



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DE
ALCANOS Y PERFLUOROALCANOS EN
INTERFASES LÍQUIDO/VAPOR Y
LÍQUIDO/LÍQUIDO”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

DAVID ALEJANDRO HERNANDEZ VELAZQUEZ

Tutor: Dr. Héctor Domínguez Castro

IIM

México, D.F., septiembre de 2013

Resumen

El presente trabajo versa sobre las simulaciones de Dinámica Molecular la interfase líquido - vapor de alcanos y perfluroalcanos lineales. Con tal fin se proponen nuevos campos de fuerzas para las moléculas estudiadas. Para validar tales campos de fuerzas se han realizado cálculos de las densidades de vapor y de líquido, tensión superficial, presión de vapor y el factor de orden S_{zz} y comparado con los datos experimentales, pudiendo reproducirlos de forma cualitativa y cuantitativa. Con el campo de fuerzas propuesto para alcanos se ha encontrado una mejor aproximación, con respecto a campos de fuerzas reportados en la literatura, para el cálculo de la tensión superficial, cuyos resultados coinciden sustancialmente con los valores experimentales. También se ha encontrado evidencia, tanto experimental como de simulación de ordenamiento de las moléculas en la interfase a temperaturas cercanas al punto de fusión experimental y la reproducción del fenómeno de la superficie congelada, es decir, una monocapa de moléculas con estructura cristalina a bajas temperaturas en la interfase líquido-vapor. Los resultados de las simulaciones con los perfluroalcanos realizadas en esta investigación reproducen de manera cualitativa los datos experimentales y concuerdan con los ya reportados en simulaciones realizadas por otros autores.

Motivación y objetivos

Es innegable el extremo uso de los productos derivados del petróleo: fuente de esta contaminada y tecnológica era actual; herramienta tanto en la guerra como en la medicina, ubicuos. Por estas y muchas razones, aún es necesaria su investigación, lo cual justifica el trabajo desarrollado en la presente tesis para estas moléculas. La simulación computacional por Dinámica Molecular ofrece la herramienta para su investigación sin enfrentar situaciones experimentales extremas (altas temperaturas, toxicidad, contaminación, etc.). Por otro lado, un estudio acerca de las propiedades de la interfase líquido - vapor de los n -alcanos es de importancia debido a la gran cantidad de aplicaciones de este tipo de compuestos, como se mencionará en la introducción. De igual manera, a la luz de las diversas aplicaciones potenciales de los perfluoroalcanos, se hace también menester la investigación con estas moléculas, teniendo las mismas justificaciones mencionadas que para los n -alcanos.

Asimismo, el desarrollo de nuevos campos de fuerzas para este tipo de moléculas se hace necesario para el estudio de sistemas de mayor complejidad, como son: moléculas de cadena más larga, sistemas de mezclas binarios y ternarios, interacciones con sólidos, etc. Ejemplos de aplicaciones de estos son: estudiar la estabilidad de mezclas de alcanos con perfluoroalcanos para la producción de materiales antiadherentes y pinturas antigrafiti y simular la tensión superficial de estos compuestos para comprender la interacción entre compuestos organoperfluorados sobre superficies sólidas.

Tomando lo anterior en cuenta, la meta de esta investigación es la búsqueda de campos de fuerzas del tipo átomo unido para la simulación por Dinámica Molecular de n -alcanos y F -alcanos. Dichos campos de fuerzas serán validados comparando los

resultados de los cálculos con los valores experimentales, de propiedades tales como la densidad, la tensión superficial y la presión de vapor.

Nota preliminar

El objetivo de esta nota es aclarar algunos detalles sobre la estructura de la tesis y la nomenclatura utilizada. El texto está organizado de la siguiente manera: Un primer capítulo de introducción sobre los alcanos y perfluoroalcanos conteniendo algunas generalidades sobre sus propiedades químicas y físicas y algunas aplicaciones de estos compuestos. Esta sección está lejos de ser exhaustiva sobre el tema y probablemente refleje sólo los intereses particulares de quien la redacta, aunado a que una monografía completa se aleja de los fines de esta tesis. El capítulo siguiente es sobre el método utilizado. En ésta se incluye una breve introducción a la Dinámica Molecular, generalidades sobre la interfase y la tensión superficial, una revisión de la literatura acerca de simulaciones con alcanos y perfluoroalcanos y los detalles de los campos de fuerzas propuestos. Le sigue el capítulo en donde se exponen los resultados de este trabajo y por último una sección de propuestas de investigación que pueden derivarse de los resultados aquí mostrados. En lo referente a la nomenclatura, la tensión superficial se denotará con la letra γ y la densidad con ρ . Los perfluoroalcanos lineales (alcanos en los que todos los átomos de hidrógeno han sido substituidos por átomos de flúor) se les aludirá también como *F*-alcanos en analogía a los *n*-alcanos, para indicar tanto que son lineales como que contienen completamente flúor y carbono. La *n* de los alcanos quiere decir normal en la nomenclatura de la IUPAC e indica que son lineales.

Agradecimientos

Este proyecto no pudo llevarse al cabo sin el apoyo de las instituciones. En particular agradezco al CONACyT por la beca para la realización del presente doctorado y a PAPIIT-UNAM con clave de proyecto IN102812 por quince mil pesos de beca para finalizar la tesis. Asimismo, hubo el apoyo de varias personas: agradezco la guía de Martín Landeros los primeros semestres de estudio en la UNAM, a los profesores José Alejandro y Angel Piñeiro quienes me enseñaron la esencia de la Dinámica Molecular y asesoraron en detalles sobre el uso del paquete de programas GROMACS y a mi amigo y maestro de Linux, Carlos Avendaño quien me ha asesorado en varios aspectos del presente trabajo.

*Para:*¹
Humberto Noverola Gamas
Miguel Angel Valverde Alva
Adriana Benitez
Araceli Romero
Julio Cruz
Esteban Olvera Magaña
Jorge Narro
Fernando Ontiveros

*Está visto que dentro de los muchos infortu-
nios que pueden aquejar al hombre, los peores
provienen de la soledad*

Sergio Pitol

¹Por orden de aparición

Papé Satán, papé Satán aleppe

... considero a la ciencia parte integrante de nuestro esfuerzo por dar una respuesta a la pregunta filosófica esencial que resume todas las demás, aquella que planteaba escuetamente Plotino mediante su ¿qué somos? Es más: considero a esta no una de las tareas de la ciencia, sino la tarea, la única que cuenta realmente.

Erwin Schrödinger

...approximations are ubiquitous in science...

V. N. Ostrovsky

Índice general

Resumen	I
Motivación y objetivos	II
1. Introducción	1
1.1. Alcanos	1
1.1.1. Propiedades químicas y físicas	2
1.1.2. Estructura Molecular	4
1.1.3. Congelamiento de la superficie	4
1.1.4. Datos de la tensión superficial experimental	6
1.1.5. Aplicaciones	6
1.2. Perfluoroalcanos (PFA)	7
1.2.1. Surgimiento de los PFA	7
1.2.2. Propiedades químicas de los PFA	9
1.2.3. Estructura Molecular	10
1.2.4. Aplicaciones de los PFA	11
2. Método	17
2.1. Simulación computacional	17
2.2. Dinámica Molecular computacional	18
2.2.1. Algoritmos de integración en DM	21
2.2.2. Truncamiento del potencial interatómico y lista de vecinos	24
2.2.3. Condiciones periódicas de frontera	25
2.2.4. El campo de fuerzas	27
2.2.5. Condiciones iniciales	29

2.3. Revisión de la literatura sobre simulaciones con n -alcanos	33
2.4. Revisión de la literatura sobre las simulaciones con los PFA	35
2.5. Detalles de las simulaciones de DM del presente trabajo	41
3. Resultados	52
3.1. Alcanos	52
3.2. Perfluoroalcanos	67
4. Conclusiones	75
5. Trabajo futuro	78
Referencias	79

Índice de figuras

1.1. Esquema de la activación del enlace C-H para la sustitución del hidrógeno.	3
1.2. Estructuras de (a) metano, (b) etano, (c) propano, (d) butano en configuración <i>trans</i> y (e) <i>n</i> -octadecano. Esta última sólo es una representación de lo reportado por cálculos de química computacional y espectroscopía (la geometría de las estructuras aquí mostradas no han sido optimizadas por cálculos de química computacional).	4
1.3. Gráfico de la tensión superficial con respecto a la temperatura para el <i>n</i> -heptadecano. Los puntos entre 22 y 24 °C indican la formación de la superficie congelada.	5
1.4. Estructura del politetrafluoroetileno (PTFE) obtenido partir de la polimerización del tetrafluoroetileno, $F_2C = CF_2$.	8
1.5. Conformación en zigzag para el <i>n</i> -octadecano (arriba) comparada con el <i>F</i> -octadecano helicoidal, modelados con <i>NWChem</i> a nivel de teora B3LYP/6-31G**. En el caso del <i>F</i> -alcano, la repulsión estérica entre los átomos de flúor produce una estructura en forma de hélice.	12
1.6. Estructura de moléculas orgánicas fluoradas utilizadas actualmente como analgésicos inhalables.	13
1.7. Algunos esteroides con grupos funcionales fluorados utilizados como antiinflamatorios.	14
1.8. Análogos de la glucosa utilizados en la tomografía de emisión de positrones.	15
1.9. Análogos de la glucosa utilizados en la tomografía de emisión de positrones.	15

2.1. Cuenta de transistores en microprocesadores con respecto al año. La cuenta de transistores es la forma más común de medir la complejidad de un circuito integrado	18
2.2. Representaciones de la aproximación de átomo unido, y su forma explícita.	20
2.3. Esquema de la aproximación de grano grueso. En la imagen puede verse los conjuntos de grupos funcionales que son simplificados a una sola masa esférica.	21
2.4. Representaciones en (a) discos y cilindros para simulaciones.	22
2.5. Esquema del método de integración de salto de rana. El algoritmo es llamado así porque \mathbf{r} y \mathbf{v} van saltando como ranas una tras la otra.	25
2.6. Lista de vecinos. En la imagen de la izquierda se muestra el radio de corte (círculo línea sólida) y el que limita la lista de vecinos representados por círculos blancos y grises (línea punteada). La lista debe ser reconstruida antes de que las partículas originalmente fuera de la vecindad (círculos negros) entren en la zona del radio de corte (imagen de la derecha).	26
2.7. Condiciones periódicas en las fronteras. En cuanto una partícula abandona la celda de simulación es reemplazada por otra en el sistema.	27
2.8. Representación de las interacciones intramoleculares de enlace (a), del potencial de ángulo (b) y del potencial de torsión (c ángulo diedro)	29
2.9. Gráfico del potencial Lennard-Jones para el argón con los parámetros reportados por Rahman = 0.997 kJ/mol y $\sigma = 0.34$ nm.	30
2.10. Configuración de inicio regular para el butano.	31
2.11. Protocolo de simulaciones secuenciales usado en este proyecto.	33
2.12. Configuración del <i>n</i> -heptadecano a 200 K en la que se muestra el ordenamiento de moléculas en las interfases. En esta simulación se utilizó el campo de fuerzas desarrollado en el presente trabajo cuya descripción se encuentra en la sección 2.5 del presente capítulo.	34

- 2.13. Gráfico de la tensión superficial de n -alcanos a distintas temperaturas, publicado por Maghari y Nagafi con el método SAFT-BACK-DFT. Los símbolos son datos experimentales publicados por el NIST y las líneas son obtenidas con su ecuación de estado. 36
- 2.14. Parámetro de orden para la orientación de la cadena para el $(C_{10}H_{23})$ - $(C_{10}F_{23})$, (gráfico tomado de la referencia). En el gráfico puede verse un pequeño abultamiento para la densidad (línea delgada) debido a la mayor cantidad de moléculas en esta franja, en la interfase líquido - vapor y para el factor de orden (línea gruesa con puntos), el cual tiene un valor positivo que denota una tendencia de las moléculas a ordenarse de manera paralela al eje z 37
- 2.15. Monocapa auto ensamblada reportada por Nogueira y colaboradores. Las esferas amarillas son átomos de azufre, las cafés de oro, las verdes de carbono y las grises de bromo. 39
- 2.16. Formación de hemimicelas de F -hexano y agua por Dinámica Molecular en las investigaciones de Piñeiro y colaboradores. La configuración inicial es aleatoria y termina con la formación de las capas micelares. 40
- 2.17. (a) Representación de la formación de micelas con Br- F -octilo y agua. (b) Estructura del bromuro de F -octilo con los átomos de flúor y con el modelo de átomo unido. 41
- 2.18. Representación bidimensional de las fuerzas que actúan sobre una partícula (círculos negros en el diagrama). En la figura (a) la fuerza total es cero debido a la uniformidad de estas interacciones. Mientras en el caso (b), la fuerza neta sobre la partícula en la superficie está desbalanceada en la dirección de la fase del bulto. 46
- 2.19. Representación de un sistema líquido vapor y su región de interfase. Puede notarse una transición suave entre las fases con una angosta región de intercambio (interfase) entre éstas. 47
- 2.20. Perfil de densidad para el n -hexano a 340 K con el campo de fuerzas TrM. En este puede apreciarse la fase gas (a), la interfase (b) y la fase líquida (c). 48

3.1. Distribución de ángulos diedros para el TrM (línea sólida), NERD y TraPPE líneas discontinuas (casi indistinguibles). La población de ángulos diedros es mayor a 180° y -180° (<i>trans</i>) con el TrM que con los otros dos potenciales.	54
3.2. Perfiles de densidad atomística para (a) hexano a 180 K, (b) octano a 220 K y (c) decano a 260 K. Las líneas oscuras son para TrM, rojas para NERD y verdes para TraPPE.	55
3.3. Perfiles de densidad tomando el centro de masas molecular para (a) hexano a 180 K, (b) octano a 220 K y (c) decano a 260 K. Las líneas oscuras son para TrM, rojas para NERD y verdes para TraPPE.	56
3.4. Perfiles de coexistencia líquido - vapor para (a) hexano, (b) octano, (c) decano y (d) heptadecano. Los puntos rojos son con el campo de fuerzas TrM, mientras los azules y verdes son NERD y TraPPE respectivamente. Las líneas sólidas son datos del NIST.	57
3.5. Perfiles de coexistencia líquido - vapor para (a) butano, (b) pentano, (c) heptano y (d) nonano. Los puntos rojos son para el campo de fuerzas TrM, mientras los puntos azules y verdes para el NERD y TraPPE respectivamente. Las líneas sólidas son datos del NIST.	58
3.6. Tensión superficial para (a) hexano, (b) octano, (c) decano y (d) heptadecano. Los puntos rojos son para el campo de fuerzas TrM con los cuales se puede ver una mejor coincidencia con los datos experimentales (puntos negros para heptadecano y líneas sólidas para los demás alcanos) del NIST, mientras los puntos azules y verdes son para NERD y TraPPE, respectivamente.	59
3.7. Tensión superficial para (a) butano, (b) pentano, (c) heptano y (d) nonano. Los puntos rojos son para el campo de fuerzas TrM con los cuales se puede ver una mejor coincidencia con los experimentales (líneas sólidas) del NIST, mientras los puntos azules y verdes son para NERD y TraPPE, respectivamente.	60
3.8. Gráfico logaritmo de la presión de vapor contra el inverso de la temperatura para el <i>n</i> -hexano (cuadros), <i>n</i> -octano (rombos) y <i>n</i> -decano (triángulos). Las líneas son datos experimentales del NIST.	61

- 3.9. Parámetro de orden para el n -decano (a) 260 K, (b) 300 K y (c) 360 K. Las líneas sólidas son para TrM, líneas puntos para NERD y líneas discontinua para TraPPE. 62
- 3.10. Parámetro de orden para el n -heptadecano con el campo de fuerzas reportado por Smith y colaboradores. La línea solida es para el sistema a 255 K, la línea de puntos a 290 K y la línea discontinua a 300 K. La temperatura de fusión es de 295 K. En la figura puede verse el grosor de los picos lo cual denota el ordenamiento de toda la molécula y no solo del vector formado por los tres átomos contiguos $C_{n+1}C_nC_{n-1}$ que es como está definido el parámetro de orden. 63
- 3.11. Configuraciones del n -heptadecano a distintas temperaturas con el campo de fuerzas TrM desarrollado en la presente tesis. A 200 K pueden verse monocapas cristalinas bien definidas en las superficies del fluido. 64
- 3.12. Perfiles de densidad (línea roja, eje Y derecho) para el decano a 260 K con los campos de fuerzas (a) TrM, (b) NERD y (c) TraPPE. Para el campo de fuerzas TrM puede verse una mayor tendencia al orden (línea negra, eje Y derecho) comparada con los valores de los otros dos campos de fuerzas empleados. 65
- 3.13. Diagramas de coexistencia líquido vapor para (a) F -hexano, (b) F -heptano, (c) F -octano y (d) F -nonano. Los símbolos sólidos son los reportados en este trabajo. Los símbolos abiertos son experimentales extraídos digitalmente del artículo de Dias y colaboradores. En lo mejor de los datos disponibles no se encontraron datos suficientes para la construcción de un diagrama similar para el F -decano. 70
- 3.14. Gráfico de la tensión superficial respecto a la temperatura para: (a) F -hexano, (b) F -heptano, (c) F -octano y (d) F -nonano. Los símbolos sólidos son los reportados en este trabajo. Los símbolos abiertos son experimentales extraídos digitalmente del artículo de Dias y colaboradores. 71

3.15. Gráfico del logaritmo de la presión de vapor contra la temperatura para el <i>F</i> -hexano (círculos), <i>F</i> -heptano (cuadros) y <i>F</i> -octano (rombos). Los símbolos son los reportados en este trabajo. Las líneas son datos experimentales tomados de Crowder y Mousa para el <i>F</i> -hexano, Steele para el <i>F</i> -heptano y Días para el <i>F</i> -octano.	72
3.16. Tendencia del orden S_{zz} (línea roja, eje Y derecho) a 288 K para el <i>F</i> -decano, donde se muestran dos picos positivos con valores de ~ 0.15 , lo cual muestra la preferencia de las cadenas cercanas a la interfase a acomodarse perpendicular a ésta y paralelas al eje <i>Z</i> . También, se muestra el perfil de densidad, tomando el centro de masas, a la misma temperatura (línea negra, eje <i>Y</i> izquierdo) que muestra unos picos en la interfase. Esto es señal de que hay una mayor concentración de moléculas en la interfase debido al ordenamiento. Los picos negativos del orden muestran el cambio cuando las moléculas pasan del estado líquido al gaseoso.	73
3.17. Configuración de la superficie congelada para el <i>F</i> -decano a 240 K (temperatura de fusión experimental de 399 K) con el campo de fuerzas EB.	74
3.18. Parámetro de orden para el <i>F</i> -decano a 240 K con el campo de fuerzas EB.	74

Índice de tablas

1.1. Fracciones destiladas del petróleo crudo.	2
1.2. Comparación de datos experimentales tomados de la literatura de algunos n -alcanos.	6
1.3. Eventos clave en el desarrollo de la química fluoroorgánica.	9
1.4. Energías de disociación del enlace para los enlaces covalentes ms comunes en química orgánica. El flúor forma el enlace con carbono más fuerte.	10
1.5. Longitudes de enlace, ángulos y propiedades físicas de los fluorometanos.	11
2.1. Parámetros de los campos de fuerza usados	43
2.2. Dimensiones de la celda de simulación (nm) para los distintos n -alcanos aquí estudiados.	44
2.3. Interfases comunes y su importancia tecnológica o natural.	45
3.1. Distancias $C_{inicial} - C_{final}$ para el n -hexano, n -octano y n -decano.	53
3.2. Valores obtenidos para la tensión superficial en $mN \cdot m^{-1}$, con los campos de fuerzas aquí usados (superíndice a), los reportados por Amat von NERD y TraPPE (superíndice b) y los utilizados por Smith. Los valores experimentales (Exp.) provienen de la base de datos NIST.	66
3.3. Resultados de los cálculos de la densidad de la fase líquida realizados en la presente tesis (EB) y su comparación con los valores experimentales (Exp.) de Caco y colaboradores. (Los valores están reportados en $g \cdot cm^{-3}$)	68

-
- 3.4. Resultados de los cálculos de la tensión superficial realizados en este trabajo (EB) y su comparación con los valores experimentales (Exp.) de Caco y colaboradores. (Los valores están reportados en $mN \cdot m^{-1}$). 68
- 3.5. Valores de la tensión superficial reportados por varios autores para *F*-hexano, *F*-octano y *F*-decano. Los valores están reportados en $mN \cdot m^{-1}$. 68

1

Introducción

1.1. Alcanos

Los alcanos son compuestos que contienen sólo carbono e hidrógeno, también llamados hidrocarburos, cuya fórmula general es C_nH_{2n+2} . Las fuentes de estas moléculas son el gas natural y el petróleo, fluido conocido desde la antigüedad por distintas culturas y que puede ser producto de grandes cantidades de organismos muertos, generalmente plancton y algas, enterrados en roca sedimentaria y sometidos a altas temperaturas y presiones durante millones de años.[1] El nombre de este fluido en griego significa literalmente *aceite de piedra*. De igual manera, el término alifáticos, nombre con el que también se designa a los hidrocarburos, proviene del griego *aleiphar* que quiere decir grasa o aceite. Cabe mencionar que también han sido llamados parafinas, palabra proveniente del latín *param affinis* (sin afinidad) debido a sus características propias que se mencionarán adelante. El petróleo es una mezcla de miles de diferentes compuestos, por lo que tratar de separarlos es costoso y poco práctico. Comúnmente, lo que se explota comercialmente son fracciones de destilación del crudo, es decir mezclas de compuestos con puntos de ebullición similares. En la Tabla 1.1 se muestran las fracciones de alcanos que son separadas del petróleo crudo.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Tabla 1.1: Fracciones destiladas del petróleo crudo.[2]

Fracción de crudo	Intervalo de ebullición (el punto de fusión entre paréntesis) (K)	No. de carbonos aproximado	Usos
Gas de hidrocarburos	Hasta 310	$C_1 - C_2$	Gas combustible
		$C_3 - C_6$	
Gasolina	310 - 450	$C_5 - C_{10}$	Combustibles para motores, disolventes
Queroseno	450 - 505	$C_{11} - C_{12}$	Combustible para aviones
Combustible ligero	505 - 522	$C_{13} - C_{17}$	Diesel, combustible para hornos
Combustible pesado	522 - 672	$C_{18} - C_{25}$	Aceite lubricante
Lubricantes y ceras	672 - 783 (310)	$C_{26} - C_{38}$	Lubricantes, parafinas
Residuos	Más de 783 (Más de 366)	Más de C_{38}	Alquitrán, pavimentación, conservadores de la madera, impermeabilizantes

Debido a su difícil aislamiento a partir del petróleo, la forma de obtener n -alcanos es por medio de la síntesis química. Con tal fin se han desarrollado métodos para su obtención tomando como materia prima alquenos, alcanos halogenados vía la reacción de Grignard e hidrólisis o la reacción de Wurtz, o electrólisis de sales de sodio, potasio o calcio de ácidos carboxílicos, cuyos materiales de partida pueden ser obtenidos de fuentes naturales (animales o vegetales).

1.1.1. Propiedades químicas y físicas

Los alcanos son compuestos no polares (no afines al agua, de ahí el nombre mencionado de parafinas), están catalogados como compuestos inertes debido a que,

excepto la oxidación por combustión, la cual produce dióxido de carbono y agua, y la halogenación por radicales libres de halógenos; estos compuestos sólo reaccionan a altas temperaturas (se transforman a una temperatura mayor a 1273 K sin catalizadores), con el uso de catalizadores o radicales libres. Desde los inicios de la química orgánica, ha habido investigaciones sobre la activación del enlace C-H (de manera selectiva) para la producción de nuevas moléculas a partir de alcanos. La idea esencial es sustituir un hidrógeno en el alcano por otro grupo funcional orgánico, (Fig. 1.1). Para tal fin se utilizan desde metales y sus óxidos hasta compuestos organometálicos. Sobre estos métodos se han realizado revisiones, tanto experimentales como de simulación computacional. [3–8] Lo anterior se debe a la fuerza del enlace C-H el cual tiene una energía de disociación similar al del enlace en la molécula de hidrógeno, H-H, de 413.3 kJmol^{-1} . [9] En estos compuestos no polares hay, principalmente, con-

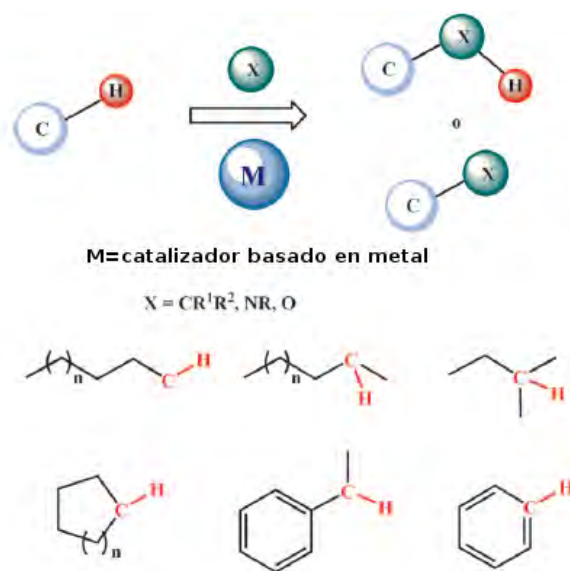


Figura 1.1: Esquema de la activación del enlace C-H para la sustitución del hidrógeno.[5]

tribuciones intermoleculares débiles del tipo de Van der Waals. Estas interacciones aumentan al incrementarse el área superficial de la molécula, y por ende, propiedades como el punto de ebullición, densidad, viscosidad, tensión superficial, etc., aumentan de manera regular con el incremento del tamaño de la cadena de carbonos.

