual utilizando un modelo de átomos unidos para el 1-buteno les fue posible examinar la densidad del líquido, el punto de ebullición, la capacidad calorífica, el coeficiente de expansión térmica y la compresibilidad a 25°C [9]. Así mismo Spyriouni *et al.* desarrollaron un campo de fuerzas utilizando un modelo de átomos unidos basado en datos del equilibrio de fases de un componente puro para α -olefinas de 1 a 8 carbonos [10]. Shyamal *et al.* buscaron mejorar el modelo desarrollado por Spyriouni, para determinar un nuevo conjunto de parámetros para el equilibrio de fases de un componente puro y establecieron un nuevo campo de fuerzas para α -olefinas que fuera compatible con el campo de fuerza NERD el cual fue utilizado para obtener propiedades de mezclas de estas olefinas con alcanos [11].

En las últimas décadas se han desarrollado campos de fuerza precisos para las interacciones de enlace entre moléculas orgánicas y sus interacciones con metales. Desafortunadamente es difícil conseguir información que describa a un nivel realista las interacciones de no-enlace entre moléculas orgánicas y superficies metálicas, aunque se han hecho algunos progresos. Por ejemplo, Shaffer *et al.* propusieron un funcional, que depende de la orientación, para explicar la interacción entre el poli(metil metacrilato) y los átomos de aluminio [12]. Fartaria *et al.* derivaron un modelo de átomos unido basado en cálculos de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) para simular la adsorción del etanol en superficies de oro (111) [13]. Zervetto y colaboradores adoptaron un campo de fuerza empírico, basado en átomos, para describir las interacciones entre alcanos y superficies de oro (111) [14, 15]. Por otro lado, Zao *et al.* desarrollaron un modelo semiiónico para los óxidos de metal y sus interfases con moléculas orgánicas [16]. Sin embargo, estos enfoques carecen de una forma sistemática para determinar los parámetros de interacción necesarios. Ling-Ti Kong *et al.* utilizaron el método de ajuste de los parámetros del campo de fuerza por correspondencia de

fuerzas en el contexto de situaciones de no equilibrio [17]. Su objetivo fue superar la falta de un procedimiento sistemático de ajuste para construir un campo de fuerza para simulaciones fuera del equilibrio de α -olefinas confinadas entre 2 superficies de aluminio, que tuviera una precisión similar a la de los modelos construidos para sistemas en condiciones de equilibrio.

Por lo tanto, el objetivo principal de este trabajo es entender y describir la manera en que se estructuran las moléculas de α -olefinas en presencia de diversas superficies sólidas.

Capítulo 2

Aspectos generales

2.1. α -Olefinas

El término *olefinas* fue asignado a los alquenos por las propiedades que se les encontraron al ser descubiertos, en particular debido a que cuando se hacían reaccionar con halógenos daban lugar a compuestos líquidos, viscosos, transparentes e insolubles en agua, por lo cual se les denominó gases formadores de aceite (Olefiant gas).

Las olefinas son moléculas que presentan al menos un doble enlace Carbono-Carbono. En el caso de las α -olefinas, el doble enlace se encuentra situado en la posición alfa de la molécula. Este doble enlace tiene dos componentes, el enlace tipo σ y el enlace tipo π (figura 2.1). Los dos átomos de carbono que comparten el enlace tienen una hibridación sp^2 (hibridación resultante de la mezcla de un orbital $2s$ y dos orbitales $2p$), lo cual conduce a la formación de tres orbitales sp^2 con una geometría trigonal plana. Al combinarse estos orbitales, los electrones compartidos forman un enlace σ , situado entre ambos carbonos [18].

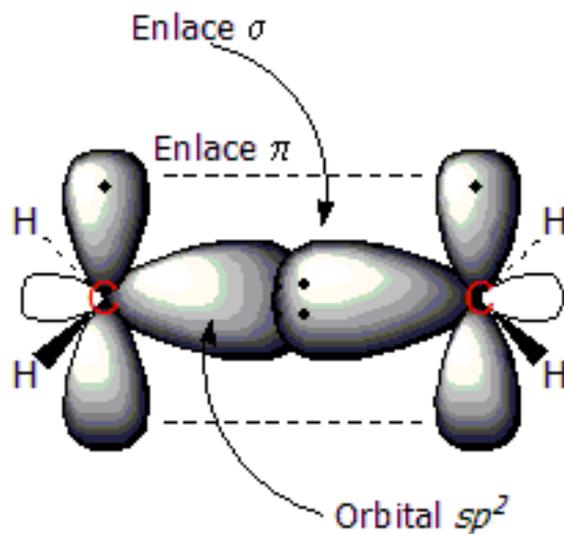


Figura 2.1: Formación del enlace π (línea punteada); mediante el solapamiento de los dos orbitales $2p$ perpendiculares al plano de la molécula.

La energía del doble enlace está dada por el solapamiento de los orbitales sp^2 y el de los orbitales p . Debido al menor solapamiento, el enlace π es más débil que el σ . La energía total del doble enlace (146 kcal) es mayor que la del enlace simple C-C del etano (88 kcal). Puesto que los carbonos están conectados más firmemente, la distancia en un enlace sencillo C-C es menor que la de un enlace doble.

Propiedades Físicas Son insolubles en agua, pero bastante solubles en líquidos no polares como benceno, éter, cloroformo o ligroína, y son menos densos que el agua. Su punto de ebullición aumenta con el número creciente de carbonos, aumentando de 20 a 30 grados por cada carbono adicional, excepto para los homólogos muy pequeños.

Los alquenos son, a lo sumo, solo débilmente polares. Presentan un momento dipolar débil por una polarización del enlace alquilo-alqueno debido a que los electrones situados en orbitales híbridos con mayor componente s están más ligados al núcleo que los p , por lo tanto el orbital sp^2 es ligeramente atrayente de electrones.

La polaridad del doble enlace Carbono—Carbono de las olefinas provoca que éstas sean más ácidas que los alcanos, pero menos que los ácidos carboxílicos y los alcoholes.

Propiedades Químicas Su reactividad se debe a las propiedades químicas del doble enlace, que es la región mas débil de la molécula la cual permite que se den con gran facilidad las reacciones de adición.

Las reacciones características de las olefinas son: la hidrogenación del doble enlace para formar alcanos, la hidrohalogenación para obtener halogenuros de alquilo, la formación de alcoholes por una reacción de hidratación y la alquilación como medio de polimerización.

2.2. Adsorción sobre superficies sólidas

Cuando una molécula se acerca a una superficie sólida puede repelerse o fijarse en ella, es decir, sufrir adsorción. En este último caso, la molécula adsorbida puede moverse a lo largo de la superficie, quedarse fija, sufrir una reacción química o disolverse en la superficie. Podemos definir dos comportamientos límite de adsorción, la fisorción y la quimisorción [19]:

Fisorción Las moléculas del líquido se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión o inducción). Se caracteriza por ser una interacción débil por lo que las moléculas adsorbidas mantienen su identidad, es decir que no hay rompimiento de enlaces pero si puede haber una distorsión de la geometría a lo largo de la molécula.

Este proceso se produce en multicapas y sobre una capa fisorbida puede adsorberse otra.

Quimisorción En este caso las moléculas forman un enlace químico fuerte con los átomos de la superficie. Se trata de una interacción más fuerte que la fisorción.

Dado que implica la formación de un enlace, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque puede producirse adsorción física de nuevas capas sobre la primera.

En general, la quimisorción implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la estructura electrónica original.

La clasificación de los diferentes tipos de sólidos permite sistematizar, en la mayoría de los casos, el fenómeno de adsorción de líquidos en superficies sólidas y así las reglas que gobiernan las distintas interacciones presentes pueden ser establecidas sin tener que estudiar una gran variedad de sólidos.

Las superficies sólidas formadas por cristales se pueden clasificar por la naturaleza de las partículas que conforman su celda unitaria. De acuerdo con este criterio podemos clasificar los cristales en cuatro tipos: molecular, iónico, covalente y metálico [20].

1. Sólidos Moleculares: Los sitios de la celda están ocupados por moléculas, las interacciones intramoleculares son covalentes y de mayor fuerza que las intermoleculares. Estas últimas son de tipo dipolo-dipolo o por fuerzas de Van der Waals. Son blandos generalmente, siendo fácil desplazar las moléculas de un sitio a otro y son malos conductores de la electricidad. La mayoría de las sustancias gaseosas a la temperatura ambiente originan por enfriamiento sólidos moleculares.
2. Sólidos Iónicos: Los puntos de la red cristalina están ocupados por iones positivos y negativos, de tal manera que las fuerzas de atracción son electroestáticas, lo cual resulta en puntos de fusión elevados. En el estado sólido los iones no se desplazan con facilidad por lo que son malos conductores de la electricidad, sin embargo, cuando se funden se vuelven buenos conductores
3. Sólidos Covalentes: Los sitios están ocupados por átomos que comparten electrones con los átomos vecinos. Los enlaces covalentes se orientan en direcciones determinadas formando una estructura entrecruzada. Un ejemplo clásico de sólido covalente lo proporciona el diamante, en el cual cada átomo de carbono se une a otros cuatro por pares de electrones compartidos. Cada uno de estos otros cuatro átomos están rodeados de otros cuatro, con lo que resulta una gigantesca molécula tridimensional

4. Sólidos Metálicos: Los puntos del cristal están ocupado por un átomo metálico, lo que hace que esta estructura sea la más sencilla. Suelen presentar una estructura cúbica centrada en el cuerpo o en las caras, aunque también pueden ser hexagonales de empaquetamiento compacto, lo cual les da una densidad alta. Los enlaces en este tipo de sólidos son muy particulares por encontrarse los electrones deslocalizados en todo el cristal, lo que le confiere sus propiedades al metal: resistencia, conductividad de calor y electricidad.

En este trabajo se estudia el fenómeno de fisisorción de las α -Olefinas sobre un sólido metálico (aluminio) y dos sólidos covalentes (grafito y dióxido de Silicio)

2.3. Simulación por computadora

Con el desarrollo de las computadoras ha surgido una nueva herramienta en la ciencia para estudiar los fenómenos de la naturaleza, la cual ha influido en el desarrollo de las áreas tradicionales del conocimiento: Las simulaciones por computadora.

Las simulaciones por computadora proveen una ruta directa para entender diferentes sistemas físicos o químicos desde los detalles microscópicos (las masas de los átomos, las interacciones entre ellos, los enlaces químicos y la geometría molecular) hasta las propiedades macroscópicas de interés experimental (la ecuación de estado, los coeficientes de transporte y los parámetros de orden estructural). Este tipo de información es útil tanto desde el punto de vista académico como del tecnológico.

Una característica importante de las simulaciones por computadora es, por ejemplo, que hacen posible estudiar sistemas en condiciones extremas de temperatura y presión que de otra forma no sería posible estudiar. Permiten analizar algunos detalles muy sutiles de la estructura y movimiento molecular, por ejemplo en catálisis heterogéneas, conducción de iones rápidos o acción de enzimas, los cuales son muy difíciles de monitorear experimentalmente. Otra característica de la química computacional es que mientras que la velocidad de los eventos moleculares es por sí misma una dificultad experimental, no presenta resistencia para las simulaciones [21].

Las simulaciones computacionales juegan un doble rol en la ciencia, por un lado funcionan como un puente entre los modelos y las predicciones teóricas y por el otro relacionan los modelos y los resultados experimentales. Cuando se ha encontrado el modelo adecuado, ofrecen un mayor entendimiento del fenómeno experimental, y ayudan en la interpretación de nuevos resultados.

Existen dos métodos principales en la simulación computacional clásica: el Monte Carlo (MC) y la Dinámica Molecular (MD). La técnica moderna de Monte Carlo (llamada así debido al papel que tienen en este método los números aleatorios) consiste en colocar un cierto número partículas (iones o moléculas) en una celda de simulación, tomar una de ellas al azar y moverla aleatoriamente de posición. Por medio de las leyes de la mecánica estadística se determina si este movimiento es o no aceptado, dependiendo del cambio en la energía del sistema producido. Esto se repite para todas las partículas un determinado número de pasos, hasta alcanzar el equilibrio termodinámico [22].

Sin embargo, se requiere una técnica diferente para obtener propiedades dinámicas de sistemas de muchas partículas, llamada Dinámica Molecular. Este método se basa en resolver las ecuaciones clásicas de movimiento (ecuaciones de Newton) de las moléculas. Se calcula la fuerza en cada molécula debido a la interacción con las demás moléculas dentro de la celda de simulación, determinando así la forma en que la molécula se mueve. El cálculo se realiza para todas las moléculas por lo que las trayectorias de todas ellas pueden seguirse en el espacio y el tiempo.

La primera simulación computacional fue lograda a finales de los años 50 para un sistema de esferas rígidas [21]. En este caso, las partículas se movían a una velocidad constante entre colisiones perfectamente elásticas y fue posible solucionar el problema dinámico sin hacer aproximaciones, dentro de los límites impuestos por la exactitud de la máquina.

En el equilibrio termodinámico una simulación de Dinámica Molecular siempre debe dar el mismo resultado final que una de Monte Carlo.

La versatilidad de las simulaciones por computadora ha hecho que éstas sean utilizadas para estudiar diversos sistemas, desde la forma en que el NaCl se ioniza en agua hasta las interacciones de polímeros y proteínas [23] y su utilidad se encuentra en diferentes áreas del conocimiento como son:

Física. Estudios de mecánica estadística, materia condensada, física de partículas, teoría de campos, física del plasma y gravitación [24]. La Dinámica Molecular se ha utilizado también para estudiar propiedades de líquidos [25].

Química. Estudios de sistemas tales como sales iónicas, compuestos orgánicos, mezclas moleculares, y transporte a través de membranas [26].

Biología. Se estudian macromoléculas tales como proteínas y ácidos nucleicos (ADN, ARN) [27].

Capítulo 3

Aspectos generales de la Simulación

3.1. Dinámica molecular

El método de simulación utilizado en este trabajo es la Dinámica Molecular, una técnica utilizada en el cálculo del equilibrio y las propiedades de transporte de un sistema clásico de varios cuerpos.

La Dinámica Molecular está basada en resolver las ecuaciones de movimiento de las partículas que constituyen el sistema físico. Si se tiene un sistema con N partículas interactuando unas con otras a través de un potencial, las trayectorias de estas partículas se determinan resolviendo las ecuaciones clásicas de movimiento de todas las partículas en cuestión. Estas ecuaciones pueden ser escritas en términos de las ecuaciones de Newton,

$$m_i \ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{f}_i(r) \quad , \quad (3.1)$$

donde m_i es la masa del átomo i y $\mathbf{f}_i(r)$ es la fuerza total ejercida sobre la partícula i . Formalmente este es un sistema de $3N$ ecuaciones diferenciales de segundo orden acopladas (para un sistema de N partículas) las cuales gobiernan las trayectorias de las partículas. Por la complejidad de las ecuaciones no es posible resolver este sistema analíticamente, por lo que se han desarrollado distintos métodos numéricos como el de las diferenciales finitas; por ejemplo el algoritmo de Verlet y la modificación del algoritmo de Verlet conocida como algoritmo de salto de rana .

3.1.1. Algoritmo de Verlet

Introducido al final de los años 60, es uno de los algoritmos numéricos más utilizados para la integración del movimiento de una partícula o partículas en movimiento.

