



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**Departamento de Ingeniería Mecánica**



**TRANSPORTE DE AGUA EN CANALES SUB-NANOMÉTRICOS COMPUESTOS POR  
NITRURO DE BORO HEXAGONAL: UN ESTUDIO ATOMÍSTICO**

Tesis presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para  
optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con Mención en Ingeniería Mecánica

Por: Jorge Ignacio López Gutiérrez  
Profesor Guía: Dr. Enrique Ignacio Wagemann Herrera

Concepción, Chile 2023

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

## **Agradecimientos**

Powered@NLHPC: Esta investigación fue parcialmente apoyada por la infraestructura de supercómputo del NLHPC (ECM-02)

Esta investigación fue parcialmente financiada por la Vicerrectoría de la Universidad de Concepción, bajo el proyecto VRID N°2021000197INI

## Tabla de Contenido

CAPÍTULO 1.....	1
1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Identificación y cuantificación del problema/oportunidad .....	1
1.2 Estado del arte.....	1
1.2.1 Conductos sub-nanométricos: confinamiento extremo .....	1
1.2.2 Flujo de agua en nano canales de grafeno .....	2
1.2.3 Flujo de agua en nano canales de nitruro de boro hexagonal .....	2
1.2.4 Modelos experimentales de canales sub-nanométricos .....	3
1.3 Solución propuesta.....	4
1.4 Hipótesis y objetivos.....	5
1.4.1 Hipótesis.....	5
1.4.2 Objetivos.....	5
CAPÍTULO 2.....	6
2 Marco teórico .....	6
2.1 Condición de deslizamiento .....	6
2.2 Tamaño de canal.....	7
2.3 Efecto del desalineamiento relativo entre las paredes del canal sobre la resistencia al transporte de agua .....	9
2.4 Diferencias entre canales compuestos de GE y canales compuestos por h-BN.....	10
CAPÍTULO 3.....	12
3 Fundamentos de simulaciones de dinámica molecular .....	12
3.1 Simulaciones de dinámica molecular.....	13
3.2 Modelado de interacción entre moléculas .....	14
3.2.1 Potencial de Tersoff .....	15
3.2.2 Potenciales no enlazantes o intermoleculares .....	17
3.3 Ensamblajes termodinámicos .....	19
3.3.1 Termostato .....	19
3.4 Caja de simulación y condiciones de borde periódicas.....	20
3.5 Radio de corte .....	20
3.5.1 Lista de Verlet .....	21
3.6 Sumatoria de Ewald .....	21
3.6.1 Modelo Particle-Particle-Particle-Mesh.....	22
CAPÍTULO 4.....	23

4	METODOLOGÍA .....	23
4.1	Modelos de agua .....	23
4.1.1	Modelo TIP4P/2005.....	24
4.2	Construcción del nitruro de boro hexagonal .....	25
4.3	Desalineamiento de las capas de h-BN que componen el canal .....	27
4.4	Detalles de los sistemas para las simulaciones MD .....	28
4.5	Detalles de las simulaciones de dinámica molecular .....	28
4.6	Llenado de canales .....	29
4.7	Simulación NVT .....	30
4.8	Formalismo de Green-Kubo.....	32
	CAPÍTULO 5.....	33
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
5.1	Energía libre de Gibbs.....	38
	CAPÍTULO 6.....	42
6	CONCLUSIONES .....	42
	Bibliografía.....	43
	ANEXOS.....	47

## Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades del modelo rígido de agua TIP4P/2005. ....	24
Tabla 2. Coordenadas de los átomos para la construcción de la molécula de agua. ....	25
Tabla 3. Coordenadas de los átomos para la construcción de la celda unitaria de h-BN.....	25
Tabla 4. Parámetros utilizados para las interacciones intermoleculares entre las moléculas de agua y las moléculas de N y B.....	29
Tabla 5. Parámetros utilizados para las interacciones intermoleculares entre las distintas láminas de h-BN. ....	29
Tabla 6. Coeficiente de fricción calculados según el desplazamiento relativo en la dirección $y$ . 37	
Tabla 7. Coeficiente de fricción calculados según el desplazamiento relativo en la dirección $x$ . 38	
Tabla 8. Direcciones de flujo para los coeficientes de fricción mínimos y máximos para los casos de desplazamiento relativo en la dirección $y$ . ....	38
Tabla 9. Direcciones de flujo para los coeficientes de fricción mínimos y máximos para los casos de desplazamiento relativo en la dirección $x$ .....	38

## Índice de Figuras

Figura 1. Representación esquemática del GE.....	2
Figura 2. Representación esquemática del h-BN.....	3
Figura 3. Modelo experimental de una heteroestructura conformada por GE y hBN. (Imagen extraída de [19]). .....	4
Figura 4. Flujo de agua a través de canales compuesto de grafito (triángulos grises), h-BN (cuadrados verdes) y un dispositivo asimétrico conformado por grafito y h-BN (círculos cian). (Imagen extraída de [19]). .....	4
Figura 5. Figura esquemática de la condición de no deslizamiento de Navier (Extraído de [38]).	7
Figura 6. Perfiles de densidad del agua como función de la altura del canal (z) hasta el centro de masa de los carbonos que conforman las láminas que confinan el canal (Imagen extraída de [10]). .....	8
Figura 7. Variación del coeficiente de fricción con respecto a la dirección con la que entra el agua al canal y el desplazamiento relativo entra la hoja superior de GE con respecto a la hoja inferior de GE. (a) Coeficientes de fricción reportados para los casos de desplazamiento en el eje y, (b) Coeficientes de fricción reportados para los casos de desplazamiento en el eje x (Imagen extraída de [9]). .....	9
Figura 8: Topología de la energía potencial presentada para diferentes desalineamientos relativos entre la capa superior e inferior de GE. Los puntos rojos y negros representan la posición en el plano xy para la hoja de GE inferior y superior respectivamente. (a) $\delta y^* = 0.0$ , (b) $\delta y^* = 0.25$ , (c) $\delta y^* = 0.333$ , (d) $\delta y^* = 0.5$ (Imagen extraída de [9]). .....	10
Figura 9. Comparación entre el coeficiente de fricción calculado para las interacciones entre el agua en canales de GE y canales de h-BN.....	11
Figura 10. Topología de la energía libre de Gibbs del agua en contacto con a) GE y b) h-BN. (Imagen extraída de [12]). .....	11
Figura 11. Representación esquemática de los tipos de interacciones intramoleculares e intermoleculares (Adaptada de [47]). .....	15
Figura 12. Potencial de Lennard-Jones con parámetros $\varepsilon = 1$ y $\sigma = 1$ (Adaptado de [53]). .....	18
Figura 13. Caja de simulación y condiciones de borde de periódicas utilizadas en simulaciones MD. Se puede notar que los átomos opacos son las imágenes de los átomos que están en los bordes de la caja de simulación.....	20
Figura 14. Lista de Verlet (Extraída de [52]). .....	21
Figura 15. Modelo de agua TIP4P/2005.....	24
Figura 16. Construcción del modelo molecular del agua. ....	25
Figura 17. Construcción de la celda unitaria compuesta de B y N. ....	26
Figura 18. Construcción de la lámina de h-BN.....	26
Figura 19. Esquema del desplazamiento entre la lámina superior de h-BN con respecto a la lámina inferior, donde la lámina superior está representada por el color azul y rosado y la lámina inferior está representada por el color rojo y blanco, (a) Desplazamiento en el eje y, (b) desplazamiento en el eje x. ....	28
Figura 20. Longitudes utilizadas para el espacio entre láminas de h-BN y altura del canal. ....	28
Figura 21. Vista lateral del sistema conformado para la simulación de llenado de canal. ....	30
Figura 22. Vista lateral del sistema conformado para la simulación NVT. ....	31
Figura 23. Sistema realizado para simular el paso de agua dentro del canal sub-nanométrico conformado por h-BN en una configuración NVT. ....	31
Figura 24. Simulación NVT en un paso de tiempo aleatorio.....	31
Figura 25. Función de autocorrelación normalizada para el sistema completamente alineado ( $\delta x^* = \delta y^* = 0$ ). .....	33

Figura 26. Coeficiente de fricción calculada mediante la relación de Green-Kubo para el sistema completamente alineado ( $\delta x^* = \delta y^* = 0$ ). .....	34
Figura 27. Función de autocorrelación normalizada para $\delta y^* = 0.5$ .....	35
Figura 28. Coeficiente de fricción calculado mediante la relación de Green-Kubo para $\delta y^* = 0.5$ . .....	35
Figura 29. Resultados calculados en función de los desplazamientos relativos entre capas de h-BN, (a) coeficiente de fricción en función del desplazamiento normalizado en x, (b) coeficiente de fricción en función del desplazamiento normalizado en y, (c) ángulos de flujo para obtener el máximo coeficiente de fricción y el mínimo coeficiente de fricción en los casos de desplazamiento normalizado en x, (d) ángulos de flujo para obtener el máximo coeficiente de fricción y el mínimo coeficiente de fricción en los casos de desplazamiento normalizado en y.....	37
Figura 30. Topología de la energía libre de Gibbs para los casos de desplazamiento en el eje y, (a) topología de la energía libre para un caso de desplazamiento relativo de $\delta y^* = 0$ , (b) topología de la energía libre para un caso de desplazamiento relativo de $\delta y^* = 0.125$ , (c) topología de la energía libre para un caso de desplazamiento relativo de $\delta y^* = 0.25$ , (d) topología de la energía libre para un caso de desplazamiento relativo de $\delta y^* = 0.375$ , (e) topología de la energía libre para un caso de desplazamiento relativo de $\delta y^* = 0.5$ .....	40
Figura 31. Distribución de cargas para los casos de desplazamiento en el eje y, (a) distribución de cargas para un caso de desplazamiento relativo de $\delta y^* = 0$ , (b) distribución de cargas para un caso de desplazamiento relativo de $\delta y^* = 0.125$ , (c) distribución de cargas para un caso de desplazamiento relativo de $\delta y^* = 0.25$ , (d) distribución de cargas para un caso de desplazamiento relativo de $\delta y^* = 0.375$ , (e) distribución de cargas para un caso de desplazamiento relativo de $\delta y^* = 0.5$ .....	41
Figura 32. Función de autocorrelación normalizada para $\delta y^* = 0.125$ . .....	47
Figura 33. Función de autocorrelación normalizada para $\delta y^* = 0.25$ .....	47
Figura 34. Función de autocorrelación normalizada para $\delta y^* = 0.375$ . .....	48
Figura 35. Función de autocorrelación normalizada para $\delta x^* = 0.125$ .....	48
Figura 36. Función de autocorrelación normalizada para $\delta x^* = 0.25$ .....	49
Figura 37. Función de autocorrelación normalizada para $\delta x^* = 0.375$ .....	49
Figura 38. Coeficiente de fricción calculado mediante la relación de Green-Kubo para $\delta y^* = 0.125$ . .....	50
Figura 39. Coeficiente de fricción calculado mediante la relación de Green-Kubo para $\delta y^* = 0.25$ . .....	50
Figura 40. Coeficiente de fricción calculado mediante la relación de Green-Kubo para $\delta y^* = 0.375$ . .....	51
Figura 41. Coeficiente de fricción calculado mediante la relación de Green-Kubo para $\delta x^* = 0.125$ . .....	51
Figura 42. Coeficiente de fricción calculado mediante la relación de Green-Kubo para $\delta x^* = 0.25$ . .....	52
Figura 43. Coeficiente de fricción calculado mediante la relación de Green-Kubo para $\delta x^* = 0.375$ . .....	52
Figura 44. Coeficiente de fricción calculado mediante la relación de Green-Kubo para $\delta x^* = 0.375$ . .....	53



## Resumen

En los últimos años, se ha demostrado que los materiales bidimensionales, como el nitruro de boro hexagonal (h-BN), poseen un potencial significativo para diversas aplicaciones, como generación de energía, desalinización y separación molecular, debido a sus propiedades de transporte de fluidos. En este estudio, se llevaron a cabo simulaciones de dinámica molecular para investigar la resistencia al transporte de agua en canales sub-nanométricos formados por h-BN, así como el efecto de la desalineación relativa entre las paredes del canal. Se crearon varios sistemas simulando el desplazamiento relativo entre la capa superior e inferior de los sólidos que conforman el canal. Estos canales consisten en dos capas de h-BN con una altura de 6.8 Å medida desde los centros de masa de las láminas interiores.