1.1.2. Estructura Molecular

La geometría de estos compuestos es de tetraedro para el metano (Fig. 1.2a), lineal para el etano (tomando en cuenta sólo los carbonos, Fig. 1.2 b), triangular para el propano (Fig. 1.2c) y una configuración alternada en zigzag (*trans*) del butano en adelante, (Fig. 1.2d).

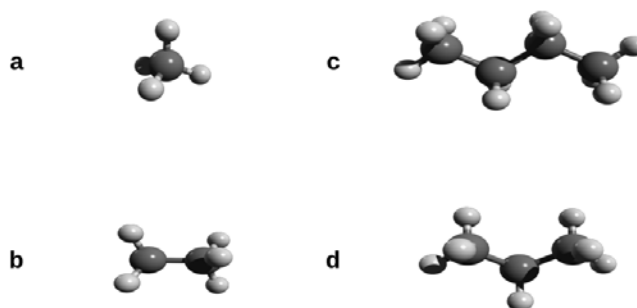


Figura 1.2: Estructuras de (a) metano, (b) etano, (c) propano, (d) butano en configuración *trans* y (e) *n*-octadecano. Esta última sólo es una representación de lo reportado por cálculos de química computacional y espectroscopía (la geometría de las estructuras aquí mostradas no han sido optimizadas por cálculos de química computacional).

1.1.3. Congelamiento de la superficie

Asimismo, es de interés mencionar los estudios de la interfase líquido/vapor de los alcanos, cuyas propiedades pueden ser aplicadas en catálisis (debido a reacciones químicas que pueden ocurrir en la superficie) y recubrimientos. Referente a los *n*-alcanos de longitud de cadena larga, arriba de los 14 carbonos, se ha encontrado la tendencia de la formación de una monocapa cristalina de moléculas en la superficie de la fase líquida, a temperaturas cercanas al punto de fusión. La prueba de esto ha sido el análisis de la tensión superficial para el heptadecano (Fig. 1.3), cuya tendencia es el aumento del valor de la tensión superficial a temperaturas cercanas al punto de fusión (22 °C), llegando a un punto de inflexión (~ 24 °C) desde el cual los valores de la tensión superficial comienzan a disminuir.[10] Esta tendencia se muestra en todos los *n*-alcanos, es decir, la disminución de la tensión superficial de manera lineal conforme al aumento de la temperatura. Dicho punto de inflexión denota ordenamiento de las moléculas en la superficie según reportaron los autores. La formación de dicha monocapa cristalina se ha demostrado por estudios de rayos

X, denotando además, que la conformación cristalina en la monocapa es de tipo fcc.[11] De igual manera se han reportado estudios similares para la serie completa de alcanos con carbonos desde 14 a 50.[12] A este fenómeno se le llamó superficie congelada (*freezing surface*).

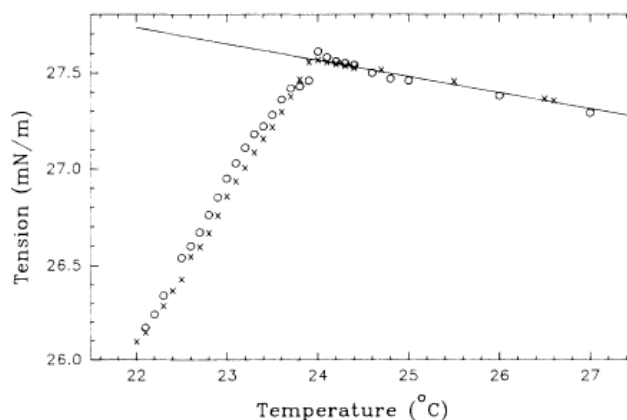


Figura 1.3: Gráfico de la tensión superficial con respecto a la temperatura para el *n*-heptadecano. Los puntos entre 22 y 24 °C indican la formación de la superficie congelada.[10]

1.1.4. Datos de la tensión superficial experimental

Cabe mencionar que datos experimentales tales como la densidad, presión y tensión superficial para los *n*-alcanos desde el metano al decano se encuentran disponibles en la base de datos NIST (National Institute of Standards and Technology) de manera gratuita.[13] Asimismo, estudios experimentales sobre la tensión superficial de estos compuestos aún son objeto de estudio (Tabla 1.2), aunque, a diferencia de los *F*-alcanos cuyos valores experimentales difieren en casi 1 mN/m entre los distintos reportes (como se evidenciará más adelante) para los alcanos los datos no difieren en más de 0.3 mN/m.

1.1.5. Aplicaciones

Para los alcanos de cadena corta (de 1 a 4 carbonos) los cuales están normalmente en estado gas, el uso principal es como combustibles. El metano y etano pueden encontrarse en yacimientos naturales y son usados para la generación de electricidad, aunque su utilización es limitada debido al costo energético de compresión para

Tabla 1.2: Comparación de datos experimentales tomados de la literatura de algunos *n*-alcanos.

<i>n</i> -alcano	T (K)	$\gamma mN \cdot m^{-1} \pm 0.002mN \cdot m^{-1}$				
		Rolo[14]	Jasper[15]	McLure[16]	Jasper[17]	Koefoed[18]
C_7H_{16}	293.15	20.53	20.28	20.21	20.14	20.30
	303.15	19.49	19.27	19.17	19.17	19.31
	313.15	18.50	18.25	18.19	18.18	
	323.15	17.44	17.24	17.18	17.20	
	333.15	16.50	16.22	16.19	16.22	
$C_{10}H_{22}$	293.15	24.47	23.89		23.83	
	303.15	23.35	22.98		22.91	
	313.15	22.45	22.06		21.99	
	323.15	21.55	21.14		21.07	
	333.15	20.60	20.22		20.15	
$C_{16}H_{34}$	343.15	19.70			19.23	
	293.15	28.12	27.64		27.47	
	303.15	27.05	26.79		26.62	
	313.15	26.26	25.95		25.76	
	323.15	25.30	25.11		24.91	
$C_{16}H_{34}$	333.15	24.40	24.27		24.06	
	343.15	23.51	23.42		23.20	

transportarlos como líquidos. El propano y el butano, en contraste, pueden ser licuados a menores presiones por lo que su empleo como combustibles es más extendido tanto en calefacción y cocina domésticas, como en vehículos de transporte de motor de combustión.

Del pentano al octano, los cuales son líquidos poco volátiles a temperatura ambiente, su uso principal es como disolventes. Por ejemplo, en los laboratorios de química orgánica, es común el uso de la mezcla de hexanos como disolvente no polar para extracciones, medio de reacción y cristalización de compuestos sintéticos. Estos hidrocarburos también son utilizados en motores de combustión interna de automóviles como mezcla en la gasolina. Los alcanos de mayor longitud de cadena (C_9 a C_{16}), que tienen una mayor viscosidad y son poco viables para su uso en la gasolina, son utilizados en la mezcla de diesel y combustible para aviones.

Los alcanos de mayor peso molecular a los ya mencionados son aplicados principalmente como lubricantes, parafinas y ceras. Un resumen de las aplicaciones y su fracción en el crudo de destilación del petróleo puede verse en la (Tabla 1.1).

1.2. Perfluoroalcanos (PFA)

1.2.1. Surgimiento de los PFA

El estudio de la química de los compuestos de carbono y flúor inició con las investigaciones del científico belga Frédéric Swarts a finales del siglo XIX.[19–23] Swarts trabajó durante cuarenta años en la química de los compuestos alifáticos fluorados haciendo varios descubrimientos respecto a la síntesis y reactividad de estos compuestos. También es digno de mención, referente a la historia de estas moléculas, su uso como refrigerantes en los años treinta del siglo XX abandonando los tóxicos y malolientes compuesto usados hasta la época, el amoníaco (NH_3) y el dióxido de azufre SO_2 , por los menos dañinos¹ clorofluorocarbonos (CFC o freones). De igual manera, los fluoroalcanos se emplearon durante el proyecto Manhattan (proyecto responsable de la bomba atómica) como refrigerantes, lubricantes y como materiales inertes para la separación de los isótopos de uranio por difusión de gas, del corrosivo hexafluoruro de uranio UF_6 . [24] En el mismo rubro está el descubrimiento fortuito del politetrafluoroetileno (Fig. 1.4), mejor conocido como teflón por Plunkett, en

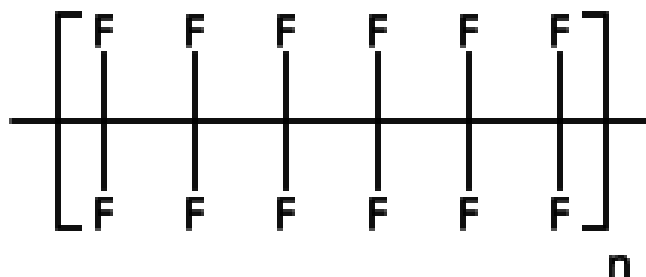


Figura 1.4: Estructura del politetrafluoroetileno (PTFE) obtenido partir de la polimerización del tetrafluoroetileno, $F_2C = CF_2$

los laboratorios Dupont en 1938. Las propiedades anti-adherentes e inertes de este polímero hacen ideal su uso en revestimiento de aviones, en la fabricación de componentes articulados (dado que son resistentes a la fricción) y en la elaboración de utensilios de cocina. En las palabras de su descubridor durante una reunión de la *American Chemical Society* (ACS):[22]

¹Cabe mencionar, que en ese tiempo se desconocía el efecto de estos compuestos sobre la capa de ozono.

El descubrimiento del politetrafluoretileno (PTFE) ha sido diversamente descrito como (i) un ejemplo de hallazgo fortuito, (ii) un accidente favorable y (iii) una chispa de genialidad. Quizás es una combinación de las tres. Sin embargo, hay un completo consenso acerca de los resultados de este descubrimiento. Éste, ha revolucionado la industria de los plásticos llevándolos a aplicaciones imposibles sin su existencia.²

Un resumen sobre los momentos importantes en la historia de los compuestos fluoroalifáticos se describe en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3: Eventos clave en el desarrollo de la química fluoroorgánica.[23]

Año	Suceso
1764	Primera síntesis del ácido fluorhídrico a partir de fluorita y ácido sulfúrico por A. S. Marggraff y repetida en 1771 por C. Scheele.
1886	Primera síntesis de flúor elemental por H. Moissan (Premio Nobel de Química 1906) por electrólisis directa de un sistema HF-KF.
1890's	Inicio de la química de los halofluorocarbonos por fluoración directa (H. Moissan) y el intercambio de halógenos catalizado por ácidos de Lewis (F. Swarts).
1920's	Acceso a los fluoroarenos vía la reacción de Balz - Schiemann.
1930's	Refrigerantes (Freón, en Alemania Frigen), extintores de fuego (Halon) y gases propulsores para aerosoles.
1940's	El nacimiento "fortuito" del PTFE, teflón por fluoración electroquímica.
1941 - 1954	Proyecto Manhattan: materiales altamente resistentes para las plantas de separación de isótopos, lubricantes para centrífugas de gas y refrigerantes.
1950's	Fluorofármacos, agroquímicos, substitutos de sangre, fluidos respiratorios y armas químicas.
1980's	Gases para procesos de grabado por plasma y fluidos limpiadores para la la industria de semiconductores.
1987	El protocolo de Montreal señala el final del uso de los cloro-fluorocarbonados.
1990's	Cristales líquidos fluorados para pantallas electrónicas.
2000's	Fotorresistencias fluoradas para la manufactura de circuitos electrónicos integrados por fotolitografía de 157 nm.

²The discovery of polytetrafluoroethylene (PTFE) has been variously described as (i) an example of serendipity, (ii) a lucky accident, and (iii) a flash of genius. Perhaps all three were involved. There is complete agreement, however, on the results of that discovery. It revolutionized the plastics industry and led to vigorous applications not otherwise possible.

1.2.2. Propiedades químicas de los PFA

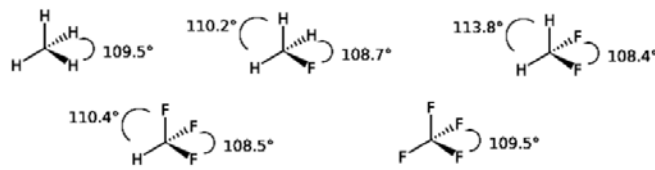
Si se compara los PFA con sus análogos alifáticos (la diferencia única está en el contraste entre el hidrógeno y el flúor) se encontrará que los PFA tienen el enlace de mayor energía de disociación (Tabla 1.4) y el enlace más fuerte en la química orgánica (ejemplos en Tabla 1.5).[8] Además, confiere mayor energía al enlace C-C que sus análogos hidrogenados, la cual aumenta conforme mayor es la cantidad de átomos de hidrógeno sustituidos por flúor. Aunado a esto, el mayor tamaño del flúor comparado con el hidrógeno³ tiene consecuencias en la estructura de los PFA, como se mencionarán más adelante. Por otro lado, mientras las cadenas de hidrocarburos tienen algo de flexibilidad en su conformación, los PFA son rígidos, como rodillos.[23] Otra diferencia con los *n*-alcanos, es que los PFA tienen más bajo punto de ebullición, como consecuencia de una menor polarizabilidad (entre las moléculas) e interacciones de dispersión más débiles. Un ejemplo de esto es que el *n*-hexano y el CF_4 tienen casi la misma masa molecular ($M = 86 \text{ g mol}^{-1}$ y 88 g mol^{-1} respectivamente) y el punto de ebullición para el CF_4 es de $-128 \text{ }^\circ\text{C}$, 200 grados abajo que el del *n*-hexano ($69 \text{ }^\circ\text{C}$).

Aparte de lo ya mencionado, los PFA muestran una tendencia muy singular: debido a que tienen bajas fuerzas atractivas entre estas moléculas son extremadamente hidrofóbicos y lipofóbicos al mismo tiempo. Asimismo, debido a sus débiles interacciones intermoleculares tienen una baja tensión superficial comparados con cualquier líquido orgánico.

Tabla 1.4: Energías de disociación de enlace para los enlaces covalentes ms comunes en química orgánica. El flúor forma el enlace con carbono más fuerte.[20]

Enlace	Energía de disociación de enlace (kJ/mol)
C-F	441.0
C-H	413.3
C-O	351.5
C-C	347.7
C-Cl	328.4
C-N	291.6

³Un 23% de radio de Van der Waals; sin embargo, comparado con los demás elementos que conforman las moléculas biológicas, el flúor es el que más se asemeja al hidrógeno.

Tabla 1.5: Longitudes de enlace, ángulos y propiedades físicas de los fluorometanos.[23]


	CH_4	CH_3F	CH_2F_2	CF_3H	CF_4
Longitud de enlace C-F (nm)	–	0.139	0.136	0.133	0.132
Energía de enlace C-F ($kJmol^{-1}$)	–	447.7	458.5	479.5	485.3
Punto de ebullición ($^{\circ}C$)	-161	-78	-52	-52	-128
Momento dipolar (<i>debye</i> D)	0.0	1.85	1.97	1.65	0.0

1.2.3. Estructura Molecular

Aparentemente, cambiar en los *n*-alcanos los hidrógenos por flúor no implicaría cambios estructurales; sin embargo la sustitución de hidrógenos por flúor cambia la geometría de los ángulos del tipo H-C-H, provocado por efectos electrónicos y estéricos (Tabla 1.5). La geometría de los compuestos perfluorados, según datos cristalográficos y de química computacional, no son en zigzag (trans) como los *n*-alcanos, sino helicoidales (Fig. 1.5).[25, 26] Esto ya había sido reportado previamente para el teflón, pero también hay evidencias de esta tendencia en *F*-pentano, *F*-hexano y *F*-heptano.[26]

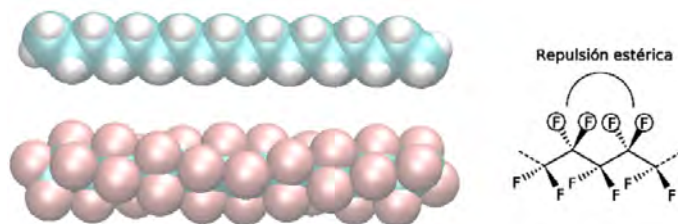


Figura 1.5: Conformación en zigzag para el *n*-octadecano (arriba) comparada con el *F*-octadecano helicoidal, modelados con *NWChem* a nivel de teora B3LYP/6-31G**. En el caso del *F*-alcano, la repulsión estérica entre los átomos de flúor produce una estructura en forma de hélice.

1.2.4. Aplicaciones de los PFA

Los PFA, debido a sus características propiedades físicas, han sido ampliamente investigados en medicina. Los primeros intentos se enfocaron en la sustitución del

dietil éter como analgésico inhalable, el cual es un producto altamente inflamable. Muchas fueron las moléculas propuestas con este fin. Actualmente se utilizan el desflurano y sevoflurano como anestésicos (Fig. 1.6).[14, 26, 27] Aparte de que estos compuestos no son tóxicos, la principal ventaja es su manejo, pues no son inflamables como en el caso de la mayoría de las moléculas orgánicas.

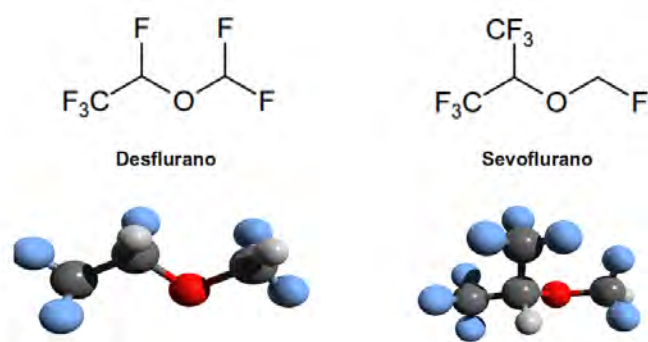


Figura 1.6: Estructura de moléculas orgánicas fluoradas utilizadas actualmente como analgésicos inhalables.[27]

A pesar de que el enlace C-F está altamente polarizado, este enlace gana estabilidad por la atracción electrostática resultante entre estos dos átomos. De ahí que sus aplicaciones implican la estabilidad de este enlace que resiste ataques altamente oxidantes y corrosivos. Por otro lado, la similitud de tamaño con el hidrógeno (radios de van der Waals similares), hace que las moléculas que los contienen tengan los mismos efectos estéricos intermoleculares. Esto los hace indistinguibles en procesos metabólicos. Sin embargo, dado que el enlace C-F en una molécula fluorada resiste los procesos metabólicos comunes, debido a su opuesta polarización, el metabolismo normal de un organismo viviente sobre estas moléculas queda inhibido.[28] Esto los hace versátiles sustitutos en el diseño de fármacos. Muestra de esto, son los esteroides fluorados, como son los antiinflamatorios utilizados contra la artritis reumatoide: triamicinolona (Fig. 1.7 1), dexametasona (Fig. 1.7 2). Además, la potencia de los corticosteroides se ve aumentada por la mayor relación lipóide - agua, realzada por la presencia de los átomos de flúor. De ahí que la fruprednisolona (1.7 3) sea un buen agente antiinflamatorio. Aunque el progreso en estos fármacos se ha alentado recientemente, el propionato de fluticasona, (Flonasa, (Fig. 1.7 4)), presentado en 1990, sigue siendo un antiinflamatorio efectivo en el tratamiento de la rinitis y

el asma.[19] Con esta misma idea, también se han sintetizado antivirales, agentes anticancerígenos y antibacteriales.

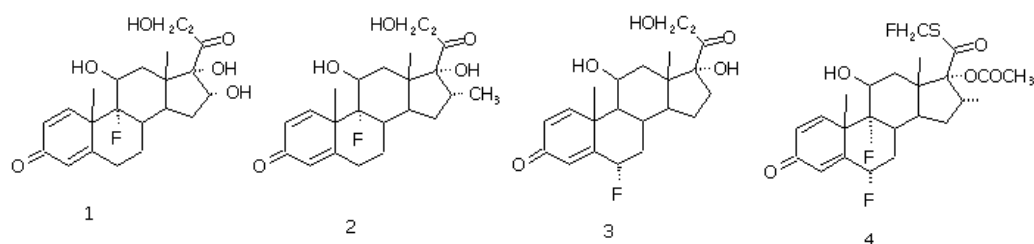


Figura 1.7: Algunos esteroides con grupos funcionales fluorados utilizados como antiinflamatorios.[19]

Por otro lado, se ha tratado de explotar las propiedades no invasivas de los *F*-alcanos con la tomografía de emisión de positrones ^{18}F (PET, *positron emission tomography*).[29] Dado que el ^{18}F es un emisor de positrones, se sustituyen con este tipo de átomos a los hidrógenos presentes en análogos de la glucosa (Fig. 1.8). Esta técnica permite obtener imágenes en tercera dimensión de órganos internos, útiles en la detección y diagnóstico de tumores cancerígenos.[30]

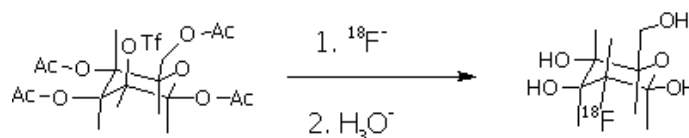


Figura 1.8: Análogos de la glucosa utilizados en la tomografía de emisión de positrones.[30]

De igual manera se han utilizado en la resonancia magnética nuclear de imagen ^{19}F NMR (NMR *Nuclear Magnetic Resonance*). La ventaja del uso de estos átomos es debido a que no hay generación natural de compuestos fluorados en el cuerpo humano (y en general en organismos vivos), por lo tanto, el ruido de fondo es mínimo. Aunado a esto, la resonancia magnética nuclear con ^{19}F tiene un gran potencial como técnica no invasiva en la detección de cáncer. Esto lo muestran las recientes investigaciones con el 4-fluoro-2-nitrofenil- β -D-galactopiranosida y su isómero (Fig. 1.9).[19]

Otra aplicación medicinal es la de sustitutos para transfusiones sanguíneas. Las ventajas al emplear los compuestos organofluorados como sustitutos sanguíneos son: el uso por personas que por razones religiosas no admiten transfusiones sanguíneas convencionales, la muy baja probabilidad de transmisión de enfermedades, y el mayor

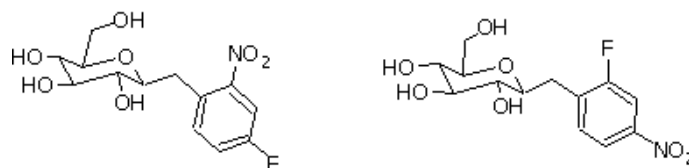


Figura 1.9: Análogos de la glucosa utilizados en la tomografía de emisión de positrones.[19]

tiempo de almacenamiento.[31] Para esto, dado que los perfluorocarbonos no son miscibles en agua, se han investigado emulsiones como acarreadores de oxígeno.[32] Un ejemplo es el llamado *Oxygent*, consistente de una solución al 60% de bromuro de *F*-octilo, con una pequeña porción de *F*-decilo.[33] Sin embargo, aún no hay un uso extensivo de este tipo de productos debido a su costo y a que no pueden sustituir las propiedades coagulantes de la sangre, además de los posibles efectos colaterales de los acarreadores de oxígeno sintéticos, que todavía no se conocen del todo.[34, 35]

Como se comentó en las primeras líneas de esta sección, los *F*-alcanos han tenido un papel importante en el desarrollo de la tecnología. Muestra de ello es el teflón: material resistente a altas temperaturas, químicamente inerte y con muy bajo coeficiente de fricción lo cual hace que la mayoría de las sustancias no puedan adherirse a éste. Tomando esta idea, desde hace tiempo se investiga en la producción de pinturas y recubrimientos antiadherentes para ampliar el tiempo de vida útil de dispositivos mecánicos y electrónicos. Ejemplo de esto son los muy conocidos utensilios de cocina, en la industria del automóvil (lubricantes con bajo coeficiente de fricción, protección a ambientes extremos de acabados, antiadherentes, aislado del sistema eléctrico expuesto a altas temperaturas), en la industria de la producción con revestimiento de reactores químicos, conductos (resistentes al fuego) de gases corrosivos, tanques de almacenamiento, tubería de materiales corrosivos.[22]

2

Método

2.1. Simulación computacional

Recientemente, las herramientas de cómputo en ciencia han venido a ser tan importantes como un equipo de resonancia magnético nuclear o cristalografía. Muestra de ello son los avances de los cálculos de química cuántica basados en la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT, *Density Functional Theory*)[36] y métodos *ab initio*,[37] los métodos QSAR (*Quantitative Structure-Activity Relationship*),[38] la metodología Monte Carlo[39] y la herramienta principal de la presente tesis: la Dinámica Molecular (DM).[40–44] La simulación por computadora ha llegado a reproducir la división celular, aunque por lo pronto de una sola célula: la *Micoplasma genitalium*. Para el mencionado estudio se utilizaron 128 procesadores acoplados con sistema operativo Linux y más de 10 horas de cómputo.[45] Lo anterior es una muestra de la evolución casi exponencial de las computadoras, como lo propone la llamada *ley de Moore* (Fig. 2.1).[46] Dicha ley, formulada por un miembro de la IBM en los sesentas, propone un crecimiento exponencial en el tiempo, del poder de cálculo de los procesadores. De ser así, y pensando en que no se detenga la evolución de las computadoras, se está a unos años de simular organismos celulares más complejos.