Este algoritmo comienza con la consideración de que las interacciones entre las partículas están descritas por un potencial continuo. Así entonces las soluciones a las ecuaciones de movimiento se pueden expresar con desarrollos de Taylor alrededor de la posición $r_i(t)$ [22],

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t + \frac{\mathbf{a}_i(t)\delta t^2}{2} + \dots \quad , \quad (3.2)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t)\delta t + \frac{\mathbf{a}_i(t)\delta t^2}{2} + \dots \quad , \quad (3.3)$$

donde δt , conocido como 'time-step', es el tiempo de integración y es un intervalo de tiempo menor que el tiempo que le toma a una partícula recorrer una distancia igual a su propio diámetro y a_i es la aceleración de la partícula que es calculada utilizando la masa (m_i) de la partícula y la fuerza (el gradiente del potencial). Sumando las dos ecuaciones anteriores y reorganizando términos se obtiene una expresión para la posición al tiempo $t+\delta t$ expandida hasta el término cuadrático,

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \mathbf{a}_i(t)\delta t^2 \quad . \quad (3.4)$$

Una vez obtenida esta posición el algoritmo calcula nuevamente el potencial y se obtiene una nueva fuerza y una nueva aceleración, la cuál servirá para calcular la siguiente posición como lo indica la ecuación 3.4.

Si en lugar de sumar las ecuaciones 3.2 y 3.3, se restan se obtiene una expresión para la velocidad,

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t} \quad . \quad (3.5)$$

La velocidad \mathbf{v}_i , en este caso, sirve para calcular la energía cinética del sistema y por lo tanto, la energía total, una vez que adicionamos la energía potencial.

Estas ecuaciones se resuelven para cada una de las partículas del sistema, de modo que un paso de la Dinámica Molecular consiste en mover una partícula de un tiempo t a un tiempo $t + \delta t$ y un ciclo consiste en mover todas las posiciones de todas las partículas de un tiempo t a un $t + \delta t$. El proceso se repite tantos pasos como sean necesarios hasta que el sistema alcance el equilibrio.

Este método es probablemente el más usado para resolver este tipo de ecuaciones. Existen, sin embargo, otros métodos de solución como el de predicción y corrección o modificaciones del algoritmo de Verlet, como la del salto de rana (*leapfrog*) [21].

3.1.2. Algoritmo de salto de rana

El algoritmo utilizado en este trabajo es el conocido como *salto de rana* [21] y comienza reescribiendo la ecuación 3.2 [22],

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \delta t \left(\mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{a}(t)\delta t}{2} \right) + \dots \quad , \quad (3.6)$$

Donde podemos ver que el término que multiplica a δt es $\mathbf{v}_i(t + \frac{\delta t}{2})$.

Despreciando términos de orden cuadrático llegamos a,

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right)\delta t \quad , \quad (3.7)$$

y

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_i\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + \mathbf{a}(t)\delta t \quad , \quad (3.8)$$

Las cantidades de entrada son la posición $\mathbf{r}(t)$ y las aceleraciones $\mathbf{a}(t)$ junto con las velocidades correspondientes a un medio paso ($\delta/2$) (*mid - step*) $\mathbf{v}(t-\delta(t)/2)$.

La ecuación de la velocidad 3.8 es implementada primero y de este modo se obtiene el valor para el siguiente medio paso $\mathbf{v}(t+\delta t/2)$.

Durante este paso las velocidades pueden ser calculadas,

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2} \left(\mathbf{v}_i\left(t + \frac{\delta(t)}{2}\right) + \mathbf{v}_i\left(t - \frac{\delta(t)}{2}\right) \right) \quad (3.9)$$

lo cual es necesario es necesario para que la energía pueda ser calculada al tiempo t , además de cualquier otra cantidad que requiera posiciones y velocidades en el mismo instante.

La nueva velocidad se utiliza en la ecuación 3.6 que proporciona las nuevas posiciones con lo que las aceleraciones pueden ser evaluadas para el siguiente paso y repitiendo este proceso hasta alcanzar el equilibrio del sistema se obtiene la trayectoria de evolución de las posiciones, velocidades y fuerzas de todas las partículas durante la simulación.

Si la función de energía potencial es una buena aproximación de las interacciones reales entre las partículas, se puede entonces obtener una descripción detallada, tanto de las propiedades termodinámicas como dinámicas del sistema en estudio.

3.2. Aspectos generales de las simulaciones

3.2.1. Condiciones periódicas de frontera

Aún cuando las simulaciones pueden ayudar, tanto a las investigaciones teóricas como a las experimentales, presentan limitantes como, por ejemplo, el tamaño del sistema ó número de partículas.

La mayoría de las simulaciones son realizadas en el orden de los cientos o miles de partículas. Un sistema de este tamaño es apropiado en el estudio de las propiedades de sistemas pequeños como una gota pequeña o un microcristal. Sin embargo, para un sistemas grande (bulto de un líquido) el arreglo ya no es adecuado, pues en una muestra pequeña un gran número de partículas se encuentran en la superficie (de 1000 moléculas en un arreglo cúbico al menos 488 están en la superficie) [21], y las fuerzas que se presentan en la superficie son muy diferentes de las fuerzas en bulto.

Introduciendo propiedades periódicas de frontera se puede eliminar el problema de efectos superficiales. Estas consisten en reproducir la celda de simulación en el espacio para formar una red infinita. Así entonces cuando una partícula dentro de la celda cambia de posición, una imagen de ésta entra en cada una de celdas réplica de la misma manera. Esto asegura que cuando una partícula sale de la celda original una imagen de ella entrará por el lado opuesto. De esta manera el número de partículas en la celda será siempre el mismo (figura 3.1).

3.2.2. Convención de mínima imagen

En una simulación de Dinámica Molecular hay que realizar el cálculo de las fuerzas que actúan sobre todas las moléculas, lo cual implica calcular la fuerza en cada una de las moléculas debida a sus interacciones con todas las demás en la celda de simulación.

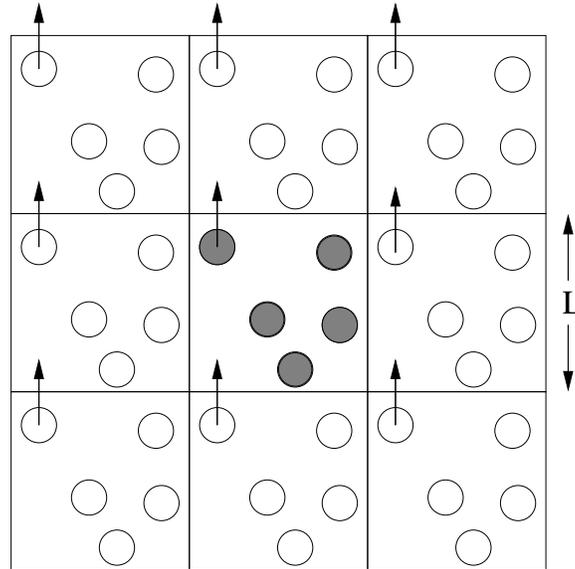


Figura 3.1: Condiciones periódicas utilizadas en las simulaciones por computadora. Cuando las partículas abandonan la caja de simulación, en ese mismo instante, su réplica entra en la caja por el lado opuesto.

Esto, en principio debería llevarse a cabo para todas las interacciones con todas las moléculas en la celda principal y las celdas imagen, lo cual resultaría en un número infinito de interacciones imposibles de realizar. Una forma de reducir el número de interacciones es la convención de mínima imagen, la cual permite resolver el problema.

Básicamente se construye una caja de iguales dimensiones a las de la caja original centrada en una de las partículas. Entonces, esta partícula interactúa solamente con las partículas cercanas a ella, que pueden ser partículas de la misma caja o partículas de la caja imagen (figura 3.2). Se realiza lo mismo para todas las demás partículas.

3.2.3. Radio de corte

Una vez realizada la convención de mínima imagen, el cálculo del potencial debido a las interacciones de pares de N partículas tiene $1/2 N(N - 1)$ términos, con lo que se

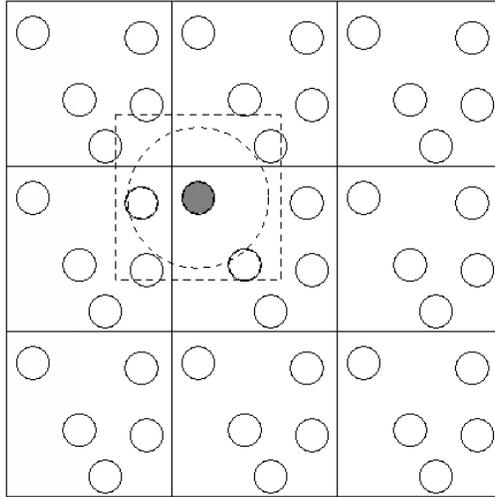


Figura 3.2: Convención de mínima imagen en un sistema bidimensional. La caja central contiene cinco partículas. La caja construida con la partícula sombreada como centro también contiene cinco partículas. La línea punteada representa el potencial de radio de corte.

consume mucho tiempo computacional en sistemas grandes. La interacción que tiene cada partícula con sus vecinos cercanos es mayor que la que tiene con sus siguientes vecinos y mucho mayor que la que existe con sus vecinos mas lejanos, de manera que la mayor contribución a la energía potencial total proviene de las interacciones con la partículas mas cercanas.

Se hace entonces una aproximación adicional considerando un radio de corte esférico que marca un límite para las interacciones con las partículas mas cercanas, esto solo es adecuado en el caso de que se esté tratando con potenciales de corto alcance. Se considera que una partícula interactúa solamente con los vecinos que están dentro de una esfera de radio r_c centrado en la partícula y afuera de esta esfera las interacciones se consideran nulas. A esta distancia de corte el potencial se trunca, es decir, el potencial no es calculado en la totalidad del sistema sino solamente dentro del radio de corte r_c , y se hace cero para radios mayores. Entonces, por ejemplo, el potencial de Lennard-Jones se puede escribir de la siguiente forma,

$$\phi(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} . \quad (3.10)$$

Es importante decir que al usar potenciales con un radio de corte, las propiedades termodinámicas pueden diferir de aquellas calculadas con el potencial completo. De hecho, se ha observado que el diagrama de fases de un fluido simple (Lennard-Jones), se ve modificado dependiendo del tamaño del corte que se usa para el potencial por lo que se implementan las correcciones pertinentes a dichas propiedades [21].

El radio de corte r_c adecuado se elige conociendo la naturaleza de las interacciones. Al utilizar un radio de corte el tiempo de cálculo disminuye debido a que el número de interacciones a evaluar es menor, sin embargo este radio de corte no puede tomar cualquier valor, debe ser elegido considerando que las interacciones que no se cuatificarán no alteren de forma significativa el valor del potencial de interacción.

3.3. Potenciales de interacción

Para moléculas más complejas no esféricas, los potenciales asociados consideran la geometría y forma de aquellas (los enlaces entre átomos y sus ángulos).

En este trabajo se caracteriza a la energía de los sistemas mediante una serie de potenciales intramoleculares e intermoleculares. Los potenciales intramoleculares permiten que una molécula sea flexible, lo cual es importante, ya que las moléculas que utilizamos son cadenas hidrocarbonadas que se flexionan, rotan y doblan, por tanto, un modelo que considerase a las moléculas como rígidas podría darnos resultados poco realistas.

Con los potenciales intermoleculares se define la forma en que interactúan las moléculas entre sí. Si r es la posición, θ es el ángulo entre tres átomos (valencia) y ϕ es el ángulo de torsión (dihedral), entonces se puede expresar la energía del modo siguiente,

$$U_{total} = U_r + U_\theta + U_\phi + U_{ij} \quad (3.11)$$

Donde U_r es el potencial de enlace entre los átomos, U_θ es el potencial de ángulo de valencia entre tres átomos enlazados dentro de la molécula, U_ϕ es potencial de ángulo de torsión en la molécula(ángulo dihedral) y U_{ij} es el potencial de interacción por pares de átomos, que se encuentra involucrado tanto a nivel intramolecular como a nivel intermolecular.

A continuación se discutirán con más detalle las contribuciones a la energía potencial total, cuya expresión se muestra en la ecuación 3.11.

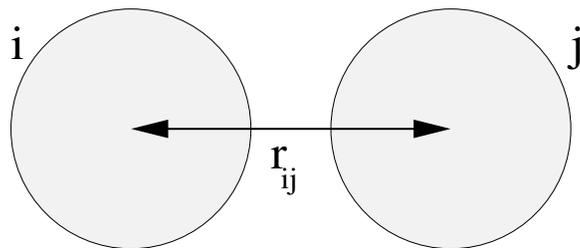


Figura 3.3: Representación del vector de enlace interatómico.

3.3.1. Potenciales intramoleculares

Potencial de enlace

En el presente trabajo se ha utilizado un modelo del tipo oscilador armónico para simular los enlaces atómicos [28].

$$U(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{k_r}{2}(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}_{eq})^2 \quad (3.12)$$

dónde \mathbf{r}_{ij} (ver figura 3.3) es la distancia de desplazamiento desde la posición de equilibrio \mathbf{r}_{eq} y k_r es una constante que está directamente relacionada con el tipo de enlace, es decir, si el enlace entre los dos átomos es fuerte, entonces la constante tendrá un valor grande (ley de Hooke).

Potencial de ángulo de valencia

La figura 3.4 muestra el ángulo de valencia entre tres átomos enlazados. Un cambio en el ángulo θ genera una fuerza en los tres átomos i , j y k , la cuál está dada por

$$\nabla_{\mathbf{r}}U(\theta) = \frac{dU(\theta)}{d(\cos \theta)}f \quad (3.13)$$

dónde $U(\theta)$ es el potencial y $f = \nabla_{\mathbf{r}} \cos \theta$.

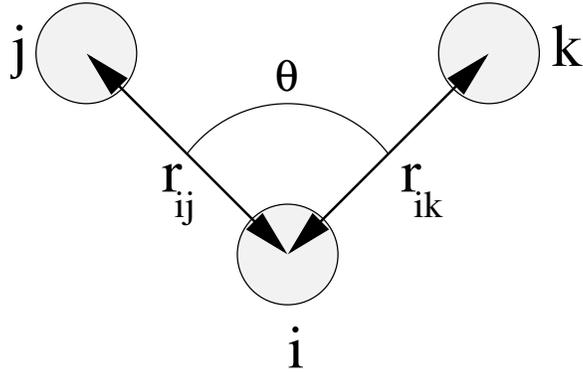


Figura 3.4: Representación del ángulo de valencia entre tres átomos enlazados.

De este modo, el potencial asociado con los cambios del ángulo de valencia es también del tipo armónico [28],

$$U(\theta) = \frac{k_{\theta}}{2}(\theta - \theta_{eq})^2 \quad (3.14)$$

dónde θ es el ángulo desplazado a partir de un ángulo de equilibrio θ_{eq} y k_{θ} es la constante de fuerza que caracteriza al sistema para los tres átomos i , j y k [29].

La ecuación 3.14 es la utilizada en este trabajo de simulación.

Potencial de ángulo de torsión

Representa a la fuerza de torsión asociada con la rotación de un átomo con respecto a un enlace. Esta fuerza se define en términos de las coordenadas relativas de cuatro átomos consecutivos. En la figura 3.5 se puede observar una representación gráfica de este ángulo. Si las longitudes y ángulos de valencia son fijos, esta fuerza dependería solamente del ángulo de rotación entre los átomos j y k (conocido como ángulo dihedro). Este ángulo se define como el ángulo entre el plano que pasa por los átomos $i j k$ y el plano que pasa por los átomos $j k n$, medido en el plano normal al enlace entre los átomos j y k [28].