En este trabajo, se llevó a cabo simulaciones de dinámica molecular utilizando potenciales específicos para modelar las interacciones intra e intermoleculares. Para la modelación intramolecular del h-BN, se utilizó el potencial Tersoff, que permite describir adecuadamente las interacciones entre los átomos de boro y nitrógeno dentro de las láminas de h-BN. Por otro lado, para modelar las interacciones entre las distintas láminas de h-BN y las interacciones entre el h-BN y el agua, se emplearon potenciales de Lennard-Jones (LJ).

La combinación de estos potenciales específicos permitió obtener una descripción precisa de las interacciones dentro del sistema estudiado, capturando tanto las propiedades intramoleculares del h-BN como las interacciones entre las distintas especies presentes, como el agua.

En resumen, este estudio investigó la resistencia al transporte de agua en canales sub-nanométricos formados por h-BN mediante simulaciones de dinámica molecular. Se encontró que el desalineamiento relativo de las redes de h-BN afecta significativamente el coeficiente de fricción, mostrando una anisotropía dependiente de la dirección del flujo. Se estableció una asociación entre los cambios en los valores calculados del coeficiente de fricción y la topología de la energía libre correspondiente para cada caso de desalineamiento. Los resultados sugieren que es posible manipular la resistencia al transporte de agua mediante la modificación de la composición del canal, lo que permite su aplicación en diversos campos de la ingeniería. Estos hallazgos contribuyen al avance del conocimiento en el diseño y desarrollo de canales conformados con materiales bidimensionales para aplicaciones relacionadas con el transporte de fluidos.

Palabras claves: nitruro de boro hexagonal, agua, coeficiente de fricción

## NOMENCLATURA

$a$	: Aceleración, $\text{\AA ps}^{-2}$
$A$	: Superficie aparente de las paredes que conforman el canal, $\text{\AA}^2$
$D_e$	: Energía potencial mínima, eV
$E$	: Energía total, eV
$F$	: Fuerza, $\text{eV \AA}^{-1}$
$k_\theta$	: Constante de referencia para la ley de Hooke, $\text{eV \AA}^{-2}$
$K_0$	: Constante de Boltzmann, $\text{eV K}^{-1}$
$l_0$	: Largo de referencia del enlace, $\text{\AA}$
$l_s$	: Longitud de deslizamiento, $\text{\AA}$
$N$	: Número de partículas
$P$	: Presión, bar
$q$	: Carga electrostática, e
$r$	: Posición, $\text{\AA}$
$T$	: Temperatura, K
$t$	: Tiempo, ps
$u_s$	: Velocidad de deslizamiento, $\text{\AA ps}^{-1}$
$U$	: Función empírica de energía potencial, eV
$v$	: Velocidad, $\text{\AA ps}^{-1}$
$V$	: Volumen, $\text{\AA}^3$
$Vn$	: Fuerza constante de cada molécula, $\text{eV \AA}^{-1}$

### Símbolos griegos

$\alpha$	: Parámetro para la definición de la forma de carga de distribución
$\delta$	: Intervalo utilizado para las diferencias finitas
$\delta^*$	: Desplazamiento relativo entre las capas de h-BN
$\varepsilon$	: Intensidad del potencial, eV
$\epsilon_0$	: Permeabilidad del vacío
$\theta$	: Ángulo entre enlaces
$\theta_0$	: Ángulo de referencia entre enlaces
$\lambda$	: Coeficiente de fricción, $\text{Ns m}^{-3}$
$\rho$	: Distribución Gaussiana
$\rho_s$	: Densidad superficial del agua, $\text{\AA}^{-2}$
$\sigma$	: Separación de partículas donde el potencial se anula, $\text{\AA}$
$\tau$	: Esfuerzo de corte
$\psi$	: Factor de fase donde el ángulo de torsión tiene su valor mínimo
$\omega$	: Ángulo de torsión

### Acrónimos

B	: Boro
C	: Carbono
DFT	: Density-Functional Theory

EMD	:	Simulaciones de dinámica molecular en equilibrio
FFF	:	Transformada rápida de Fourier (Fast Fourier Transform)
GE	:	Grafeno
h-BN	:	Nitruro de boro hexagonal
LAMMPS	:	Large-scale atomic/molecular massively parallel
LJ	:	Lennard-Jones
MoS <sub>2</sub>	:	Disulfuro de molibdeno
MD	:	Molecular Dynamics
NEMD	:	Simulaciones de dinámica molecular fuera del equilibrio
NVE	:	Número constante de moléculas, volumen y energía
NVT	:	Numero constante de moléculas, volumen y temperatura
NPT	:	Número constante de moléculas, presión y temperatura
OVITO	:	Open Visualization Tool
PPPM	:	Modelo Particle-Particle-Particle-Mesh
vdW	:	van der Waals

# CAPÍTULO 1

## 1 INTRODUCCIÓN

### 1.1 Identificación y cuantificación del problema/oportunidad

En años recientes se les ha dado a los materiales bidimensionales tales como el grafeno (GE) y el nitruro de boro hexagonal (h-BN) una gran importancia debido a sus propiedades para el transporte de fluidos y sus posibles aplicaciones tales como la generación de energía por osmosis[1]–[3], desalinización [4], [5] y separación molecular.[6]–[8] Diferentes autores han estudiado el transporte de fluidos en canales nanométricos y sub-nanométricos compuestos por materiales bidimensionales para mejorar el conocimiento de la resistencia al transporte de fluidos y como la manipulación de estos canales, como el efecto del desalineamiento relativo entre las hojas de GE que componen el canal [9], el efecto de la altura del canal sobre la dinámica del agua confinada entre materiales 2D [10] y las propiedades del sólido, tales como, el efecto de las interacciones electroestáticas entre el agua y el h-BN [11]–[13] y la mojabilidad del h-BN [14], puede afectar la resistencia al transporte de agua confinada en estos materiales. Además, se han realizado diferentes estudios comparando la resistencia al transporte de agua entre canales conformados GE y canales conformados por h-BN [12], [15]–[18], encontrando que hay mayor resistencia en el transporte de agua en canales conformados por h-BN que, en canales conformados por GE. Además, la combinación de estos materiales permite la manipulación de la fricción [19], resultando en aparatos nanoestructurados llamados heteroestructuras de van der Waals (vdW), los cuales se benefician de las propiedades de cada uno de los materiales que la componen. Tales dispositivos ya han sido estudiados experimentalmente, junto con canales compuestos de GE o de h-BN, teniendo que el coeficiente de fricción reportado para los canales de GE es mucho mayor a la fricción de los canales de h-BN, teniendo una diferencia de uno o dos órdenes de magnitud. Sin embargo, aún hay una falta de entendimiento del comportamiento de la resistencia al transporte de agua en canales sub-nanométricos conformados por h-BN y el efecto que tiene este material sobre el agua en escalas menores a las nanométricas.

### 1.2 Estado del arte

#### 1.2.1 Conductos sub-nanométricos: confinamiento extremo

Se ha reportado que fluidos que se encuentran bajo confinamiento extremo, es decir, canales que su largo característico es menor a 1 nm, muestran un comportamiento dinámico diferente en comparación a su comportamiento dinámico a macroescala y a nanoescala. A medida que la escala de longitud característica del conducto decrece es posible observar diferentes comportamientos de los fluidos, como, la estructuración del fluido en láminas y su efecto sobre la dinámica de las moléculas, llegando a comportamientos interesantes donde el fluido presenta comportamientos superlubricantes cuando los conductos llegan a un largo característico menor a 1 nm [10]. Mediante simulaciones de dinámica molecular (MD) se descubrió que en confinamiento extremo el fluido presenta diferentes comportamientos traslacionales y rotacionales de las moléculas en función de la altura de nano canales conformados por GE.

### 1.2.2 Flujo de agua en nano canales de grafeno

El GE es un material bidimensional conformado por átomos de carbono (C) organizados en un patrón regular hexagonal como el mostrado en la Figura 1. Existen numerosas investigaciones sobre el transporte de agua en estructuras formadas por el GE como lo son los nanotubos de carbono [20]–[24], a su vez, se ha estudiado el transporte de nano canales de GE donde se ha encontrado una fuerte relación entre la estructura cristalográfica y la fricción en la interfase sólido-fluido [9], [10], [25]–[32]. Además, se ha encontrado una fuerte dependencia de la fricción con el tamaño de los canales, siendo este un parámetro relevante puesto que al alcanzar un orden de longitud sub-nanométrico se comporta como un super lubricante en el transporte de agua [20]. Por otra parte, se presentan fenómenos interesantes como la anisotropía presentada según la dirección con la que el agua fluye en el canal [9], [33]. Mediante simulaciones de dinámica molecular se estudia el efecto de la anisotropía junto con el transporte de agua frente a un desalineamiento entre las hojas de GE que conforman el nano canal [9]. Dependiendo de este desalineamiento se obtienen diferentes coeficientes de fricción, mostrando que es posible modificar la resistencia al transporte de agua mediante la configuración del sólido que conforma las paredes. La reducción de la fricción interfacial es vinculada a un decrecimiento en la rugosidad de la energía potencial debido al desalineamiento de las paredes. Además, es posible vincular la anisotropía observada a patrones reproducidos por la topología de la energía potencial, donde existen cambios en la energía potencial para distintos tipos de desalineamientos. La investigación de Wagemann et al. [9] provee evidencia acerca de la capacidad de manipular la fricción a través del desalineamiento de las paredes del material 2D. Sin embargo, aún es necesario realizar investigaciones para canales conformadas por h-BN. Esto ocurre debido a que algunos efectos presentes en otros materiales 2D, como el h-BN, no son considerados en el estudio del GE.

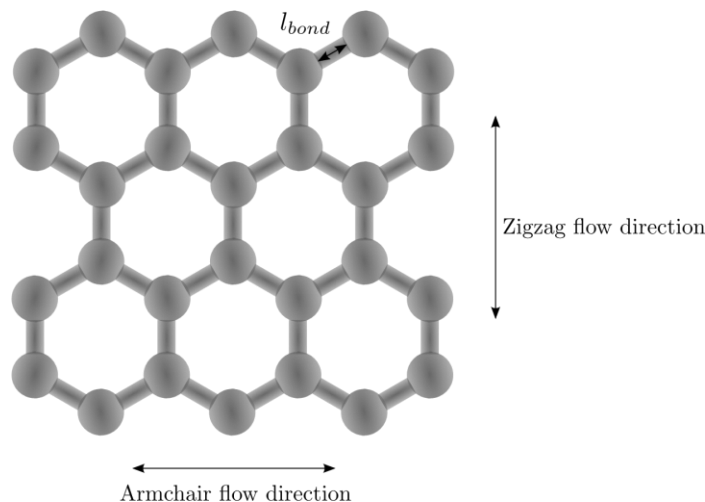


Figura 1. Representación esquemática del GE.