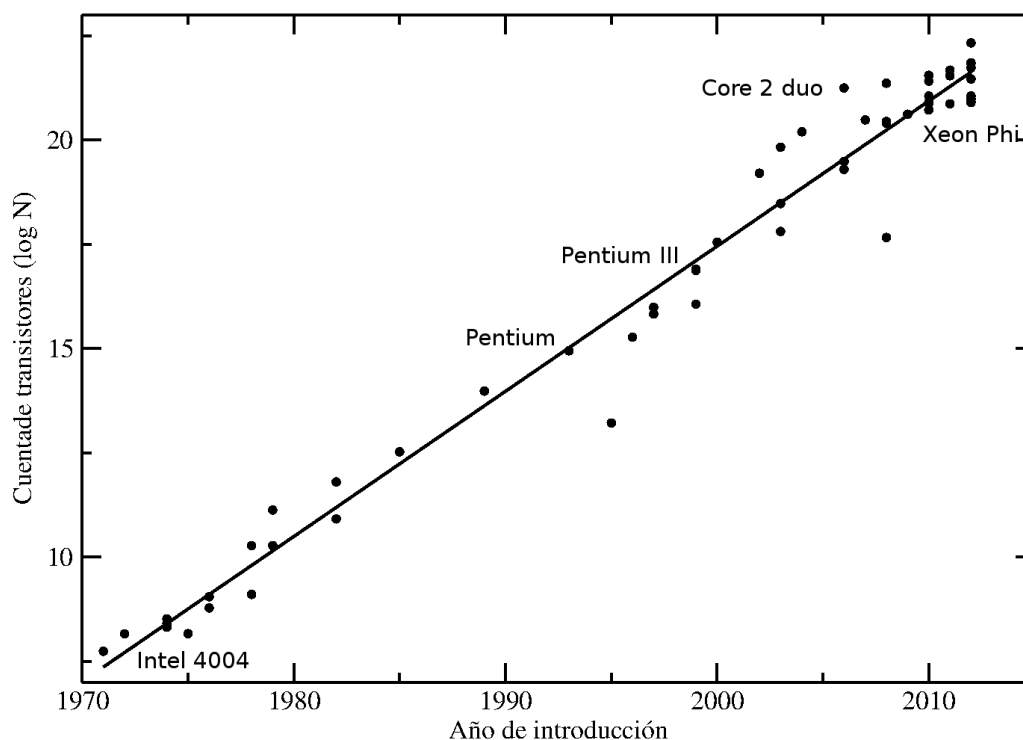


Figura 2.1: Cuenta de transistores en microprocesadores con respecto al año.[46] La cuenta de transistores es la forma más común de medir la complejidad de un circuito integrado

2.2. Dinámica Molecular computacional

La base teórica de la DM yace en los trabajos en mecánica analítica desarrollados por grandes investigadores como Euler, Lagrange, Hamilton y Newton.[43] Es interesante mencionar que en el libro de Allen y Tildesley[41] se reporta un antecedente de simulación de un sistema, agitando esferas de gelatina de diversos tamaños en un contenedor, representando moléculas, la cual mostró una buena aproximación mecánica en tres dimensiones de la estructura de un líquido en 1936.[47] Sin embargo, no es sino hasta la llegada de las máquinas de cálculo numérico cuando se populariza esta técnica. Son pioneros en esta área Alder y Wainwright con una simulación de discos duros en dos dimensiones en 1957.[48] Algunos años después, vienen los trabajos de los padres de la Dinámica Molecular actual: Rahman en 1964[49] y Verlet en 1967[50] con sus *experimentos* computacionales con argón y fluidos clásicos, respectivamente.

La Dinámica Molecular (DM) es un método de simulación para calcular propiedades termodinámicas, dinámicas y estructurales de un sistema y se basa en la mecánica

clásica. Ésta contiene limitaciones y acotaciones en el sistema (que se explicarán más adelante) y suposiciones *a priori*. Una de estas suposiciones es que la DM trabaja con masas puntuales a las cuales se les llamará átomos, por lo pronto. No hay electrones en consideración¹ y el movimiento de las masas está supeditado a las leyes de la mecánica clásica. Por tal razón, el estudio de reacciones químicas queda fuera de su alcance. Otra consideración, que también implica la capacidad de cómputo, radica en el tamaño del sistema. En un sistema cercano a la realidad, digamos una gota de agua, se encuentra una cantidad del orden de 6.023×10^{23} moléculas; mientras en la DM, y en los métodos computacionales en general, el límite es de unos cientos de miles de partículas.[40]

Por otro lado, un aspecto fundamental de la DM, y que la hace diferente de otros métodos, es que ésta implica la evolución del sistema con respecto al tiempo, es decir, en cada lapso de tiempo (llamado paso de integración, el cual se explicará posteriormente) el sistema cambia de una configuración a otra. A mayor número de configuraciones, mejora la estadística y es menor el error al describir las propiedades a estudiar.

Las simulaciones de DM pueden realizarse tomando en cuenta explícitamente todos los átomos presentes en las moléculas investigadas. Sin embargo, si dichas moléculas son polímeros, o estructuras biológicas como las proteínas, la cantidad de grados de libertad hacen costosos² y tardados los cálculos. En vista de ello se han hecho simplificaciones en la topología de las moléculas. Una de estas simplificaciones consiste en el uso de pseudoátomos como representaciones de grupos funcionales. De tal manera que, por ejemplo, los grupos metilo (CH_3) y metileno (CH_2) están representados por un solo carbono, respectivamente. Tal es el caso de los *n*-alcanos estudiados en el presente trabajo, (Fig. 2.3). Al hacer esta simplificación se disminuye el tiempo de cómputo para estos sistemas, al hacer menor el número de interacciones que implicaría el utilizar explícitamente todos los átomos de la molécula.

Existen aproximaciones mayores para sistemas más complejos que, no obstante no se utilizaron en el presente trabajo, son importantes de mencionar. Una de éstas

¹Sin embargo, la influencia de los electrones se encuentra en el campo de fuerzas al fijar la geometría y energía potencial de las interacciones inter e intramoleculares.

²Costo en computación se entiende el gasto monetario debido a la energía para hacer funcionar el equipo y la amortización (desgaste y agotamiento) de éste.



Figura 2.2: Representaciones de la aproximación de átomo unido, y su forma explícita.

es la llamada de grano grueso (*coarse-grained* en inglés) en la cual ya no sólo los grupos funcionales son caracterizados como una masa puntual, sino conjuntos de grupos funcionales son tomados como una unidad y caracterizados como una esfera. Para cada molécula, el modelo es construido imitando las características físicas y estructurales de los resultados de experimentos y simulaciones hechas con todos los átomos. Un ejemplo de esta aproximación puede verse en la Fig. 2.3. Con este modelo se han realizado simulaciones de lipoproteínas,[51] fosfolípidos[52, 53] y polímeros.[54] Otra aproximación aún mayor es el uso de figuras geométricas para representar moléculas complejas. Una de éstas es usar esferas duras para simular líquidos iónicos,[55] discos para emular dendrímeros[56] y cilindros o esfero-cilindros para simular sistemas iónicos[57] o DNA.[58] Ejemplos de estos sistemas pueden verse en la Fig. 2.4.

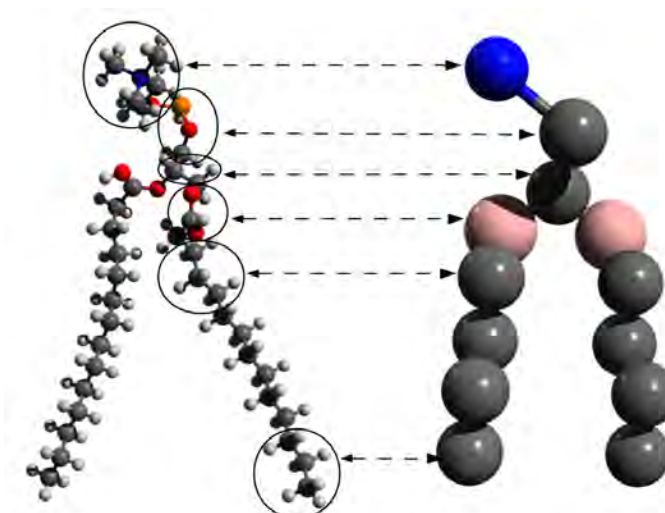


Figura 2.3: Esquema de la aproximación de grano grueso. En la imagen puede verse los conjuntos de grupos funcionales que son simplificados a una sola masa esférica.

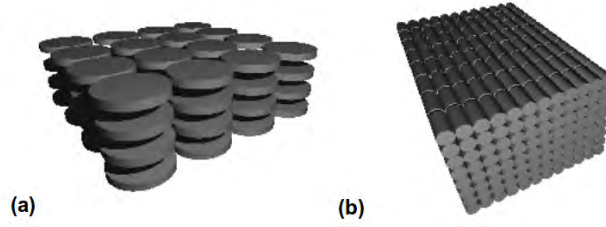


Figura 2.4: Representaciones en (a) discos y cilindros para simulaciones.

2.2.1. Algoritmos de integración en DM

La DM se basa en la evolución del sistema con respecto al tiempo, esto es, la solución numérica, paso por paso, de las ecuaciones clásicas de movimiento para cada una de las partículas. Para un sistema atómico simple pueden escribirse como sigue:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} V \quad (2.1)$$

donde m es la masa, \mathbf{r} el vector de posición y V la energía potencial. Para obtener las fuerzas actuantes sobre las partículas en el sistema a estudiar, y por ende sus velocidades y posiciones conforme evoluciona el sistema en el tiempo, es necesario la integración de las ecuaciones diferenciales de la energía potencial y las fuerzas. Los métodos comúnmente usados están basados en expansiones de series de Taylor de la forma:

$$\mathbf{r}(t + \Delta) = \mathbf{r}(t) + \frac{1}{2} \frac{d^2 \mathbf{r}(t)}{dt^2} (\Delta t)^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 \mathbf{r}(t)}{dt^3} (\Delta t)^3 + \dots + \frac{1}{n!} \frac{d^n \mathbf{r}(t)}{dt^n} (\Delta t)^n \quad (2.2)$$

Como puede verse, esta es una serie que puede tener una cantidad infinita de términos. Sin embargo, los métodos usados en DM son truncados como en el caso del método de Euler, el cual termina en el primer término de la expansión. Dicho truncamiento puede ser también fuente de error en la DM, junto con la precisión numérica en la computadora empleada. Para solucionarlo se usan pasos de integración (Δt) muy pequeños (del orden de milésimas de picosegundos, es decir femtosegundos), lo cual disminuye el error. La elección del tamaño de paso está relacionada con el tiempo total de simulación:

$$\text{tiempo de simulacion} = \text{pasos} * \text{tamaño de paso}$$

Allen y Tildesley mencionan que “una buena estimación inicial para Δt es que ésta debería ser aproximadamente un orden de magnitud menor que el periodo de Einstein: $\Delta t = 2\pi/\omega_E$, donde ω_E es la frecuencia de Einstein...”³. [41] El valor de ω_E está dado por la siguiente ecuación:

$$\omega_E^2 = \frac{\langle f_i^2 \rangle}{m_i^2 \langle v_i^2 \rangle} = \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 V \quad (2.3)$$

donde f_i es la fuerza sobre la partícula, m_i la masa, v_i la velocidad, \mathbf{r}_i la posición y V la energía potencial. Sin embargo, en los artículos consultados para el presente trabajo no se ha encontrado evidencia del uso de esta relación para la elección del tamaño de paso de integración. La elección de este parámetro en tales reportes oscila entre 1 y 5 fs para los sistemas estudiados. Si se utiliza una aproximación de átomos unidos la elección es de entre 4-5 fs, mientras que para átomos explícitos, debido a la más alta frecuencia de oscilación del enlace C-H, regularmente se utiliza un Δt de 1-2 fs. [42]

A partir de la expansión de Taylor se han desarrollado métodos que han resultado estables respecto a largos tiempos de simulación como lo son: el de Verlet, el del salto de rana y el Verlet de velocidades. [40–42] El algoritmo de Verlet está fundamentado en la expresión del vector de posición \mathbf{r}_i a los tiempos Δt y $-\Delta t$ dando como resultado:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i}\Delta t^2 + \dots \quad (2.4)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i}\Delta t^2 - \dots \quad (2.5)$$

donde \mathbf{v}_i son las velocidades de las partículas. Al sumar las ecuaciones anteriores resulta:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (2.6)$$

la cual es la expresión para obtener las posiciones de las partículas según el algoritmo de Verlet. Cabe mencionar que este método no utiliza las velocidades para obtener

³ A good initial estimate of δt is that it should be roughly an order of magnitude less than the Einstein period $\Delta t = 2\pi/\omega_E$, where the Einstein frequency ω_E ...

las nuevas posiciones. Para calcularlas se restan las ecuaciones 2.4 y 2.5 obteniendo:

$$\mathbf{r}_i(\Delta t) - \mathbf{r}_i(-\Delta t) = 2\mathbf{v}_i(t)\Delta t + O(\Delta t^3) \quad (2.7)$$

de la cual, despejando la velocidad, se obtiene:

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(\Delta t) - \mathbf{r}_i(-\Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.8)$$

Estas velocidades están sujetas también a errores por truncamiento de la serie. Por otro lado, éstas no son utilizadas para calcular las nuevas trayectorias; pero son útiles para calcular la energía cinética y energía total del sistema.

Una modificación a este algoritmo es el llamado salto de rana (*leap frog*) o de medio paso:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) \quad (2.9)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m}\Delta t \quad (2.10)$$

Un esquema de este algoritmo puede verse en la Fig. 2.5. Este algoritmo produce trayectorias idénticas al algoritmo de Verlet.

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m}\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (2.11)$$

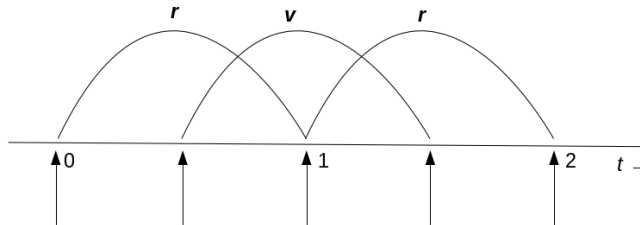


Figura 2.5: Esquema del método de integración de salto de rana. El algoritmo es llamado así porque \mathbf{r} y \mathbf{v} van saltando como ranas una tras la otra.

2.2.2. Truncamiento del potencial interatómico y lista de vecinos

Las interacciones no enlazantes entre las partículas del sistema incluyen un número grande de fuerzas por pares. Si se consideran todas las interacciones de la partícula i con todas las j partículas restantes para obtener la separación el costo computacional sería elevado e implicaría mucho tiempo. Una aproximación para disminuir tanto el tiempo como el costo computacional, es limitar la cantidad de átomos a través del llamado radio de corte r_c , de tal manera que para todos los pares de átomos con $r_{ij} > r_c$, el potencial es cero. La longitud de este radio de corte depende del tamaño del sistema y del campo de fuerzas empleado. No debe exceder la mitad de la longitud menor de la celda de simulación. Sin embargo, para saber qué partículas están a menor o mayor distancia que r_c , es necesario calcular todas las distancias r_{ij} del distinto número de pares posibles. Esto consume mucho tiempo de cómputo. Para optimizar los cálculos, Verlet propuso una lista de interacciones válidas (lista de vecinos) a un radio un poco mayor al radio de corte, llamado el radio de la lista de vecinos r_{lista} . Esta lista es generada calculando las interacciones de cada una de las partículas a partir de sus posiciones iniciales. Para los siguientes pasos de integración las únicas interacciones tomadas en cuenta son las de aquellas que no rebasaron la longitud r_{lista} . El cálculo de las interacciones no enlazantes se realiza durante una cierta cantidad de pasos. Pasado este lapso se vuelven a calcular todas las interacciones y se genera una nueva lista de vecinos (Fig. 2.6). Para longitudes de r_{lista} grandes la actualización de estos datos es menos frecuente que para radios cortos. Los datos óptimos se obtienen a prueba y error.

2.2.3. Condiciones periódicas de frontera

Supóngase un sistema cúbico de $10 \times 10 \times 10$ partículas, es decir, 1,000 partículas. De éstas, 600 partículas están en las paredes, es decir, 60 % del sistema está en las fronteras. En el caso de $10^6 = 100^3$ (100^2 por cara del cubo) partículas, los átomos en las superficies son el 6 %. Para minimizar esta influencia, se rodea al sistema con réplicas (imágenes virtuales) del mismo (Fig. 2.7), de tal manera que en el curso de la simulación, si una partícula rebasa los límites del sistema, ésta es reemplazada por

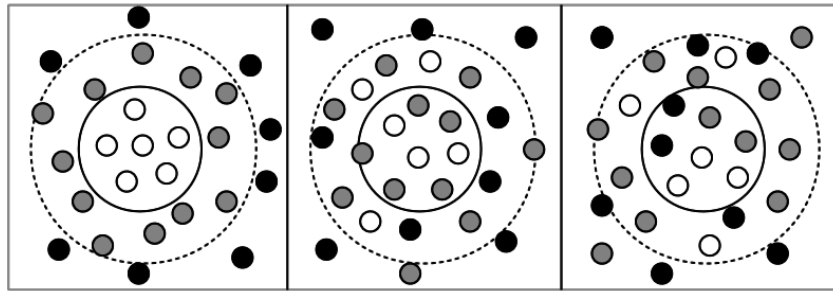


Figura 2.6: Lista de vecinos. En la imagen de la izquierda se muestra el radio de corte (círculo línea sólida) y el que limita la lista de vecinos representados por círculos blancos y grises (línea punteada). La lista debe ser reconstruida antes de que las partículas originalmente fuera de la vecindad (círculos negros) entren en la zona del radio de corte (imagen de la derecha).

su imagen entrante en el extremo opuesto del sistema. Resultado de estas condiciones es que las partículas en el sistema no sólo interactúan con las restantes en la celda de simulación, sino también con las de sus imágenes periódicas. Para evitar que se calculen las interacciones de una partícula con su infinidad de imágenes periódicas que le rodean, se toma la convención de imagen mínima, en la cual sólo se toma en cuenta la interacción de la partícula con la de sus imágenes periódicas más cercanas.

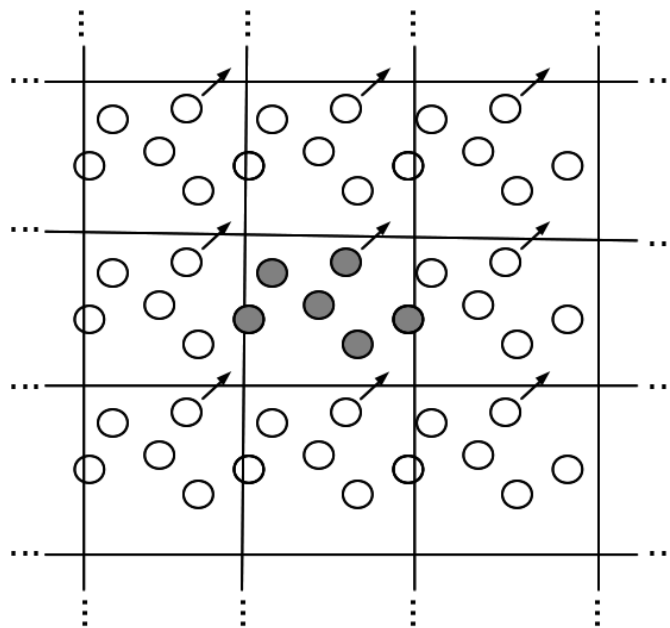


Figura 2.7: Condiciones periódicas en las fronteras. En cuanto una partícula abandona la celda de simulación es reemplazada por otra en el sistema.

2.2.4. El campo de fuerzas

Las fuerzas que actúan en el sistema se obtienen de la energía potencial $V(r_N)$ generada por el total de las N partículas que lo conforman, donde $r_N = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ representa las $3N$ coordenadas (x, y, z) de las mencionadas partículas (átomos o pseudoátomos). La energía potencial se divide comúnmente en dos partes: $V = V_{intramolecular} + V_{intermolecular}$, donde la $V_{intramolecular}$ toma en cuenta las interacciones debidas a las conexiones (enlaces y ángulos debidos a estos enlaces⁴) en las moléculas y $V_{intermolecular}$ se refiere a las interacciones en las que no está implicado un enlace. La forma funcional del potencial utilizado en esta tesis es la siguiente:

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{enlaces} \frac{1}{2} K_{enlaces} (b - b_0)^2 + \sum_{ángulos} \frac{1}{2} K_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{diedros} K_{\phi} (1 + \cos(n\phi - \phi_s)) + \sum_{pares} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.12)$$

En esta ecuación las interacciones intramoleculares se encuentran en las tres primeras términos. El primer término se refiere a las interacciones de enlace como una aproximación del oscilador armónico. El enlace entre átomos se describe como un resorte uniendo a las masas con una constante de fuerza K_{enlace} y una longitud de equilibrio del enlace b_0 (Fig. 2.8a). De igual forma, para las interacciones de ángulo simple, formado por dos enlaces consecutivos de tres masas conectadas (Fig. 2.8b), se usa un potencial del tipo de un oscilador armónico. En este caso, el resorte imaginario, estará en el ángulo formado y sistema oscila como tijera con una constante de fuerza K_{θ} y alrededor de un ángulo de equilibrio θ_0 , es decir, el ángulo para el cual el potencial tiene la mínima energía. La siguiente suma implica el potencial debido a los ángulos diedros o potencial de torsión: aquellos formados por tres enlaces contiguos de cuatro átomos unidos (Fig. 2.8c). Este ángulo está formado entre el plano formado por los primeros tres átomos y la proyección del cuarto átomo sobre dicho plano. Para potencial de torsión se ha elegido la forma más simple reportada, el llamado potencial periódico. Asimismo, con objetivo de comparar con los campos de fuerzas reportados en la literatura, se han utilizado la forma funcional llamada

⁴Se especifica que sean ángulos debido a los enlaces porque, estrictamente, tres puntos cualesquiera del sistema forman un ángulo.

de Fourier (V_F Ec. 2.13) y la suma de potencias de coseno, la cual es mejor conocido como potencial de Ryckaert-Bellemans (V_{RB} Ec. 2.14). Ambos potenciales son completamente equivalentes entre sí y transformables el uno al otro utilizando identidades trigonométricas.

$$V_F(\phi_{ijkl}) = \frac{1}{2}[C_1(1 + \cos(\phi)) + C_2(1 - \cos(2\phi)) + C_3(1 + \cos(3\phi)) + C_4(1 - \cos(4\phi))] \quad (2.13)$$

$$V_{RB}(\phi_{ijkl}) = \sum_0^5 C_n(\cos(\phi))^n \quad (2.14)$$

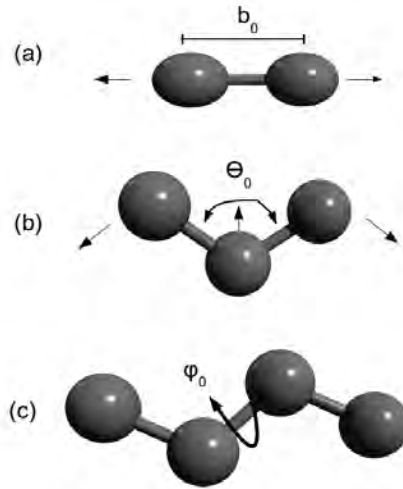


Figura 2.8: Representación de las interacciones intramoleculares de enlace (a), del potencial de ángulo (b) y del potencial de torsión (c ángulo diedro)

Las interacciones intermoleculares están representadas en el último término de la Ec. 2.12 y para este estudio son del tipo Lennard - Jones. Estas interacciones, como ya se había mencionado, son aquellas en las que no está implicado un enlace. El potencial de Lennard - Jones fue de los primeros en usarse en DM con éxito en el estudio de argón y helio líquidos.[50] No obstante su aparente sencillez (una interacción repulsiva a corto alcance (en el término r^{-12}) y una interacción de dispersión de largo alcance (parte atractiva)), este potencial aún es ampliamente utilizado (Fig. 2.9).

Cabe mencionar en este punto, que los resultados en DM dependen del campo de fuerzas utilizado. Como se mencionará más adelante en los resultados para los

n-alcanos, una diferencia en el potencial de ángulo y el de torsión puede llevar a valores diferentes en propiedades termodinámicas como la densidad y la tensión superficial. Por otro lado, la elección del campo de fuerzas depende de las propiedades a estudiar y tipo del sistema. Como ejemplo, hay campos de fuerzas optimizados para alcanos (como los utilizados en el presente trabajo), perfluoroalcanos, aminoácidos, bases nucleicas, agua, y fluidos simples. A pesar de la optimización de parámetros para la creación de campos de fuerza universales como OPLS-AA, AMBER, etc., aún no se ha encontrado uno que produzca resultados óptimos para toda molécula o propiedad termodinámica o estructural.[42, 58, 59]

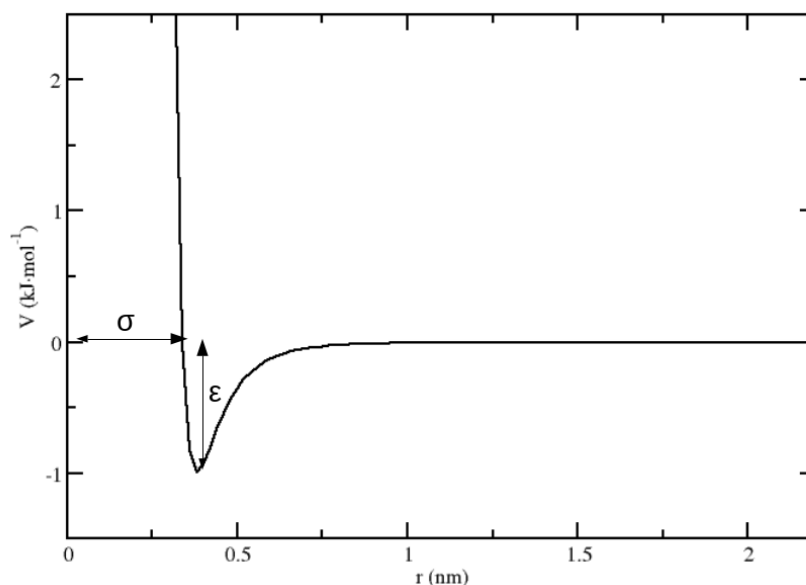


Figura 2.9: Gráfico del potencial Lennard-Jones para el argón con los parámetros reportados por Rahman = 0.997 kJ/mol y $\sigma = 0.34$ nm.[49]

2.2.5. Condiciones iniciales

La configuración inicial, es decir las posiciones de las partículas al inicio de los cálculos, influye en el tiempo de cómputo para obtener la propiedad deseada. Por ejemplo, si se desea estudiar la fase gas y se parte de una configuración cercana a la estructura cristalina, el tiempo de simulación será mayor para que el sistema alcance la fase de vapor que si se inicia de una configuración en estado líquido. Muchas son las formas de elegir una configuración inicial: una estructura regular ordenada, casi

cristalina; una configuración aleatoria; una configuración en la que se haya hecho una búsqueda de la mínima energía potencial del sistema; a partir de datos cristalográficos (muy usual en el estudio de proteínas); someter las partículas a cálculos de Monte Carlo a las condiciones termodinámicas deseadas, etc. De igual manera, se puede delimitar el tamaño de la celda de simulación para obtener la densidad requerida y así acercarse a las condiciones termodinámicas deseadas para iniciar las simulaciones. En este trabajo se realizaron simulaciones a varias temperaturas (tanto para alcanos como perfluoroalcanos, cuyos resultados se discutirán en capítulos posteriores) desde una temperatura cercana al punto de fusión (T_f) con incrementos regulares hasta la cercanía de la temperatura crítica (T_c). Una forma es comenzar acomodando regularmente las moléculas de estudio como en la Fig. 2.10.