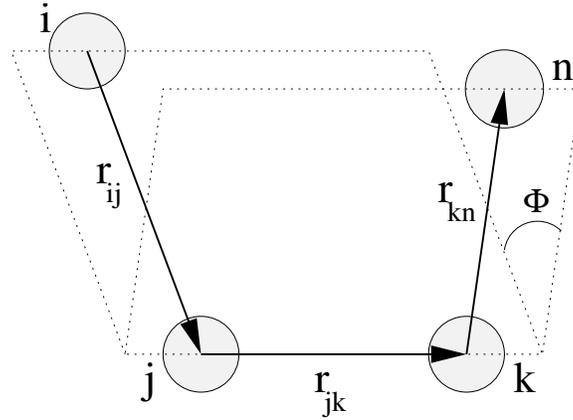


Figura 3.5: Representación del ángulo dihedral para cuatro átomos consecutivos.

De la figura 3.5 se puede ver que la ecuación que representa al ángulo es

$$\cos \phi = \frac{(\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}) \cdot (\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn})}{|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}| |\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn}|} \quad (3.15)$$

Existen dos factores importantes en el cálculo de la fuerza de torsión, o en este caso, para el cálculo del potencial de torsión:

Primero, la dependencia funcional del ángulo diedro y el método matemático utilizado para encontrar su expresión algebraica

$$U(\phi_{ijkn}) = A_0 + A_1(1 + \cos\theta) + A_2(1 - \cos(2\theta)) + A_3(1 + \cos(3\theta)) \quad (3.16)$$

Segundo, una vez definidos los potenciales de interacción correspondientes al comportamiento de las moléculas, lo que resta es definir los potenciales de interacción de las moléculas con otras moléculas.

3.3.2. Potenciales intermoleculares

En la dinámica molecular realizada para este trabajo se consideran interacciones de pares sólo entre parejas de átomos dentro de la molécula que no sean adyacentes, es decir, se toman pares de átomos separados por dos sitios. De este modo, si tomamos como referencia la figura 3.6, las interacciones para la molécula de 1-octeno serán consideradas para las parejas de átomos, 1-4, 2-5, 3-6, etc. Esto se hace debido a que si se consideran interacciones entre sitios adyacentes de la molécula, la longitud de los enlaces se puede ver alterada. Por otro lado, si se consideran las interacciones dentro de la molécula para átomos separados por un sitio intermedio (por ejemplo 1-3) el ángulo de valencia se podría modificar.

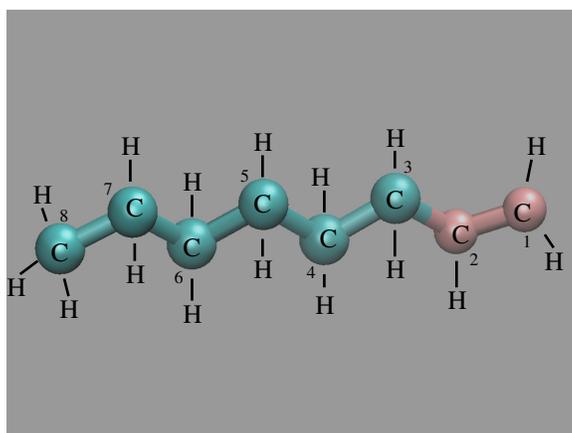


Figura 3.6: Molécula de 1-Octeno. Las esferas color rosa representan los átomos de Carbón con enlace doble, en azul los átomos con enlace sencillo.

Los potenciales de pares utilizados en este trabajo (Lennard-Jones y Buckingham) pueden describir interacciones tanto intramoleculares como intermoleculares, lo cual conlleva que la interacción entre dos átomos debida a estos potenciales existe independientemente de que los átomos estén o no estén enlazados dentro de una molécula (según la regla mencionada en el párrafo anterior).

Potencial Lennard-Jones

Este potencial describe la interacción entre dos partículas sin carga. Su expresión tiene un término repulsivo $(A/R)^n$ y un término atractivo $-(B/R)^m$, con $m < n$. Habitualmente se ha utilizado $m = 6$ y $n = 12$ [30], por tanto la forma del potencial es,

$$U_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (3.17)$$

dónde ϵ es el valor mínimo de energía potencial y σ es una distancia específica de equilibrio entre dos partículas (ver figura 3.7).

Tanto σ como ϵ son parámetros que dependen del par de átomos para los cuales está siendo evaluada la interacción. Es importante mencionar que para obtener estos parámetros para átomos distintos a y b , se utilizan las reglas conocidas como *reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot*, cuya expresión se muestra a continuación.

$$\epsilon_{ab} \approx (\epsilon_{aa}\epsilon_{bb})^{\frac{1}{2}} \quad (3.18)$$

$$\sigma_{ab} \approx \frac{1}{2}(\sigma_{aa} + \sigma_{bb}) \quad (3.19)$$

Aquí se asume que los parámetros son conocidos para la interacción por pares de cada una de las especies a y b por separado.

La justificación física del término repulsivo y de corto alcance se encuentra en el principio de exclusión de Pauli. De acuerdo a este principio cuando la distancia entre dos átomos se vuelve suficientemente pequeña, las nubes electrónicas de estos se traslapan y la energía del sistema aumenta. Mientras que el término atractivo se

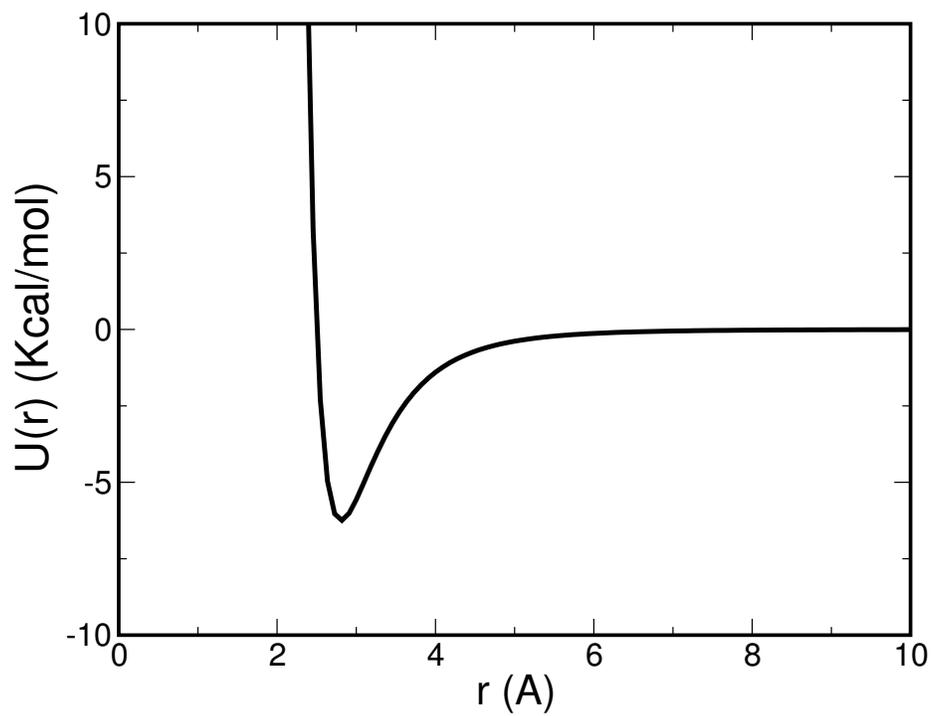


Figura 3.7: Forma del potencial de Lennard-Jones para $\sigma = 2.5$ Å y $\epsilon = 6.25$ kcal mol⁻¹.

deriva de las interacciones dipolo-dipolo, las cuales son formados por la deformación de las nubes electrónicas [31].

Potencial Buckingham

El potencial de Buckingham describe la interacción entre dos átomos debida a la energía de repulsión de Pauli y a las fuerzas de Van der Waals en función de la distancia interatómica r y fue propuesto como una simplificación del potencial Lennard-Jones para el estudio teórico de la ecuación de estado de Helio, Neón y Argón [31]. La ecuación que lo describe es la siguiente,

$$V_{bk}(r_{ij}) = A \exp(-Br) - \left(\frac{C}{r^6}\right) \quad (3.20)$$

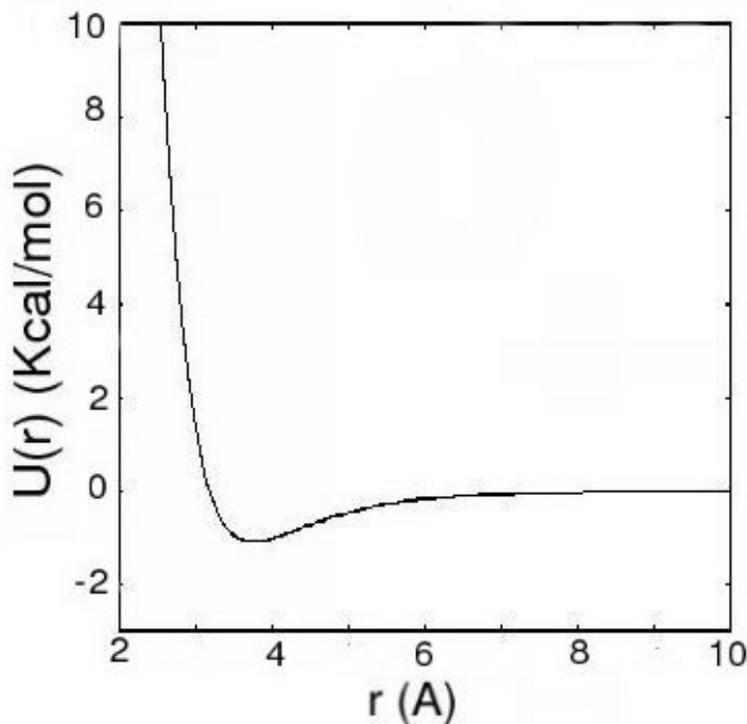


Figura 3.8: Forma del potencial de Buckingham para la interacción de un grupo CH_n sp^2 con aluminio. $A = 25686$ kcal mol $^{-1}$, $B = 0.392$ Å $^{-1}$ y $C = 8018.2$ Å 6 kcal mol $^{-1}$.

dónde A y B son constantes que dependen del número de electrones y de la densi-

dad electrónica respectivamente, mientras que C es una constante que representa la interacción de Van der Waals.

El término $A \exp(-Br)$ representa la parte repulsiva de la interacción que se debe a la interpenetración de la capa cerrada electrónica, mientras que $-C/r^6$ es la parte atractiva [32].

3.4. Paquete de simulación DLPOLY

DLPOLY es un paquete de simulación de Dinámica Molecular que fue desarrollado en el laboratorio Daresbury, Inglaterra.

Es un código abierto y gratuito para instituciones académicas que fue diseñado para facilitar simulaciones con dinámica molecular de macromoléculas, polímeros, sistemas iónicos, soluciones y otros sistemas moleculares [28].

Este programa resuelve las ecuaciones de movimiento de Newton para un sistema de partículas que interactúan mediante un potencial dado. La solución de las ecuaciones se realiza utilizando el algoritmo de Verlet en la versión *salto de rana* para obtener las posiciones y las velocidades de cada átomo. Anteriormente ya se han mencionado las contribuciones al potencial total de interacción (enlace, ángulo de valencia, ángulo dihedral, etc.); los parámetros y constantes utilizados para las α -Olefinas están especificados en el apéndice A de este trabajo.

En este trabajo el ciclo de simulación, equivalió a 0.002 picosegundos, realizando en total 1.5×10^6 ciclos. Esto significa que las simulaciones duraron 3 nanosegundos en total y los resultados mostrados en este trabajo son tomados del último ns de simulación.

Capítulo 4

Modelo

En el presente trabajo se realizaron experimentos computacionales de 1-alquenos interactuando en una superficie sólida.

Para realizar las simulaciones se requiere conocer la configuración espacial de las moléculas, longitudes de enlace y ángulos entre los átomos, así como las características de los átomos que las componen, carga, dimensiones y masa. Estos parámetros son necesarios para construir el campo de fuerzas y en una primera aproximación se pueden obtener de diferentes bases de datos, o bien, en caso de no tenerlos se pueden obtener mediante simulaciones de primeros principios (cálculos cuánticos), por ejemplo usando el programa Gaussian [33].

La lista completa de los valores utilizados en el campo de fuerzas se encuentra en los apéndices A y B.

4.1. α -olefinas

En este trabajo se utilizan 4 distintas α -olefinas, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno (figura 4.1).

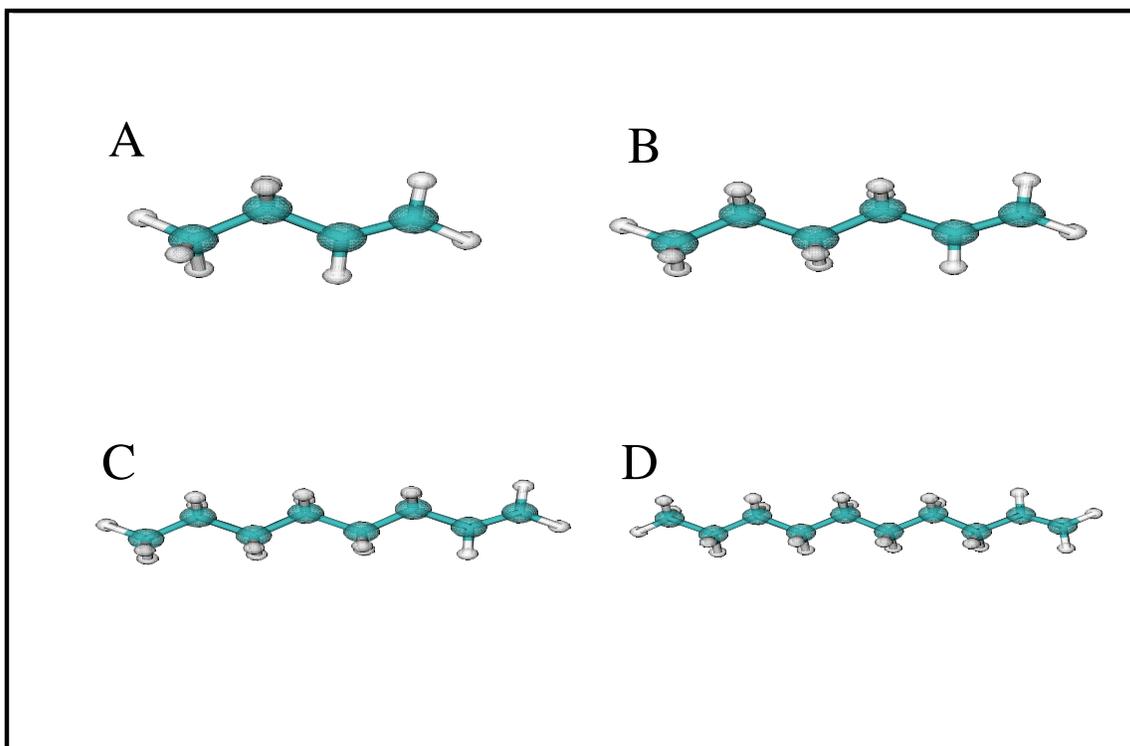


Figura 4.1: Moléculas utilizadas en el presente trabajo. A) 1-buteno, B) 1-hexeno, C) 1-octeno y D) 1-deceno. Las esferas azules corresponden a átomos de Carbono y las esferas blancas representan átomos de hidrogeno.

Para modelar estas moléculas se utilizó el modelo de *átomos unidos*, el cual consiste en considerar los grupo de átomos CH_3 , CH_2 y CH como un solo sitio con parámetros efectivos para las interacciones. Una ventaja de la implementación de este modelo es que se disminuye el número de interacciones calculadas durante la dinámica molecular.