### 1.2.3 Flujo de agua en nano canales de nitruro de boro hexagonal

El h-BN es un material compuesto por una red hexagonal de átomos de nitrógeno (N) y boro (B) unidos en un solo plano de manera similar al GE como la mostrada en la Figura 2. Se espera utilizar este material en desalinización de agua [11], [34], recolección de energía osmótica [35] y sensores biológicos [36].

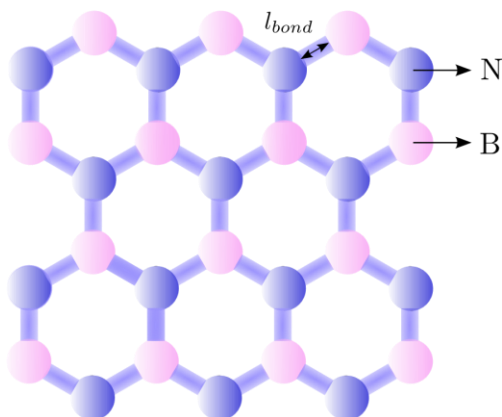


Figura 2. Representación esquemática del h-BN.

A pesar de que las características del GE y el h-BN, como su estructura cristalográfica y mojabilidad, son similares [14], el coeficiente de fricción del nitrato de boro es mayor que el del GE [12]. Esto se atribuye a la mayor rugosidad de la energía libre en el h-BN en comparación con la topología de la energía libre del GE. Esto se produce debido a los efectos específicos de la estructura electrónica en el h-BN. Para fluidos polares, como el agua, se tienen coeficientes de fricción mayores que el GE en la zona de interfase, debido a la competencia entre las interacciones electrostáticas y de dispersión, donde la polaridad del fluido influye en la medida en que las interacciones electrostáticas sólido-fluido modulan la fricción en la zona de interfase. Los coeficientes de fricción de los fluidos polares muestran una mayor sensibilidad a las interacciones electrostáticas sólido-fluido que los de los fluidos no polares [13], [16]. Las interacciones entre el agua y el h-BN, por lo tanto, presentan una complejidad agregada comparada a las interacciones agua-GE.

#### 1.2.4 Modelos experimentales de canales sub-nanométricos

Recientemente, Keerthi et al. [19] estudió experimentalmente el transporte de agua en canales sub-nanométricos compuestos por GE, h-BN y una combinación de ambos. Estos modelos experimentales son conformados por una capa inferior, espaciadores y capas superiores, como muestra la Figura 3. Estas capas se realizan con materiales bidimensionales como grafito, h-BN, o MoS<sub>2</sub>, que se apilan usando técnicas de transferencia mecánica. Las paredes de los canales estudiados se conforman por GE y h-BN con una altura de 6.8 Å. La fricción reportada para los canales de GE es mucho mayor a la fricción de los canales de h-BN, teniendo una diferencia de uno o dos órdenes de magnitud. Para entender esta diferencia de comportamiento se realizaron diversas pruebas con diferentes tamaños de canal, dando un comportamiento no monótono para ambos materiales, pero con una gran diferencia en la magnitud de los flujos medidos, como muestra la Figura 4.

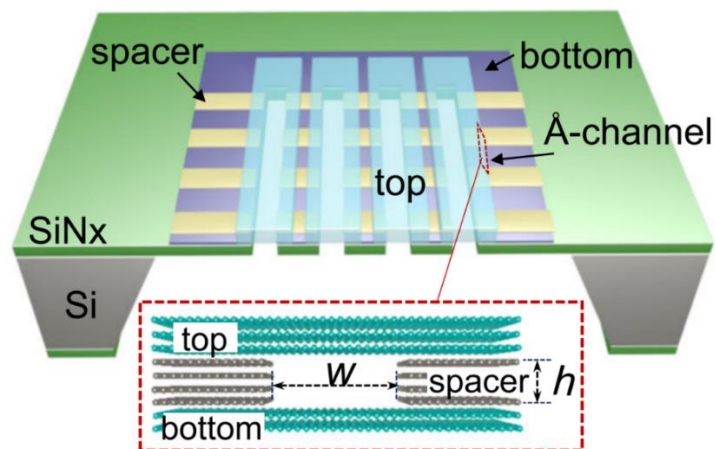


Figura 3. Modelo experimental de una heteroestructura conformada por GE y hBN. (Imagen extraída de [19]).

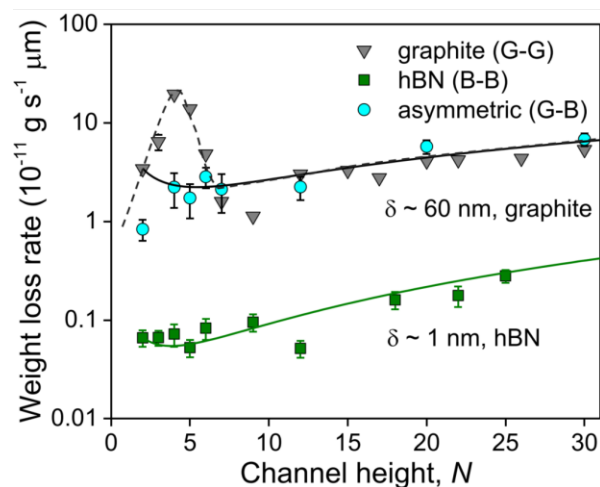


Figura 4. Flujo de agua a través de canales compuesto de grafito (triángulos grises), h-BN (cuadrados verdes) y un dispositivo asimétrico conformado por grafito y h-BN (círculos cian). (Imagen extraída de [19]).

Keerthi et al. [19] atribuye esta diferencia en la resistencia al transporte de agua al menisco extendido que se produce en la superficie de grafito y h-BN. En el estudio se analizó el efecto que se tiene sobre la fricción al posicionar el grafito como la capa inferior y lo compararon con el efecto de posicionar el h-BN como la capa inferior, mostrando diferencias notorias en la fricción. En el caso del grafito como la capa inferior, el agua tuvo un mayor transporte en comparación al caso del h-BN, sin embargo, esto no resulta en una explicación de porque se produce esta diferencia entre estos dos materiales, ya que la mojabilidad del h-BN es similar a la del GE, teniendo así una tensión superficial similar para estos dos materiales.

### 1.3 Solución propuesta

Tomando en consideración los modelos experimentales en la investigación realizada por Keerthi et al. [19] y las diferencias en el transporte de agua en canales de h-BN con respecto a canales de GE, este proyecto consiste en investigar la resistencia del transporte de agua en un canal sub-

nanométrico compuesto por h-BN con el objetivo de analizar el efecto que tiene la composición del canal sobre la resistencia al transporte de agua. El análisis se realiza mediante simulaciones MD, donde se investigarán diferentes casos de desalineamiento relativo entre las paredes del canal y el efecto de las diferentes composiciones de canal en la resistencia del transporte de agua.

Implementar simulaciones de dinámica molecular permitirá estudiar diferentes tipos de composiciones sin tener la limitación experimental. Para esto es necesario definir correctamente los parámetros correspondientes a las funciones de energía potencial utilizadas para la modelación de las interacciones entre distintas láminas de h-BN y las interacciones entre el h-BN y el agua (interacciones intermoleculares) y las interacciones en las láminas de h-BN (interacciones intramoleculares).

## 1.4 Hipótesis y objetivos

### 1.4.1 Hipótesis

Es posible ajustar la resistencia al transporte de agua en canales sub-nanométricos compuestos por h-BN mediante el desalineamiento relativo de la capa superior con respecto a la capa inferior del sólido que conforma el canal.

### 1.4.2 Objetivos

#### 1.4.2.1 Objetivo general

Analizar la resistencia al transporte de agua en canales sub-nanométricos compuestos de nitruro de boro hexagonal en distintas configuraciones de canal, mediante simulaciones de dinámica molecular.

#### 1.4.2.2 Objetivos específicos

OE1: Generar modelos atomísticos de agua confinada en canales conformados por h-BN.

OE2: Diseñar simulaciones de dinámica molecular que permitan determinar la fricción entre agua y canales sub-nanométricos compuestos por h-BN.

OE3: Determinar la relación entre la resistencia al transporte de agua y la estructura cristalográfica del sólido.



## CAPÍTULO 2

### 2 Marco teórico

En las últimas décadas, el estudio de la nanofluídica ha emergido como un campo prometedor con aplicaciones en una amplia gama de disciplinas científicas y tecnológicas. Uno de los aspectos más fascinantes de la nanofluídica es el estudio de los fenómenos que ocurren a escala nanométrica o sub-nanométrica, donde las propiedades de los materiales y los sistemas pueden diferir significativamente de sus contrapartes a escala macroscópica.

En este contexto, los canales nanométricos se han convertido en una plataforma fundamental para investigar el comportamiento de fluidos y la interacción de materiales en dimensiones nanométricas.

Un factor crucial que influye en el comportamiento de los nanocanales es la altura de estos donde se puede variar desde unos pocos nanómetros hasta escalas sub-nanométricas. Esta variación en la altura puede tener un impacto significativo en las propiedades de transporte y en la dinámica de fluidos dentro de los canales.

Además, la condición de deslizamiento, que se refiere a la capacidad de los fluidos para deslizarse a lo largo de las paredes de los nanocanales sin experimentar una resistencia significativa, es otro aspecto clave que afecta el transporte en sistemas nanoscópicos. El deslizamiento puede ser influenciado por varios factores, incluyendo la naturaleza del material de las paredes y la presencia de interacciones moleculares específicas.

Este marco teórico, se centra en la comprensión y el estudio del efecto de la altura en los nanocanales compuestos por grafeno, la condición de deslizamiento en sistemas nanoscópicos y el impacto del desalineamiento de las paredes en la resistencia al transporte de agua.

#### 2.1 Condición de deslizamiento

Las propiedades físicas de los fluidos confinados en nano conductos se encuentran dominados por los efectos de la superficie, siendo una de las características de interés, la fricción entre el fluido y las paredes del nano canal [20]. Es por esto que, resulta importante comprender las interacciones moleculares en la interfase sólido-fluido. En los sistemas de tamaño nanoscópico la condición de no deslizamiento, utilizada comúnmente en sistemas a macro escalas, no tiene mucha validez debido a que los perfiles de velocidad se desvían significativamente de las predicciones realizadas con la hidrodinámica de Navier-Stokes [37]. Es por esto que se introduce la condición de deslizamiento de Navier, donde la velocidad  $u_s$  de deslizamiento es definida mediante la longitud de deslizamiento  $l_s$  y el cambio de velocidad con respecto a una dirección:

$$u_s = l_s \frac{\partial u}{\partial y} \quad (1)$$

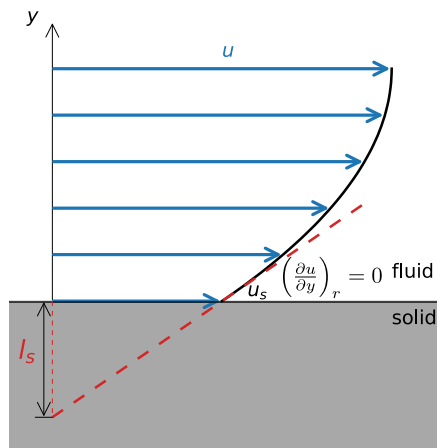


Figura 5. Figura esquemática de la condición de no deslizamiento de Navier (Extraído de [38]).