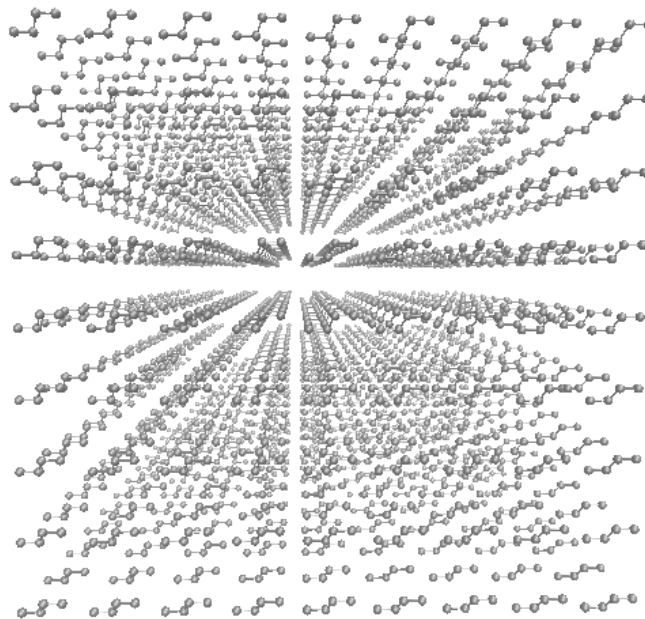


Figura 2.10: Configuración de inicio regular para el butano.

En esta investigación, principalmente se realizaron cálculos para la interfase líquido - vapor. Muchas fueron las formas consideradas como configuración inicial y se encontró que la manera más adecuada para la descripción de los sistemas investigados en este trabajo fue la siguiente sucesión de pasos esquematizados en la Fig. 2.11.

(a) Construir la geometría de la molécula a estudiar y a partir de ésta generar una configuración regular incrementando el número de moléculas en las tres dimensiones espaciales dentro de un paralelepípedo o cubo (Fig. 2.10).

(b) A partir de la conformación de moléculas generadas en el paso (a), se realiza una simulación NPT (es decir, con número de partículas, presión y temperatura constantes), durante 500 ps y a la menor temperatura de estudio. Esto contrae el sistema (Fig. 2.11b) dejándolo más cerca de la conformación deseada en fase líquida. Este paso, en teoría, es posible hacerlo añadiendo de forma aleatoria el número de moléculas deseado en un volumen fijo (para obtener la densidad deseada); sin embargo, la probabilidad de traslape entre átomos es muy alta, lo que lo hace un tanto costoso y tardado. Además, es necesario hacer mínima la energía potencial, o bien, una simulación corta para la relajación del sistema a un tamaño de paso de integración mucho menor antes de realizar la dinámica molecular.

(c) La longitud de la celda de simulación en el eje z se agranda (para el presente trabajo 3 veces su longitud original), con el fin de simular una interfase entre el líquido y el vapor. El espacio vacío es el que, al aumento de la temperatura, ocuparán las moléculas del vapor. Otra forma posible es comenzar con la estructura regular del paso (a) y aumentar la longitud en z ; sin embargo, el sistema necesita un tiempo mayor para llegar al equilibrio y en algunos casos es necesario disminuir el paso de integración en una simulación corta para estabilizar el sistema.

(d) A partir de la configuración generada en el paso anterior, se realizan cálculos NVT (número de partículas, volumen y temperatura constantes) a las temperaturas deseadas (en esta investigación desde cerca del punto de fusión experimental hasta la cercanía de la temperatura crítica).

(e) Una vez concluidos estos cálculos, se lleva a cabo el cómputo de las propiedades del sistema (densidad, tensión superficial, etc) para su análisis, realizando un promedio sobre los resultados de dichas propiedades en distintas configuraciones conforme evoluciona el sistema. Las primeras configuraciones generadas durante la DM no son tomadas en cuenta en el análisis y sólo se toman aquellas en las que el sistema haya alcanzado el equilibrio, el cual se determina cuando las propiedades del sistema (energías cinética y potencial, densidad, volumen, etc.) oscilan alrededor de valores constantes al avanzar la simulación.

(f) A partir de la última configuración del sistema, a la temperatura de simulación más alta, se realizan los pasos (d) y (e) de manera reiterada, aumentando la temperatura, hasta llegar a la temperatura deseada que (en esta tesis, está cerca de la temperatura crítica).⁵

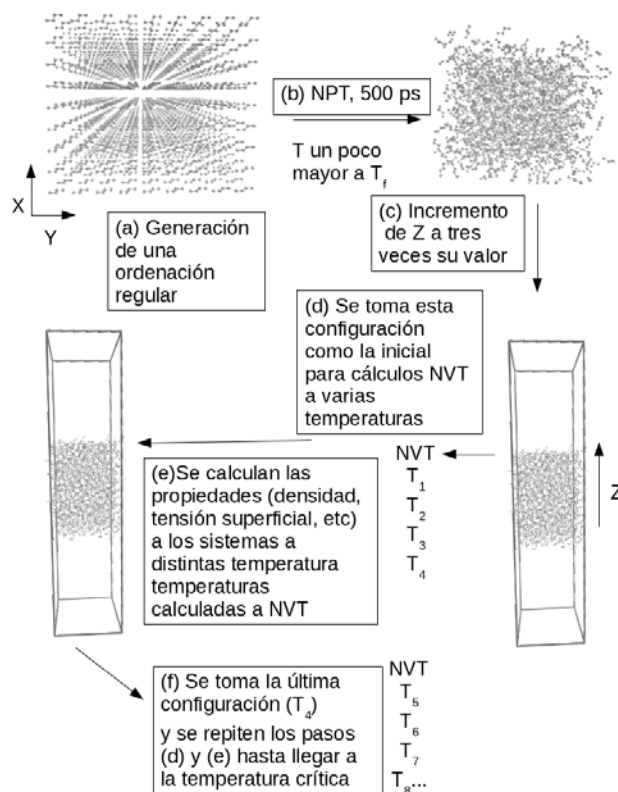


Figura 2.11: Protocolo de simulaciones secuenciales usado en este proyecto.

2.3. Revisión de la literatura sobre simulaciones con n -alcanos

Es de interés mencionar que ha habido reportes de simulaciones de Dinámica Molecular donde se ha observado la formación de una monocapa congelada de moléculas

⁵Dado que la meta principal de esta investigación es la simulación de la interfase líquido - vapor; simulaciones a temperaturas mayores a la del punto crítico quedan fuera de su propósito.

(*freezing surface*, fenómeno mencionado en la Introducción) por parte de Smith[60] y colaboradores para el heptadecano y Yamamoto[61, 62] y su grupo de investigación para el nonadecano. En ambos reportes, las simulaciones inician desde una configuración cristalina fcc. Partiendo de esto, realizan cálculos a temperatura y volumen fijos, a diversas temperaturas por debajo del punto de fusión experimental. Con esto encuentran que el bulto del sistema (moléculas en el centro de la Fig. 2.12) se desordena, mientras que las moléculas en las superficies del sistema se mantienen ordenadas (moléculas en los extremos de la Fig. 2.12). Este fenómeno experimentalmente se muestra a temperaturas un poco arriba del punto de fusión experimental; sin embargo, las simulaciones de estos reportes son a temperaturas por debajo del punto de fusión. No obstante, estas simulaciones denotan una tendencia cualitativa al describir el suceso al formar una capa de moléculas ordenadas en las interfases.

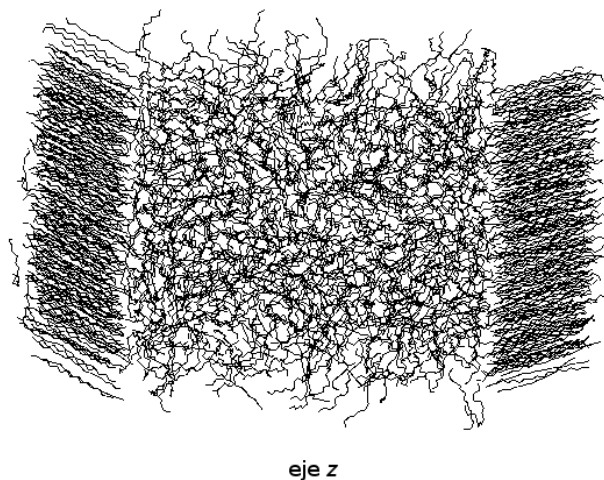


Figura 2.12: Configuración del *n*-heptadecano a 200 K en la que se muestra el ordenamiento de moléculas en las interfases. En esta simulación se utilizó el campo de fuerzas desarrollado en el presente trabajo cuya descripción se encuentra en la sección 2.5 del presente capítulo.

Recientemente, dos campos de fuerzas han sido reportados y utilizados para simular la densidad y la tensión superficial de los *n*-alcanos, ambos del tipo de átomo unido: el implementado por de Pablo y colaboradores: NERD[63]⁶ y el reportado por Martin y Siepmann:[64] TraPPE (por sus siglas en inglés *Transferible Potentials*

⁶Las siglas denotan las iniciales de los apellidos de sus creadores: Nath, Escobedo y de Pablo, mientras la R es de revisado; sin embargo, los autores encontraron más nemotécnico llamarlo así y no NEDR.

for *Phase Equilibria*, potenciales transferibles para fases de equilibrio). Entre tales trabajos están los reportes de Mendoza y colaboradores utilizando estos dos campos de fuerzas y el potencial SKS (Smith-Karaborni-Siepmann) para alcanos de 4 a 10 carbonos;[65] las simulaciones de Mller y Mejía para: el decano ($C_{10}H_{22}$), eicosano ($C_{20}H_{42}$), tetracontano ($C_{40}H_{82}$) y decacontano ($C_{100}H_{102}$) con estos mismos campos de fuerzas;[66] los trabajos de Chilukoti y colaboradores para el butano, hexano, decano, tetracosano ($C_{24}H_{50}$) y hexatriacontano ($C_{36}H_{74}$) utilizando NERD;[67] y el reporte de Amat y colaboradores para la serie de alcanos $C_6 - C_{10}$ y el dodecano con NERD y TraPPE comparándolos con los campos de fuerzas de átomo explícito OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations, potenciales optimizados para simulaciones con líquidos) y el utilizado por Smith y colaboradores.[68] Además, se han publicado cálculos con OPLS para alcanos lineales y ramificados por parte de Ismail y colaboradores teniendo buena concordancia con los datos experimentales.[69] Los resultados en estas simulaciones mencionadas reproducen en aproximadamente un 90% los valores experimentales de la tensión superficial para los compuestos investigados, disminuyendo la eficiencia cuando se trata de moléculas de longitudes de cadena mayores a veinte carbonos.

Por otro lado, es importante mencionar los estudios en los que se utilizan ecuaciones de estado para la predicción de las propiedades termodinámicas de los n -alcanos. Los siguientes son una muestra de estos trabajos: el empleo del modelo de Estados Correspondientes y de la Teoría del Gradiente, por Oliveira y colaboradores, para calcular densidad, tensión superficial y presión de vapor para estos compuestos y sus mezclas;[70] los cálculos de la tensión superficial llevados a cabo por Llovel y colaboradores con el método de la teoría estadística de fluidos asociados de rango variable (SAFT-VR, *Statistical Associating Fluid Theory- Variable Range*), combinada con la teoría de funcionales de la densidad (de fluido) (DFT, Density Functional Theory);[71] por último, el trabajo de Maghari y Najafi, quienes hicieron una modificación de este método al que llaman SAFT-BACK-DFT.[72] En todas estas simulaciones obtienen datos para tensión superficial que coinciden con los datos experimentales de la base de datos NIST teniendo mayor correspondencia los realizados por Maghar y Najafi (Fig. 2.13).

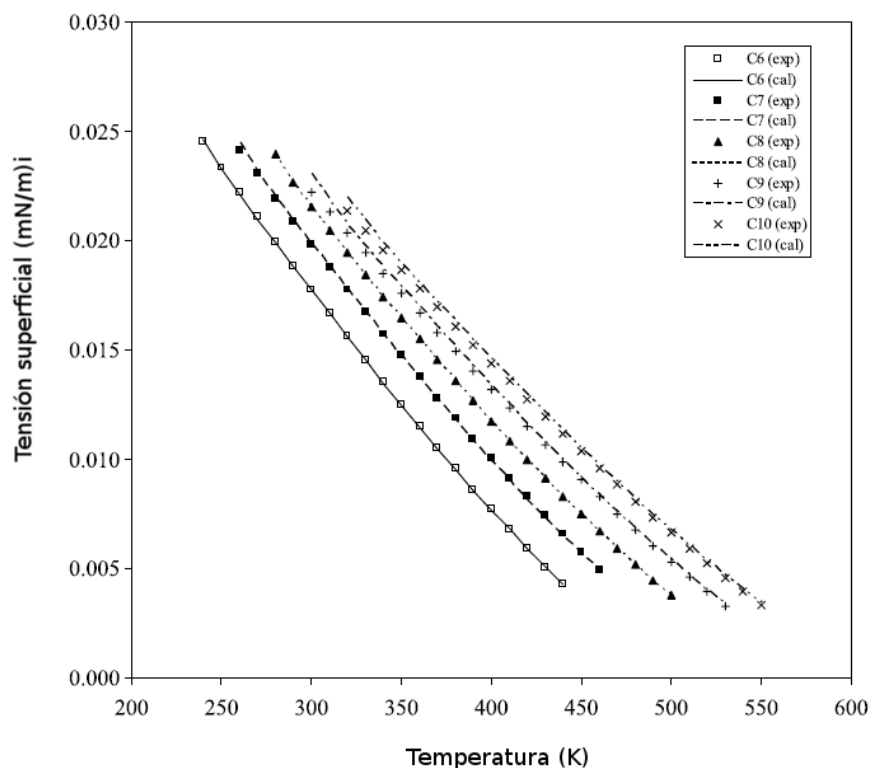


Figura 2.13: Gráfico de la tensión superficial de n -alcenos a distintas temperaturas, publicado por Maghari y Nagafi[72] con el método SAFT-BACK-DFT. Los símbolos son datos experimentales publicados por el NIST y las líneas son obtenidas con su ecuación de estado. En lo mejor de las referencias aseguibles, los resultados con este método son los que mejor concuerdan con los datos experimentales.

2.4. Revisión de la literatura sobre las simulaciones con los PFA

En lo mejor de los datos disponibles, el primer reporte de simulaciones computacionales de PFA es el de Shin y colaboradores sobre la dinámica molecular de ácidos carboxílicos parcialmente fluorados.[73] En sus investigaciones usaron un potencial de átomo unido para encontrar la formación de monocapas moleculares. Para esto, propusieron un potencial de torsión que emula la estructura helicoidal de la cadena fluorada. Sin embargo, en sus conclusiones aseveran que no hay influencia cualitativa de esta tendencia en la formación de las monocapas estudiadas.

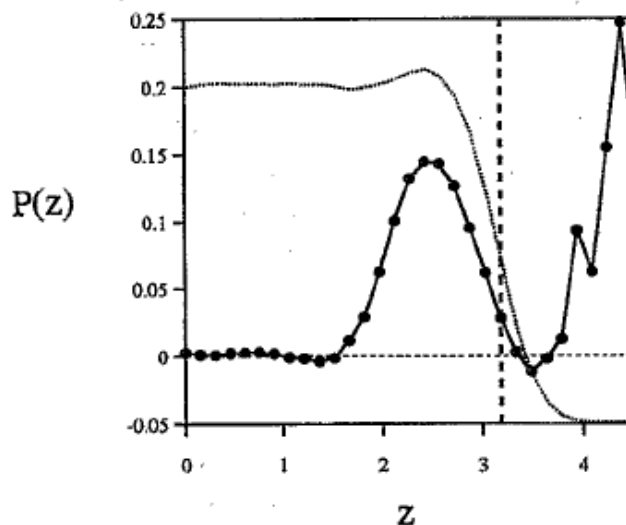


Figura 2.14: Parámetro de orden para la orientación de la cadena para el $(C_{10}H_{23})-(C_{10}F_{23})$, (gráfico tomado de la referencia [74]). En el gráfico puede verse un pequeño abultamiento para la densidad (línea delgada) debido a la mayor cantidad de moléculas en esta franja, en la interfase líquido - vapor y para el factor de orden (línea gruesa con puntos), el cual tiene un valor positivo que denota una tendencia de las moléculas a ordenarse de manera paralela al eje z .

Poco después, Hariharan y Harris reportaron el estudio de Monte Carlo aplicado a bloques dobles de moléculas formadas por una mitad F -alcano y la otra mitad por n -alcano, así como de moléculas que sólo están perfluoradas o sólo hidrogenadas.[74] En estos cálculos utilizaron la aproximación de átomos unidos y el potencial de torsión reportado por Shin y colaboradores para los PFA. Calcularon la densidad y tensión superficial para el F -decano y n -decano a 400 K. Estudiaron además el factor de orden S_{zz} (este factor es explicado en la Sección 2.5) encontrando pequeños picos positivos (~ 0.15) en la interfase y un aumento de la densidad en dicha interfase (Fig. 2.14). Estos resultados denotan una tendencia de las moléculas a acomodarse paralelamente al eje z y debido a este ordenamiento, la densidad en la interfase aumenta al contener un mayor número de moléculas.

Tiempo después, en 1994, Cui y colaboradores reportaron dos campos de fuerzas del tipo de átomo unido para los PFA.[75] Uno de estos aún sigue siendo utilizado en simulaciones.[68] En estos campos de fuerzas utilizaron interacciones del tipo de Lennard - Jones para las interacciones no enlazantes y del tipo oscilador armónico para el potencial de los ángulos (construyendo el potencial debido a los enlaces), mientras que para el potencial de torsión del ángulo diedro usaron una serie de po-

tencias de cosenos del tipo Ryckaert Bellemans (Ec. 2.14) para uno de los campos de fuerzas y del tipo de Fourier para el otro (Ec. 2.13). Los valores de los coeficientes se fijan a partir de cálculos de DFT (*Density Functional Theory*) reportados en la literatura. Para estas simulaciones utilizaron el método de Monte Carlo, con las cuales construyeron diagramas de coexistencia líquido - vapor y calcularon las temperaturas críticas para los *F*-alcanos, obteniendo buena correspondencia con los valores experimentales.

Igualmente, se han reportado simulaciones computacionales en las que se toman en cuenta todos los átomos de forma explícita, realizadas por Watkins y colaboradores[76] así como por Borodin y su grupo de investigación.[77] En el primero, a partir de cálculos de química computacional y métodos *ab initio*, establecieron los parámetros del potencial de torsión y de las interacciones de enlazantes y de no enlazantes de los átomos que conforman el *F*-butano y *F*-pentano. Utilizando el campo de fuerzas generado realizaron simulaciones tipo Monte Carlo para calcular la densidad y la entalpía de vaporización. Los investigadores añadieron estos parámetros al conjunto investigado por ellos, denominado OPLS AA. Por su parte, Borodin haciendo uso de métodos *ab initio*, asignó los parámetros para *F*-pentano, *F*-hexano y *F*-heptano y los comparó con los del campo de fuerzas OPLS en simulaciones de DM. En dicha comparación, encontró una mejor aproximación con su potencial a la densidad experimental. También llevó a cabo cálculos para moléculas de mayor longitud de cadena como el *F*-eicosano. Las simulaciones con este tipo de campo de fuerzas (de átomos explícitos) tienen una eficiencia aproximadamente mayor al 80% en describir las propiedades de los sistemas para los que fueron creados; sin embargo tienden a fallar sistemáticamente al aumentar la temperatura de estudio.[68]

En lo referente a las mezclas de *F*-alcanos y *n*-alcanos se han realizado experimentos de Dinámica Molecular por Song[78] y colaboradores así como de Monte Carlo por Zhang y Siepmann.[79] Song utilizó el potencial de átomos explícitos, OPLS, de Jorgensen y utilizó varias reglas de combinación para los parámetros no enlazantes (Lennard - Jones) encontrando que la mejor opción para las mezclas entre *F*-alcanos y *n*-alcanos es utilizar las reglas de mezclado para la profundidad de pozo multiplicado por un factor: $\varepsilon_{ij} = (1 - k)$, con $k = 0.25$ para las interacciones entre átomos de C y F. En lo que respecta a Zhang y Siepmann, ellos utilizaron un poten-

cial de átomo unido al cual llamaron TraPPE-UA y el método de Monte Carlo para estudiar mezclas binarias y ternarias F -alcano/ n -alcano/ CO_2 . Los mencionados autores reportaron las curvas de coexistencia para mezclas binarias F -alcano/ n -alcano en buena concordancia con los datos experimentales. Utilizaron un factor similar al usado por Song y colaboradores, para la profundidad de pozo Lennard - Jones y añadieron un factor a las reglas de mezclado para la distancia de potencial cero entre partículas: $\sigma_{ij} = \frac{1-a_{ij}}{2}(\sigma_i + \sigma_j)$, cuyos factores de modificación son $a = 0.01$ y $k = 0.11$.

Recientemente, se han realizado simulaciones de Dinámica Molecular en las que se observa la formación de monocapas autoensambladas de bromuros de F -alcanos sobre oro, reportadas por Nogueira y colaboradores (Fig. 2.15).[80] Utilizaron los parámetros intramoleculares del campo de fuerzas desarrollado por Hariharan y colaboradores para los compuestos de mitad F -alcano y mitad n -alcano[74] y los reportados por Cui y colaboradores para los PFA.[75] También, realizaron un estudio de química computacional para la optimización de los parámetros no enlazantes tipo Buckingham. Cabe mencionar que el desarrollo de monocapas autoensambladas tiene potencial uso en el desarrollo de dispositivos electrónicos, como mencionan los autores en dicho artículo.

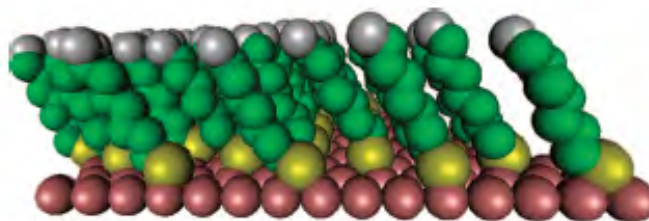


Figura 2.15: Monocapa autoensamblada reportada por Nogueira y colaboradores.[80] Los esferas amarillas son azufre, cafés oro, las verdes de carbono y las grises de bromo.

De igual manera, se ha reportado recientemente la formación de hemimicelas⁷ de F -hexano y agua por Dinámica Molecular investigadas por Piñeiro y colaboradores.[81] Estas estructuras se forman espontáneamente al cabo de 10 ns de cómputo a partir de una configuración aleatoria (Fig. 2.16), utilizando el potencial reportado por Borodin del tipo átomo explícito.

⁷A pesar de que el sistema se asemeje a una bicapa, se ha optado por llamarlas tal como los autores del reporte: *hemimicelas*

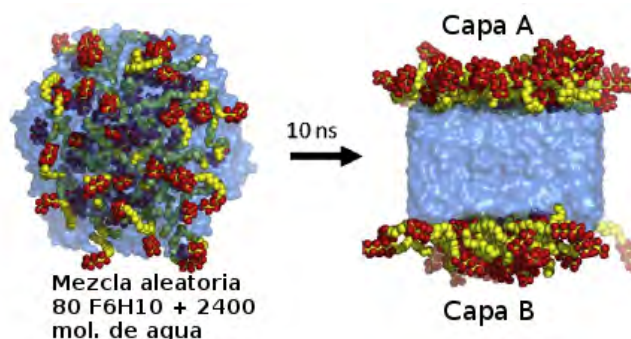


Figura 2.16: Formación de hemimicelas de *F*-hexano y agua por Dinámica Molecular en las investigaciones de Piñeiro y colaboradores.[81] La configuración inicial es aleatoria y termina con la formación de las capas micelares.

En el mismo tenor está la observación de micelas de bromuro de *F*-octilo con agua (Fig. 2.17) por Baker y colaboradores.[82] Combinaron el campo de fuerzas reportado por Shin[73] con un potencial calculado por ellos mismos para el ángulo diedro, mediante química computacional y el método DFT aplicado al *F*-butano, realizando una optimización de la geometría molecular con el funcional B3LYP (Becke, tres parámetros, Lee-Yang-Parr)[83, 84] y el conjunto base cc-pVTZ-PP,[85] seguida de varios cálculos de la energía rotando el ángulo diedro CCCC (el ángulo diedro formado sólo por los carbonos) y obtienen varios puntos de la energía con respecto al ángulo diedro y así obtienen la función de la energía potencial del ángulo diedro.