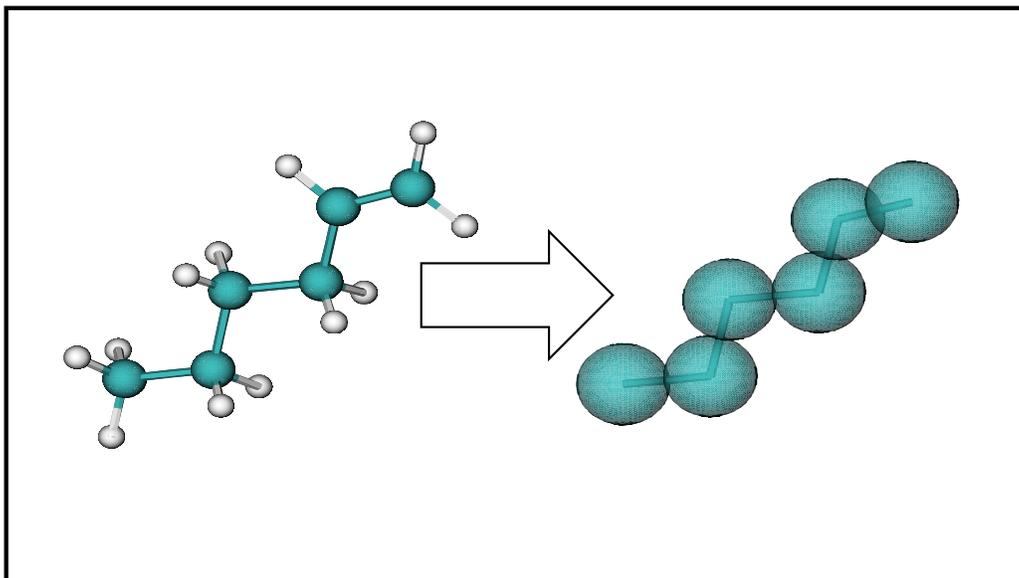


Figura 4.2: Representación del modelo de átomos unidos para el 1-hexeno. Los colores representan lo mismo que en en la figura 4.1.

Las interacciones entre los átomos de olefinas son descritas por medio del potencial de Lennard-Jones y sus valores son obtenidos por medio de las reglas de Lorentz-Berthelot (ver Potencial Lennard-Jones) a partir de los valores reportados por Nath Shyamal *et. al.* [11] para los distintos tipos de sitios que conforman las moléculas de olefina ($\text{CH}_3 \text{ sp}^3$, $\text{CH}_2 \text{ sp}^3$, $\text{CH}_2 \text{ sp}^2$ y CH sp^2) .

4.2. Superficie sólida.

Para construir las superficies sólidas construimos inicialmente la celda unitaria del sólido que queremos simular. Esta celda unitaria se multiplica en el espacio hasta tener las dimensiones deseadas.

En este trabajo se utilizaron 3 sólidos distintos, aluminio, grafito y óxido de silicio.

En la figura 4.3 se muestran las celdas unitarias del Aluminio y el dióxido de Silicio.

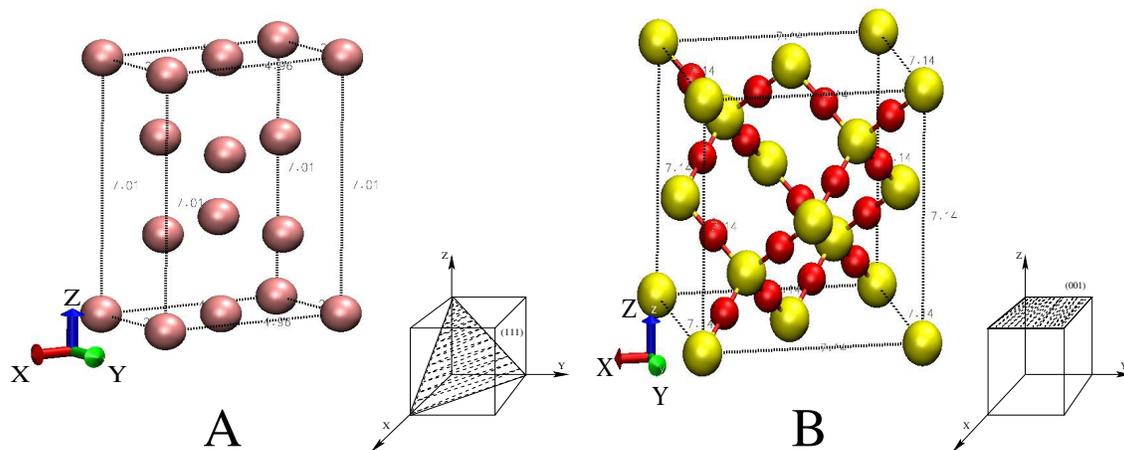


Figura 4.3: A) Celda unitaria (1 1 1) de Aluminio. B) Celda unitaria (0 0 1) de dióxido de Silicio (las esferas amarillas corresponden a los átomos de Silicio y las rojas a los átomos de Oxígeno). Adicionalmente se muestran los planos cristalinos utilizados en cada caso.

4.2.1. Aluminio

El Aluminio es un metal que tiene gran importancia industrial pues sus aplicaciones son muy amplias. El principal uso de este metal es en empaquetamiento en forma de latas, láminas, tubos y tapas de botellas, seguido por su aplicación en la industria del transporte y en particular en la industria aeronáutica donde un avión moderno

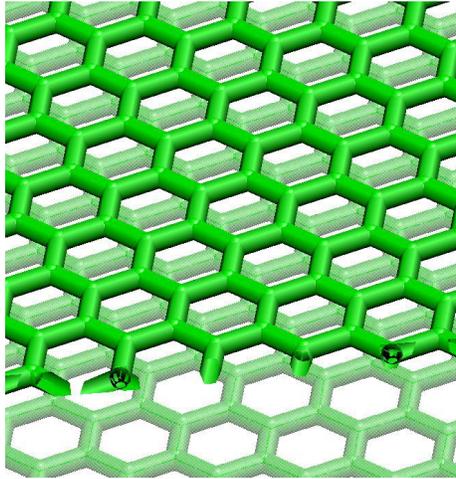


Figura 4.4: Estructura de la superficie de Grafito hexagonal, para fines visuales sólo se muestran los enlaces entre átomos de Carbono.

contiene alrededor de 80 % de su peso en aluminio. Otro uso importante del Aluminio es su empleo en ventanas, marcos de puertas, muebles y pintura para la industria de la construcción.

Tiene la característica de tener una alta resistencia y baja densidad, además de ser resistente a la corrosión y no tóxico [34].

El Aluminio también es ampliamente utilizado como conductor de electricidad ya que tiene el 63 % de la conductividad eléctrica del Cobre, con la mitad de su densidad, por lo que resulta un buen sustituto del cobre para cableado eléctrico.

En la industria petroquímica se utilizan diversos productos contruídos con aluminio, como son tanques de almacenamiento, reactores, intercambiadores de calor, dosificadores, membranas flotantes para evitar evaporación de productos volátiles y estructuras livianas [35].

Para las simulaciones realizadas en este trabajo la superficie de Aluminio fue contruída a partir de la celda unitaria con orientación (1 1 1) (ver figura 4.3).

Un trabajo anterior realizado por Ling-Ti Kong *et. al.* [17] sugiere que para describir la interacción entre una superficie de Aluminio y las α -Olefinas el potencial de Buckingham da una mejor descripción que otros potenciales (Lennard-Jones y Morse) por lo que en este trabajo este es el potencial utilizado.

4.2.2. Grafito

Otra de las superficies empleadas en este trabajo para estudiar la interacción de las Olefinas con una superficie sólida es el Grafito. Este material tiene la característica de ser muy estable a altas temperaturas, además de ser poco reactivo y aislante térmico. Estas propiedades hacen que sea utilizado en la fabricación de ladrillos, crisoles y moldes resistentes al calor (empleados incluso para manejar metales fundidos) [36].

Al ser un buen conductor de electricidad es empleado como electrodo (por ejemplo como ánodo en procesos electrolíticos como la producción de halógenos) y utilizado en los motores eléctricos.

Otra propiedad importante del Grafito es su resistencia térmica, esto junto con su baja adsorción de neutrones lo hace un candidato muy utilizado en los reactores nucleares.

Tiene aplicaciones mecánicas desde pistones, cojinetes de empuje, rodamientos, juntas y arandelas. Además se utilizan sellos a base de carbono en los ejes y bombas de combustible de muchos motores de avión.

El Grafito también encuentra uso en la medicina homeópatica donde es recetado para tratar desde enfermedades de la piel hasta úlceras estomacales y caída del cabello [37].

Para modelar este material, se utilizó el Grafito hexagonal, cuya estructura se muestra en la figura 4.4. Las interacciones entre los átomos de Carbono que forman la superficie de Grafito y los átomos de los alquenos fueron representadas por el potencial de

Lennard-Jones; así mismo, el potencial que describe las interacciones entre los átomos que forman la superficie de Grafito fueron descritas por este potencial.

4.2.3. Dióxido de Silicio.

Por último se estudio una superficie mas, formada por Dióxido de Silicio (SiO_2), también conocido como Sílice.

Este material tiene aplicaciones en la industria alimentaria. Los productos alimenticios que se disuelven en agua a veces muestran retraso al mojarse o crean grumos cuando se remueven. El sílice, al tener propiedades hidrofílicas ayuda a evitar la formación de grumos [38].

El SiO_2 también es utilizado en la industria farmacéutica, de hecho se ha convertido en uno de los más importantes y frecuentemente utilizados excipientes farmacéuticos. La mejoría de las propiedades de flujo de los materiales necesarios para la moderna fabricación de tabletas y cápsulas es sólo un ejemplo más de las ventajas obtenidas por el uso del SiO_2 .

El SiO_2 es empleado en pinturas y recubrimientos para controlar las características reológicas y para ayudar en la prevención de la oxidación y la corrosión de las superficies. Este material también ha sido probado en la industria petroquímica para extraer el crudo de petróleo de los yacimientos [39].

En este trabajo se utiliza el Dióxido de Silicio (SiO_2) en su fase conocida como Cristobalita (ver figura 4.3). Se emplea una superficie sólida construida con la celda unitaria orientada en la dirección (001). La interacción por pares de los átomos de la superficie sólida fueron calculadas por medio del potencial de Lennard-Jones.

Los parámetros utilizados para simular a las superficies sólidas fueron tomados de trabajos anteriores [11, 17] y se encuentran en el apéndice B de este trabajo.

Superficie	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)
Aluminio	52.077	50.111	150.0
Grafito	40.523	38.995	150.0
Dióxido de Silicio	43.702	43.702	150.0

Cuadro 4.1: Dimensiones de las celdas de simulación utilizadas para las distintas superficies sólidas.

4.3. Preparación del sistema

Como se mencionó al principio de este capítulo, para construir el sólido partimos de una celda unitaria. Es importante mencionar que el plano de la superficie sólida se considera en el plano cartesiano X - Y . En la tabla 4.1 se muestran las dimensiones de las celdas de simulación utilizadas. Las coordenadas en ' X ' y ' Y ' están definidas por las dimensiones del sólido y la coordenada en ' Z ' se define de tal modo que no se den efectos de borde, es decir el sistema tiene que tener una altura suficiente para que las moléculas del fluido puedan expandirse sin llegar al límite de la caja y por condiciones de frontera aparecer por el lado inferior del sistema e interactuar con la otra cara de la superficie sólida.

El sistema inicial consistió de un sólido en contacto con un fluido de olefinas. Para crear este sistema inicialmente se construyó el sólido, multiplicando en el espacio el cristal que lo conformaba hasta obtener las dimensiones deseadas (cuadro 4.1) . Una vez hecho esto se agregó el fluido colocando una molécula de alqueno la cual se multiplicó en el espacio, obteniendo 504 moléculas, obteniéndose así la densidad experimental con las dimensiones delimitadas por el sólido.

En la figura 4.5 se puede ver un esquema del sistema de 1-octeno en contacto con una superficie sólida en el cual se puede observar que las moléculas de olefina son

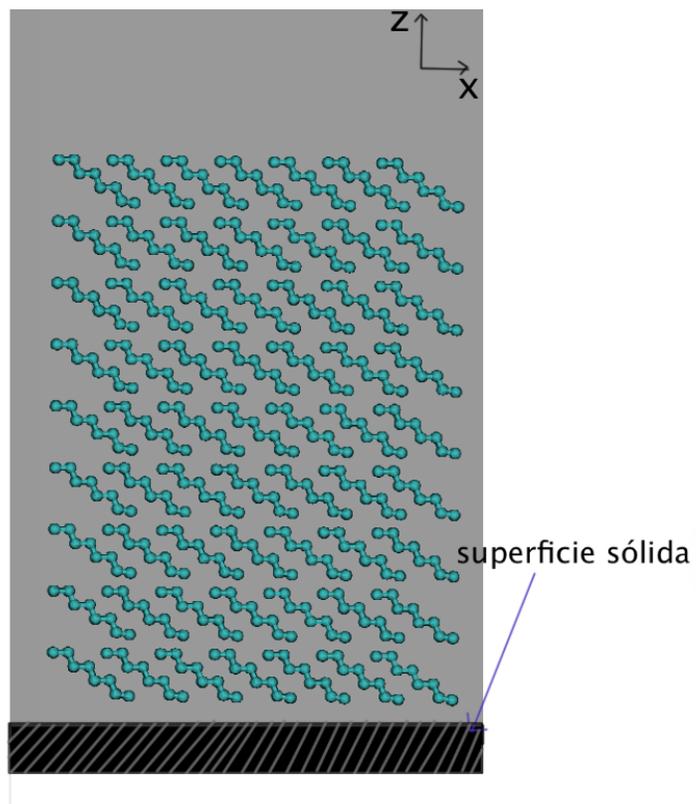


Figura 4.5: Forma de la configuración inicial utilizada en las simulaciones para el 1-Octeno.

colocadas diagonalmente con respecto a la superficie y con su doble enlace cerca del sólido. Esto es arbitrario y no altera el resultado que se obtendría al colocar las moléculas con alguna otra configuración inicial, lo cual se comprobó iniciando una vez con una configuración de las moléculas acomodadas en forma vertical y otra con un acomodo horizontal. La configuración final tuvo la misma forma. .

Una vez establecido el sistema y su configuración, se inicia la simulación utilizándose un intervalo de tiempo de $\delta t=0.002$ ps y durante un tiempo suficiente para que el sistema alcanzara el equilibrio, es decir cuando la energía del sistema no cambiaba a través del tiempo. El tiempo para alcanzar el equilibrio de los sistemas fue de 2 ns y los resultados se obtuvieron sobre 1 ns adicional de simulación.

Capítulo 5

Resultados

Las simulaciones se realizaron para cuatro olefinas: 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno; empleando tres superficies sólidas distintas en cada caso: Aluminio, Grafito y Sílice.

El modelo de átomos unidos fue utilizado para describir a las α -olefinas y las interacciones intermoleculares entre ellas fueron simuladas con el potencial de Lennard-Jones. Para las interacciones entre las olefinas y las superficies sólidas se emplearon los potenciales de Buckingham y de Lennard-Jones; el primero para la interacción con Aluminio y el segundo para las interacciones con Sílice y Grafito.

Las condiciones experimentales utilizadas fueron las estándar de presión y temperatura, es decir, 1 atmósfera de presión y 298.15 K.

Los resultados reportados fueron calculados sobre el último nanosegundo de simulación una vez que el sistema había alcanzado el equilibrio.

En la figura 5.1 se muestra la configuración final del sistema 1-octeno sobre cada una de las superficies sólidas. Las configuraciones finales del resto de las olefinas presentan la misma forma.