Dicha condición es posible para perfiles donde existan un gradiente de velocidad en la pared y que, además, la velocidad en la pared sea distinta a cero. En simulaciones fuera del equilibrio (NEMD) se utilizan soluciones provenientes de la teoría a macroescala como el flujo de Hagen-Poiseuille y el flujo de Couette, donde la viscosidad toma un rol fundamental en la determinación de las características del flujo, especialmente si el flujo es laminar [39]. En cambio, en sistemas nanoescalares, en lo que el deslizamiento interfacial es importante, se ha demostrado que en teoría las características del flujo se deben desacoplar de la viscosidad del fluido, debido a que en estos sistemas el fluido tiende a tener 3 zonas de interacción; una zona cercana a la pared donde predominan las interacciones del material de la pared sobre el fluido, una zona de interfase y otra zona donde la viscosidad del fluido predomina en las interacciones para el fluido [40]. Para sistemas sub-nanométricos, el agua tiende a ordenarse en monocapas para alturas de canal cercanas a  $7 \text{ \AA}$  [10], por lo que solo se presentara la zona donde las interacciones de la pared del canal sobre el fluido dominan la fricción en la zona de interfase. Se debe agregar, que al trabajar sistemas sub-nanométricos, ya no es posible aproximar el flujo a perfiles de velocidad ya que se trabaja con un acercamiento discreto, por lo que, no es posible calcular la derivada del perfil de velocidad de la ecuación (1). Sin embargo, es posible caracterizar el flujo mediante la longitud de deslizamiento y la velocidad de deslizamiento, siendo comúnmente utilizados en diversas investigaciones [20]–[24], [41]. Para calcular el coeficiente de fricción se utiliza la siguiente ecuación donde se relaciona el esfuerzo de corte  $\tau$  y la velocidad de deslizamiento para obtener el coeficiente de fricción  $\lambda$ :

$$\lambda = \tau / u_s \quad (2)$$

El coeficiente de fricción  $\lambda$  es la propiedad físicamente relevante que caracteriza la interacción sólido-fluido, donde, un alto coeficiente de fricción se encuentra asociado a un bajo longitud de deslizamiento. En el caso de estructuras sub-nanométricas se presenta una velocidad de deslizamiento  $u_s$ , por lo que es posible utilizar la relación (2) en estos casos.

## 2.2 Tamaño de canal

En diversas investigaciones se ha estudiado como el tamaño de canales conformados por GE puede afectar el comportamiento dinámico de las moléculas de agua confinada y su comportamiento respecto a la resistencia del transporte de agua. En la investigación de Falk et

al. [42] se notó una fuerte dependencia entre el grado de confinamiento y el coeficiente de fricción, llegando a comportamientos superlubricantes en nanotubos de carbono con un radio de 4 Å. Calero et al [10] estudia como es el comportamiento dinámico de las moléculas de agua al disminuir el tamaño de canales conformados por GE. Al llegar a una altura de canal de 9.5 Å se forma una bicapa de agua, donde las interacciones agua-agua y el orden estructural generan un estado de mínima energía libre que enlentece la dinámica de las moléculas de agua. Al seguir disminuyendo la altura de canal a 7 Å se forma una monocapa de agua, donde predominan principalmente las interacciones en la zona de la interfase. En la Figura 6 se muestra la densidad del fluido en función de la altura del canal. Es posible observar que para una altura de 7 Å solo hay un peak de densidad, esto quiere decir que solo se forma una lámina de agua dentro del canal. Por otra parte, es posible notar que para una altura de 9 Å existen dos peaks de densidad, por lo que significa que habrá dos láminas de fluido dentro del canal. Por lo tanto, en conductos conformados por materiales bidimensionales, si se reduce el espacio entre las paredes que conforman el canal, se puede lograr un escenario donde la altura del canal puede ser comparable al tamaño atómico del agua [10], [43].

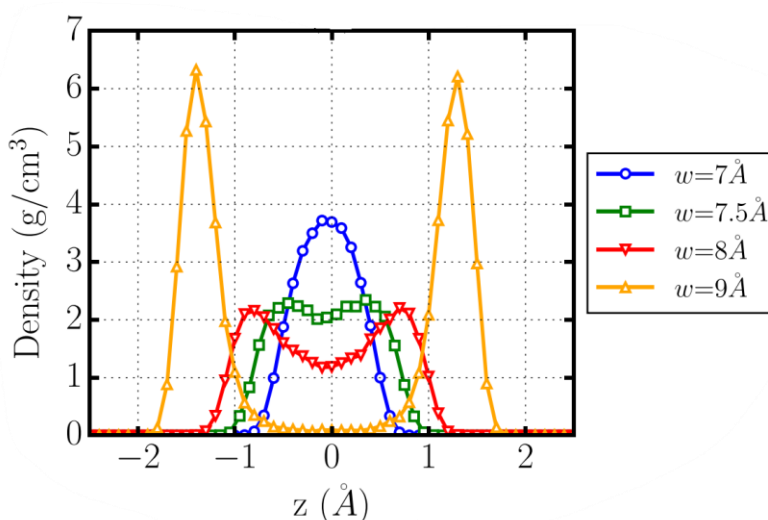


Figura 6. Perfiles de densidad del agua como función de la altura del canal ( $z$ ) hasta el centro de masa de los carbonos que conforman las láminas que confinan el canal (Imagen extraída de [10]).

Los resultados obtenidos en esta investigación permiten saber cómo es el comportamiento del agua en escalas sub-nanométricas independiente de la composición del canal, dando la posibilidad de poder considerar estos comportamientos en el estudio de canales sub-nanométricos compuestos por h-BN. Por otro parte, en el estudio experimental de Keerthi et al. [19], [44] el tamaño de los canales construidos es de 6.8 Å debido a los espaciadores de GE utilizados para separar las paredes del canal, sentando el precedente que es posible construir estos canales a escalas sub-nanométricas donde solo es posible que exista una monocapa de moléculas de agua dentro de este.

## 2.3 Efecto del desalineamiento relativo entre las paredes del canal sobre la resistencia al transporte de agua

A medida que se reduce el tamaño de los canales de GE es posible manipular el comportamiento dinámico de las moléculas de agua, sin embargo, también se ha visto cómo es posible manipular la resistencia al transporte de agua mediante la modificación del canal. En el trabajo de Wagemann et al. [9] se analiza como el desalineamiento relativo entre la lámina superior con respecto a la lámina inferior puede afectar al coeficiente de fricción reportado en canales conformados por GE. Se estudian diferentes tipos de desalineamiento relativo, siendo estos de forma traslacional o rotacional, mostrando que estas configuraciones modifican el coeficiente de fricción, además se reporta un comportamiento anisotrópico según la dirección de flujo del canal como es mostrado en la Figura 7. Los diferentes casos son asociados a diferentes topologías de la energía potencial del sistema, donde el cambio se asocia al desplazamiento de la lámina superior de GE, dando a lugar diferentes zonas de alta y baja energía potencial. Estas zonas de alta y baja energía potencial provocan que las moléculas de agua tengan mayor dificultad de movimiento, esto se puede ver más claramente con la energía potencial presentada en la Figura 8d, donde el mayor cambio de energía potencial ocurre a lo largo del eje  $y$  (dirección zigzag). Para este caso se tiene el mayor valor para el coeficiente de fricción, esto debido a que las moléculas de agua tienen que pasar por sitios de cambio de energía potencial de manera frecuente, mientras que en la dirección  $x$  (dirección armchair) se tiene el menor valor de coeficiente de fricción debido a que se forman las líneas de energía potencial a lo largo del eje  $x$ , por lo tanto, las moléculas de agua no pasan de zonas de bajas energía potencial a zonas de alta energía potencial.

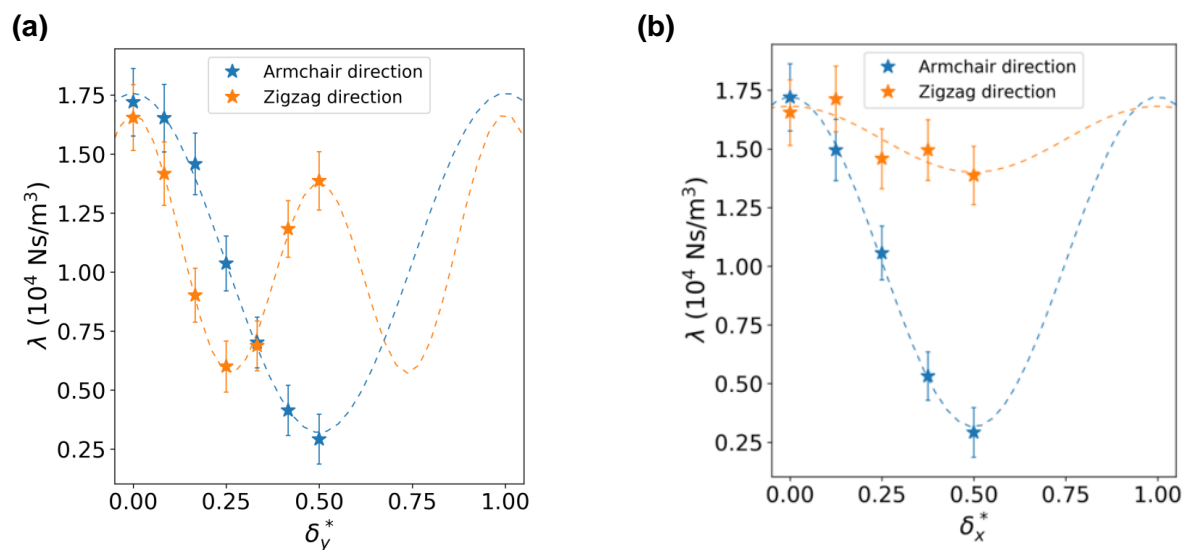


Figura 7. Variación del coeficiente de fricción con respecto a la dirección con la que entra el agua al canal y el desplazamiento relativo entra la hoja superior de GE con respecto a la hoja inferior de GE. (a) Coeficientes de fricción reportados para los casos de desplazamiento en el eje  $y$ , (b) Coeficientes de fricción reportados para los casos de desplazamiento en el eje  $x$  (Imagen extraída de [9]).