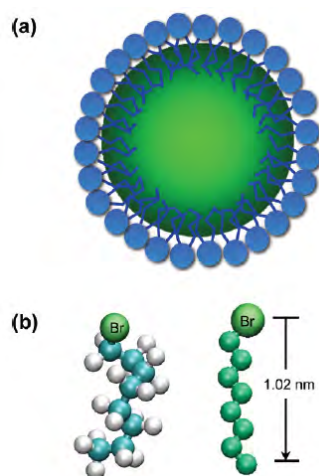


Figura 2.17: (a) Representación de la formación de micelas con Br-*F*-octilo y agua. (b) Estructura del bromuro de *F*-octilo con los átomos de flúor y con el modelo de átomo unido.[82]

Al igual que con los n -alcanos, se han realizado investigaciones empleando ecuaciones de estado. Entre éstas están: los trabajos con mezclas binarias de F -alcanos/ n -alcanos realizados por Morgado[86] y colaboradores con la teoría estadística de fluidos asociados de rango variable SAFT-VR; los estudios de mezclas binarias y ternarias de n -alcanos/ F -alcanos/ F -alquilalcanos con el mismo método, por parte de Dos Ramos y Blas[87] y los estudios del SAFT-Crossover de Dias y Colaboradores para F -alcanos puros.[71] En este último se hace una comparación de los diagramas de coexistencia líquido - vapor, la presión de vapor y la tensión superficial, los cuales concuerdan muy bien con los datos experimentales.

2.5. Detalles de las simulaciones de DM del presente trabajo

En la presente tesis, se realizaron simulaciones de Dinámica Molecular de alcanos desde el C_4H_{10} al $C_{10}H_{22}$ y además del heptadecano ($C_{17}H_{36}$) utilizando los potenciales de átomo unido NERD[63] y TraPPE[64] reportados en la literatura y un nuevo campo de fuerzas propuesto en el presente trabajo surgido de la modificación del último de éstos, el cual se le denominó TrM (TraPPE modificado). En estos tres potenciales se hace uso de un potencial de interacción intermolecular tipo Lennard - Jones siendo los mismos valores para el TraPPE y el TrM. Para los potenciales de ángulo se utilizó la aproximación del oscilador armónico en los tres campos de fuerzas. El potencial de torsión (ángulo diedro), utilizado en NERD y TraPPE es del tipo Ryckaert - Bellemans; mientras que el potencial de torsión para TrM es del tipo periódico. De igual manera, al encontrar reportes experimentales y de simulación, sobre la formación de una monocapa para alcanos de cadena larga (14-20 carbonos),[60-62, 88] se aplicó el potencial utilizado en las simulaciones hechas por Smith y colaboradores.[60, 61] Las características de estos campos de fuerzas se muestran en la Tabla 2.1.

El campo de fuerzas TrM aquí propuesto, se construyó con el fin de dar mayor libertad de doblamiento en la molécula mediante el potencial de ángulo y acentuar el carácter *trans* con el potencial de torsión periódico. Dicho potencial de torsión ya se había reportado en la literatura y ha sido ampliamente utilizado en el estudio de

aminoácidos.[89] De hecho, es el utilizado en campos de fuerzas como GROMOS y AMBER.[58, 90] El objetivo de realzar el carácter *trans* es emular el fenómeno de la superficie congelada (freezing surface, explicado en la introducción 1), es decir, la formación de una monocapa cristalina en la interfase líquido-vapor.

Por su parte, en la investigación de los PFA se hicieron simulaciones desde el C_6F_{14} al $C_{10}F_{22}$ y utilizando un potencial híbrido, con los parámetros no enlazantes tipo Lennard - Jones y el potencial para el ángulo de Escobedo y Chen,[91] así como la función de energía potencial para el ángulo diedro de Ryckaert - Bellemans calculado y parametrizado por Baker y su grupo de investigación.[82] A este nuevo potencial se le denominó Escobedo-Baker o EB. Para llegar a este campo de fuerzas se realizaron múltiples pruebas de los campos de fuerzas reportados en la literatura referentes a simulaciones de cadenas de carbono perfluoradas y combinaciones de éstos, llegando a este funcional híbrido como la mejor opción para los cálculos. Los valores de los parámetros y las formas de las funciones del campo de fuerzas están resumidos en la Tabla 2.1.

Los sistemas estudiados constan de 972 moléculas (inicialmente $9 \times 9 \times 12$ en las dimensiones x, y, z), utilizando la misma cantidad de moléculas con cada uno de los n -alcanos o F -alcanos aquí investigados, con las cuales se realizaron simulaciones NVT , a diversas temperaturas para construir los diagramas de coexistencia líquido - vapor. Las dimensiones de las celdas de simulación varían según el tamaño de la molécula como se muestra en la Tabla 2.2. En las simulaciones con dichas celdas se utilizaron las condiciones periódicas en x, y y z . Las longitudes en x y y en cada una de éstas sobrepasa los 9.8σ (este valor de x es para el butano) lo cual evita las oscilaciones en los valores de la tensión superficial derivadas por el uso de condiciones de frontera periódicas (mayor a 6σ es lo recomendado), como lo refieren Orea y colaboradores.[92] Para las interacciones de corto alcance se empleó un radio de corte de 2 nm, cantidad cercana al máximo permitido. Con el fin de mantener la temperatura constante en el sistema, se manejó el algoritmo del termostato de Berendsen.[93] Además, se empleó el algoritmo de integración de salto de rana con un tamaño de paso $\Delta t = 0.005\text{ps}$. El algoritmo LINCS se aplicó para las constricciones de enlace (mantener la longitud de enlace fija).[94] Todos los cálculos de Dinámica Molecular se realizaron con el paquete de programas GROMACS 4.4.5.[95]

Tabla 2.1: Parámetros de los campos de fuerza usados

Interacciones de no enlazantes		$V_{ij} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$				
Pseudoátomo		$\sigma(nm)$	$\epsilon(kJmol^{-1})$			
TrM	CH_3	Mismos que TraPPE				
	CH_2					
TraPPE	CH_3	0.375	0.81481728			
	CH_2	0.395	0.38246525			
Nerd	CH_3	0.391	0.86470406			
	CH_2	0.393	0.38080236			
E-B	CF_3	0.465	0.79403			
	CF_2	0.465	0.2494341			
Reglas de combinación		$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$	$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$			
Parametros de ángulo		$V_{ángulo} = \frac{1}{2} K_\theta (\theta - \theta_0)^2$				
Potencial		$k_0(kJmol^{-1}rad^{-2})$	θ_0 (grados)			
	TrM	400	112.0			
	Nerd, TraPPE	519.6543	114.0			
	E-B	519.6543	112.0			
Parámetros de Torsión			$V_{diedro} = \sum_0^5 C_n (\cos(\phi))^n$			
$C_n(kJmol^{-1})$	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
TraPPE	8.39736	-16.78632	1.13393	26.31760	0.00000	0.00000
Nerd	7.64906	-14.54141	1.13393	23.32439	0.00000	0.00000
E-B	-21.5787	22.5726	0.9644	29.3050	2.88320	-10.8271
Parámetros de torsión			$V_{dihedral} = K_\phi (1 + \cos(n\phi - \phi_s))$			
Potencial		$k_\phi(kJmol^{-1})$	ϕ_s (grados)		n	
	TrM	5.000	180		3	

Tabla 2.2: Dimensiones de la celda de simulación (nm) para los distintos n -alcanos aquí estudiados.

No. de carbonos	x, y	z
4	4.571	18.285
5	4.833	19.335
6	5.067	20.270
7	5.277	21.108
8	5.581	22.325
9	5.808	23.232
10	6.009	24.037

El interés principal de esta investigación es en la interfase líquido-vapor de los sistemas mencionados. Una especificación sobre los términos sobre este concepto ha sido mencionada por varios autores: se utiliza comúnmente superficie para cuando se alude a un estado de la materia en equilibrio con su vapor (líquido vapor, sólido-vapor) o éstos con el vacío si el vapor está muy diluido, e interfase cuando se refiere a interacción de dos fases condensadas (sólido líquido, líquido líquido).[96, 97] A pesar de estas definiciones, se suelen intercambiar indistintamente estos conceptos. Un resumen de los tipos de interfase, sus aplicaciones y apariciones puede verse en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Interfases comunes y su importancia tecnológica o natural.[96]

Tipo de interfase	Aplicación o manifestación
Sólido - vapor	Adsorción, catálisis, contaminación, cromatografía líquido-gas
Sólido - líquido	Limpieza y detergencia, adhesión, lubricación, coloides
Líquido - vapor	Recubrimientos, humectación, espumas
Líquido - líquido	Emulsiones, detergencia

La interfase es la región en la cual las propiedades intensivas del sistema cambian con el paso de materia de una fase a otra colindantes. Para que exista, debe haber una energía libre entre dichas fases tal que el trabajo sobre el sistema debe extender o agrandar su región. Si no hay ese caso, como con la influencia de la gravedad la cual tiende a separar ambas fases por su densidad, entonces no habrá energía necesaria para agrandar el área entre las fases. La interfase posee cualidades muy distintas a las del bulto del sistema debido a las condiciones especiales de las moléculas que la conforman. Las moléculas en la interfase a menudo poseen características físicas y reactividades muy distintas a las moléculas en el bulto de las fases. Una molécula dentro del bulto (como en el esquema de la Fig. 2.18(a)), en promedio experimenta una fuerza neta nula uniforme debido a su interacción con las moléculas que le rodean. En cambio, para las moléculas en la superficie, (figura 2.18(b)) las fuerzas que experimenta la partícula son diferentes debido a que hay un mayor componente de dichas fuerzas respecto al bulto (donde hay más moléculas) y menor influencia en la fuerza total sobre la partícula por parte de la fase con menos densidad de moléculas (en el caso estudiado en este trabajo el vapor).

La interfase puede verse como la región de transición de las moléculas al intercambiarse de una fase a otra. En el caso de sólidos moderadamente volátiles, en equilibrio

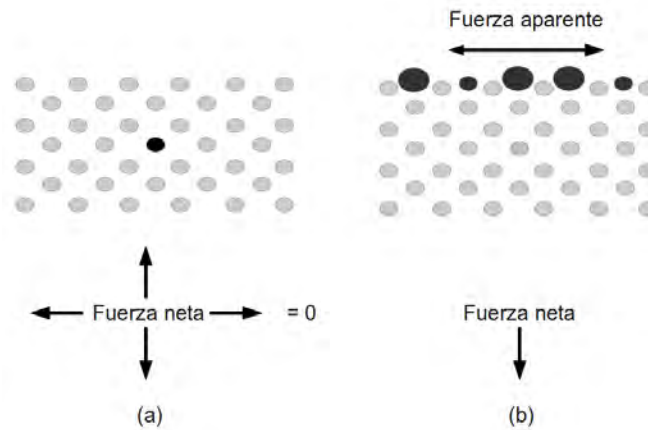


Figura 2.18: Representación bidimensional de las fuerzas que actúan sobre una partícula (círculos negros en el diagrama). En la figura (a) la fuerza total es cero debido a la uniformidad de estas interacciones. Mientras en el caso (b), la fuerza neta sobre la partícula en la superficie está desbalanceada en la dirección de la fase del bulto.

con su gas, esta región es básicamente del tamaño de una monocapa molecular, en ella el cambio de una fase a otra es abrupto. En el caso de materiales irregulares, la transición en el cambio de dichas moléculas, mostrará las irregularidades físicas de la superficie.[98] Por su parte, los líquidos puros en equilibrio con su vapor, tienen una transición menos abrupta. De hecho, en el perfil de densidad puede apreciarse un descenso suave de la concentración de moléculas desde el líquido a la fase vapor, denotado por una ligera pendiente en dicho gráfico (Fig. 2.19).

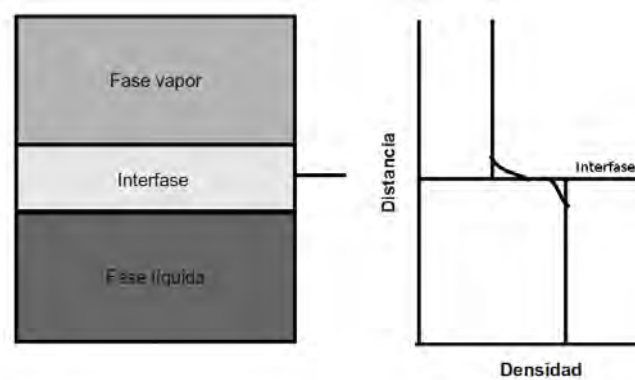


Figura 2.19: Representación de un sistema líquido vapor y su región de interfase. Puede notarse una transición suave entre las fases con una angosta región de intercambio (interfase) entre éstas.

En este trabajo, los diagramas de coexistencia líquido-vapor se construyeron a partir de los perfiles de densidad. La celda de simulación se dividió en 200 fracciones a lo largo del eje z , es decir, $\delta z \approx 0.1 \text{ nm}$, que multiplicado por las longitudes en x y y de la celda proporciona el volumen de la franja. El promedio de átomos presentes en tal franja se determina en varias configuraciones respecto al tiempo y se divide entre el volumen de la franja, para obtener el número de partículas por volumen de la franja, el cual se convierte a g^3 . Los perfiles de densidad tienen la forma de la Fig. 2.20. En dicha figura, la densidad de vapor es el promedio de la zona (a) y la densidad del líquido el de la zona (c). La región (b) es la zona cercana a la interfase donde se aprecia la pendiente debido al intercambio de moléculas entre el líquido y el vapor. También se calculó este mismo perfil de densidad con respecto a la población de las moléculas (no de los átomos) tomando como referencia el centro de masas molecular. Dichos perfiles arrojan los mismos resultados para la densidad de vapor y del líquido que los calculados con referente a los átomos.

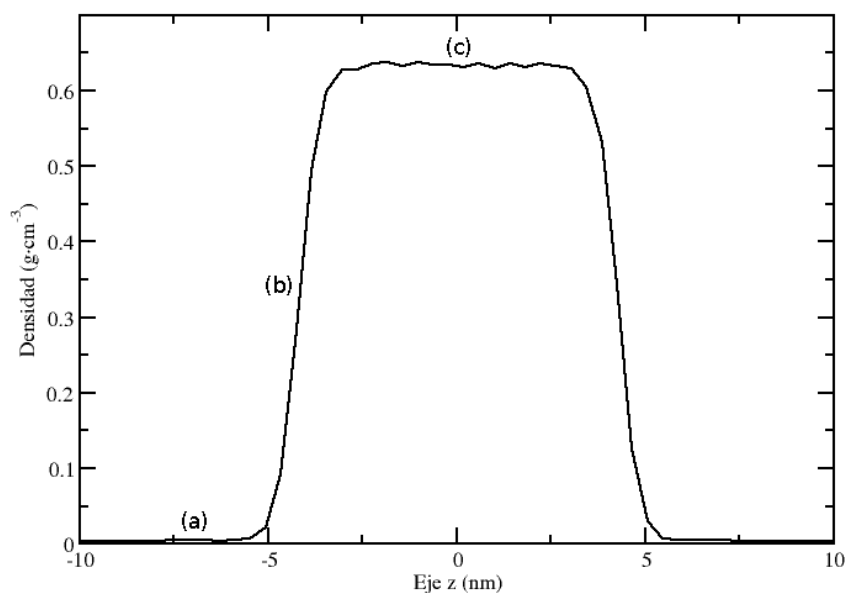


Figura 2.20: Perfil de densidad para el n -hexano a 340 K con el campo de fuerzas TrM. En este puede apreciarse la fase gas (a), la interfase (b) y la fase líquida (c).

Otra de las propiedades estudiadas es la tensión superficial. Dicha propiedad se define como:

La energía libre adicional por unidad de área para remover moléculas desde el bulto y crear una interfase entre dos interfases conocidas...⁸[99]

Otra definición es:

...la cantidad de energía libre de Gibbs a temperatura, presión y composición constantes, necesaria para cambiar la superficie... de un sistema dado.⁹[97]

Estas son versiones de la llamada definición termodinámica de la tensión superficial. Esta propiedad se denota por la letra griega γ , aunque en algunos libros y artículos antiguos como σ . Sus unidades son de energía por unidad de área $J \cdot m^{-2}$, o bien, de fuerza por unidades de longitud: $N \cdot m^{-1}$. [96, 100] Ambos tipos de unidades denotan las dos definiciones de la tensión superficial: la termodinámica y la mecánica que se mencionarán más adelante. Esta cantidad es intensiva y puede ser introducida en las ecuaciones fundamentales de Gibbs de la siguiente manera:[99]

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \\ dH &= TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \\ dF &= -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \end{aligned} \quad (2.15)$$

La diferenciación de estas cuatro ecuaciones lleva a las siguientes cuatro derivadas parciales:

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,V,n} = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S,p,n} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,n} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n} \quad (2.16)$$

, en las cuales se conforma la definición termodinámica de la tensión superficial como el cambio de energía con respecto al cambio de área.

Experimentalmente existen varios métodos para la medición de esta propiedad:[99, 100]

⁸The additional free energy per unit area to remove molecules from the bulk and create interface between two coexisting phases...

⁹... the amount of Gibbs free energy at constant temperature, pressure and composition being necessary to change the surface... of a given system.

1. De ángulo de contacto,
2. del peso o volumen de una gota,
3. levantamiento o depresión de la capilaridad y
4. de la máxima presión de una burbuja de gas o de una gota.

Respecto a la aproximación mecánica de la tensión superficial una de las primeras propuestas, vía la mecánica estadística, fue desarrollada por Fowler,[101] tomando en cuenta una relación entre las fuerzas intermoleculares y la tensión superficial. Para ello, realizó una aproximación matemática de la discontinuidad de la densidad en el cambio entre las dos fases y tomando la densidad de vapor como de poca aportación, debido a la poca cantidad de moléculas en esta fase. En dicha aproximación toma en cuenta las variables ρ_l , que es la densidad del líquido, $g(r)$ la cual es la función de distribución radial y ϕ como el potencial interatómico. Esta función es una buena aproximación; pero su error es grande al acercarse a la temperatura crítica. Para mejorar esta tendencia Kirkwood y colaboradores[102] propusieron un nuevo método para calcular la tensión superficial de un líquido atómico tomando en consideración la presión normal, P_N y la presión tangencial, P_T . Sin embargo, esta fórmula es sólo válida para líquidos monoatómicos. En 1992, Harris desarrolló la fórmula para modelos moleculares con la cual la tensión superficial puede ser calculada a partir del teorema del virial.[103]

La tensión superficial en este trabajo se calculó mediante la aproximación mecánica, red es decir a partir de la diferencia de la presión normal y la presión lateral:[97, 102]

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{1}{n} \int_0^L \left\{ P_{zz}(z) - \frac{P_{xx}(z) + P_{yy}(z)}{2} \right\} dz \\ &= \frac{L_z}{n} \left\{ \langle P_{zz} \rangle - \frac{\langle P_{xx} \rangle + \langle P_{yy} \rangle}{2} \right\} \end{aligned} \quad (2.17)$$

donde L_z es la longitud de la caja en z y n el número de interfases (para el caso de estudio $n = 2$).

La orientación de las cadenas de carbonos se determinó a través del parámetro de orden S_{zz} :

$$S_{zz} = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \quad (2.18)$$

donde θ es el ángulo del vector formado por los carbonos $C_{n-1} - C_n - C_{n+1}$ y el vector unitario de la normal a la interfase, que en este caso es \hat{z} . Los paréntesis triangulares representan el promedio entre las distintas configuraciones en el tiempo y sobre todos los vectores en una franja de volumen en la dirección z . Los valores de este parámetro tienen tres casos extremos: cero para una configuración completamente aleatoria, 1 para todos los vectores orientados perpendicularmente a la interfase y -0.5 para los vectores paralelos a dicha interfase.[104] Experimentalmente, este parámetro proviene de los estudios realizados por Oldfield en resonancia magnética nuclear de deuterio,[105] con los cuales pudo investigar la movilidad de lípidos, dado que el parámetro de orden del enlace carbono-deuterio (C-D) puede ser calculado directamente a partir de este método. Este parámetro de orden refleja la orientación promedio de los vectores internucleares C-D con respecto al campo magnético externo. A partir de simulaciones de DM y Monte Carlo, el parámetro de orden S_{CD} es calculado a partir de la ecuación 2.18. Si se utiliza un campo de fuerzas de átomo unido y se requiere comparar con datos experimentales de resonancia magnética nuclear, el vector C-D necesita ser reconstruido por medio de la relación de recurrencia desarrollada por Douliez y colaboradores.[106] Este parámetro de orden ha sido ampliamente utilizado tanto en experimentos como en simulaciones en el estudio de la orientación de cristales líquidos, bicapas de lípidos y fosfolípidos. Una amplia revisión sobre los detalles teóricos y experimentales, así como de las aplicaciones del parámetro de orden, puede consultarse en el artículo de Seeling.[107]

En esta investigación, el parámetro de orden se ha calculado en franjas sobre el eje z con el fin de estudiar la diferencia de la orientación de los átomos en las fases y en la interfase. Este parámetro no denota la orientación de la molécula completa; sino la del vector formado por la triada de carbonos mencionado en el párrafo anterior. En el caso de una orientación molecular completa los picos son mas gruesos debido a que la orientación se debe a todos los vectores $C_{n-1} - C_n - C_{n+1}$, a lo largo de la molécula como se mostrará en los resultados.

3

Resultados

En este capítulo se exponen los resultados de las simulaciones de DM realizados sobre los n -alcanos y F -alcanos con los campos de fuerzas propuestos. En pro de validar estos campos de fuerzas, se hace una comparación con los resultados experimentales de la densidad de vapor y de líquido, de la presión de vapor y de la tensión superficial. En promedio, para cada molécula aquí presentada, se realizaron 14 simulaciones con cada campo de fuerzas correspondiente a dicha molécula a distintas temperaturas. Para los n -alcanos, tomando en cuenta los tres campos de fuerzas utilizados y 7 alcanos (del n -butano al n -decano) se llevaron a cabo, aproximadamente, 294 simulaciones y alrededor de 15 simulaciones con el n -heptadecano. Para los perfluoroalcanos se analizaron 5 F -alcanos (del F -hexano al F -decano) con un solo campo de fuerzas para un promedio de 70 simulaciones. También se realizaron simulaciones para encontrar la presión de vapor de estos compuestos en los cuales sólo se tomó en cuenta el vapor y no la interfase. El procedimiento para la validación del campo de fuerzas se tomó de Van Gunsteren y Mark.[108] Los resultados de este trabajo con los n -alcanos se publicaron en *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 134702.

3.1. Alcanos

Como ya se ha mencionado en la sección del método, el campo de fuerzas aquí propuesto para los n -alcanos es una modificación del TraPPE. A partir de esto, la pregunta obvia es: ¿cuál es la diferencia entre los campos de fuerzas aquí empleados? Si

Tabla 3.1: Distancias $C_{inicial} - C_{final}$ para el n -hexano, n -octano y n -decano.

n -alcano	Campo de fuerzas	Temperatura (K)	Distancia (nm)
hexano	TrM	180	0.533
	NERD	"	0.472
	TraPPE	"	0.469
octano	TrM	220	0.706
	NERD	"	0.609
	TraPPE	"	0.606
decano	TrM	260	0.850
	NERD	"	0.726
	TraPPE	"	0.731

se estudia con detenimiento la Tabla 2.1 se puede ver que NERD y TraPPE tienen valores muy similares, difiriendo sólo en unas cuantas cifras. Además, puede constatar que las constantes de Lennard - Jones en el TrM son las mismas que en el TraPPE y que éstas a su vez son similares a las de NERD. La diferencia principal entre los campos de fuerzas NERD y TraPPE y el potencial TrM aquí propuesto radica en el potencial de ángulo y el de torsión de ángulo diedro. El valor de la constante de dicho potencial de ángulo para el TrM es 119 kJmol^{-1} menor al NERD y TraPPE (Tabla 2.1), esto da mayor libertad a dicho ángulo como puede verse en la Tabla 3.1 para la distancia carbono inicial - carbono final del n -hexano, n -octano y n -decano, la cual es mayor con el campo de fuerzas TrM.

Por su parte, la forma funcional del ángulo diedro difiere, tanto en su forma, (Ryckaert - Bellemans para NERD y TraPPE, y de tipo periódico para TrM) como en los valores de sus parámetros. Esto último confiere mayor configuración tipo *trans* a las cadenas alifáticas con el TrM. En la Fig. 3.1, se evidencia que la distribución de ángulos diedros predomina a 180° y -180° con TrM (configuración *trans*) y a 60° y -60° . En contraste, con TraPPE y NERD, casi indistinguibles entre éstos, la distribución de este tipo de ángulos está concentrada mayormente en 0° , 120° y -120° . Esto quiere decir una mayor libertad de rotación, pero que se aleja de la configuración *trans*. Dicha configuración *trans* es la reportada como más estable para los n -alcanos de longitud de cadena menor a 16 carbonos (detalles en la introducción) y corresponde a una cadena en zigzag de carbonos como la que se muestra en la Fig. 3.1 a 180° . La contribución del campo de fuerzas debido al ángulo diedro para el TrM se ha formulado expresamente para acentuar la configuración *trans* en

moléculas biológicas y ha sido utilizado en otros campos de fuerzas como GROMOS y AMBER.[109]

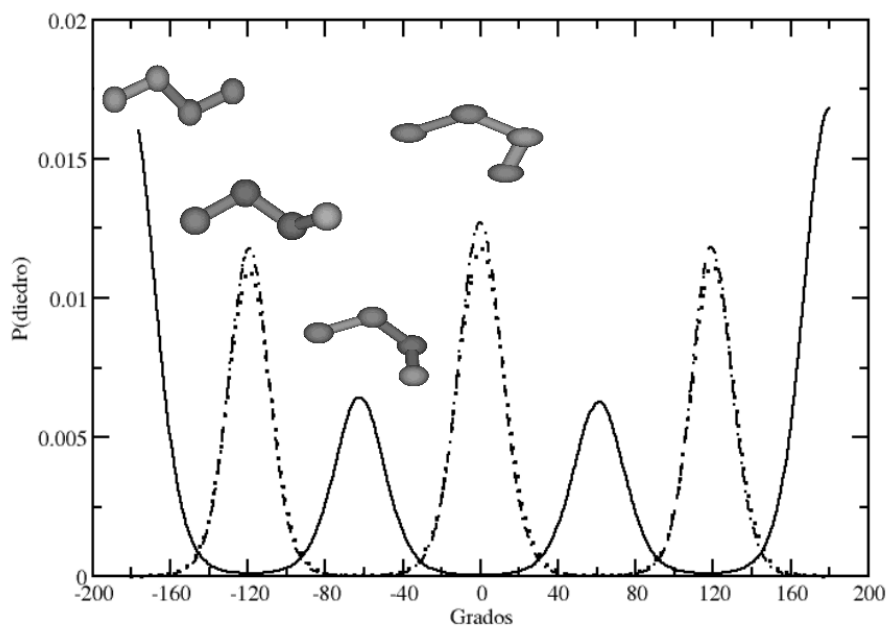


Figura 3.1: Distribución de ángulos diedros para el TrM (línea sólida), NERD y TraPPE líneas discontinuas (casi indistinguibles). La población de ángulos diedros es mayor a 180 y -180° (*trans*) con el TrM que con los otros dos potenciales.