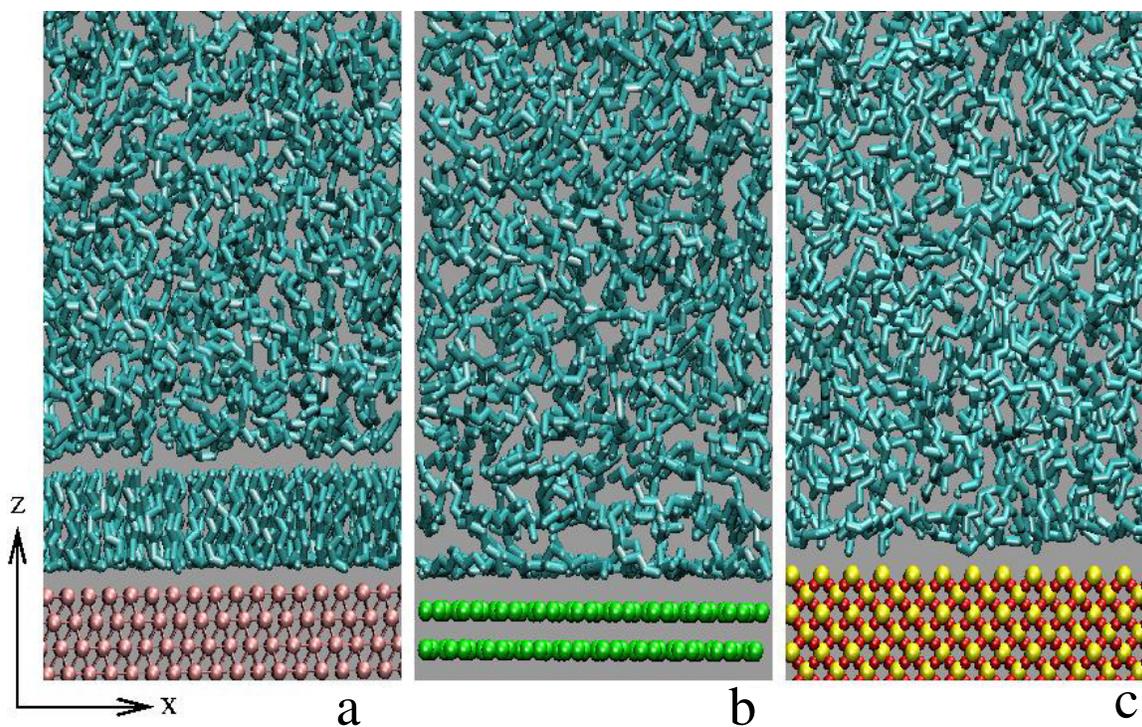


Figura 5.1: Configuración final para el sistema 1-octeno/superficie sólida: a) Aluminio, b) Grafito y c) SiO_2

En el inciso *a* de la figura 5.1 podemos observar la formación de una capa adsorbida en la superficie de Aluminio, donde las moléculas de olefina se acomodan perpendiculares a la superficie; por arriba de esta capa se observa un espacio donde no hay moléculas, el cual separa la capa adsorbida del resto del líquido.

En el caso del Grafito (inciso *b* figura 5.1) también se observa la formación de una capa adsorbida, donde las moléculas parecen tener una tendencia a un arreglo paralelo a la superficie; en este caso la separación entre la capa adsorbida y el líquido no es tan clara como con en el del Aluminio.

En el caso de la interacción con el Dióxido de Silicio (inciso *c* figura 5.1) se observa una pequeña diferencia entre las moléculas mas cercanas a la superficie y las moléculas del líquido, pero no podemos hablar de un acomodo preferente o una separación definida entre entre la capa cercana a la superficie y las moléculas que forman el líquido en bulto.

Lo observado en la figura 5.1 se estudió de manera cuantitativa por medio de la obtención de perfiles de densidad, perfiles angulares, longitud promedio de las cadenas, parámetros de orden S_{CD} y del coeficiente de difusión para cada sistema.

5.1. Perfil de densidad

En esta sección se describirán los resultados obtenidos al calcular los perfiles de densidad atomísticos en la dirección Z a fin de obtener información acerca de la afinidad de las moléculas de olefinas con las superficies sólidas.

Para una configuración dada de las moléculas olefínicas, el perfil se determina calculando la densidad local a lo largo de la longitud de la caja de simulación en la dirección Z . Para lograr lo anterior se divide al sistema en intervalos de tamaños ΔZ a lo largo de la dirección perpendicular a la superficie sólida. Si la especie para la cual nos interesa calcular el perfil de densidad es "a" entonces, una vez dividido el sistema, se cuentan el número de átomos de "a" que se encuentran en cada sección de corte y este número se divide entre el volumen de la rebanada.

El cálculo de átomos presentes en cada rebanada se realizó sobre 500 configuraciones y al final se promediaron los valores obtenidos para cada rebanada a lo largo del tiempo mediante,

$$\rho_n(z) = \frac{\phi}{NL_xL_y\Delta z} \sum_{i=1}^N n_i(z) \quad (5.1)$$

La ecuación 5.1 representa el cálculo del perfil de densidades $\Delta(z)$ para cada rebanada del sistema: N es el número total de configuraciones, $n_i(z)$ representa el número de átomos contados en cada una de las rebanadas del sistema, L_x y L_y son las dimensiones de la celda de simulación en las direcciones X y Y respectivamente. Por último, es necesario un factor para convertir la densidad numérica en una densidad de masa utilizando el número de Avogadro y la masa molecular de la especie, los cuales están incluidos en el parámetro ϕ .

Las superficies sólidas se colocaron en un valor arbitrario de $z=-23 \text{ \AA}$ por lo que es en este valor donde comienzan los perfiles de densidad.

Densidad (g/cc)				
Molécula	Aluminio	Grafito	SiO ₂	Experimental [40]
1-Buteno	0.558	0.560	0.557	0.630
1-Hexeno	0.636	0.649	0.644	0.678
1-Octeno	0.719	0.718	0.710	0.715
1-Deceno	0.751	0.763	0.757	0.753

Cuadro 5.1: Densidad de bulto de las α -Olefinas en presencia de las superficies sólidas

Con la obtención de los perfiles de densidad se puede obtener la densidad del bulto, es decir la densidad del liquido cuando la superficie no ejerce ningún efecto sobre las moléculas de la olefina. Los datos así obtenidos son comparable con los valores de densidad experimentales (ver cuadro 5.1).

5.1.1. Aluminio.

En la figura 5.2 se muestran los perfiles de densidad de las cuatro olefinas estudiadas en este trabajo en presencia de la superficie sólida. En los cuatro casos se observa la presencia de una capa adsorbida, la cual es evidenciada por una serie de picos que empiezan en $Z=-20 \text{ \AA}$. El número de picos aumenta al aumentar la longitud de la cadena, habiendo en cada caso $n - 1$ picos (n =número de átomos por molécula), de manera que para el buteno (5.2 A) se cuentan 3 picos cercanos a la superficie sólida; en el hexeno, 5 picos y así sucesivamente.

En los picos que indican la capa adsorbida se observa que el pico mas cercano a la superficie sólida tiene al menos el doble de la densidad de los demás picos de la capa adsorbida. Estos perfiles de densidad sugieren un acomodo de las moléculas de α -Olefina perpendicular a la superficie, donde cada pico corresponde a un átomo de la molécula, con la excepción del pico en -20 \AA que corresponde a 2 átomos por molécula.

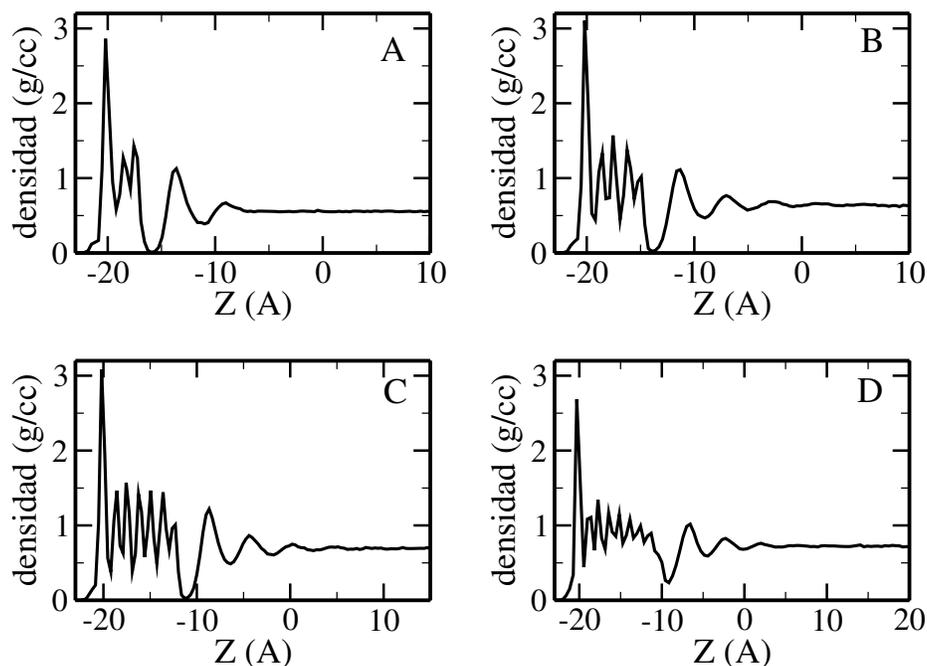


Figura 5.2: Perfil de densidad atómico del sistema 1-alkeno / superficie de Aluminio. A) 1-Buteno, B) 1-Hexeno, C) 1-Octeno, D) 1-Deceno.

Al revisar la configuración final, se confirmó que hay dos átomos paralelos a la superficie; átomos entre los cuales se encuentra el doble enlace de manera que se sugiere un acomodo de las moléculas de olefinas perpendicular a la superficie adsorbidas por el doble enlace.

Después de la capa adsorbida, en los cuatro perfiles mostrados en la figura 5.2, se observa un mínimo del perfil donde la densidad llega a cero, indicando una clara separación entre la capa adsorbida y el resto del líquido. Se aprecia también la formación de una segunda capa adsorbida, e incluso una tercera, que pueden ser distinguidas, por ejemplo, en el 1-hexeno (figura 5.2 inciso B) donde en un valor de Z cercano a -10 \AA se presenta un pico, seguido por otro de menor magnitud en $Z = -6 \text{ \AA}$. La línea recta que sigue a los dos picos corresponde al bulto del líquido (0.636 g/cc), donde la superficie sólida ya no ejerce ningún efecto sobre el líquido.

En la figura 5.2 también se observa que el primer pico de los perfiles no tiene una tendencia creciente o decreciente pues primero crece del buteno al hexeno, baja muy ligeramente en el octeno y baja aún mas en el deceno. Este comportamiento no puede ser explicado con el perfil de densidad pero se explicará mas adelante con los perfiles angulares.

5.1.2. Grafito.

En la figura 5.3 se muestra el perfil de densidad de las α -Olefinas estudiadas en este trabajo interactuando con la superficie de Grafito. En estos perfiles se observa un pico a la altura de -20 \AA que indica la presencia de una capa adsorbida en la superficie de Grafito, este pico está seguido por otro de menor tamaño y en algunos casos hasta por un tercer y cuarto pico.

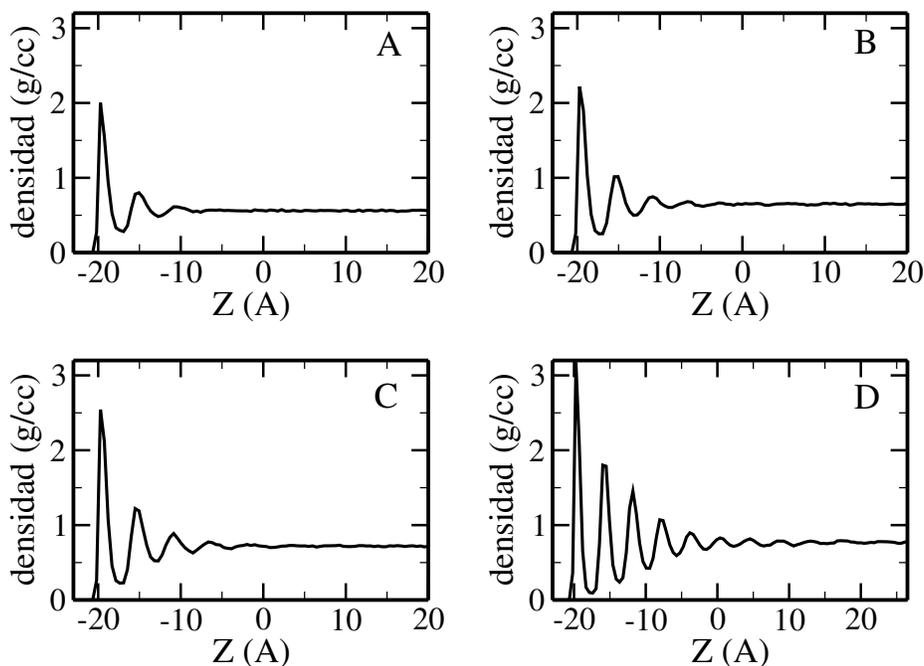


Figura 5.3: Perfil de densidad atomístico del sistema 1-olefina / superficie de Grafito. A) 1-buteno, B) 1-Hexeno, C) 1-Octeno, D) 1-Deceno.

En estas interacciones, al ser solo un pico el que representa la primera capa adsorbida, se puede sugerir un arreglo horizontal de las moléculas de alqueno, es decir, se acomodan de manera paralela a la superficie sólida. Lo mismo aplica a la segunda capa adsorbida y la tercera, pero al ser estas de menor tamaño y el declive entre pico y pico cada vez mas lejano de la densidad de 0, el acomodo de las moléculas se empieza a perder en estas capas.

Al igual que en el caso del Aluminio, la recta que sigue a los picos de las capas adsorbidas está dada por la densidad del bulto del líquido, la cual se compara con el valor experimental en el cuadro 5.1.

Es posible notar que el primer pico de los perfiles de densidad en los casos de las olefinas en la superficie de Grafito tiene una altura menor que el primer pico en presencia de la superficie de Aluminio (excepto en el 1-deceno), lo cual se atribuye a que en el caso del Grafito se observa un acomodo de las moléculas paralelo, ocupando un mayor espacio superficial por molécula, lo que resulta en menos átomos por moléculas en la superficie, mientras que en el caso del Aluminio el acomodo vertical de las olefinas permite un mayor número de moléculas en la superficie.

En el caso del 1-deceno el pico es mayor en el Grafito que en el Aluminio, debido a la irregularidad que se observa en el comportamiento de estos picos sobre la superficie de Aluminio, lo cual como se mencionó antes no se puede explicar solo con los perfiles de densidad.

5.1.3. Dióxido de Silicio.

Los perfiles de densidad para las Olefinas en contacto con la superficie de Dióxido de Silicio se muestran en la figura 5.4.

Aunque en estos perfiles se observa un pico en la cercanía de la superficie, éste es

apenas mas alto que la densidad del líquido en el bulto, además no existe una separación marcada entre este pico y el resto del líquido por lo que no podemos hablar de la formación de una capa adsorbida.