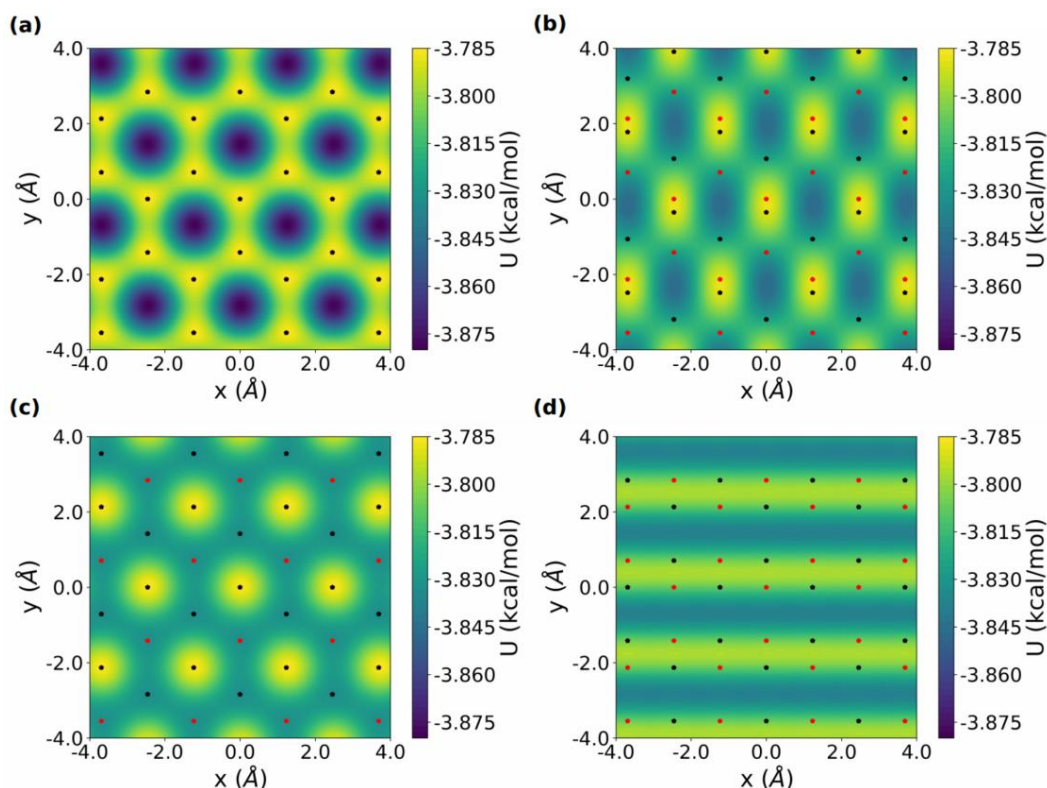


Figura 8: Topología de la energía potencial presentada para diferentes desalineamientos relativos entre la capa superior e inferior de GE. Los puntos rojos y negros representan la posición en el plano  $xy$  para la hoja de GE inferior y superior respectivamente. (a)  $\delta_y^* = 0.0$ , (b)  $\delta_y^* = 0.25$ , (c)  $\delta_y^* = 0.333$ , (d)  $\delta_y^* = 0.5$  (Imagen extraída de [9]).

#### 2.4 Diferencias entre canales compuestos de GE y canales compuestos por h-BN

A pesar de las similitudes entre el GE y el h-BN como lo es su estructura cristalográfica y su mojabilidad, en diversas investigaciones se ha encontrado que es mayor la resistencia al transporte de agua en canales conformados por h-BN. En la investigación realizada por Tocci et al. [12] se realizaron simulaciones ab initio en canales conformados por GE y los compararon con resultados obtenidos de simulaciones para canales conformados por h-BN, encontrando que el coeficiente de fricción es aproximadamente 3 veces mayor para el h-BN, como se muestra en la Figura 9. Sin embargo, es importante recalcar que estos cálculos no son concluyentes ya que dependen en gran medida del tipo de simulación y los modelos utilizados para las interacciones inter e intramoleculares, por lo que de estos resultados se espera un comportamiento donde el coeficiente de fricción en canales compuestos por h-BN sea mayor al de canales compuestos por GE

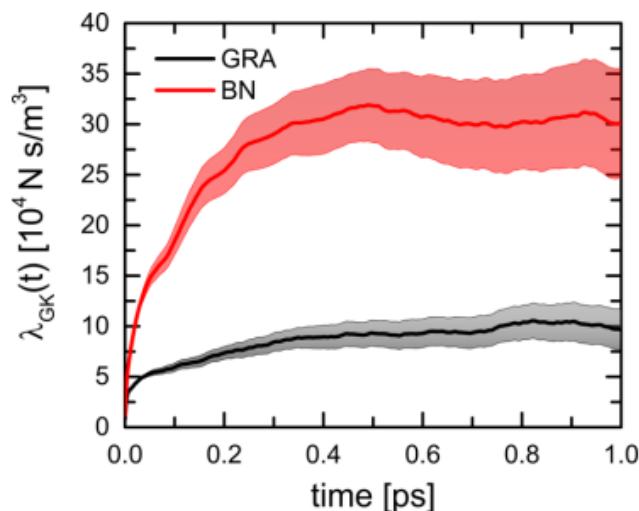


Figura 9. Comparación entre el coeficiente de fricción calculado para las interacciones entre el agua en canales de GE y canales de h-BN.

Para comprender la diferencia entre los dos coeficientes de fricción en términos de contribuciones estructurales y energéticas, Tocci et al.[12] calculó la energía libre de los sistemas, mostrado en la Figura 10. En esta se puede notar la diferencia entre ambos sistemas, mostrando mayor corrugación para el sistema conformado por h-BN, teniendo una corrugación máxima de 13 meV en GE, pero de 21 meV en h-BN. Sin embargo, la mayor diferencia entre ambos materiales es la presencia de cargas parciales en el h-BN, siendo esta una de las principales razones de la diferencia en la topología de la energía libre.

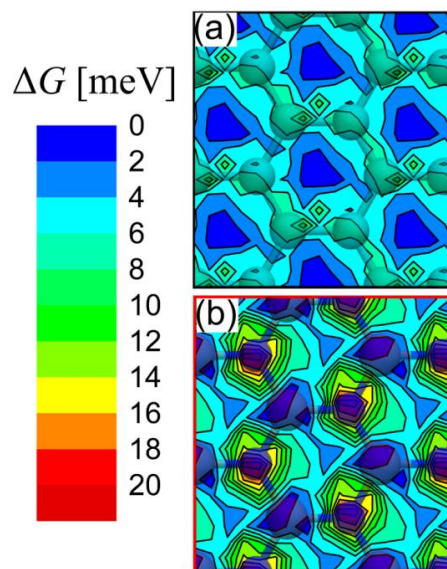


Figura 10. Topología de la energía libre de Gibbs del agua en contacto con a) GE y b) h-BN. (Imagen extraída de [12]).

Por lo que la presencia de cargas en el h-BN presentan un nuevo factor a considerar para lograr comprender como es la resistencia al transporte de agua en canales compuestos por h-BN.

## CAPÍTULO 3

### 3 Fundamentos de simulaciones de dinámica molecular

El uso de simulaciones computacionales ha crecido en complejidad permitiendo el estudio de una gran variedad de sistemas físicos. En estas simulaciones los fenómenos físicos son descritos por modelos matemáticos los cuales consisten en la representación del modelo de interés y un set de reglas que determinan el comportamiento del sistema. La ventaja de estos consiste en poder conocer y predecir el comportamiento de un sistema sin tener que acceder a este de forma experimental, además, se cuenta con la ventaja de poder determinar las condiciones a las que se somete el sistema de manera sencilla complementando así el análisis que conlleva realizar investigaciones donde se vean involucradas gran cantidad de variables. Sin embargo, la calidad de estas simulaciones se encuentra atada a las limitaciones e hipótesis de los modelos empleados y de las capacidades que sean estos capaces de reproducir.

Cuando se trata de simulaciones de sistemas físicos se tienen dos tipos de acercamientos: acercamientos continuos y no continuos. Para el acercamiento continuo se tiene la teoría de la mecánica del medio continuo en la que se trata el sistema físico como un continuo sin tener en cuenta las posibles interacciones moleculares del sistema. Un buen ejemplo de este acercamiento es en la Dinámica de Fluidos Computacional (CFD) donde los fluidos son tratados como un único cuerpo en donde puede ser obtenida información respecto a los fenómenos de transporte con las ecuaciones de continuidad, momentum y energía bajo condiciones iniciales y de frontera obtenidas bajo ciertos supuestos (como la condición de no deslizamiento) o condiciones experimentales. Este acercamiento ha tenido gran éxito en variados campos de la ingeniería, sin embargo, cuando la escala de longitud decrece, los supuestos de mecánica del medio continuo dejan de ser efectivos [37]. El acercamiento no continuo describe la materia como una colección de componentes discretos (partículas) donde es la interacción entre estos componentes los que describen las propiedades físicas. En simulaciones basadas en acercamientos no continuos la interacción entre partículas esta descrita por modelos matemáticos que incluyen parámetros que deben ser obtenidos o calibrados de estudios previos.

En simulaciones basadas en medios discretos se tienen simulaciones moleculares como cuánticas. La mecánica cuántica fue desarrollada durante las primeras décadas del siglo 20 como resultado de las deficiencias de la mecánica clásica, y, hasta donde se conoce, resulta adecuada para explicar fenómenos atómicos y moleculares en donde se resuelve la ecuación de Schrodinger mediante dos metodologías generales, una basada en resolver esta ecuación dependiente del tiempo y otra donde se resuelve una versión simplificada mediante la aproximación de Born-Oppenheimer [45]. En contraste con el acercamiento cuántico se tienen los métodos moleculares en donde se describen los átomos como un punto de masa o en algunos casos como un punto de carga, a través de distintas funciones empíricas de energía potencial [46]. Entre las simulaciones que se basan en este acercamiento se encuentran Monte Carlo (MC), Mecánica Molecular (MM) y Dinámica Molecular (MD).

### 3.1 Simulaciones de dinámica molecular

Las simulaciones de dinámica molecular (MD) son un método computacional que resuelve la dinámica de un sistema de partículas al integrar las ecuaciones de movimiento de Newton. La dinámica de un sistema de partículas puede ser comparado a un juego de pool donde las bolas colisionan unas con otras, adquiriendo nuevas posiciones a medida que el tiempo progresa. La dinámica molecular es un método determinista donde el estado de un sistema en un tiempo futuro puede ser predicho de un estado actual. Este método fue introducido por Alder y Wainwright en 1957 [47] y desde entonces ha evolucionado rápidamente junto con los avances en computación. Debido a sus características, las simulaciones MD resultan adecuadas para el modelado de fenómenos de transporte y difusión [46].

En este método, los átomos son representados como puntos de masa que interactúan a través de campos de fuerza. Por lo tanto, los campos de fuerzas seleccionados para describir las interacciones entre los átomos están basados en la mecánica clásica. Correr una simulación requiere calcular la fuerza en todas las partículas del sistema en adición a la energía, esto se encuentra expresado en la siguiente ecuación:

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \quad (3)$$

Donde  $U$  corresponde a las funciones empíricas de energía potencial explicadas anteriormente, tales como potencial de Coulomb o LJ. Los núcleos de las moléculas son lo suficientemente pesados por lo que, teniendo una buena aproximación, se comportan como partículas clásicas y la dinámica de estas puede ser simulada mediante la segunda Ley de Newton:

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} \quad (4)$$

$$-\frac{dU}{d\mathbf{r}} = m\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} \quad (5)$$

Aquí, se representa la energía potencial en la posición  $\mathbf{r}$ . El vector  $\mathbf{r}$  contiene las coordenadas de todas las partículas. El lado izquierdo es el gradiente de la energía potencial, también llamado la fuerza  $\mathbf{F}$  en la partícula(s) [47].