Los perfiles de densidad calculados en este trabajo tuvieron dos variantes: una tomando en cuenta la cantidad de átomos en el volumen y otra tomando en cuenta cada una de las moléculas estudiadas a partir del centro de masas de ésta. En el gráfico de la Fig. 3.2 se muestra el perfil de densidad para tres diferentes *n*-alcanos con los tres campos de fuerzas empleados. Estos gráficos fueron construidos con la representación atomística de cada uno de los pseudoátomos y se puede apreciar ambas fases de líquido y vapor. Para un mejor entendimiento de la población de las moléculas en las distintas fases se calculó el perfil de densidad tomando en cuenta el centro de masas de dichas moléculas (Fig. 3.3). En estos perfiles se muestran picos de mayor altura en las interfases, señal de una mayor cantidad de moléculas en esta zona debido a un mayor ordenamiento de las moléculas que se evidenciará posteriormente en esta sección con el parámetro de orden. Estos picos desaparecen con el aumento de la temperatura debido a la disminución del orden en el sistema.

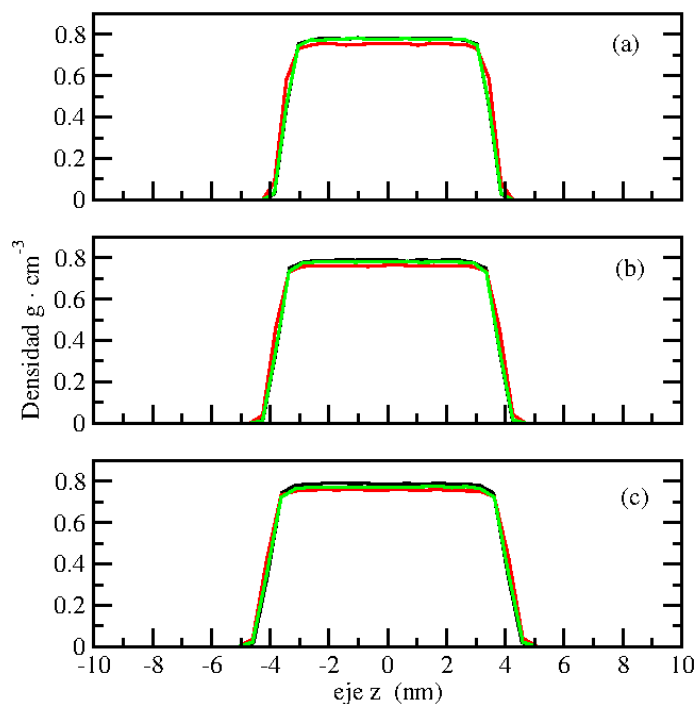


Figura 3.2: Perfiles de densidad atomística para (a) hexano a 180 K, (b) octano a 220 K y (c) decano a 260 K. Las líneas oscuras son para TrM, rojas para NERD y verdes para TraPPE.

Los cálculos de la densidad de la fase líquida y vapor con el campo de fuerzas NERD muestran un mejor desempeño al arrojar valores más cercanos a los experimentales, en contraste con TraPPE y TrM (Fig. 3.4 y Fig. 3.5). Las propiedades calculadas coinciden con las de los reportes usando los campos de fuerzas reportados NERD y TraPPE; [63, 110] mientras que para el TrM, si bien no muestran mucha coincidencia con los valores experimentales, los resultados mantienen una tendencia cualitativa y una diferencia no mayor al 3% con éstos. Con el fin de evaluar los campos de fuerzas con hidrocarburos de mayor longitud de cadena, se realizaron algunos experimentos con el *n*-heptadecano (Fig. 3.4d). Los valores producidos con el TrM para este alcano difieren mayormente que los resultados con cadenas cortas. En todos los casos, los datos se alejan de los valores experimentales al acercarse a la temperatura crítica. Esto último es debido a que en la cercanía del punto crítico hay más fluctuaciones en la energía del sistema y las fases comienzan a diferenciarse cada vez menos, por lo que ya no hay una clara región de interfase. Esto se refleja en los gráficos de la coexistencia líquido vapor, donde los valores de la densidad de

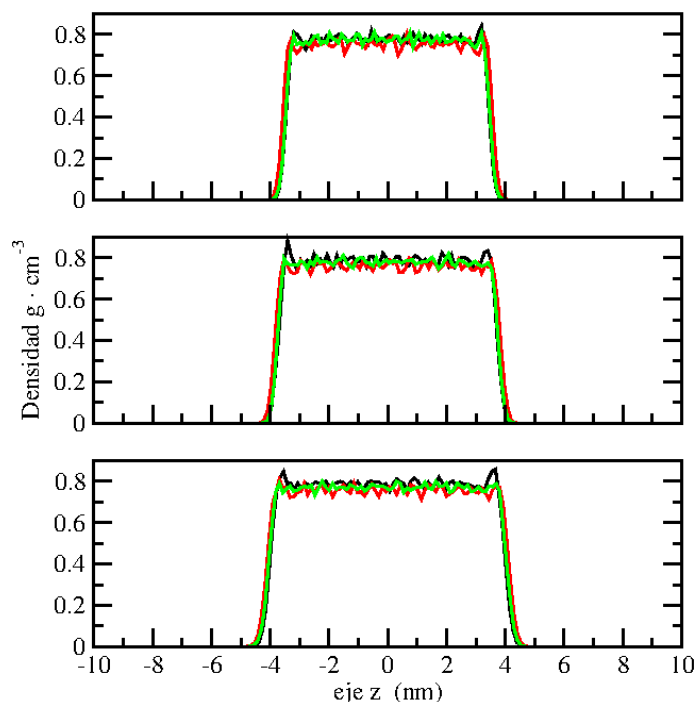


Figura 3.3: Perfiles de densidad tomando el centro de masas molecular para (a) hexano a 180 K, (b) octano a 220 K y (c) decano a 260 K. Las líneas oscuras son para TrM, rojas para NERD y verdes para TraPPE.

vapor para las simulaciones mayores a 0.1 gcm^{-3} comienzan a diferir de la tendencia experimental. Esto también debido a que los campos de fuerzas aquí empleados no reproducen totalmente los valores de la fase vapor por estar optimizados para sistemas líquido - vapor más que para sólo vapor.

También se calculó la tensión superficial empleando los tres campos de fuerzas (Fig. 3.6 y Fig. 3.7).[111] En este caso, el TrM ofrece mejor correspondencia con los valores experimentales. Incluso, para un alcano de cadena larga como el *n*-heptadecano los datos entre TrM y experimentales coinciden sustancialmente. Los valores obtenidos a través de NERD y TraPPE concuerdan con los de la literatura.[63, 110] La tendencia de la tensión superficial es monótonica con respecto a la temperatura. Al acercarse a la temperatura crítica, la tensión superficial se vuelve cero debido a la disminución de la cohesión entre las moléculas y, al igual que en el caso de la densidad, a la indistinguibilidad entre las fases. Para disminuir la influencia del radio de corte en la tensión superficial, se emplearon correcciones de largo alcance tanto para la energía como para la presión en todas las simulaciones.

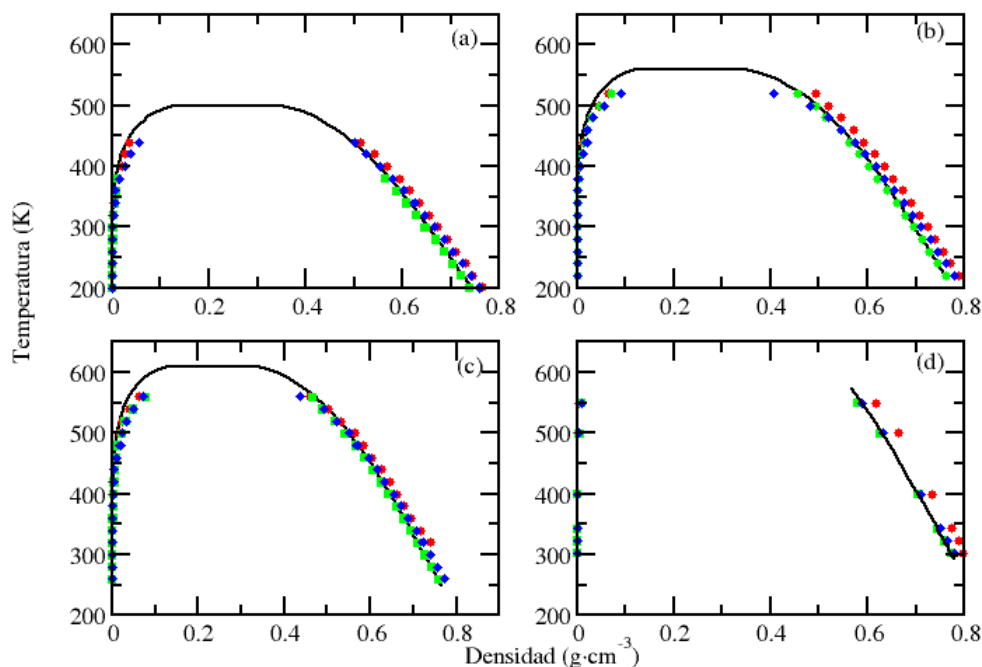


Figura 3.4: Perfiles de coexistencia líquido - vapor para (a) hexano, (b) octano, (c) decano y (d) heptadecano. Los puntos rojos son con el campo de fuerzas TrM,[111] mientras los azules y verdes son NERD y TraPPE, respectivamente. Las líneas sólidas son datos del NIST.[13]

Las presiones de vapor fueron calculadas mediante simulaciones *NVT* de 512 moléculas en una celda cúbica con la densidad vapor a la temperatura de correspondiente. Los resultados se muestran en la Fig. 3.8 como logaritmo de la presión contra el inverso de la temperatura. La tendencia es lineal, como se espera para este tipo de gráficos y coincide satisfactoriamente con los valores experimentales reportados en el NIST.[13]

Para medir el ordenamiento de las moléculas en las distintas fases, se calculó el parámetro de orden α lo largo del eje Z . En los gráficos de este parámetro se mostraron picos positivos y negativos en las interfases a bajas temperaturas (Fig. 3.9). Los tres campos de fuerzas empleados muestran esta misma tendencia; sin embargo, con el campo de fuerzas TrM aquí propuesto, dichos picos son más definidos. La altura de estos picos tiende a disminuir con el aumento de la temperatura.[111]

En vista de lo anterior y tomando en cuenta los reportes sobre el fenómeno de la superficie congelada mencionada en la sección 2.3 del capítulo del método, se realizaron simulaciones a temperaturas menores a la de fusión experimental para el decano.

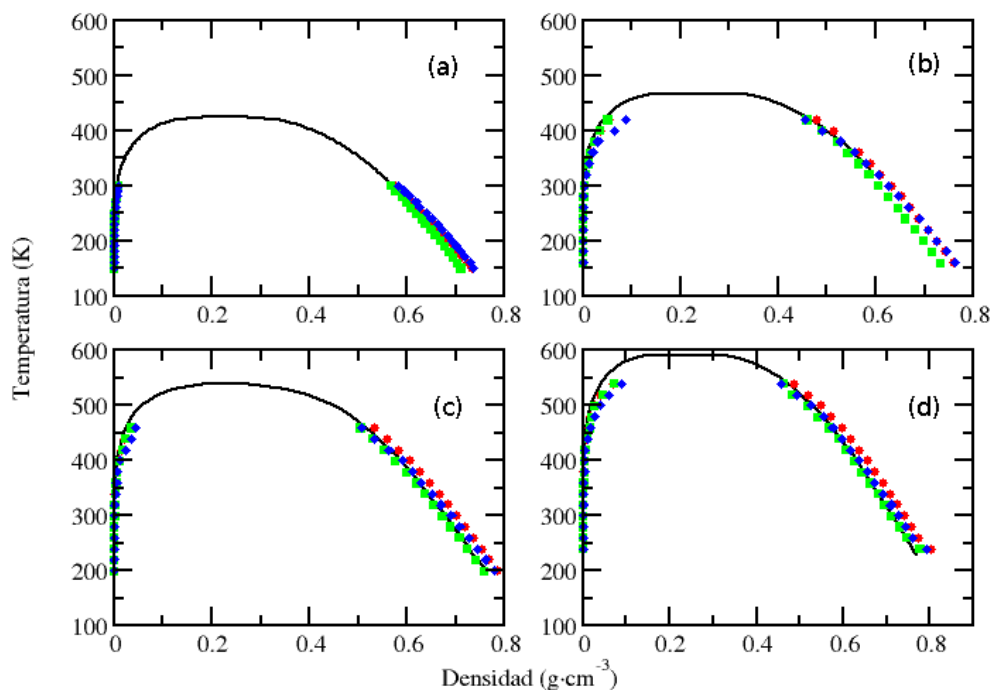


Figura 3.5: Perfiles de coexistencia líquido - vapor para (a) butano, (b) pentano, (c) heptano y (d) nonano. Los puntos rojos son para el campo de fuerzas TrM, mientras los puntos azules y verdes para el NERD y TraPPE, respectivamente. Las líneas sólidas son datos del NIST.[13]

Dichas simulaciones fueron infructuosas para mostrar dicho fenómeno con los tres campos de fuerzas aquí mostrados. Con objeto de comparar los resultados con los campos de fuerzas aquí utilizados se hicieron simulaciones con el campo de fuerzas utilizado por Smith y colaboradores para el heptadecano.[60] Esto último dado que con el campo de fuerzas utilizado por ellos se mostró la superficie congelada. Los resultados con este campo de fuerzas mostraron la formación de una monocapa cristalina en la superficie donde las moléculas tienen una orientación perpendicular a la interfase y paralela al eje z . El gráfico del parámetro de orden muestra picos positivos bien definidos con un valor cercano a 1 (Fig. 3.10). (La tendencia es 1 para perpendicular a la interfase, 0.5 para paralelo a la interfase y 0 para ningún orden). En este gráfico los de picos positivos del orden, a 255 K son más gruesos que los de la Fig. 3.9. Lo anterior se debe a que las moléculas de heptadecano en la interfase, a la temperatura mencionada, se encuentran completamente perpendiculares a la interfase. Cabe mencionar que estas simulaciones fueron realizadas a temperaturas mucho menores

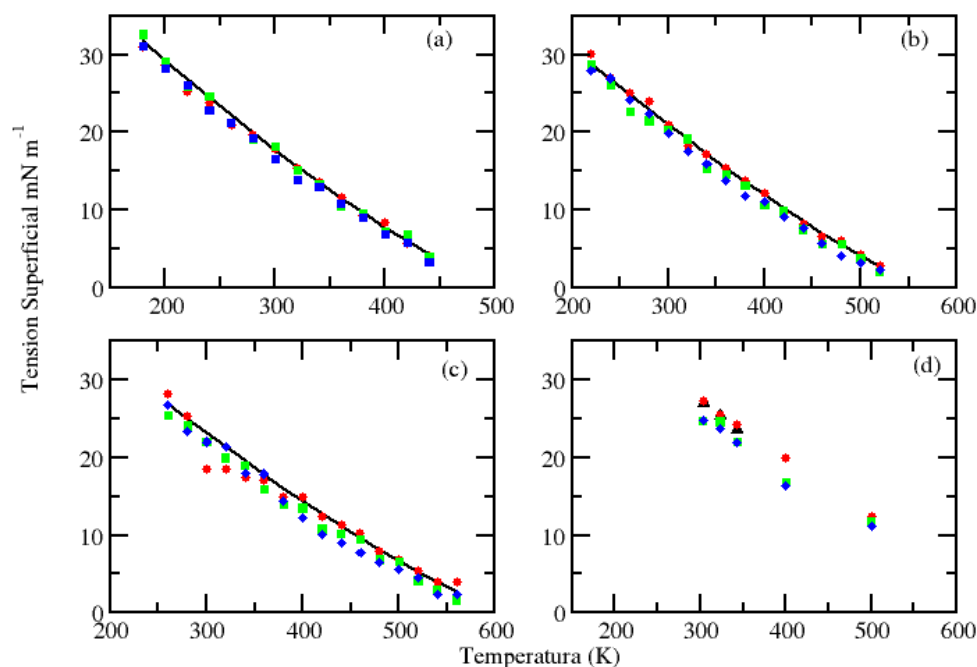


Figura 3.6: Tensión superficial para (a) hexano, (b) octano, (c) decano y (d) heptadecano. Los puntos rojos son para el campo de fuerzas TrM,[111] con los cuales se puede ver una mejor coincidencia con los datos experimentales (puntos negros para heptadecano y líneas sólidas para los demás alcanos) del NIST,[13] mientras los puntos azules y verdes son para NERD y TraPPE, respectivamente.

a la temperatura de fusión experimental; mientras que el fenómeno de la superficie congelada se muestra aproximadamente a 5 grados arriba del punto de fusión.[88] Las simulaciones dan cuenta cualitativamente de la superficie congelada como lo denotan Yamamoto y colaboradores.[62] Además, estas simulaciones inician desde una configuración cristalina lo que tiene influencia en la formación de la monocapa. Igualmente, es importante mencionar, que la temperatura de fusión en las simulaciones suele ser menor que las experimentales. Ejemplo de esto son las temperaturas de fusión del octano y decano, las cuales son 216 y 243 K experimentalmente,[13] y en simulaciones de DM se reportan con valores de 210 y 220 K respectivamente.[112] Esto es debido al llamado fenómeno de histéresis¹, cuando se calcula la temperatura de fusión llevando a cabo simulaciones desde una red cristalina perfecta, a varios incrementos de temperatura hasta que se desbarata. En el caso contrario, cuando se

¹Esto se manifiesta en estados de transición cuando la temperatura de fusión y de congelamiento no coinciden.

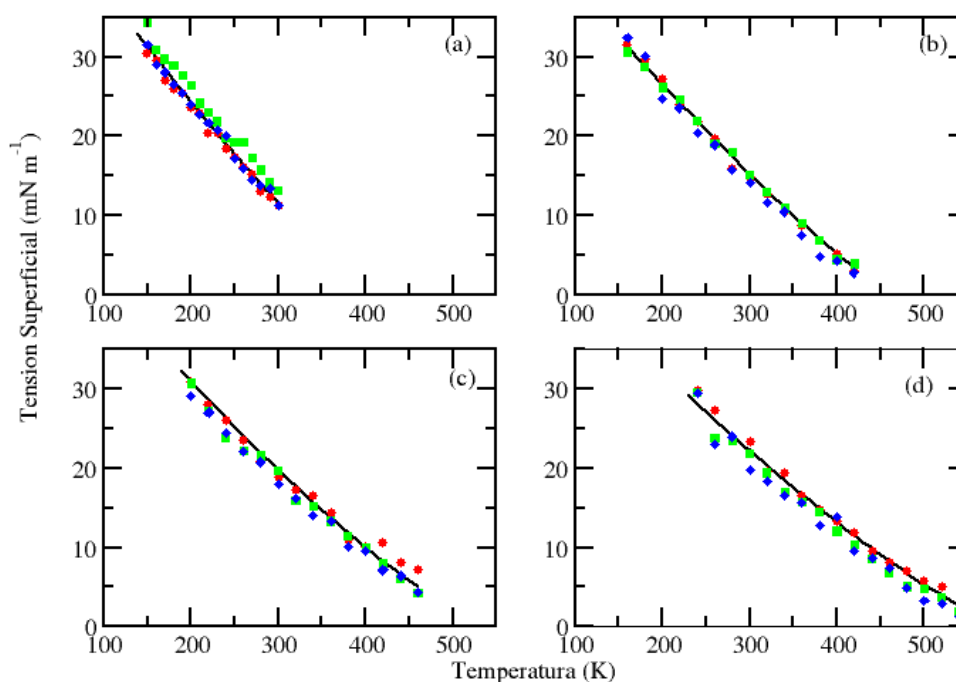


Figura 3.7: Tensión superficial para (a) butano, (b) pentano, (c) heptano y (d) nonano. Los puntos rojos son para el campo de fuerzas TrM con los cuales se puede ver una mejor coincidencia con los experimentales (líneas sólidas) del NIST,[13] mientras los puntos azules y verdes son para NERD y TraPPE, respectivamente.

realizan simulaciones a varios decrementos de temperatura, la temperatura de fusión se subestima debido al *superenfriamiento*² y a que la nucleación³ es un evento raro excepto para moléculas monoatómicas simples.[113] Tomando en cuenta lo anterior, se realizaron simulaciones a temperaturas menores a aquellas empleadas por Smith para encontrar la formación de la superficie congelada con los campos de fuerza utilizados en este trabajo. El fenómeno solamente se encontró con el campo de fuerzas TrM a la temperatura de 200 K para el *n*-heptadecano (Fig. 3.11). Cabe mencionar que estos cálculos no se comenzaron desde una estructura ordenada. Las simulaciones con los demás *n*-alcanos estudiados no mostraron ninguna tendencia cristalina con los campos de fuerza empleados en este trabajo. Así mismo, los campos de

²Cuando un líquido es enfriado más abajo de su punto de congelación sin congelarse.

³En cristalografía, cuando las moléculas comienzan a conglomerarse para ordenarse en una estructura cristalina

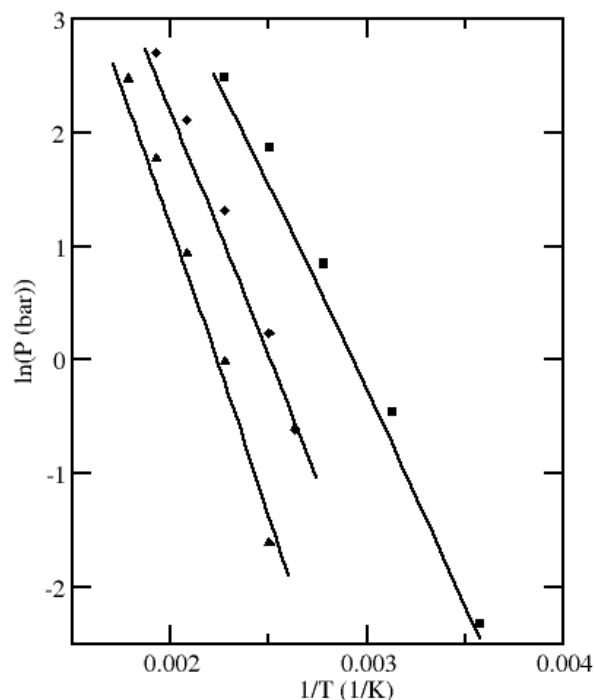


Figura 3.8: Gráfico logaritmo de la presión de vapor contra el inverso de la temperatura con el campo de fuerza TrM,[111] para el n -hexano (cuadros), n -octano (rombos) y n -decano (triángulos). Las líneas son datos experimentales del NIST.[13]

fuerzas NERD y TraPPE no mostraron superficie congelada con el n -heptadecano a las condiciones en que TrM muestra tal fenómeno.

Como puede observarse en los gráficos de la Fig. 3.12 hay una relación entre el factor de orden y el número de moléculas en la interfase (pico en la interfase del perfil de densidad tomando en cuenta el centro de masas) y que varía con la temperatura, debido al ordenamiento de las moléculas. Ciertamente, también hay un pico negativo contiguo a la interfase. Este pico muestra el cambio total del ordenamiento al pasar de una fase a otra. Sin embargo, esto no puede asegurarse debido a la baja cantidad de moléculas en este volumen y a que los picos, aunque evidentes no tienen una tendencia de ordenamiento significativo (~ 0.004).

Debido a que con el campo de fuerzas TrM se pudo reproducir el fenómeno de la superficie congelada y a la posible influencia del ordenamiento de las moléculas en la interfase en el valor calculado de la tensión superficial, se procedió a hacer una comparación de los campos de fuerzas con cálculos de la dicha propiedad (Tabla 3.2).

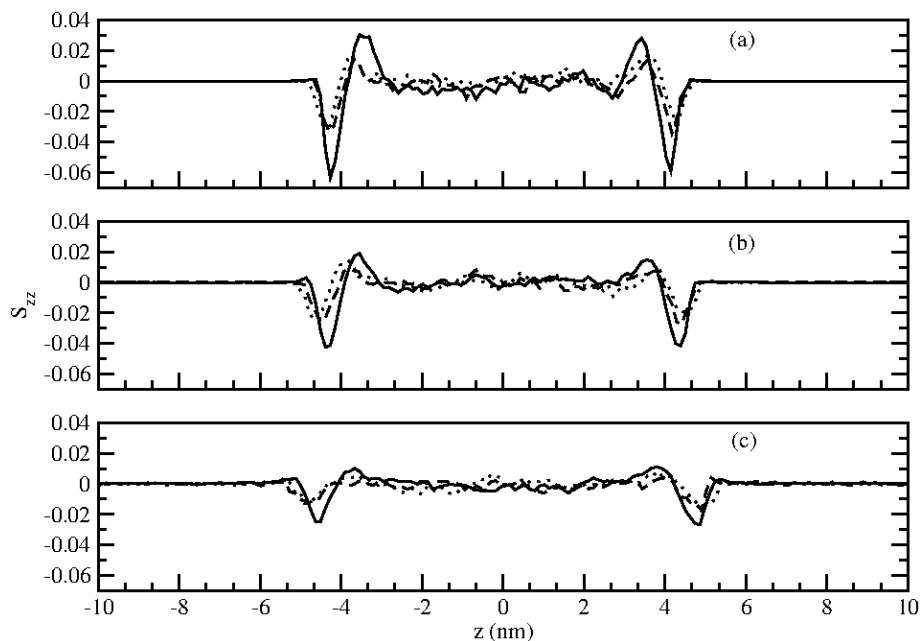


Figura 3.9: Parámetro de orden para el *n*-decano (a) 260 K, (b) 300 K y (c) 360 K. Las líneas sólidas son para TrM,[111] líneas puntos para NERD y líneas discontinua para TraPPE.