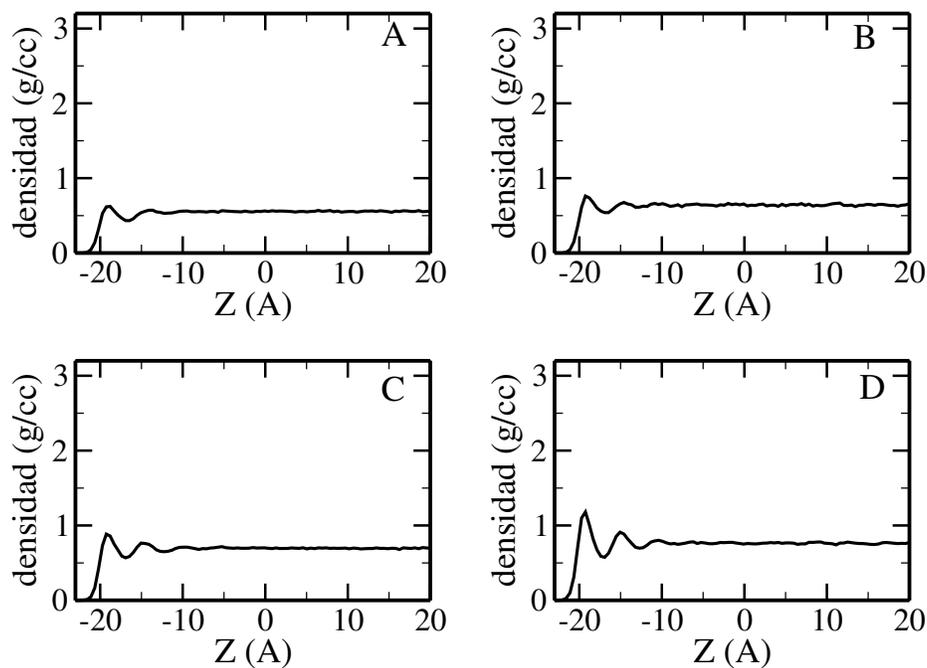


Figura 5.4: Perfil de densidad atómico del sistema 1-alkeno / superficie de dióxido de Silicio. A) 1-buteno, B) 1-Hexeno, C) 1-Octeno, D) 1-Deceno.

5.2. Longitud de la cadena

Para caracterizar la capa adsorbida sobre la superficie sólida uno de los parámetros que calculamos es la longitud de la cadena hidrocarbonada en la capa mas cercana a la superficie, indicada por el perfil de densidad. La cual se mide calculando la distancia desde el último átomo de carbono al primero.

La longitud fue calculada usando la siguiente ecuación;

$$\langle R \rangle = \frac{1}{P} \frac{1}{N} \sum^{N,P} \Delta r_i \quad (5.2)$$

donde N es el número de moléculas de alqueno, P es el número de configuraciones del último ns de simulación y

$$\Delta r_i = \sqrt{(\Delta X)_i^2 + (\Delta Y)_i^2 + (\Delta Z)_i^2} \quad (5.3)$$

dónde X es la distancia del último al primer átomo de carbono en la cadena hidrocarbonada en la coordenada X . Para ΔY y ΔZ las definiciones son iguales.

En el cuadro 5.2 se muestran las longitudes de la cadena obtenidas sobre la capa adsorbida, así como la longitud dada para la molécula en su configuración trans obtenida por medio del programa Avogadro [41] y su función de optimización de moléculas.

Lo primero que podemos observar en el cuadro 5.2 es que las longitudes son siempre menores sobre la superficie de Aluminio. La longitud de las moléculas fue calculada como la distancia entre el primer y el último átomo de la molécula por lo que la máxima longitud corresponde a la configuración trans y una disminución de la longitud indica una torsión de los ángulos dihedros. Un dato mas que se observa al comparar las longitudes sobre la superficie de Aluminio con los de las otras dos, es que la menor

Molécula	Aluminio	Grafito	SiO ₂	Optimizada*
1-Buteno	3.2250	3.4228	3.4325	3.752
1-Hexeno	4.9534	5.7042	5.6056	6.203
1-Octeno	5.9443	7.9024	7.6529	8.693
1-Deceno	8.2869	9.6250	9.5797	11.162

Cuadro 5.2: Longitud promedio de la cadena en Å en la capa mas cercana a la superficie sólida. *Configuración trans obtenida con el programa Avogadro

diferencia se observa en el caso del 1-buteno, seguida por el 1-hexeno, siendo mayor en el 1-octeno y 1-deceno indicando que entre mayor es la molécula mayor es la torsión de esta.

En todos los casos se observa que las longitudes obtenidas sobre las superficies sólidas son menores que las correspondientes a la molécula optimizada.

Finalmente se observa de esta tabla que las longitudes de las cadenas en la capa mas cercana a la superficie de Grafito son muy similares a las encontradas con la superficie de Dióxido de Silicio.

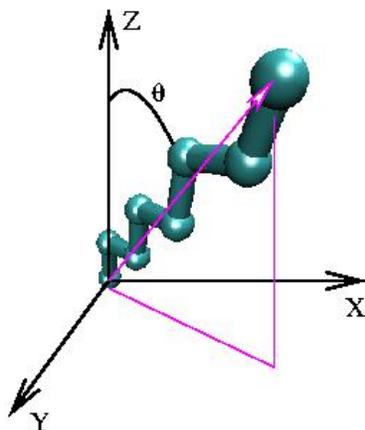


Figura 5.5: Ejemplo de la proyección y ángulo utilizados para obtener la distribución angular de una molécula de 1-octeno en la capa adsorbida

5.3. Perfil angular

Una manera de saber si lo observado en el perfil de densidad y la longitud de las cadenas es cierto es calcular el perfil angular, el cual nos dirá la orientación real de las moléculas en la capa adsorbida, es decir que podremos saber si las moléculas realmente se acomodan vertical u horizontalmente en las superficies sólidas.

Este perfil angular es una distribución de los ángulos θ que las moléculas forman con respecto al vector normal a la superficie sólida (ver figura 5.5)

$$\cos\theta_i = \left(\frac{\Delta Z_i}{\Delta r_i} \right) \quad (5.4)$$

Este estudio se realizó sobre las moléculas presentes en la capa mas cercana a la superficie sólida y los resultados se muestran a manera de histograma.

5.3.1. Aluminio.

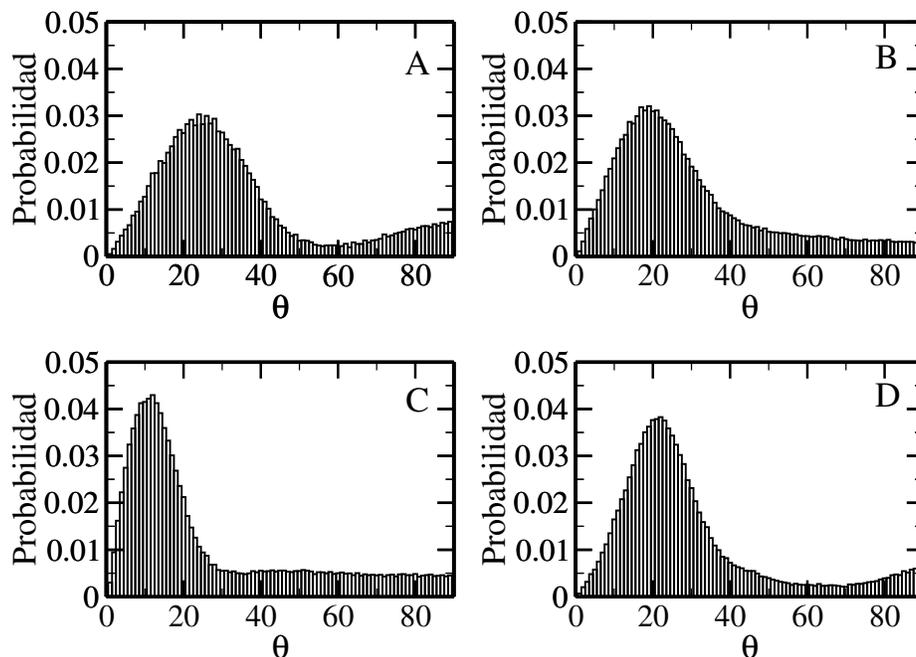


Figura 5.6: Distribución angular del sistema 1-alkeno / superficie de Aluminio. A) 1-Buteno, B) 1-Hexeno, C) 1-Octeno, D) 1-Deceno.

En la figura 5.6 se muestra la distribución de los ángulos que las cadenas de las Olefinas hacen con el vector normal a la superficie de Aluminio. En la figura se puede observar que las moléculas muestran una clara tendencia a un arreglo perpendicular a la superficie. En esta figura las distribuciones presentan un máximo en las cercanías de los 20 grados, lo cual se debe a que como se observó en el perfil de densidad, hay dos átomos por molécula paralelos a la superficie, por lo que en realidad el acomodo perpendicular de los átomos comienza a partir del segundo átomo.

5.3.2. Grafito.

La distribución angular de los 1-alkenos respecto al vector normal a la superficie de Grafito se muestra en la figura 5.7. Se puede ver que en este caso las moléculas

prefieren un ángulo de 90° con respecto al vector normal, lo cual indica una configuración horizontal de las moléculas, es decir que las moléculas se acomodan de manera paralela a la superficie.

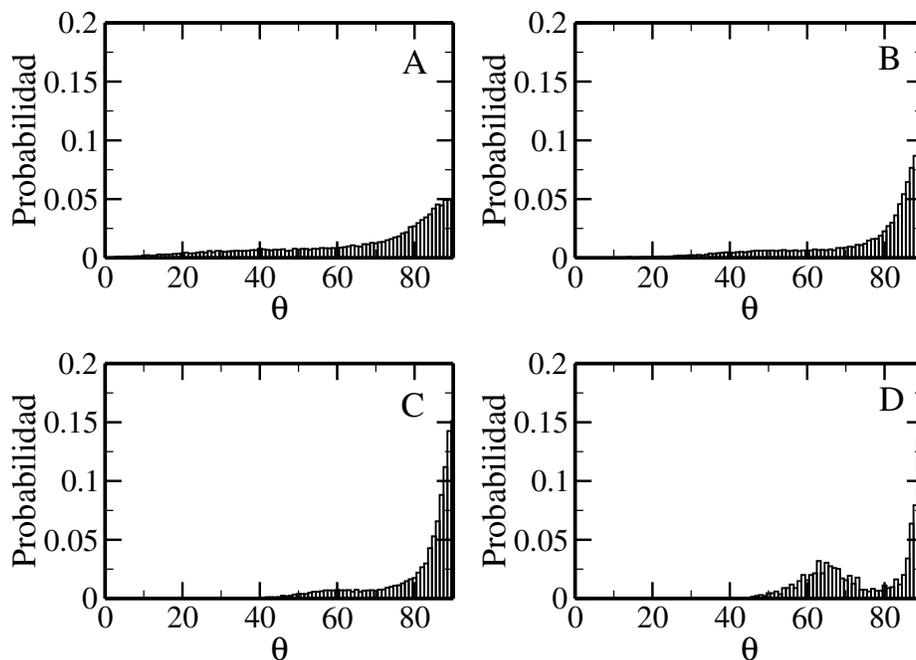


Figura 5.7: Distribución angular del sistema 1-alkeno / superficie de Grafito. A) 1-Buteno, B) 1-Hexeno, C) 1-Octeno, D) 1-Deceno.

5.3.3. Dióxido de Silicio.

La figura 5.8 muestra la distribución angular de las α -Olefinas en la capa mas cercana a la superficie de dióxido de silicio respecto al vector normal a la superficie. Se puede observar que aunque la distribución presenta un máximo alrededor de 90° , el pico de ésta es mucho mas amplio que en los casos anteriores, pues se observa que en buteno y el hexeno va desde 0 hasta 90° , mientras que en el octeno va de 10 a 90° , y en el deceno va desde 30 a 90° .

La amplitud de la distribución angular sugiere que no hay una orientación preferida de las moléculas en la capa cercana a la superficie sólida, pues se observan moléculas que forman un ángulo respecto al vector normal a la superficie de 90° y al mismo tiempo moléculas con un ángulo de 0° .

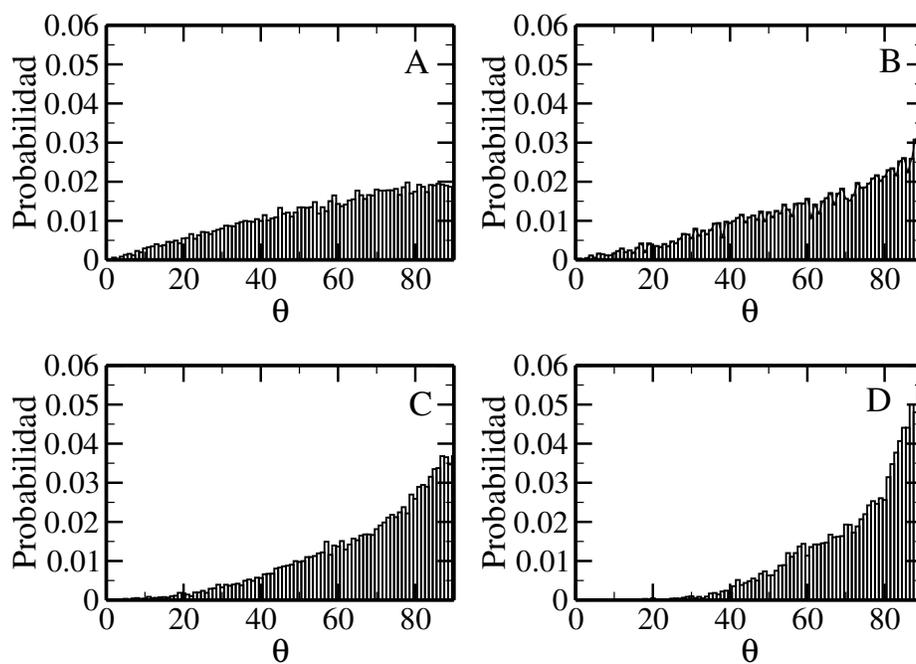


Figura 5.8: Distribución angular del sistema 1-alqueno / superficie de dióxido de Silicio. A) 1-Buteno, B) 1-Hexeno, C) 1-Octeno, D) 1-Deceno.

5.4. Parámetro de Orden

Al calcular el perfil angular con un vector que va del primer átomo al último, no obtenemos información sobre la torsión de los segmentos de las moléculas. Uno de los parámetros que sirven para estudiar esto es el llamado parámetro de orden (S_{CD}), que nos da información sobre la orientación de cada átomo de la molécula.

La definición formal del parámetro de orden S_{ij} está dada por la ecuación 5.5 [42]

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \langle 3\cos\Theta_i\cos\Theta_j - \delta_{ij} \rangle \quad (5.5)$$

donde Θ representa el ángulo entre los ejes moleculares y el eje z . El eje molecular está definido por cada grupo CH_2 . Para la unidad n de CH_2 los ejes moleculares se definen como:

- z : vector de C_{n-1} a C_{n+1}
- y : vector perpendicular al eje z que está situado en el plano entre C_{n-1} , C_n y C_{n+1} .
- x : vector perpendicular a z y y

En la figura 5.9 se muestran los ejes moleculares (color rosa) para el carbono C_n , así como el ángulo Θ que forma el eje molecular z con respecto al vector normal a la superficie sólida.

En este trabajo se estudia el parámetro S_{ZZ} de la capa adyacente a la superficie sólida ya que nos da información sobre un ordenamiento completamente paralelo a la superficie sólida ($S_{ZZ}=-0.5$), un ordenamiento en la dirección normal a la superficie ($S_{ZZ}=1.0$) o una distribución isotrópica ($S_{ZZ}=0$).