Dada una cierta configuración a las partículas con posición  $\mathbf{r}_i$  se pueden calcular las posiciones  $\mathbf{r}_{i+1}$  en un pequeño intervalo de tiempo  $\partial t$  mediante la siguiente expansión en serie de Taylor [46], [47]:

$$\mathbf{r}_{i+1} = \mathbf{r}(t + \partial t) = \mathbf{r}_i + \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t}(\partial t) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2}(\partial t)^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \mathbf{r}}{\partial t^3}(\partial t)^3 + \dots \quad (6)$$

$$\mathbf{r}_{i+1} = \mathbf{r}(t + \partial t) = \mathbf{r}_i + \mathbf{v}_i(\partial t) + \frac{1}{2} \mathbf{a}_i(\partial t)^2 + \frac{1}{6} \mathbf{b}_i(\partial t)^3 + \dots \quad (7)$$

De manera similar se tienen las expansiones de Taylor para la velocidad y la aceleración en un instante de tiempo  $\partial t$ :



$$\mathbf{v}_{i+1} = \mathbf{v}(t + \partial t) = \mathbf{v}_i + \mathbf{a}_i(\partial t) + \frac{1}{2}\mathbf{b}_i(\partial t)^2 + \frac{1}{6}\mathbf{c}_i(\partial t)^3 + \dots \quad (8)$$

$$\mathbf{a}_{i+1} = \mathbf{a}(t + \partial t) = \mathbf{a}_i + \mathbf{b}_i(\partial t) + \frac{1}{2}\mathbf{c}_i(\partial t)^2 + \frac{1}{6}\mathbf{d}_i(\partial t)^3 + \dots \quad (9)$$

Igualmente, para un paso de tiempo previo ( $-\partial t$ ) se tiene:

$$\mathbf{r}_{i-1} = \mathbf{r}(t - \partial t) = \mathbf{r}_i - \mathbf{v}_i(\partial t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(\partial t)^2 - \frac{1}{6}\mathbf{b}_i(\partial t)^3 + \dots \quad (10)$$

Para lograr integrar estas ecuaciones es necesario contar con un algoritmo, donde posiblemente el más conocido sea el algoritmo de Verlet [48]. El algoritmo de Verlet utiliza la posición y aceleración en un tiempo  $t$  junto con la posición en un paso previo, es decir,  $\mathbf{r}(t - \partial t)$  para calcular la nueva posición  $\mathbf{r}(t + \partial t)$ . Sumando las ecuaciones (7) y (10) se tiene:

$$\mathbf{r}_{i+1} = \mathbf{r}(t + \partial t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \partial t) + \mathbf{a}\partial t^2 \quad (11)$$

Es importante notar que la velocidad no aparece en la ecuación (11). Sin embargo, es posible calcular la velocidad de diferentes maneras, una de ellas consiste en dividir independiente de la posición en los tiempos  $(t + \partial t)$  y  $(t - \partial t)$  y dividir por  $2\partial t$ :

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \partial t) - \mathbf{r}(t - \partial t)}{2\partial t} \quad (12)$$

Es posible calcular la velocidad en un medio paso de tiempo  $t + \partial t/2$ :

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\partial t\right) = \frac{\mathbf{r}(t + \partial t) - \mathbf{r}(t - \partial t)}{\partial t} \quad (13)$$

A pesar de que el algoritmo de Verlet es directo y posee requerimientos de memoria modestos [47] posee la desventaja de no incluir directamente la velocidad, lo que en si hace que el algoritmo se vuelva más difícil de utilizar debido a que hasta que no se obtenga una nueva posición no se podrá conocer la velocidad.

### 3.2 Modelado de interacción entre moléculas

Para modelar la interacción entre partículas se utilizan funciones empíricas de energía potencial, también conocidas como potenciales. Estos potenciales se encuentran divididos en dos grupos, interacciones enlazantes (intramoleculares) y no enlazantes (intermoleculares). Con esto es posible definir funciones que describan como cambia la energía cuando los enlaces dentro de las moléculas cambian y además que describa la interacción entre las partes no enlazantes del sistema. Con esto es posible definir la interacción dentro de la molécula las interacciones entre moléculas como la suma mostrada en la ecuación (14): [47]

$$U(\mathbf{r}^N) = \sum U_{bonds} + \sum U_{angles} + \sum U_{torsion} + \sum^N U_{non-bonding} \quad (14)$$

Donde  $U(\mathbf{r}^N)$  denota la energía potencial como función de la posición  $\mathbf{r}$  de N partículas. La contribución de cada término está presentada en la Figura 11, donde las interacciones intramoleculares se encuentran dentro de la molécula (alargamiento, ángulo y rotación entre los enlaces) y las interacciones intermoleculares son las provocadas entre moléculas como las interacciones electroestáticas y las interacciones de tipo van der Waals.

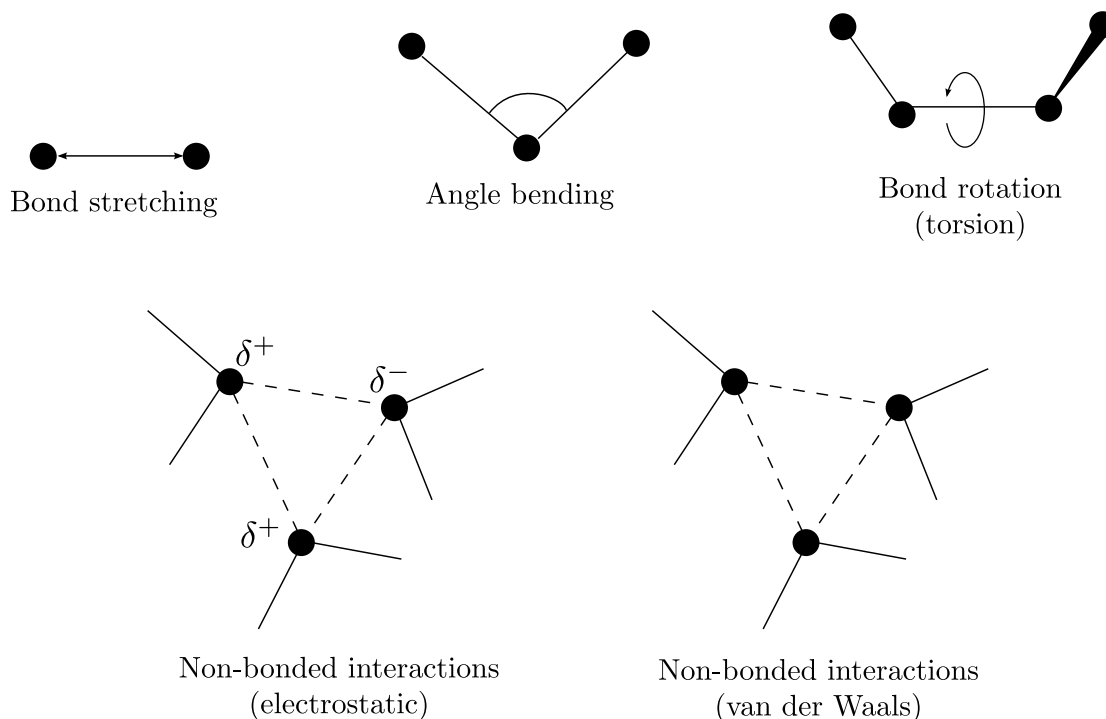


Figura 11. Representación esquemática de los tipos de interacciones intramoleculares e intermoleculares (Adaptada de [47]).

### 3.2.1 Potencial de Tersoff

El potencial Tersoff se utiliza para describir interacciones intramoleculares, en este proyecto se utiliza este potencial para describir las interacciones en las láminas de h-BN. Este potencial describe la dependencia de la fuerza de cada enlace en el entorno local, es decir, como una función geometría del sólido. Este potencial intramolecular toma la siguiente forma:

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (15)$$

$$V_{ij} = f_c(r_{ij}) [a_{ij} f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (16)$$

Donde  $E$  es la energía total del sistema, el cual es descompuesto en una energía  $E_i$  y la energía de enlace  $V_{ij}$ . Los índices  $i$  y  $j$  indican los átomos del sistema, y  $r_{ij}$  es la distancia desde un átomo  $i$  hasta un átomo  $j$ .

La función  $f_R$  representa un potencial repulsivo entre pares,  $f_A$  representa un potencial atractivo en pares asociado con el enlazamiento. El término extra  $f_C$  es una función de corte, la cual sirve para limitar el rango del potencial. Para las funciones  $f_R$  y  $f_A$  se utiliza el potencial de Morse, el cual es definido como una función exponencial:

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r) \quad (17)$$

$$f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r) \quad (18)$$

La función de corte  $f_C$  tiene la siguiente forma, donde se define los tramos donde se realizan los cálculos correspondientes para las interacciones intramoleculares:

$$f_C(r) = \begin{cases} 1, & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left[ \frac{\pi}{2} \frac{(r - R)}{D} \right], & R - D < r < R + D \\ 0, & r > R + D \end{cases} \quad (19)$$

$b_{ij}$  toma la siguiente forma:

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}} \quad (20)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp \left[ \lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3 \right] \quad (21)$$

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{[d^2 + h - \cos(\theta)]^2} \quad (22)$$

Donde  $\theta_{ijk}$  es el ángulo entre los enlaces  $ij$  y  $ik$ . La forma de la función  $a_{ij}$  es la siguiente:

$$a_{ij} = (1 + \alpha^n \eta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}} \quad (23)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) \exp \left[ \lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3 \right] \quad (24)$$

En la literatura existen diferentes parámetros para el potencial Tersoff [49]–[51] donde cada uno de estos logran caracterizar el material según el estudio que se desea realizar. Para este proyecto

se elige caracterizar el h-BN mediante los parámetros indicados por Kinaci et al. [51]. Este potencial es ampliamente utilizado para estudiar la conductividad térmica en estructuras compuestas por h-BN o estructuras donde haya una combinación de moléculas de boro (B) y nitrógeno (N) con otras moléculas como pueden ser el carbono (C). Los parámetros propuestos por Kinaci son optimizados para reproducir la dispersión de fonones en las simulaciones Density Functional Theory (DFT). Esto se realiza para asegurar la precisión en las mediciones de la conductividad térmica en las láminas de h-BN, sin embargo, es importante mencionar que no se encontraron parámetros para el potencial Tersoff que hayan sido desarrollados específicamente para el estudio de la resistencia al transporte de agua en canales compuestos por h-BN.

### 3.2.2 Potenciales no enlazantes o intermoleculares

Los potenciales intermoleculares son funciones de energía empíricas en términos de la separación entre los núcleos de las partículas. En términos de la mecánica cuántica, las interacciones no enlazantes son electrostáticas, incluyendo moléculas iónicas, moléculas polares e incluso moléculas no polares cuya interacción es producida por dipolos instantáneos inducidos por la dinámica de las nubes electrónicas de los átomos.

Moléculas independientes y átomos interactúan entre sí a través de fuerzas no enlazantes. Estas interacciones no dependen de una relación específica o alguna clase de enlace entre los átomos. Las interacciones no enlazantes a su vez pueden dividirse en dos grupos, de rango corto y de rango largo. Las interacciones de rango corto se refieren a interacción entre partículas cercanas y también son llamadas interacciones de tipo vdW y repulsión de Pauli, [7] mientras que las interacciones de rango largo corresponden a interacciones electrostáticas.

#### 3.2.2.1 Interacciones de van der Waals o de rango corto

Moléculas totalmente neutras, tales como el argón molecular y dióxido de carbono interactúan unas con otras a través de las fuerzas de van der Waals. Estas fuerzas son llamadas en honor al científico Johannes Diderik van der Waals quien cuantificó las desviaciones de gases nobles del comportamiento de gases ideales. Existen diversas interacciones van der Waals siendo la más universal la interacción de atracción o dispersión de London. Estos describen la interacción atractiva de los dipolos instantáneos producidos de las fluctuaciones de las nubes electrónicas. London en 1930, usando la teoría de la perturbación de la mecánica cuántica, derivó una expresión dependiente de la distancia de dispersión de la interacción energética entre dos átomos idénticos.