Los resultados mostraron que el campo de fuerzas TrM arroja una mejor aproximación para la tensión superficial que los demás campos de fuerzas empleados; incluso comparado con su antecesor el TraPPE. El campo de fuerzas utilizado por Smith, no obstante que reproduce cualitativamente el fenómeno de la superficie congelada, sobrevalora la tensión superficial en $\sim 6mN \cdot m^{-1}$ la tensión superficial para el decano y es el que muestra más pobre desempeño para esta propiedad comparándolo con todos los campos de fuerzas usados.

Tabla 3.2: Valores obtenidos para la tensión superficial en $mN \cdot m^{-1}$, con los campos de fuerzas aquí usados (superíndice a), los reportados por Amat[68] con NERD y TraPPE (superíndice b) y los utilizados por Smith. Los valores experimentales (Exp.) provienen de la base de datos NIST.[13]

T(K)	TrM[111]	TraPPE ^a	NERD ^a	TraPPE ^b	NERD ^b	Smith et al.	Exp.[13]
hexane							
300	17.8	16.6	18.1	18.9	19.8		17.8
320	15.3	13.7	15.1	17.0	17.9		15.6
340	13.5	12.9	13.3	15.0	15.8		13.5
360	11.5	10.8	10.4	12.8	13.6		11.5
380	9.2	9.1	9.4	10.7	11.4		9.6
400	8.2	6.8	7.2	8.5	9.2		7.7
420	5.6	5.8	6.7	6.4	7.0		5.9
decane							
260	27.0	26.7	25.4			33.3	26.9
280	24.8	23.4	24.1			31.2	25.0
300	24.5	22.0	22.0			29.7	23.2
320	21.4	21.4	20.0			27.1	21.3
380	15.0	14.3	13.9	17.9	18.3		16.1
400	14.8	12.2	13.5	16.3	16.5		14.4
420	12.4	10.2	10.8	14.7	14.7		12.8
440	11.4	9.1	10.2	13.0	12.8		11.2
460	10.2	7.8	9.5	11.2	10.9		9.6
480	7.9	6.5	6.8	9.4	9.0		8.1
500	6.7	5.6	6.6	7.4	7.0		6.6
heptadecane							
303	27.31	24.80	24.70				27.06[114]
323	25.58	23.69	24.65				25.38
343	24.24	21.92	22.05				23.68

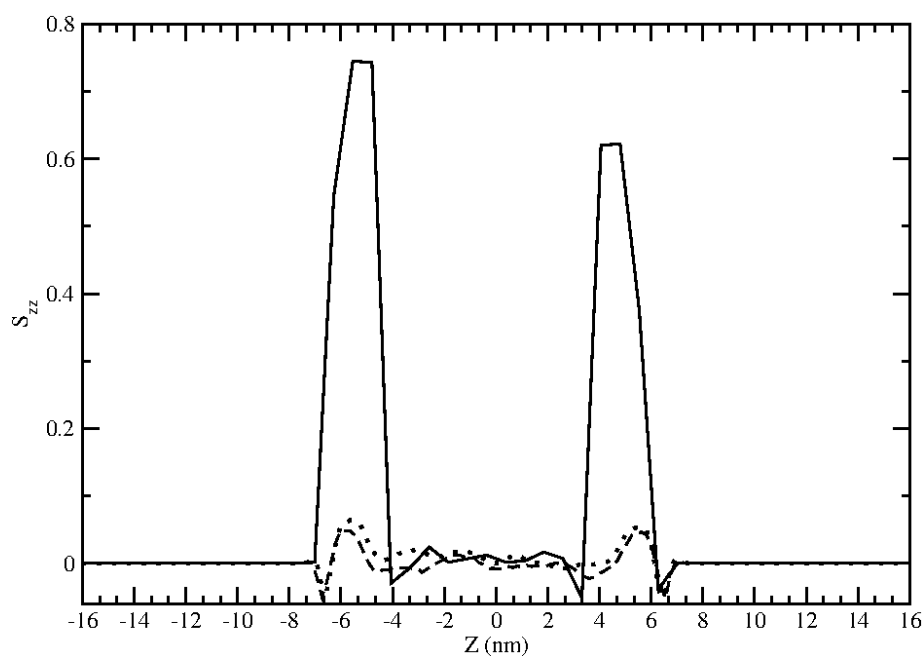


Figura 3.10: Parámetro de orden para el n -heptadecano con el campo de fuerzas reportado por Smith y colaboradores.[60] La línea sólida es para el sistema a 255 K, la línea de puntos a 290 K y la línea discontinua a 300 K. La temperatura de fusión es de 295 K.[13] En la figura puede verse el grosor de los picos lo cual denota el ordenamiento de toda la molécula y no solo del vector formado por los tres átomos contiguos $C_{n+1}C_nC_{n-1}$ que es como está definido el parámetro de orden.

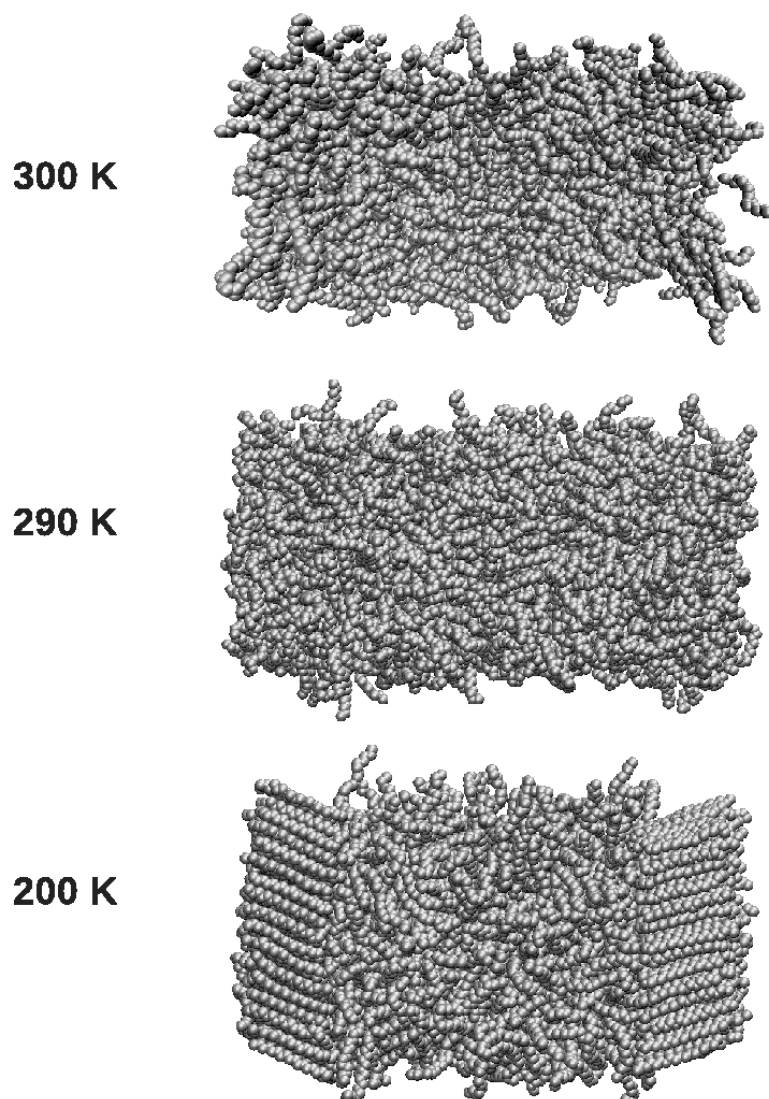


Figura 3.11: Configuraciones del *n*-heptadecano a distintas temperaturas con el campo de fuerzas TrM desarrollado en la presente tesis.[111] A 200 K pueden verse monocapas cristalinas bien definidas en las superficies del fluido.

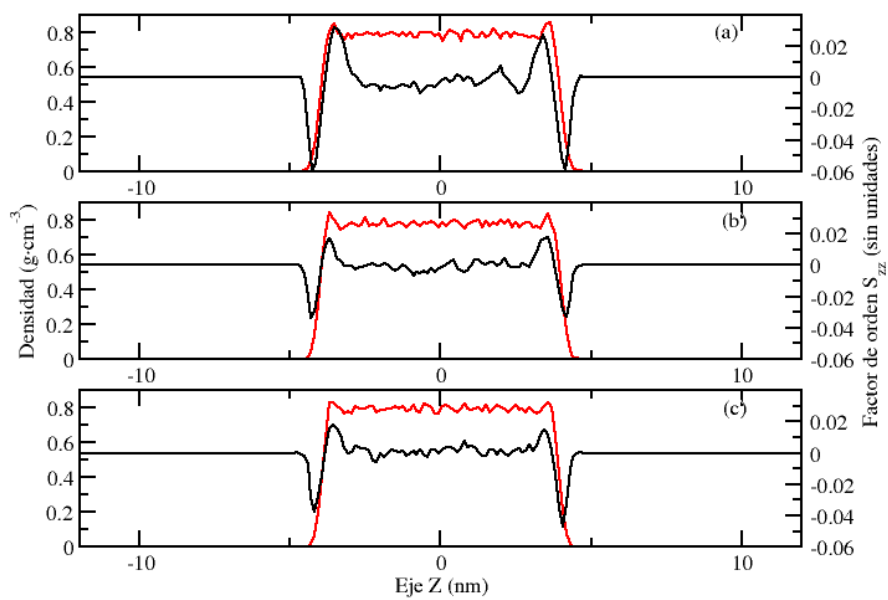


Figura 3.12: Perfiles de densidad (línea roja, eje Y derecho) para el decano a 260 K con los campos de fuerzas (a) TrM, (b) NERD y (c) TraPPE. Para el campo de fuerzas TrM puede verse una mayor tendencia al orden (línea negra, eje Y derecho) comparada con los valores de los otros dos campos de fuerzas empleados.

3.2. Perfluoroalcanos

Las primeras simulaciones para los PFA se enfocaron en la búsqueda del potencial adecuado para las simulaciones, tomando campos de fuerzas y sus parámetros de reportes en la literatura. El potencial óptimo encontrado (detalles del campo de fuerzas en la tabla 2.1), es la combinación de los campos de fuerzas reportado por Escobedo[91] y Baker[82] (EB) como se menciona en el capítulo del método. Este potencial se verificó comparando los valores de las densidades del líquido y de la tensión superficial reportados en la literatura para las cadenas de 6 a 10 carbonos. Los resultados se muestran en la Tabla 3.3 y la Tabla 3.4.

La densidad del líquido y la tensión superficial para la serie de seis a nueve carbonos tienen una diferencia con los experimentales menor del 5%. Para el *F*-decano, el caso es distinto: los valores de estas propiedades discrepan en aproximadamente 26% con los experimentales. Sin embargo, en la Tabla 3.3 y la Tabla 3.4 puede verse que la tendencia de la serie de 6 a 9 carbonos, es un incremento de la densidad no mayor de $0.05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ al pasar de un *F*-alcano al siguiente y un incremento de $\sim 1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ para la tensión superficial a la misma temperatura. En contraste, el incremento del *F*-nonano al *F*-decano es de más de $0.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ para la densidad y de $\sim 3 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ para la tensión superficial. Tomando en cuenta esta circunstancia, se llevó a cabo un análisis de los valores experimentales que fueron asequibles (Tabla 3.5). En las referencias encontradas se encontró una diferencia de $\sim 1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, $\sim 15\%$, entre distintos autores. Esto, hace difícil corroborar simulaciones con experimentos para el caso de los PFA. Tomando en cuenta los valores de la tensión superficial para el *F*-decano obtenidos por otros autores la diferencia de los resultados con simulaciones, usando el campo de fuerzas EB, es menor al 5% como en los demás *F*-alcanos analizados.

Aparte de lo ya mencionado, en lo mejor de los datos disponibles, no se han encontrado datos sobre la densidad de vapor para estos compuestos.

Habiendo comparado la densidad y tensión superficial con los datos experimentales reportados por Dias y colaboradores[118] (los cuales muestran datos a temperaturas mayores que los de Caco cuyos datos son cercanos a la temperatura ambiental) y encontrando una diferencia mínima, se construyó el gráfico de coexistencia líquido - vapor para los PFA (Fig. 3.13). El campo de fuerzas híbrido EB muestra una

Tabla 3.3: Resultados de los cálculos de la densidad de la fase líquida realizados en la presente tesis (EB) y su comparación con los valores experimentales (Exp.) de Caco y colaboradores.[115] (Los valores están reportados en $g \cdot cm^{-3}$)

Temp. (K)	<i>F</i> -hexano		<i>F</i> -heptano		<i>F</i> -octano		<i>F</i> -nonano		<i>F</i> -decano	
	EB	Exp.	EB	Exp.	EB	Exp.	EB	Exp.	EB	Exp.
288	1.621	1.702	1.693	1.755	1.812	1.790	1.705	1.812	1.733	1.953
293	1.610	1.692	1.680	1.742	1.797	1.777	1.697	1.800	1.683	1.941
298	1.598	1.677	1.672	1.728	1.787	1.765	1.686	1.787	1.680	1.930
303	—	—	1.657	1.714	1.771	1.752	1.677	1.775	1.687	1.919
313	—	—	—	—	1.734	1.726	1.658	1.750	1.653	1.896

Tabla 3.4: Resultados de los cálculos de la tensión superficial realizados en este trabajo (EB) y su comparación con los valores experimentales (Exp.) de Caco y colaboradores.[115] (Los valores están reportados en $mN \cdot m^{-1}$).

Temp. (K)	<i>F</i> -hexano		<i>F</i> -heptano		<i>F</i> -octano		<i>F</i> -nonano		<i>F</i> -decano	
	EB	Exp.	EB	Exp.	EB	Exp.	EB	Exp.	EB	Exp.
288	11.88	12.50	13.37	13.60	14.72	14.48	15.57	15.22	15.44	18.90
293	11.38	11.83	12.67	13.08	13.91	13.94	14.29	14.74	14.83	18.60
298	10.71	11.36	12.33	12.58	13.41	13.54	14.01	14.14	14.48	17.95
303	—	—	11.65	11.97	12.86	12.88	13.11	13.71	14.82	17.33
313	—	—	—	—	11.85	11.93	12.65	12.80	14.19	16.44

Tabla 3.5: Valores de la tensión superficial reportados por varios autores para *F*-hexano, *F*-octano y *F*-decano. Los valores están reportados en $mN \cdot m^{-1}$.

Autor	<i>F</i> -hexano (293 K)	<i>F</i> -octano (298 K)	<i>F</i> -decano (318 K)
Mara[116]	12.97	14.47	13.51
Caco[115]	11.83	13.54	—
Ogata[117]	11.91	13.70	13.50
Skripov[99]	11.00	13.54	13.50
Stiles[99]	11.88	—	—
Wesseler[99]	—	13.90	—
Haszeldine[99]	—	13.70	13.65

buena concordancia con los datos experimentales, sobre todo para el *F*-hexano y el *F*-octano. Cabe mencionar que estos gráficos fueron construidos de manera similar a los *n*-alcanos a partir de los perfiles de densidad. De manera análoga que con los *n*-alcanos, se construyeron perfiles de densidad tomando en cuenta el centro de masas de las moléculas estudiadas y se encontraron, igualmente, picos de mayor densidad en la interfase; pero, a diferencia de los *n*-alcanos en donde estos picos se mostraron a temperaturas próximas al punto de fusión, en los perfluoroalcanos se mostraron a temperaturas cercanas a la temperatura ambiental. Este tipo de gráficos se mostrarán más adelante para su comparación con el parámetro de orden.

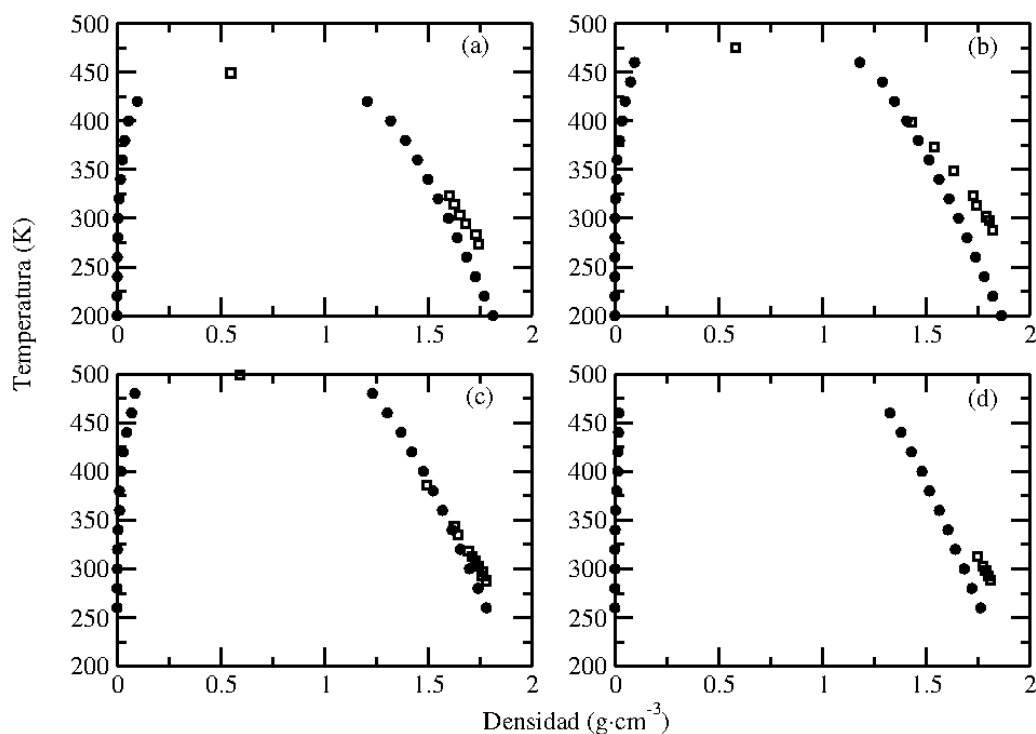


Figura 3.13: Diagramas de coexistencia líquido vapor para (a) *F*-hexano, (b) *F*-heptano, (c) *F*-octano y (d) *F*-nonano. Los símbolos sólidos son los reportados en este trabajo. Los símbolos abiertos son experimentales extraídos digitalmente del artículo de Dias y colaboradores.[118] En lo mejor de los datos disponibles no se encontraron datos suficientes para la construcción de un diagrama similar para el *F*-decano.

Los resultados de la tensión superficial para los *F*-alcanos muestran una tendencia lineal con respecto a la temperatura al igual que los *n*-alcanos (Fig. 3.14). En general, comparando los valores obtenidos con los experimentales, el campo de fuerzas EB tiene una buena coincidencia a temperaturas menores a 350 K y a partir de esta

temperatura los resultados comienzan a alejarse de los valores experimentales. Esta tendencia, puede deberse a la cercanía del punto crítico y a la clara influencia de la electronegatividad del flúor a mayores temperaturas, lo cual no se ha contemplado completamente en el campo de fuerzas EB al utilizarse pseudoátomos neutros. Los resultados para la tensión superficial también se compararon con los resultados de simulación por DM de Amat y colaboradores[68] encontrando una diferencia menor al 2%. De igual manera las simulaciones realizadas en este trabajo son comparables con las anteriores de Dinámica Molecular de otros autores tanto de átomo unido,[68, 91] y de átomos explícitos con OPLS.[75, 119]

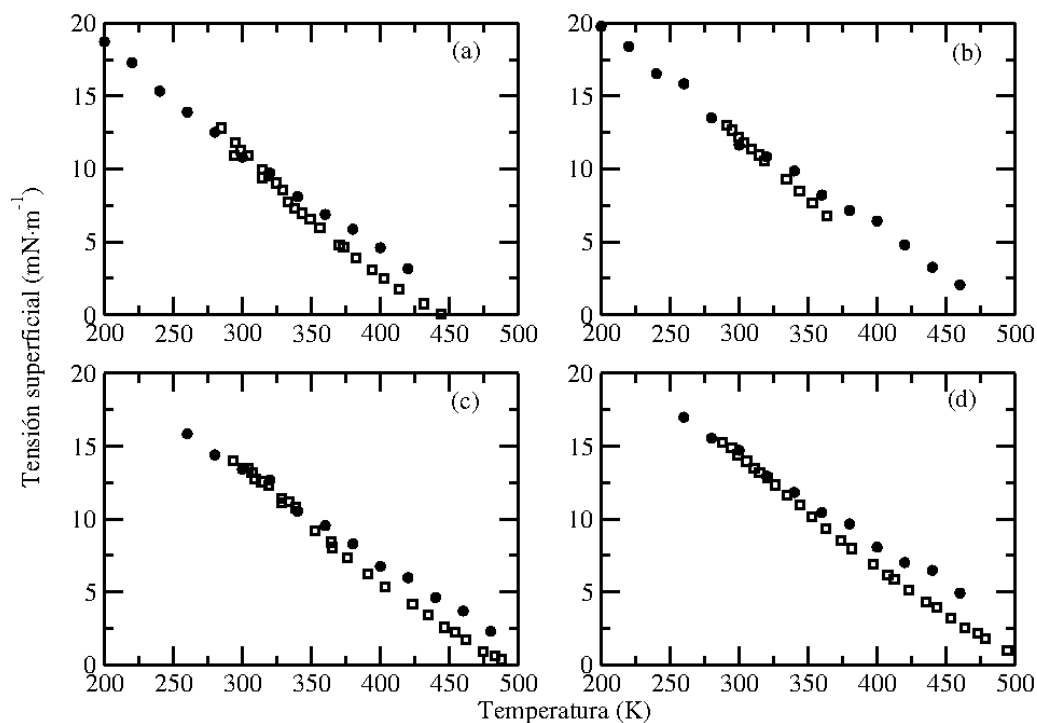


Figura 3.14: Gráfico de la tensión superficial respecto a la temperatura para: (a) *F*-hexano, (b) *F*-heptano, (c) *F*-octano y (d) *F*-nonano. Los símbolos sólidos son los reportados en este trabajo. Los símbolos abiertos son experimentales extraídos digitalmente del artículo de Dias y colaboradores.[118]

De igual manera que con los *n*-alcanos y con objeto de validar el campo de fuerzas para los perfluoroalcanos se realizaron simulaciones con el fin de obtener la presión de vapor de la misma manera que para los *n*-alcanos. Los resultados se muestra en la Fig. 3.15 en la forma de logaritmo de la presión contra el inverso de la temperatura. La tendencia en dicho gráfico es lineal, como se espera para este tipo de gráficos, y

aunque no hay una coincidencia completa con los valores experimentales, tampoco hay una diferencia muy grande con éstos. En lo que respecta al *F*-hexano, en el mejor de los datos disponibles, sólo se encontraron datos de la presión de vapor a temperaturas cercanas a la ambiental.

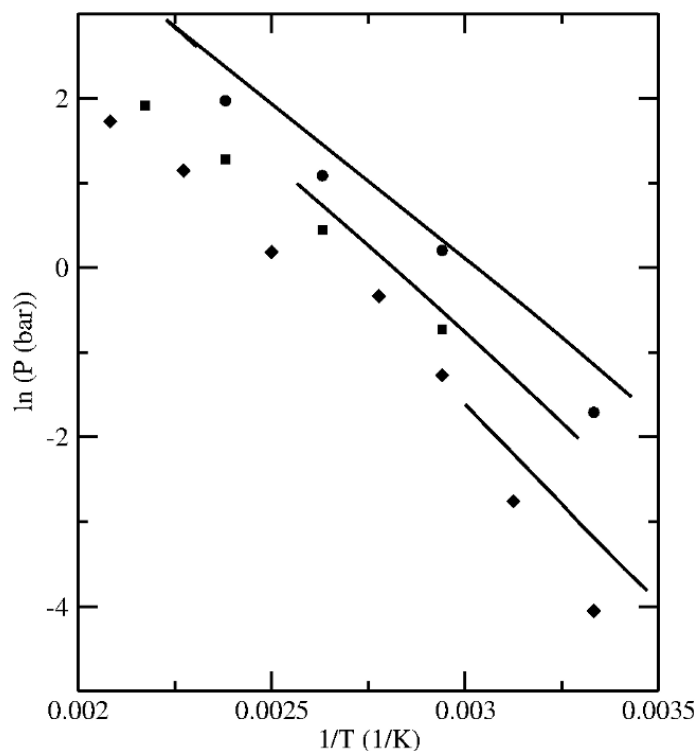


Figura 3.15: Gráfico del logaritmo de la presión de vapor contra la temperatura para el *F*-hexano (círculos), *F*-heptano (cuadros) y *F*-octano (rombos). Los símbolos son los reportados en este trabajo. Las líneas son datos experimentales tomados de Crowder[120] y Mousa[121] para el *F*-hexano, Steele[122] para el *F*-heptano y Días para el *F*-octano.[123]

Por otro lado, en lo concerniente al factor de orden S_{zz} , se encontró una tendencia de picos positivos y negativos en la interfase líquido - vapor al igual que en los *n*-alcanos (Fig. 3.16). Dicha tendencia es más notoria en los *F*-alcanos que con los *n*-alcanos (picos de alrededor de 0.15 para los *F*-alcanos y de 0.02 para *n*-alcanos) llegando a mostrarse aun a temperaturas ambientales, a diferencia de los *n*-alcanos que sólo se muestran a temperaturas cercanas al punto de fusión. Esta tendencia, a temperaturas menores del punto de fusión en los *n*-alcanos, forma una capa cristalina (el llamado *freezing surface*) según lo evidencian datos experimentales[11] y de simulación para los *n*-alcanos de longitud de cadena mayor a 14 carbonos.[60–62]

No obstante, en óptimo de los datos que fueron aseguibles, no se ha reportado este fenómeno con los *F*-alcanos en datos de simulación o experimentales para la interfase líquido-vapor. También, de manera similar a los *n*-alcanos, el perfil de densidad, tomando el centro de masas como referente, muestra picos en la fronteras líquido - vapor (Fig. 3.16), lo cual es evidencia de una mayor concentración de moléculas en esta zona, debido al mayor orden de las moléculas.