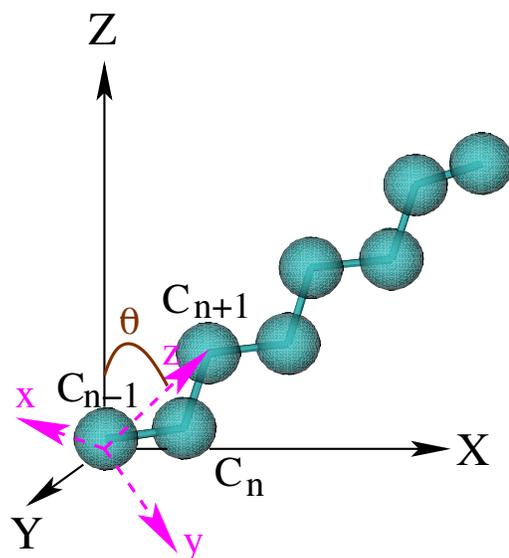


Figura 5.9: Ejes del sistema (color negro), ejes moleculares (color rosa) y ángulo Θ para el segundo carbono (C_n) de la molécula de 1-octeno. El eje molecular z está formado por el vector que va de C_{n-1} a $C_n + 1$.

5.4.1. Aluminio.

En la figura 5.10 se muestra el parámetro de orden del hexeno, del octeno y del deceno sobre la superficie sólida. El parámetro de orden del 1-buteno no se muestra debido a que consta solo de dos puntos, lo cual es poco representativo. Se puede ver que los primeros átomos tienen un parámetro S_{ZZ} cercano a cero.

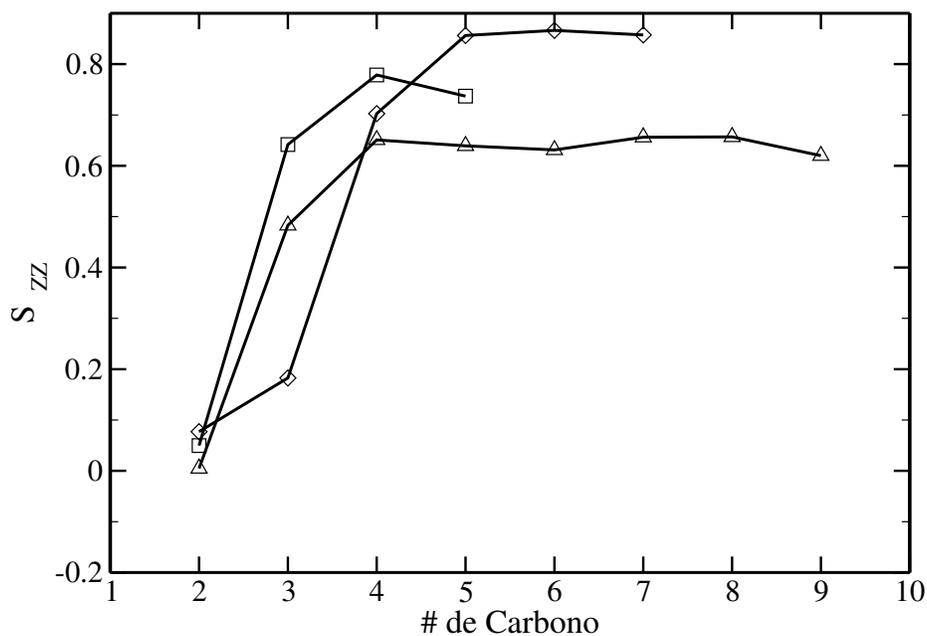


Figura 5.10: Parámetro S_{ZZ} para las moléculas de α -olefina en la superficie sólida de Aluminio. Los cuadros representan al 1-hexeno, los rombos al 1-octeno y los triángulos al 1-deceno.

Por otro lado se puede observar que en los últimos átomos de la molécula, el valor de S_{ZZ} se acerca a el valor de una distribución normal a la superficie ($S_{ZZ}=1$).

Es importante mencionar que aunque el valor del parámetro S_{zz} para el doble enlace de la molécula no describe un arreglo paralelo a la superficie esto no es representativo de la configuración final de estos átomos, pues este parámetro es calculado con el tercer átomo (ver figura 5.9), el cual tiene un acomodo perpendicular a la superficie, lo cual afecta el valor obtenido de S_{zz} .

5.4.2. Grafito.

El parámetro de orden S_{ZZ} se muestra en la figura 5.11. En este caso, los valores que toma esta parámetro están por debajo del cero, y conforme aumenta el número de átomos de la cadena el valor se aproxima a -0.5. Con estos datos podemos decir que

entre mas pequeña es la molécula los enlaces tienen una configuración mas isotrópica, pero al aumentar el número de carbonos de la olefina, observamos un acomodo horizontal de las moléculas (paralelo a la superficie).

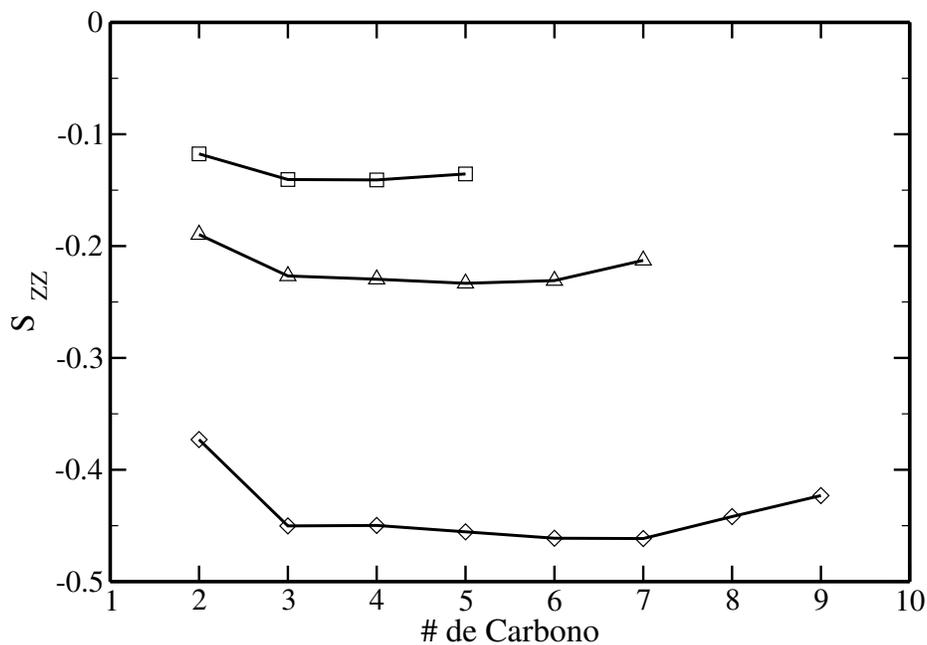


Figura 5.11: Parámetro S_{ZZ} para las moléculas de α -olefina en la superficie sólida de Grafito. Los cuadros representan al 1-hexeno, los rombos al 1-octeno y los triángulos al 1-deceno.

Otro detalle que podemos observar es que los enlaces que están en los extremos de la molécula están ligeramente menos ordenados que los enlaces medios.

5.4.3. Dióxido de Silicio.

El parámetro S_{ZZ} también fue calculado para las α -Olefinas de 6, 8 y 10 átomos de carbono en la capa mas cercana a la superficie de dióxido de silicio (5.12). En este caso se ve una clara distribución isotrópica de las moléculas, indicada por valores de S_{ZZ} muy cercanos a *zero*.

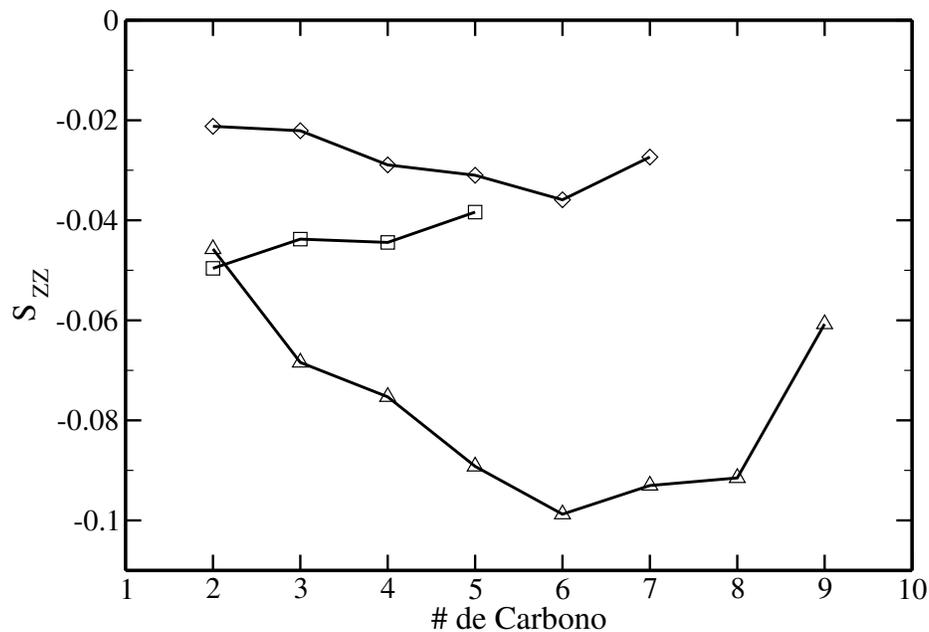


Figura 5.12: Parámetro S_{ZZ} para las moléculas de α -olefina en la superficie de dióxido de silicio. Los cuadros representan al 1-hexeno, los rombos al 1-octeno y los triángulos al 1-deceno.

5.5. Movilidad

Al observar los resultados de los sistemas simulados se encuentra que en todos los casos las moléculas de olefinas están, de algún modo particular, agregadas en la interface sólido/líquido. Así entonces, estudiar la capa adsorbida nos permite determinar los factores involucrados en la atracción de las moléculas por la superficie. Una vez determinada la adsorción es importante saber qué tan intensa es la atracción del agregado por el sólido. Una forma de determinar esta atracción es midiendo la movilidad de las especies adsorbidas, la cuál está directamente relacionada con un coeficiente difusivo.

Dicho coeficiente fue calculado utilizando la relación de Einstein [43]. En la dirección X este coeficiente se calcula con la siguiente relación,

$$2D_x = \frac{\langle \Delta X^2(t) \rangle}{t} \quad (5.6)$$

dónde

$$\langle \Delta X^2(t) \rangle = \langle (X(0) - X(t))^2 \rangle \quad (5.7)$$

es el desplazamiento cuadrático medio en la dirección X . Para las direcciones Y y Z existen ecuaciones similares.

Siguiendo el método de Schoen [44] y asumiendo que las partículas son estadísticamente independientes se tiene en coordenadas cartesianas, para la componente Z ,

$$\langle \Delta z^2(t_k) \rangle = (N_p L)^{-1} \sum_{j=1}^L \sum_{i=1}^{N_p} ((z_i(t_j) - z_i(t_j + t_k))^2) \quad (5.8)$$

dónde N_p es el número de partículas o átomos de interés y L es el número total de tiempos origen utilizado. Ecuaciones similares son utilizadas para el cálculo de los desplazamientos en las direcciones X y Y .

En el cuadro 5.3 se muestran los coeficientes difusivos calculados para la capa adsorbida sobre la superficie de Aluminio en las tres direcciones. Se puede observar que los coeficientes mas bajos se obtuvieron en la dirección Z y a su vez fueron mas bajos para las molécula de 1-octeno y 1-hexeno.

α -olefina sobre Aluminio			
Olefina	D_x ($10^{-9}m^2/s$)	D_y ($10^{-9}m^2/s$)	D_z ($10^{-9}m^2/s$)
1-buteno	0.074827	0.48971	0.08346
1-hexeno	0.003504	0.027358	0.00005
1-octeno	0.00563	0.00609	0.00004
1-deceno	0.01790	0.02061	0.01182

Cuadro 5.3: Coeficientes difusivos calculados en las tres diferentes direcciones para el agregado molecular de olefinas sobre las superficie de Aluminio.

α -olefina sobre Grafito			
Olefina	D_x ($10^{-11}m^2/s$)	D_y ($10^{-11}m^2/s$)	D_z ($10^{-11}m^2/s$)
1-buteno	1.8669	1.5238	0.5849
1-hexeno	0.90741	1.06480	0.3665
1-octeno	0.6949	0.3183	0.1799
1-deceno	0.1199	0.7644	0.0092

Cuadro 5.4: Coeficientes difusivos calculados en las tres diferentes direcciones para el agregado molecular de olefinas sobre las superficie de Grafito.

Por otro lado, en el cuadro 5.4 se muestran los coeficientes difusivos calculados para la capa adsorbida sobre la superficie de Grafito. Al igual que en el caso de la adsorción sobre la superficie de Aluminio, los coeficientes de difusin son mas bajos en la dirección Z , esto es una evidencia de la formacin de la capa adsorbida, pues las moléculas se agregan a la superficie sobre este eje. Además se observa una tendencia de los coeficientes a disminuir al aumentar el número de carbonos de la olefina.

α -olefina sobre Dióxido de Silicio			
Olefina	D_x ($10^{-11}m^2/s$)	D_y ($10^{-11}m^2/s$)	D_z ($10^{-11}m^2/s$)
1-buteno	2.6233	2.4291	1.2587
1-hexeno	1.3278	1.5796	0.8765
1-octeno	0.9808	0.8444	0.6042
1-deceno	0.4128	0.5872	0.2463

Cuadro 5.5: Coeficientes difusivos calculados en las tres diferentes direcciones para el agregado molecular de olefinas sobre las superficie de SiO₂.

Al comparar los resultados de la adsorción sobre Aluminio y sobre Grafito se puede observar que los coeficientes de difusión sobre el Grafito son tres ordenes mayores que los que se encontraron en el Aluminio.

Por último en el cuadro 5.5 se muestran los coeficientes difusivos calculados en la capa de olefinas mas cercana a la superficie sólida sobre las tres distintas direcciones en la superficie sólida de SiO₂. En este caso se puede que al igual que en el caso del Grafito, los coeficientes disminuyen al ser mas grande la molécula. Se puede notar que tanto los coeficientes difusivos en la dirección Z como en las otras direcciones, son mayores que los lo coeficientes evaluados para las otras dos superficies.

Capítulo 6

Análisis y conclusiones

6.1. Perfiles de densidad en la dirección Z

Al analizar las gráficas en las que se presentan los perfiles de densidad másica en la dirección Z se pueden observar tres comportamientos diferentes de las moléculas de α -Olefina en la capa mas cercana a las superficies sólidas.

En el caso de la interacción de los alquenos con la superficie de Aluminio utilizando el potencial de Buckingham se observa una tendencia de las moléculas a orientarse de forma perpendicular a la superficie y que las moléculas se unen por los dos átomos que presentan el doble enlace.

En la figura 6.1 A se observa el acomodo de una molécula de 1-hexeno sobre la superficie (tomada de la configuración final) y se puede ver que en efecto hay dos átomos de carbono sobre la superficie sólida mientras que el resto de la molécula forma una vertical. Lo mismo se observa para el 1-deceno (figura 6.1 B), aunque en este caso los últimos átomos de la molécula pierden el acomodo vertical.

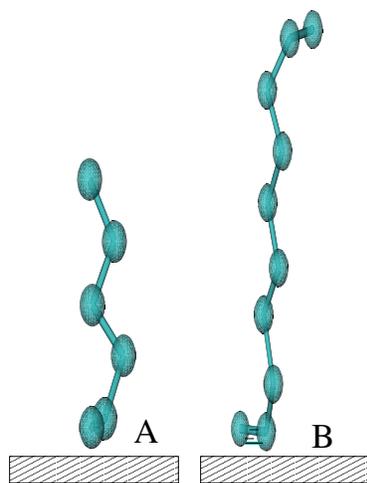


Figura 6.1: Configuración final de una molécula en la superficie de aluminio A) 1-hexeno, B) 1-deceno.