#### 3.2.2.2 Repulsión de Pauli o estérica

El término repulsivo describe la repulsión estérica, generalmente llamadas fuerzas repulsivas, las cuales describen interacciones para distancias muy pequeñas entre átomos. Estas interacciones son entendidas como la repulsión entre átomos neutros debido al solapamiento de los orbitales de los electrones. Esta es basada en el principio de exclusión de Pauli, el cual formalmente prohíbe que dos fermiones (electrones) en un sistema tenga el mismo set de números cuánticos. El origen de la repulsión estérica es de la mecánica cuántica y desafortunadamente no hay una ecuación general para describir la dependencia de la distancia. Los cálculos basados en la mecánica cuántica resultan complejos al tener que utilizar correlaciones para los electrones [47], sin embargo, para un potencial es necesario contar con modelos simples y empíricos que puedan

ser calculadas de manera más sencilla, entre estos modelos es posible encontrar el potencial de Lennard-Jones (LJ).

### 3.2.2.3 Potencial de Lennard-Jones

El potencial de Lennard-Jones (LJ) es muy utilizado y corresponde a una función el cual cuenta con un término repulsivo, el cual representa de manera aproximada la repulsión de Pauli, y de un término de atracción, para representar de manera aproximada la dispersión de London, entre átomos neutros. Esta es definida mediante la siguiente función [52]:

$$U(r_{\alpha\beta}) = 4\varepsilon_{\alpha\beta} \left[ \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^6 \right] \quad (25)$$

En la ecuación (25) se presentan los subíndices  $\alpha$  y  $\beta$ , siendo estos los nombres de las partículas con las que se está trabajando. Esta ecuación cuenta con dos parámetros ajustables,  $\sigma$  el cual representa la separación entre partículas donde el potencial se anula y  $\varepsilon$  que representa la intensidad del potencial, mientras mayor sea este valor, los enlaces serán más estables.

Esta expresión cuenta con un término de atracción caracterizado por el término  $r_{\alpha\beta}^{-12}$  y una parte de repulsión representado por el término  $r_{\alpha\beta}^{-6}$ . En la Figura 12 se muestra el comportamiento de esta función a medida que la distancia entre las partículas va creciendo, para realizar la Figura 12 se grafica el valor de  $\sigma$  y  $\varepsilon$  con valores de 1. Los parámetros  $\sigma$  y  $\varepsilon$  son obtenidos por cálculos ab initio o a través de las calibraciones de la expresión mediante datos experimentales.

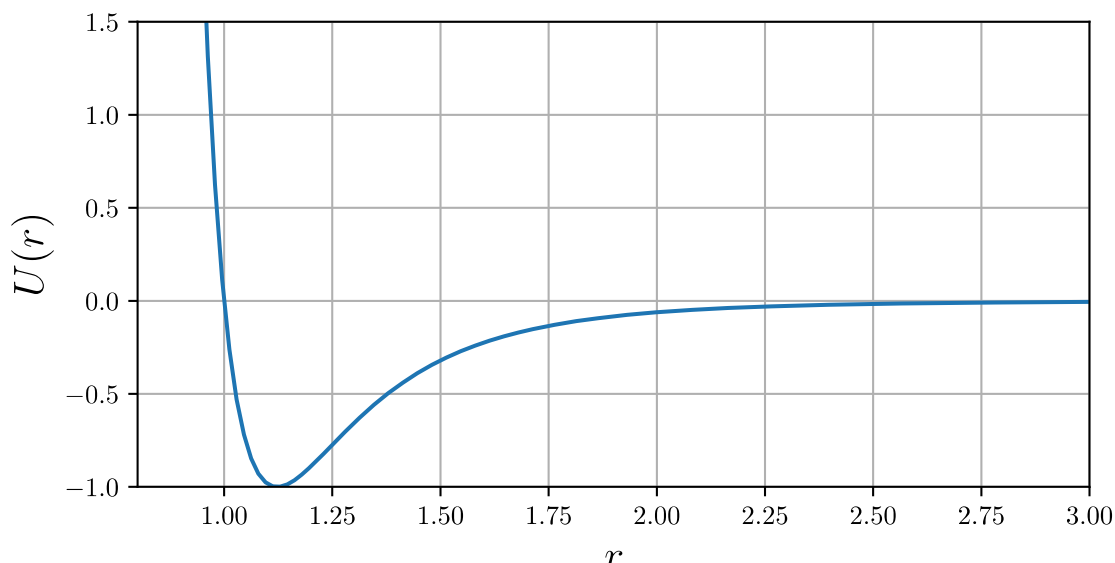


Figura 12. Potencial de Lennard-Jones con parámetros  $\varepsilon = 1$  y  $\sigma = 1$  (Adaptado de [53]).

Para sistemas multiatómicos, los parámetros de Lennard-Jones son usualmente obtenidos por la regla de mezcla de especies individuales de Lorentz-Berthelot:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}) \quad (26)$$

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\epsilon_{\alpha}\epsilon_{\beta}} \quad (27)$$

### 3.2.2.4 Interacciones electroestáticas o de rango largo

Para las interacciones de rango largo se tiene la interacción electrostática entre dos puntos de carga  $q$ , esta puede ser modelada según la ley de Coulomb [47]:

$$U(r_{\alpha\beta}) = \frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} \quad (28)$$

Donde  $\epsilon_0$  es la permeabilidad del vacío y  $r_{\alpha\beta}$  es la distancia de separación entre las cargas parciales atómicas  $q$ . Las cargas parciales atómicas o puntos de carga se refieren a la magnitud de carga restringida a los centros nucleares de los átomos si no es dicho lo contrario según sea el caso. Este potencial es utilizado para describir la interacción entre moléculas con una carga neta, entre distintas partes de la misma molécula o iones en soluciones. Es más, moléculas con dipolos permanentes generalmente son caracterizados como cargas parciales dentro de las moléculas y su comportamiento electrostático es calculado mediante este potencial.

Combinaciones de estos potenciales intramoleculares e intermoleculares llevan a muchos modelos utilizados en modelación molecular. Entre estos es común encontrar modelos para agua como el SPC/E y TIP4P.

## 3.3 Ensamblés termodinámicos

Los ensambles termodinámicos consisten en los arreglos con respecto a las variables involucradas en la simulación MD. Por ejemplo, se puede configurar la simulación para estudiar la evolución en el tiempo de un sistema de  $N$  partículas en un volumen  $V$  donde la energía total  $E$  es constante. Esto es conocido como un ensamble termodinámico micro canónico NVE [52]. Existen otros tipos de ensambles tales como NVT o NPT. Este concepto resulta importante en la dinámica molecular ya que bajo principios de la mecánica estadística es posible extraer propiedades macroscópicas a partir del promedio del comportamiento de las partículas dentro de un sistema microscópico. Entre los tipos de ensambles termodinámicos se tiene:

- Ensamble micro canónico o ensamble NVE donde el número de partículas  $N$ , el volumen  $V$  y la energía total  $E$  son constantes.
- Ensamble canónico o ensamble NVT donde el número de partículas, el volumen  $V$  y la temperatura  $T$  son constantes.
- Ensamble isotérmico-isobárico o ensamble NPT donde se mantiene constante el número de partículas  $N$ , la presión  $P$  y la temperatura  $T$ . Esto se logra mediante un baño térmico donde se impone una temperatura constante a través de un termostato [54].

### 3.3.1 Termostato

Al considerar diferentes esquemas para realizar las simulaciones MD a temperatura constante es importante saber cómo es posible lograrlo. Para esto se impone externamente una temperatura a un sistema al ponerlo en contacto con un baño térmico [54]. Existen cuatro clases de métodos disponibles para controlar el sistema [55]:

- Acople mediante el uso de fuerzas estocásticas las cuales actúan sobre partículas aleatorias.
- Acople fuerte mediante la corrección exacta de la energía cinética.
- Acople débil mediante las perturbaciones en la velocidad de las partículas.
- Extensión de sistemas dinámicos mediante el incremento de grados de libertad.

En este proyecto se controlará la temperatura del sistema mediante el termostato Nosé-Hoover [56]. Este funciona agregando un grado de libertad al sistema para controlar la temperatura, además bajo los mismos principios utilizados por este termostato es posible controlar la presión del sistema.

### 3.4 Caja de simulación y condiciones de borde periódicas

En las simulaciones moleculares se suelen emplear condiciones de borde periódicas, estas consisten en replicar condiciones, ya definidas, dentro de secciones conocidas como cajas de simulación [46]. Esta caja de simulación corresponde a un espacio virtual que contiene el sistema simulado como muestra la Figura 13. Cada partícula dentro de la caja original interactúa con la imagen más cercana o partícula en un arreglo periódico. Si una partícula sale de la caja de simulación a través de una de las caras, entonces, esta retornara a través del borde contrario de la caja de simulación. La ventaja de utilizar condiciones de borde periódicas es que estas permiten no utilizar condiciones de borde explícitas en la simulación reduciendo además el coste computacional.

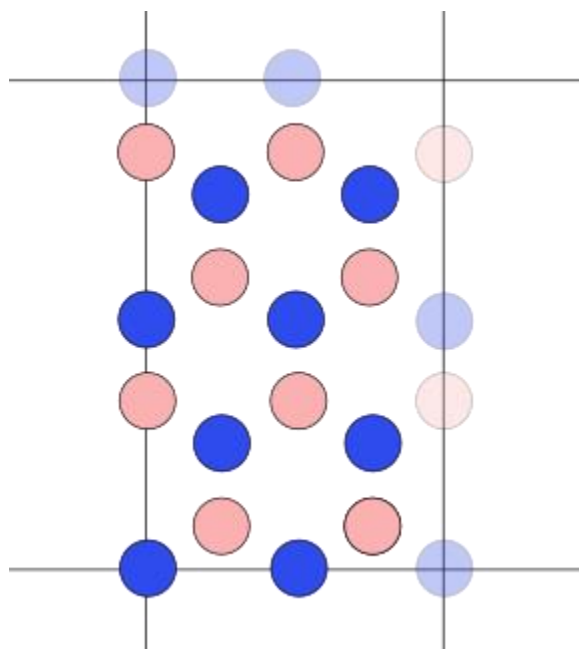


Figura 13. Caja de simulación y condiciones de borde de periódicas utilizadas en simulaciones MD. Se puede notar que los átomos opacos son las imágenes de los átomos que están en los bordes de la caja de simulación.

### 3.5 Radio de corte

La simulación de fuerzas interatómicas en simulaciones MD requiere resolver un largo número de cálculos en donde se ven involucradas cada interacción entre un átomo  $\alpha$  y un átomo  $\beta$  en el sistema para estimar la separación  $r_{\alpha\beta}$  y la energía potencial  $U$ . Este problema es conocido como

problema de muchos cuerpos y requiere de un gran coste computacional. Sin embargo, es posible reducir el costo computacional de estos cálculos realizando ciertas consideraciones.