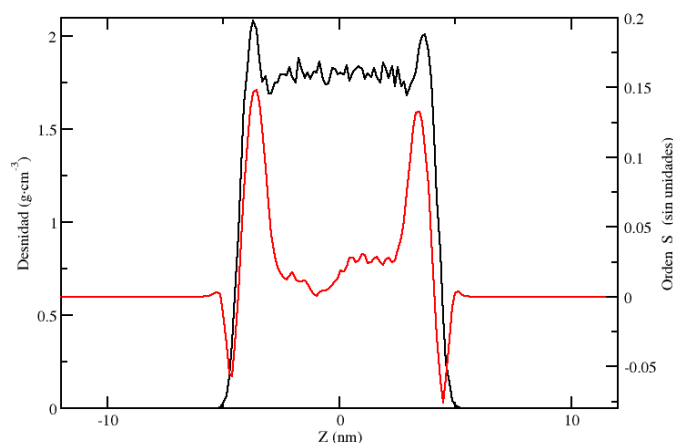


Figura 3.16: Tendencia del orden S_{zz} (línea roja, eje Y derecho) a 288 K para el *F*-decano, donde se muestran dos picos positivos con valores de ~ 0.15 , lo cual muestra la preferencia de las cadenas cercanas a la interfase a acomodarse perpendicular a ésta y paralelas al eje Z . También, se muestra el perfil de densidad, tomando el centro de masas, a la misma temperatura (línea negra, eje Y izquierdo) que muestra unos picos en la interfase. Esto es señal de que hay una mayor concentración de moléculas en la interfase debido al ordenamiento. Los picos negativos del orden muestran el cambio cuando las moléculas pasan del estado líquido al gaseoso.

Tomando en cuenta que los picos son más notorios para los *F*-alcanos con el campo de fuerzas utilizado se procedió a la búsqueda de la formación de una monocapa congelada con el *F*-decano. La elección de esta molécula es que, de entre los perfluoroalcanos estudiados, es la de mayor longitud de cadena, en manera similar con los *n*-alcanos en los cuales la superficie congelada sólo se muestra en cadenas mayores a los 14 carbonos. La formación de la superficie congelada pudo lograrse a 240 K (la temperatura de fusión experimental para el *F*-decano es de 309 K[124]) (Fig. 3.17). En el mejor de los datos aseguibles no hay reportado estimaciones de simulación para el punto de fusión de estas moléculas.

El gráfico del parámetro de orden para la conformación de la superficie congelada muestra unos valores positivos de 0.8 (Fig. 3.18). Esto denota un orden de

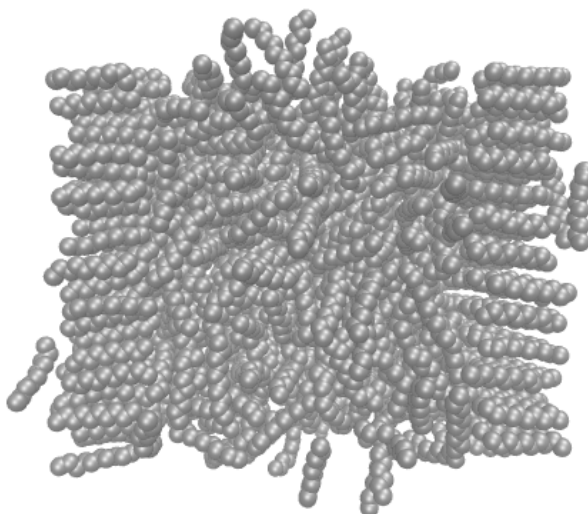


Figura 3.17: Configuración de la superficie congelada para el *F*-decano a 240 K (temperatura de fusión experimental de 399 K[124]) con el campo de fuerzas EB.

las moléculas en la interfase perpendiculares a la superficie. El fenómeno es similar al mostrado con *n*-heptadecano. Esta tendencia puede derivarse del potencial die-dro utilizado, dado que, como se ha mostrado para los *n*-alcanos, el cambio en este potencial influye en la formación de la superficie congelada.

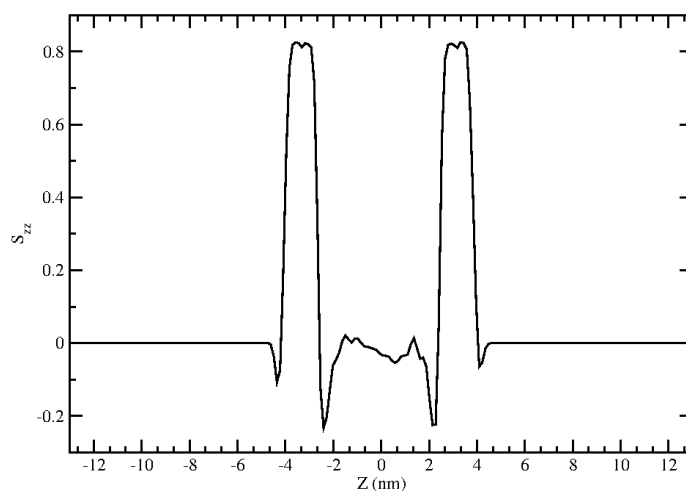


Figura 3.18: Parámetro de orden para el *F*-decano a 240 K con el campo de fuerzas EB.

4

Conclusiones

En el presente trabajo se llevaron a cabo simulaciones por computadora de cadenas de n -alcanos y F -alcanos para estudiar la propiedades de estos fluidos en la interfase líquido - vapor. Para los n -alcanos se trabajó con dos campos de fuerzas bien establecidos NERD y TraPPE. Ambos campos de fuerzas están diseñados para simulaciones en la fase líquido - vapor. Sin embargo, estos campos de fuerzas no dan mucha información acerca de la estructura de las moléculas. Tomando tal situación en cuenta se hizo una modificación al campo el fuerzas TraPPE, cambiando los valores de los parámetros del potencial de ángulo y la forma funcional del potencial para ángulo diedro. Lo anterior con la finalidad de acentuar la estructura tipo *trans* en los n -alcanos. Para validar el nuevo campo de fuerzas, nombrado TrM (TraPPE modificado) se realizaron cálculos para obtener los diagrama de coexistencia líquido vapor, la tensión superficial y la presión de vapor, propiedades que pudieron ser reproducidas satisfactoriamente y comparadas tanto con resultados experimentales como de simulación. Dichas propiedades no sólo pudieron ser reproducidas, sino que en el caso de la tensión superficial hubo una mejora significativa cuyos resultados para los n -alcanos casi coinciden con los experimentales.

También se encontró tendencia de ordenamiento de las moléculas con el factor de estructura S_{zz} en las interfases de los sistemas simulados a bajas temperaturas. Dicha tendencia se hizo evidente con la presencia de dos picos, negativo y positivo, en la interfase. Aunado a esto, el perfil de densidad tomando en cuenta el centro de masas molecular mostró un pico de mayor densidad en la interfase que coincide con el

pico positivo del factor de estructura, demostrando la mayor cantidad de moléculas en esa zona debido al ordenamiento.

Partiendo de este comportamiento en dichas simulaciones se procedió a simular el fenómeno de la superficie congelada (formación de una monocapa cristalina en la superficie del líquido) reportada por varios autores tanto computacional como experimentalmente. El nuevo campo de fuerzas (TrM) aquí propuesto pudo reproducir el fenómeno de la superficie congelada; pero a temperaturas menores a las empleadas por otros autores. A pesar de esto, los valores de la tensión superficial con el campo de fuerzas TrM tiene un mejor desempeño que el campo de fuerzas utilizado para reproducir la superficie congelada.

Para los perfluoroalcanos se propone un potencial híbrido tomando el campo de fuerzas para dichas moléculas desarrollado por Escobedo y colaboradores y adaptándole el potencial de ángulo diedro desarrollado por Baker a partir de cálculos de química computacional. Para validar el nuevo campo de fuerzas se realizaron simulaciones para obtener propiedades tales como la densidad, la tensión superficial y la presión de vapor. Comparando los resultados de estas simulaciones con los experimentales se encontró una coincidencia satisfactoria con error menor al 5% para la mayoría de los casos. Los diagramas de coexistencia líquido - vapor para las simulaciones de estos compuestos, para el *F*-octano y *F*-nonano, tienden a sobrestimar los valores, de tal manera que su tendencia supone una temperatura crítica mayor a la experimental. En el caso de la tensión superficial de los PFA, ésta tiene una tendencia lineal con respecto a la temperatura y los resultados, a partir de ~ 350 K comienzan a alejarse un poco de los experimentales aunque esta diferencia no es mayor al 10% como en la mayoría de las simulaciones reportadas para estos compuestos. Estos dos casos pueden deberse a que, en el campos de fuerzas propuesto, no se haya incluido la influencia del momento dipolar debido a la diferencia de electronegatividad entre el flúor y el carbono. Sin embargo, es notorio, que las simulaciones de DM realizadas con modelos de átomos explícitos en los cuales sí se toma en cuenta este hecho, por medio de cargas en los átomos, no arrojan mejores valores que los aquí mostrados. Asimismo, en lo mejor de la literatura disponible, no se encontraron simulaciones de DM que se acercaran a la temperatura crítica.

Al igual que con los *n*-alcanos, se encontró una tendencia de ordenamiento de las moléculas en las interfases. Hecho evidenciado por la presencia de dos picos positivo y negativo en el gráfico del factor de estructura S_{zz} en las interfases de los sistemas simulados. El pico positivo del factor de estructura para los perfluroalcanos es incluso más notorio que para los *n*-alcanos. Dicho pico positivo coincide con el pico de mayor número de moléculas del perfil de densidad, construido tomando como referencia el centro de masas molecular. Partiendo de estos datos se hicieron simulaciones a temperaturas por debajo del punto de fusión experimental para el *F*-decano encontrando la formación de una superficie congelada a 240 K, 69 grados abajo del punto de fusión. En ambos casos *n*-alcanos y *F*-alcanos, el pico negativo del factor de estructura es propuesto como debido al cambio entre fases lo cual hace cambiar de manera abrupta el orden de las moléculas.

5

Trabajo futuro

Para el seguimiento de este trabajo de tesis se proponen los siguientes puntos:

- Tomando en cuenta el éxito del cálculo de la tensión superficial del *n*-heptadecano, realizar simulaciones para *n*-alcanos de mayor longitud de cadena. La misma propuesta se extiende para los perfluoroalcanos y encontrar si el campo de fuerzas aquí propuesto es viable para *F*-alcanos de longitudes de cadena mayores a 10 carbonos.
- Los parámetros para el campo de fuerzas aquí propuesto y descrito para los *n*-alcanos (TrM) aún no son los óptimos para el cálculo de las densidades de vapor y de líquido si se le compara con su antecesor TraPPE y con el campo de fuerzas NERD. Es aconsejable realizar simulaciones en la búsqueda de los valores que mejoren este hecho.
- En virtud de que los perfluoroalcanos han sido propuestos por algunos autores como materiales de partida para la elaboración de pinturas antiadherentes (antigrafitis), realizar simulaciones sobre superficies sólidas tales como sílices y metales. Lo anterior con la finalidad de obtener sistemas modelo y analizar computacionalmente la interacción de los *F*-alcanos sobre tales superficies en la búsqueda y predicción de materiales viables para sintetizar pinturas antiadherentes. En el mismo tenor, es de interés realizar simulaciones de mezclas *F*-alcanos/*n*-alcanos dada sus características en la tensión superficial que han sido reportados por varios autores.

Referencias

- [1] Chow Pangtay, S. *Petroquímica Y Sociedad*, 2nd ed.; Fondo de Cultura Económica: Mexico, D. F., 1998.
- [2] McCain, W. D. *The Properties of Petroleum Fluids*; PennWell Corporation, 1990.
- [3] Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245–269.
- [4] Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 987–1007.
- [5] Diaz-Requejo, M. M.; Perez, P. J. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3379–3394.
- [6] Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879–2932.
- [7] Fokin, A. A.; Schreiner, P. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1551–1594.
- [8] Sautet, P.; Delbecq, F. *Chem. Rev.* **2009**, *110*, 1788–1806.
- [9] McMurry, J. *Organic Chemistry*; Brooks/Cole, 2011.
- [10] Earnshaw, J. C.; Hughes, C. J. *Phys. Rev. A* **1992**, *46*, R4494–R4496.
- [11] Wu, X. Z.; Sirota, E. B.; Sinha, S. K.; Ocko, B. M.; Deutsch, M. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 958–961.
- [12] Lang, P. J. *Phys.: Condens. Matter.* **2004**, *16*, R699.
- [13] Linstrom, P.; Mallard, W. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*; NIST Standard Reference Database 69; National Institute of Standards and Technology, 2013.

- [14] Rolo, L. I.; Caco, A. I.; Queimada, A. J.; Marrucho, I. M.; Coutinho, J. A. P. *J. Chem. Eng. Data* **2002**, *47*, 1442–1445.
- [15] Jasper, J. J.; Kerr, E. R.; Gregorich, F. *J. Am. Chem. Soc* **1953**, *75*, 5252–5254.
- [16] McLure, I. A.; Sipowska, J. T.; Pegg, I. L. *J. Chem. Thermody.* **1982**, *14*, 733 – 741.
- [17] Jasper, J. J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1972**, *1*, 841–1010.
- [18] Koefoed, J.; Villadsen, J. *Acta Chem. Scand.* **1958**, *12*, 1124–1136.
- [19] Filler, R.; Saha, R. *Future Med. Chem.* **2009**, *1*, 777–791.
- [20] O'Hagan, D. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 308–319.
- [21] Lemal, D. M. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1–11.
- [22] McKeen, L. W. *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook: The Definitive User's Guide*; Elsevier Science, 2007.
- [23] Kirsch, P. *Modern Fluoroorganic Chemistry*; Wiley, 2006.
- [24] McBee, E. T. *Ind. Eng. Chem.* **1947**, *39*, 236–237.
- [25] Lttschwager, N. O. B.; Wassermann, T. N.; Mata, R. A.; Suhm, M. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 463–466.
- [26] Golden, W. G.; Brown, E. M.; Solem, S. E.; Zoellner, R. W. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2008**, *867*, 22–27.
- [27] Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B. *Organic Chemistry, 9TH ED*; Wiley USA Pvt. Limited, 2008.
- [28] Okazoe, T. *P. Jpn. Acad., B-Phys.* **2009**, *85*, 276–289.
- [29] Krafft, M. P. *Lipid Assemblies for Drug Delivery* **2001**, *47*, 209–228.
- [30] Wild, J. M.; Hersman, F. W.; Patz, S.; Muradian, I.; Hrovat, M. I.; Hatabu, H.; Butler, J. P.; Schreiber, W. G.; Dietrich, O. In *MRI of the Lung*; Kauczor, H.-U., Ed.; Medical Radiology; Springer Berlin Heidelberg, 2009; pp 35–90.

- [31] Squires, J. E. *Science* **2002**, *295*, 1002–1005.
- [32] Riess, J. G. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2797–2920.
- [33] Krafft, M. P.; Riess, J. G. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 1185–1198.
- [34] Dietz, N. M.; Joyner, M. J.; Warner, M. A. *Anesthesia & Analgesia* **1996**, *82*, 390–405.
- [35] Castro, C. I.; Briceno, J. C. *Artificial Organs* **2010**, *34*, 622–634.
- [36] Koch, W.; Holthausen, M. C. *A chemist's guide to density functional theory*; Wiley-VCH, 2000.
- [37] Schaefer, H. F. *Quantum Chemistry: The Development of Ab Initio Methods in Molecular Electronic Structure Theory*; Dover Publications, 2004.
- [38] Fauchre, J. L. *QSAR: quantitative structure-activity relationships in drug design : proceedings of the 7th European Symposium on QSAR, Interlaken, Switzerland, 5-9 September 1988*; Liss, 1989.
- [39] Fishman, G. *Monte Carlo: Concepts, Algorithms, and Applications*; Springer, 1996.
- [40] Allen, M. *John von Neumann Institute for Computing, Julich, 23*, 1–28.
- [41] Allen, P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon Press, 1989.
- [42] van Gunsteren, W. F.; Berendsen, H. J. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 992–1023.
- [43] Haile, J. M. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*; Wiley, 1997.
- [44] Rapaport, D. C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*; Cambridge University Press, 2004.

- [45] Karr, J.; Sanghvi, J.; Macklin, D.; Gutschow, M.; Jacobs, J.; Bolival Jr., B.; Assad-Garcia, N.; Glass, J.; Covert, M. *Cell* **2012**, *150*, 389–401.
- [46] Moore, G. E. *Proceedings of the IEEE* **1998**, *86*, 82–85.
- [47] Morrell, W. E.; Hildebrand, J. H. *J. Chem. Phys.* **1936**, *4*, 224–227.
- [48] Alder, B. J.; Wainwright, T. E. *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 1208–1209.
- [49] Rahman, A. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, A405–A411.
- [50] Verlet, L. *Phys. Rev.* **1967**, *159*, 98–103.
- [51] Shih, A. Y.; Arkhipov, A.; Freddolino, P. L.; Schulten, K. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3674–3684.
- [52] Shelley, J. C.; Shelley, M. Y.; Reeder, R. C.; Bandyopadhyay, S.; Klein, M. L. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4464–4470.
- [53] Shelley, J. C.; Shelley, M. Y.; Reeder, R. C.; Bandyopadhyay, S.; Moore, P. B.; Klein, M. L. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9785–9792.
- [54] Maerzke, K. A.; Siepmann, J. I. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 3452–3465.
- [55] Avendaño, C.; Gil-Villegas, A. *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 1475–1486.
- [56] Satoh, A. *Introduction to Practice of Molecular Simulation: Molecular Dynamics, Monte Carlo, Brownian Dynamics, Lattice Boltzmann and Dissipative Particle Dynamics*; Elsevier Science, 2010.
- [57] Lyubartsev, A. P.; Nordenschild, L. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4335–4342.
- [58] Fried, J. In *Physical Properties of Polymers Handbook*; Mark, J., Ed.; Springer New York, 2007; pp 59–65.
- [59] Monticelli, L.; Tieleman, D. P. *Biomolecular Simulations; Methods in Molecular Biology*; 2012; Vol. 924; pp 197–213.
- [60] Smith, P.; Lynden-Bell, R. M.; Earnshaw, J. C.; Smith, W. *Mol. Phys.* **1999**, *96*, 249–257.

- [61] Li, H. Z.; Yamamoto, T. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5774–5780.
- [62] Shimizu, T.; Yamamoto, T. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 3351–3359.
- [63] Nath, S. K.; Escobedo, F. A.; de Pablo, J. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9905–9911.
- [64] Martin, M. G.; Siepmann, J. I. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2569–2577.
- [65] Noe Mendoza, F.; Lopez-Rendon, R.; Lopez-Lemus, J.; Cruz, J.; Alejandre, J. *Mol. Phys.* **2008**, *106*, 1055–1059.
- [66] Müller, E. A.; Mejía, A. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 12822–12834.
- [67] Chilukoti, H. K.; Kikugawa, G.; Ohara, T. *Int. J. Heat Mass Transfer* **2013**, *59*, 144–154.
- [68] Amat, M. A.; Rutledge, G. C. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114704–9.
- [69] Ismail, A. E.; Tsige, M.; Veld In 't, P. J.; Grest, G. S. *Mol. Phys.* **2007**, *105*, 3155–3163.
- [70] Oliveira, M.; Marrucho, I.; Coutinho, J.; Queimada, A. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, *267*, 83–91.
- [71] Llovel, F.; Galindo, A.; Blas, F. J.; Jackson, G. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 024704–19.
- [72] Maghari, A.; Najafi, M. *J. Solution Chem.* **2010**, *39*, 31–41.
- [73] Shin, S.; Collazo, N.; Rice, S. A. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1352–1366.
- [74] Hariharan, A.; Harris, J. G. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 4156–4165.
- [75] Cui, S.; Siepmann, J.; Cochran, H.; Cummings, P. *Fluid Phase Equilib.* **1998**, *146*, 51–61.
- [76] Watkins, E. K.; Jorgensen, W. L. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4118–4125.
- [77] Borodin, O.; Smith, G. D.; Bedrov, D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9912–9922.

- [78] Song, W.; Rossky, P. J.; Maroncelli, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 9145–9162.
- [79] Zhang, L.; Siepmann, J. I. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *109*, 2911–2919.
- [80] Nogueira, J. J.; Martinez-Nunez, E.; Vazquez, S. A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3300–3312.
- [81] Pineiro, A.; Prieto, G.; Ruso, J. M.; Verdes, P. V.; Sarmiento, F. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *329*, 351–356.
- [82] Lee, S.-J.; Olsen, B.; Schlesinger, P. H.; Baker, N. A. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 10086–10096.
- [83] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [84] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [85] Thom H. Dunning, J. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [86] Morgado, P.; McCabe, C.; M. Filipe, E. *J. Fluid Phase Equilib.* **2005**, *228–229*, 389–393.
- [87] dos Ramos, M. C.; Blas, F. J. *Mol. Phys.* **2010**, *108*, 1349–1365.
- [88] Wu, X. Z.; Sirota, E. B.; Sinha, S. K.; Ocko, B. M.; Deutsch, M. *Phys. Rev. Letters* **1993**, *70*, 958–961.
- [89] Momany, F. A.; McGuire, R. F.; Burgess, A. W.; Scheraga, H. A. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 2361–2381.
- [90] Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz, K. M.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179–5197.
- [91] Escobedo, F. A.; Chen, Z. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11463–11473.
- [92] Orea, P.; López-Lemus, J.; Alejandre, J. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 114702.

- [93] Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684–3690.
- [94] Hess, B.; Bekker, H.; Berendsen, H. J. C.; Fraaije, J. G. E. M. *J. Comput. Chem.* **1997**, *18*, 1463–1472.
- [95] Hess, B.; Kutzner, C.; van der Spoel, D.; Lindahl, E. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 435–447.
- [96] Myers, D. *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*; John Wiley & Sons, 1991.
- [97] Safran, S. *Statistical thermodynamics of surfaces, interfaces, and membranes*; Westview Press, 2003.
- [98] Rowlinson, J. S. *Cohesion: A Scientific History of Intermolecular Forces*; Cambridge University Press, 2002.
- [99] Wohlfarth, C.; Lechner, M. D. *Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures: (Supplement to IV/16)*; Springer, 2008.
- [100] Rideal, E. K. *An introduction to surface chemistry*; The University Press, 1926.
- [101] Fowler, R. H. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1937**, *159*, 229–246.
- [102] Kirkwood, J. G.; Buff, F. P. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 338–343.
- [103] Harris, J. G. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5077–5086.
- [104] Vermeer, L.; Groot, B.; Rat, V.; Milon, A.; Czaplicki, J. *Eur. Biophys. J.* **2007**, *36*, 919–931.
- [105] Oldfield, E.; Chapman, D.; Derbyshire, W. *FEBS Letters* **1971**, *16*, 102–104.
- [106] Douliez, J.-P.; Ferrarini, A.; Dufourc, E.-J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2513–2518.
- [107] Seelig, J. *Q. Rev. Biophys.* **1977**, *10*, 353–418.
- [108] van Gunsteren, W. F.; Mark, A. E. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 6109–6116.

- [109] Wang, J.; Wolf, R. M.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A.; Case, D. A. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1157–1174.
- [110] Martin, M. G.; Siepmann, J. I. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2569–2577.
- [111] Hernandez, D. A.; Dominguez, H. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 134702–9.
- [112] Tsuchiya, Y.; Hasegawa, H.; Iwatsubo, T. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 2484–2488.
- [113] Zhang, Y.; Maginn, E. J. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 144116.
- [114] Jasper, J. J.; Kring, E. V. *J. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 1019–1021.
- [115] Caco, A. I.; Dias, A. A.; Marrucho, I. M.; Pineiro, M.; Santos, L. B.; Coutinho, J. P. Thermophysical properties of perfluoralkanes. Fifteenth Symposium on Thermophysical Properties. 15, 2003.
- [116] Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Queimada, A. J.; Marrucho, I. M.; Coutinho, J. A. P. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 1820–1824.
- [117] Sakka, T.; Ogata, Y. H. *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 371–375.
- [118] Dias, A.; Llovel, F.; Coutinho, J.; Marrucho, I.; Vega, L. *Fluid Phase Equilibr.* **2009**, *286*, 134–143.
- [119] Tsigge, M.; Grest, G. S. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5029–5035.
- [120] Crowder, G. A.; Taylor, Z. L.; Reed, T. M.; Young, J. A. *J. Chem. Eng. Data* **1967**, *12*, 481–485.
- [121] Mousa, A. H. N. *J. Chem. Eng. Data* **1978**, *23*, 133–134.
- [122] Steele, W. V.; Chirico, R. D.; Knipmeyer, S. E.; Nguyen, A. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, *42*, 1021–1036.
- [123] Dias, A.; Caco, A.; Coutinho, J.; Santos, L.; Piñeiro, M.; Vega, L.; Gomes, M. C.; Marrucho, I. *Fluid Phase Equilibr.* **2004**, *225*, 39–47.
- [124] Dias, A.; Llovel, F.; Coutinho, J.; Marrucho, I.; Vega, L. *Fluid Phase Equilibr.* **2009**, *286*, 134–143.