En el caso de los perfiles de densidad para los alquenos en la superficie de Grafito se observa la formación de una capa adsorbida donde las moléculas tienen un acomodo preferentemente horizontal. En la figura 6.2 se muestran las orientaciones de dos moléculas en la capa adsorbida sobre la superficie de grafito tomadas al azar de las configuraciones finales de A) 1-hexeno y B) 1-deceno. Se ve un claro arreglo horizontal de las moléculas sobre la superficie.

Finalmente en el caso de la interacción con SiO_2 el perfil de densidad no muestra evidencia de la formación de una capa adsorbida.

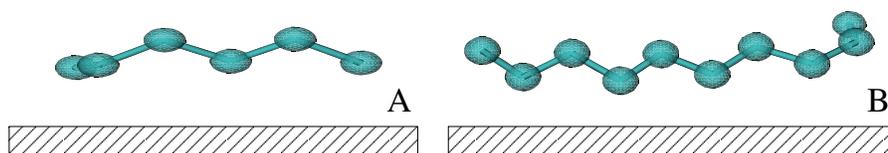


Figura 6.2: Configuración final de una molécula en la superficie de grafito A) 1-hexeno, B) 1-deceno.

6.2. Longitud de la cadena

Con los resultados obtenidos de las mediciones de la longitud promedio de las cadenas en la capa adsorbida, se puede concluir que las moléculas en la superficie de Aluminio tienen una menor longitud, debido a la fuerza que la superficie sólida ejerce sobre ellas, colocándose el doble enlace de las moléculas paralelo a la superficie mientras que el resto de la cadena se acomoda en forma vertical.

Otra conclusión que se obtiene sobre la interacción con Aluminio, es que entre mayor número de átomos de carbono tiene la molécula, mas grande es la diferencia entre la molécula en su forma trans y la molécula en la superficie, debido a que el efecto de la superficie es mas débil en los últimos átomos perdiéndose su configuración trans (6.1).

En el caso de las olefinas con Grafito y Dióxido de Silicio las longitudes son semejantes. Aunque lo que sugieren los resultados del perfil de densidad con el grafito es un acomodo de las moléculas paralelas a la superficie, pero la longitud de la cadena

muestra que la configuración de la molécula no es totalmente trans, ocurriendo lo mismo en el SiO_2 .

6.3. Perfil angular

Los perfiles angulares obtenidos confirman los resultados sugeridos por el perfil de densidad. En el caso de las α -olefinas en presencia de la superficie de Aluminio el perfil de densidad mostraba un acomodo de las moléculas perpendicular a la superficie sólida; lo que el perfil angular mostró fue una mayor probabilidad de las moléculas a formar un ángulo de aproximadamente 20° respecto al vector normal a la superficie sólida, es decir las moléculas sí tienen una clara inclinación por el arreglo vertical.

De igual manera cuando las moléculas de alqueno interactúan con una superficie de Grafito hexagonal, tanto el perfil de densidad como el perfil angular muestran una tendencia de las moléculas en la capa adsorbida a colocarse de manera paralela a la superficie, siendo el ángulo con mayor probabilidad 90° respecto al eje z .

En el caso de la interacción con Dióxido de Silicio el perfil de densidad solo mostró un pequeño pico casi despreciable, cuyo perfil angular mostró una distribución de ángulos que abarca desde los 0 hasta los 90° y aunque la probabilidad es mayor en los 90° la preferencia no es tan obvia como en los casos anteriores.

6.4. Parámetro de Orden

Calculando el parámetro de orden de las moléculas de la capa adsorbida en la superficie sólida se obtiene información sobre la orientación de cada segmento de la molécula. Esta información nos es útil en el caso del estudio de las α -olefinas en presencia de la superficie de Aluminio, pues aunque se puede explicar cualitativamente la disminución de las longitudes de las cadenas en la capa adsorbida por medio de la figura 6.1, se necesita un estudio cuantitativo que nos de esta información. Así entonces vemos que para el Aluminio la parte donde se encuentra el doble enlace se acerca a una configuración isotrópica, en contraste con el resto de la molécula que presenta un arreglo perpendicular a la superficie.

En el caso del 1-deceno en grafito vemos valores muy cercanos a $S_{ZZ}=-0.5$ lo que indica que los enlaces de la molécula se encuentran casi paralelos a la superficie sólida, sin embargo entre mas pequeña es la molécula el valor va aumentando, siendo menos marcada la preferencia horizontal de las moléculas, lo cual era esperado en el perfil angular donde la probabilidad del ángulo de 90° es mucho menor en el buteno y el hexeno.

En el caso del parámetro S_{ZZ} de las α -olefinas con SiO_2 los valores son muy cercanos a *cero* confirmando lo visto en el perfil angular, es decir que las moléculas tienen un arreglo isotrópico.

6.5. Movilidad

Con los coeficientes de difusión obtenidos en las direcciones X , Y y Z de la capa mas cercana a la superfie sólida se concluye que la adsorción es mayor en el caso del Aluminio, pues es en esta superficie donde las moléculas tienen menores coeficiente de difusión y a su vez es mas fuerte en las moléculas de 1-hexeno y 1-octeno. Además es en esta superficie donde la capa adsorbida tiene un coeficiente de difusión en Z mucho mas bajo que los observados en las otras superficies.

En el caso de la adsorción sobre Grafito, se observa que la fuerza de adsorción es mayor (menor coeficiente de difusin) en la molécula de 1-deceno y baja conforme la molécula es mas pequeña, lo cual sucede en las tres direcciones.

Por último se observa que la adsorción es menor en la superficie de Dioxido de Silicio que en las otras dos superficies; en este caso al igual que en la superficie de Grafito la adsorción es mayor entre mas grande es la molécula de alqueno. Los coeficientes de difusin en Z sobre esta superficie son grandes en comparación con los obtenidos en las otras superficies, por lo que podemos concluir que la capa mas cercana a la superficie no se encuentra tan bien definida como la observada en los otros casos.

Capítulo 7

Trabajo a futuro

Al observar los resultados obtenidos en este trabajo quedan algunas preguntas por estudiar:

1. Estudiar la interacción de las α -Olefinas con superficies sólidas de tipo iónico, así como de tipo molecular para encontrar las similitudes y diferencias con las superficies que se han estudiado en este trabajo.
2. Realizar las simulaciones cambiando la estructura de los alquenos para estudiar el efecto que estos factores tienen en la adsorción :
 - a) Variar la posición del doble enlace en la cadena.
 - b) Utilizar cadenas ramificadas.
 - c) Aumentar el número de átomos de la cadena.
3. Realizar las simulaciones con las moléculas de α -Olefina contenidas entre dos superficies sólidas y posteriormente estudiar la difusión cuando una de las superficies está en movimiento para representar el flujo del fluido sobre una superficie sólida.

Capítulo 8

Apéndice A

8.1. Parámetros intramoleculares de las α -Olefinas.

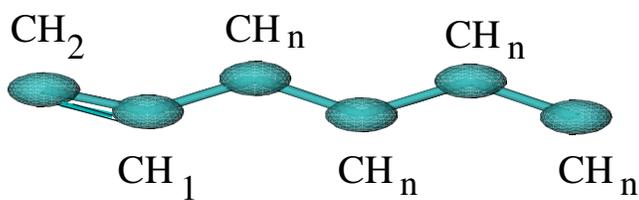


Figura 8.1: Molécula de 1-hexeno con los átomos etiquetados

En la figura 8.1 se muestra la forma de una molécula de α -olefina con los átomos etiquetados para poder describir las constantes numéricas empleadas en el campo de fuerza (ver Cuadro 8.1), se puede observar que no se hace distinción entre los átomos

α -Olefina			
Grupo	K_θ (kcal/mol rad ²), θ_{eq} (rad)	torsión (kcal/mol) A_0, A_1, A_2, A_3	K_r (kcal/mol Å ²), r_{eq} (Å ²)
CH _n -CH _n -CH _n	124.20, 114.0		
CH _n -CH ₁ =CH ₂	124.20, 124.0		
CH _n -CH _n -CH _n -CH _n		0.000, 0.705, -13.551, 1.572	
CH _n -CH _n -CH ₁ =CH ₂		0.095, 0.171, -0.218, 0.560	
CH _n -CH _n			191.76, 1.54
CH ₁ =CH ₂			191.76, 1.34

Cuadro 8.1: Parámetros de los potenciales intramoleculares de las α -olefinas.

en los que no está presente el doble enlace.

El potencial de ángulo de valencia fue calculado con la ecuación 3.14, el potencial de ángulo de torsión se obtuvo con la ecuación 3.16 y el potencial de enlace se representó con la ecuación 3.12.

Capítulo 9

Apéndice B

9.1. Parámetros del potencial Lennard-Jones

En el cuadro 9.1 se muestran los valores de los parámetros ϵ y σ para los átomos de *alpha*-olefina, mientras que en el cuadro 9.2 se presentan los parámetros de Lennard-Jones para las superficies de grafito y dióxido de silicio. El cálculo de los parámetros para las combinaciones presentes se realizó utilizando las reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot mostradas en el capítulo 3 en las ecuaciones 3.20 y 3.21. Se hace distinción entre carbón terminal con enlace sencillo (CH_3 sp^3), carbón terminal con doble enlace (CH_2 sp^2), carbón central con enlaces sencillos (CH_2 sp^3) y carbón central con un doble enlace (CH sp^2).

9.2. Parámetros del potencial de Buckingham

El potencial de Buckingham es utilizado para la interacción de Aluminio con las moléculas de Olefina. En el cuadro 9.3 se muestran los parámetros empleados.

α -olefina		
par atómico	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)
CH ₃ (sp^3)	3.91	0.207
CH ₂ (sp^3)	3.93	0.091
CH ₁ (sp^2)	3.77	0.091
CH ₂ (sp^2)	3.72	0.184

Cuadro 9.1: Parámetros del potencial intermolecular Lennard-Jones para las moléculas de α -olefina.

Superficie sólida		
sitio	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)
C (Graphite)	3.400	0.056
Si (SiO ₂)	4.290	0.025
O (SiO ₂)	3.000	0.019

Cuadro 9.2: Parámetros del potencial intermolecular Lennard-Jones para las superficies sólidas

Aluminio-olefina			
pair	A (kcal/mol)	B (Å)	C (Å ⁶ kcal/mol)
Al-CH _n (sp^2)	25686.0	0.392	8018.2
Al-CH _n (sp^3)	8725.5	0.473	5653.1

Cuadro 9.3: Parámetros del potencial de Buckingham para la interacción de la superficie de aluminio con los átomos de las olefinas.

Bibliografía

- [1] Chow, S., *Petroquímica y Sociedad*, Fondo de Cultura Económica.
- [2] Matsuura, I., *Journal of Catalysis*, **35**,452,(1974).
- [3] Olivier, M., Berlier, K., Jadot, R., *Journal of Chemical & Engineering Data*, **39**,770,(1994).
- [4] Yang, M., Somorjai, GA., *Journal of American Chemical Society*, **126**,7698,(2004).
- [5] Wu, X., Kobayashi, N., Nanao, H., Mori, S., *Tribology Letters*, **18**,239,(2005).
- [6] Kondo, J.N., Liquin, S., Wakabayashi, K., Domen, K., *Catalysis Letters*, **47**129,(1997).
- [7] Granato, M.A., Lamia, N., Vlugt, T.J.H., Rodríguez, A. E., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**,6166,(2008).
- [8] Yoda, E., Kondo, JN., Domen, K. *Journal of Physical Chemistry B* , **109**,1464,(2005).
- [9] Jorgensen, W.L., Madura, M.D. , Swenson, J., *Journal of American Chemical Society*,**106**,6638,(1984).
- [10] Spyriouni, T., Economou, I.G., Theodorou, D.N., *Journal of American Chemical Society*,**121**,3407,(1999).
- [11] Shyamal, K.N., Banaszak, B.J., de Pablo, J.J., *Journal of Chemical Physics*,**114**,3612,(2001).
- [12] Shaffer, J.S., Chakraborty, A.K., Tirrell, M., Davids, H.T., Martins, J.L., *Journal of Chemical Physics*,**95**,8616,(1991).
- [13] Fartaria, R.P.S, Freitas, F.F.M., Fernandes, F.M.S.S., *Journal of Quantum Chemistry*,**107**,2169,(2007).

- [14] Teobaldi, G., Zerbetto, F., *Journal of Physical Chemistry C*, **111**,13879,(2007).
- [15] Baxter, R.J., Teobaldi, G., Zerbetto, F., *Langmuir*, **19**,7335,(2003).
- [16] Zhao, L., Liu, L., Sun, H., *Journal of Physical Chemistry C*, **111**,10610,(2007).
- [17] Kong, L., Denniston, C., Muser, M.H., Qi, Y., *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11**,10195,(2009),
- [18] Morrison, R.T., Boyd, R.N., *Química Orgánica*, Adisson-Wesley Iberoamericana.
- [19] Ball, D.W., *Fisicoquímica*, Thomson.
- [20] Gispert, J.C., *Estructura Atómica y enlace Químico*, Reverté.
- [21] Allen, M.P., Tildesley, D.J. *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press.
- [22] Frenkel, D., Smit, B., *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press.
- [23] Israelachvili, Jacob, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press.
- [24] Ashcroft, N. W., Mermin, N.D. 1976, *Solid State Physics*
- [25] Cicotti, G., Frenkel, D., McDonald, I. R., 1987, *Simulation of Liquids and Solids*
- [26] Van Gusteren, W. F., Berendsen, H. J., 1990, *Angew. Chem. Int. Eng.*, **29**,992.
- [27] Ravichandra, S., Chakrabarti, C., Dattagupta, J. K., 1999, *Acta Cryst.*, **D55**,1814.
- [28] T. R. Forester, W. Smith, 1996. *DL-POLY Package of Molecular Simulation*, CCLRC, Daresbury Laboratory: Daresbury, Warrington, England.
- [29] Rapaport, D., *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press (1995).
- [30] Stone, A., *The Theory of Intermolecular Forces*, Oxford University Press (1997).
- [31] Buckingham, R.A. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **168**,264,(1938).
- [32] Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley.
- [33] Fusti-Molnár, L., Pulay, P., *Journal of Molecular Structure*, **666**,25,(2003).

- [34] <http://www.emmegi.com/Sezione.jsp?idSezione=2685>.
- [35] <http://www.imteck.com.ar/industria.html>.
- [36] <http://www.comercioindustrial.net/>.
- [37] <http://www.guiadelahomeopatia.com/tratamientos/graphites/>.
- [38] <http://www.cosmotienda.com/tienda/dioxido-silicio-grado-alimenticio-p-3162.html>
- [39] Bi, Z., Liao, W., Qi, L., *Applied Surface Science*, **221**,25,(2004).
- [40] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/>
- [41] Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonie, D.C., Vandermeersch, T. Zurek, E., Hutchison, G.R., *Avogadro an open-source molecular builder and visualization tool*. Versión 1.0.3. <http://avogadro.openmolecules.net/>
- [42] Egberts, E., Berendsen, H. J. C., *J. Chem. Phys*,**89**, 3718, (1988).
- [43] Alarcon, J. E., Domínguez, H., *Revista Mexicana de Física*, **52**,93,(2006).
- [44] Schoen, M., Hoheisel, C., *Molecular Physics*, **52**,33,(1984).
- [45] Núñez-Rojas, E., Domínguez, H., *Journal of Colloid Interface Science*, **364**,417,(2011).