Para las interacciones de rango corto existe una distancia mínima donde la interacción energética se vuelve despreciable. Esta distancia es conocida como el radio de corte  $r_{cut}$  y se puede asumir que las partículas con una separación mayor a esta distancia  $r_{cut}$ , es decir,  $r_{\alpha\beta} > r_{cut}$  no interactúan [55]. Cuando esto ocurre, el programa de simulación deja de calcular la fuerza entre pares en el sistema. Sin embargo, se debe tener en cuenta que el programa debe calcular la distancia entre pares para asegurar que se cumple la condición mencionada antes. El tiempo necesario para examinar la separación entre cada par de partículas es proporcional al número de pares distintivos,  $N(N - 1)/2$  en un sistema compuesto por N-átomos donde se debe calcular  $r_{\alpha\beta}^2$ , lo que provoca que se consuma demasiado tiempo [52].

### 3.5.1 Lista de Verlet

Para poder aplicar el criterio  $r_{\alpha\beta} > r_{cut}$  aún es necesario calcular la distancia entre partículas para asegurar que se cumpla el criterio. Para esto Verlet en 1967 sugirió utilizar las llamadas listas de Verlet [48]. En el primer paso de la simulación una lista es construida para las vecindades de cada átomo en donde la separación entre cada átomo es guardada dentro de una lista llamada  $r_{list}$ , esto es mostrado esquemáticamente en la Figura 14. En los siguientes pasos de la simulación MD solo los pares que aparecen en lista son calculados. Cada cierto tiempo esta lista es reconstruida.

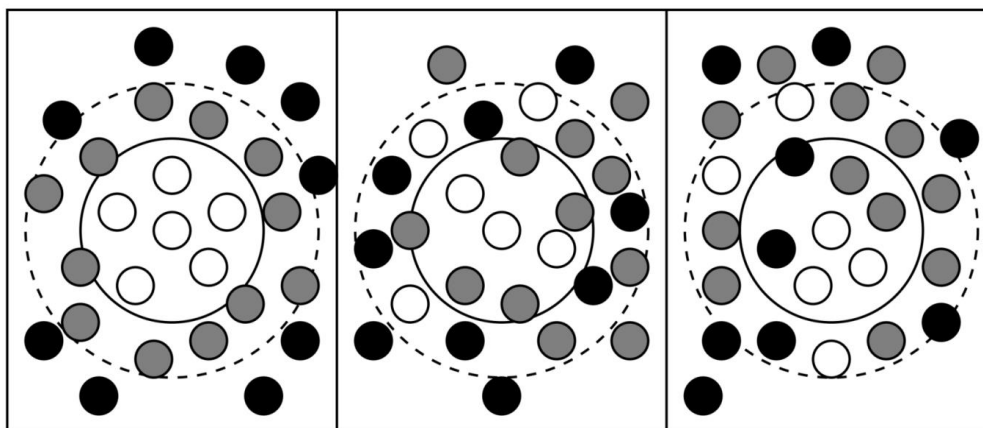


Figura 14. Lista de Verlet (Extraída de [52]).

### 3.6 Sumatoria de Ewald

Debido a que las interacciones electroestáticas son de rango largo por naturaleza estas tienden a decaer lentamente con la separación entre cargas. En algunas aplicaciones estas interacciones no pueden ser truncadas por los métodos mencionados anteriormente y el coste computacional de calcular directamente el potencial de Coulomb, mostrado a continuación, puede resultar muy grande debido a la gran cantidad de interacciones que se deben computar:



$$U_{electroestatica} = \frac{1}{2} \sum_{N=0}^6 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |r_{\alpha\beta} + L|} \quad (29)$$

La ecuación (29) presenta una convergencia pobre. Para mejorar esto en la sumatoria de Ewald se reemplaza la expresión anterior por una serie convergente compuesta de un campo cercano y un campo lejano. El campo lejano es obtenido tomando cada punto de carga en una nube electrónica difusa de carga opuesta, teniendo esta, una distribución Gaussiana que decae con la distancia [54]:

$$\rho_{gauss}(r) = -q_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp(-\alpha r^2) \quad (30)$$

Donde  $\alpha$  es un parámetro que define la forma de la carga de distribución. El potencial resultante es calculado usando la transformada de Fourier [54]:

$$U_{electroestatica} = \frac{1}{2V} \sum_{k \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(k)|^2 \exp(-k^2/4\alpha)^{1/2} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{\alpha\beta})}{r_{\alpha\beta}} \quad (31)$$

### 3.6.1 Modelo Particle-Particle-Particle-Mesh

El tiempo requerido para que la CPU pueda calcular la sumatoria de Ewald escala con el número de partículas. En muchas aplicaciones además de las interacciones de rango largo se tienen las interacciones de rango corto. Para estos sistemas conviene utilizar el radio de corte para las interacciones de rango corto y la sumatoria de Ewald para las interacciones de rango largo. Sin embargo, para el cálculo de la sumatoria de Fourier, el tiempo de cálculo escala igualmente con el número de partículas ( $N^2$ ) [54]. Por lo que este acercamiento resulta ineficiente para sistemas grandes. Numerosos esquemas han sido ideados para resolver este problema tales como el enfoque de mallas de partículas (Particle Mesh Approaches) o también conocidas como modelos Particle-Particle-Particle-Mesh (PPPM) ideado por Hockney y Eastwood [57]. Las cargas en el sistema son interpoladas en una grilla para llegar a una ecuación de Poisson discretizada. Para una grilla, esta ecuación puede ser resuelta eficientemente usando la transformada rápida de Fourier (FFT) con un tiempo de computación asociado de  $N \log N$ , donde  $N$ , denota el número de puntos discretos en la transformada de Fourier. Esta técnica fue mejorada en el tiempo dividiéndola en una parte de rango corto y otra de rango largo. Acorde al método Ewald, el rango corto es calculado directamente de las interacciones partícula-partícula mientras que las técnicas partícula-grilla es usada en la contribución de largo rango.

## CAPÍTULO 4

### 4 METODOLOGÍA

Para realizar las simulaciones MD es necesario crear los modelos atomísticos a utilizar. Para esto se utiliza el software Moltemplate [58]. Moltemplate es un generador de moléculas basado en texto multiplataforma general para LAMMPS.[59] Este es generalmente utilizado para construir modelos moleculares, pero también se puede utilizar para preparar simulaciones realistas de los átomos presentes en el modelo confeccionado, este permite crear cada molécula por separado, definiendo enlaces, masas molares y tipos de carga. Además, permite la creación de los sistemas importando los datos de cada molécula. Moltemplate resulta flexible para poder lograr numerosas configuraciones de los modelos atomísticos, tales como lo es la construcción de canales sub-nanométricos.

#### 4.1 Modelos de agua

Diversos modelos de agua han sido propuestos para las simulaciones MD. La eficiencia computacional para calcular la energía usando un modelo es un factor importante ya que generalmente se presenta un gran número de moléculas presente en las simulaciones. Estos modelos pueden ser diferenciados en tres tipos [47]:

- Modelos de interacción simple donde cada molécula de agua es considerada con geometría rígida y la interacción entre moléculas con las expresiones Coulombicas y de Lennard-Jones.
- Modelos flexibles que permitan cambios internos en la conformación de la molécula.
- Modelos que permiten explícitamente incluir efectos de polarización y efectos de muchos cuerpos.

Los modelos de interacción simple utilizan entre 3 y 5 sitios de interacción y consideran una geometría rígida para el agua. Existen modelos tales como el TIP3P [60], SPC [55] y su versión mejorada SPC/E [61] los cuales usan tres sitios de interacción para las interacciones electroestáticas. Las cargas parciales positivas en los átomos de hidrógeno son balanceadas mediante cargas negativas localizadas en los átomos de oxígeno. En el caso de las interacciones de vdW entre dos moléculas de agua, se calcula usando el potencial LJ con un solo punto de interacción por molécula centrada en el átomo de oxígeno mientras que no se calculan las interacciones vdW para los átomos de hidrógeno.

Los modelos TIP3P y SPC difieren ligeramente en la geometría de cada molécula de agua, en las cargas de hidrógeno y los parámetros del potencial LJ. Las propiedades de transporte para modelos rígidos de agua han sido estudiadas, para más información comparativa de las ventajas y desventajas de cada modelo se recomienda al lector el trabajo de Vega y Abascal. [62]

Los modelos de cuatro sitios de interacción como Bernal y Fowler [63] y TIP4P [60] cambian la carga negativa del átomo de oxígeno a un punto entre el ángulo que se forman entre las moléculas de hidrógeno y oxígeno. Igualmente existen modelos de cinco puntos de interacción como el potencial ST2 de Stillinger y Rahman [64]. Aquí las cargas son colocadas en los átomos de hidrógeno y en dos sitios de pares solitarios de oxígeno. La contribución electrostática es modulada de tal forma que para las distancias entre oxígenos debajo de 2.016 Å se hace cero [47]. En el caso de esta investigación se utilizará el modelo de agua TIP4P/2005.

#### 4.1.1 Modelo TIP4P/2005

El modelo de agua TIP4P/2005 es presentado por Abascal et al. [62]. Este es un modelo rígido de cuatro sitios de interacción, es decir, interactúan cuatro partículas en el modelo, tres de estos puntos consisten en puntos fijos cargados y un punto de polarización bajo la partícula de hidrógeno como es mostrado en la Figura 15. Este modelo permite reproducir las propiedades físicas de buena manera con un bajo coste computacional. Las propiedades respecto a la geometría y cargas utilizadas para este modelo son presentadas en la Tabla 1.

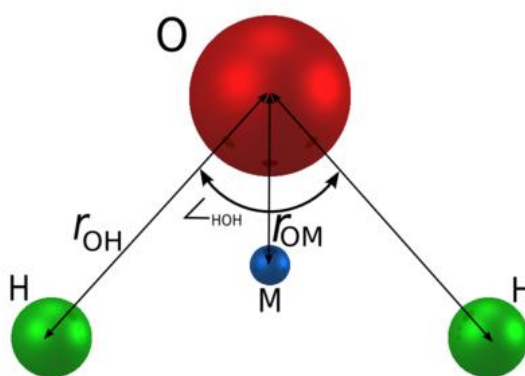


Figura 15. Modelo de agua TIP4P/2005.

Tabla 1. Propiedades del modelo rígido de agua TIP4P/2005.

$r_{OH}$	0.9572 Å
Ángulo HOH	104.52°
$\sigma$	3.1589 kcal/mol
$\epsilon/k$	93.2
$q(O)$	0
$q(H)$	0.5564
$q(M)$	$-2q(H)$
$r_{OM}$	0.1546 Å

#### 4.1.1.1 Construcción del modelo molecular del agua

Para conformar el agua en Moltemplate es necesario conformar una sola molécula de agua, para esto es necesario definir diferentes parámetros con respecto a la posición espacial de los átomos que conforman la molécula, es decir, se define la posición con coordenadas  $x, y, z$  de los átomos de H y de O. Para esto se utilizan las distancias entre átomos del modelo TIP4P/2005 presentadas en la Tabla 2, las coordenadas son las utilizadas por el eje de referencia mostrado en la Figura 16. Es importante mencionar que el átomo desplazado con respecto al átomo de O del modelo TIP4P/2005 no es incluida en Moltemplate ya que esta es incluida después en las simulaciones a realizar en LAMMPS. Para las masas, se tiene para el O una masa atómica de 15.994 y para el H una masa atómica de 1.008, mientras que las cargas son de  $-1.1128$  C y  $0.5564$  C respectivamente.

Tabla 2. Coordenadas de los átomos para la construcción de la molécula de agua.

Átomo	$x$ (Å)	$y$ (Å)	$z$ (Å)
O	0.000	0.000	0.000
H <sub>1</sub>	0.757	0.000	0.586
H <sub>2</sub>	-0.757	0.000	0.586

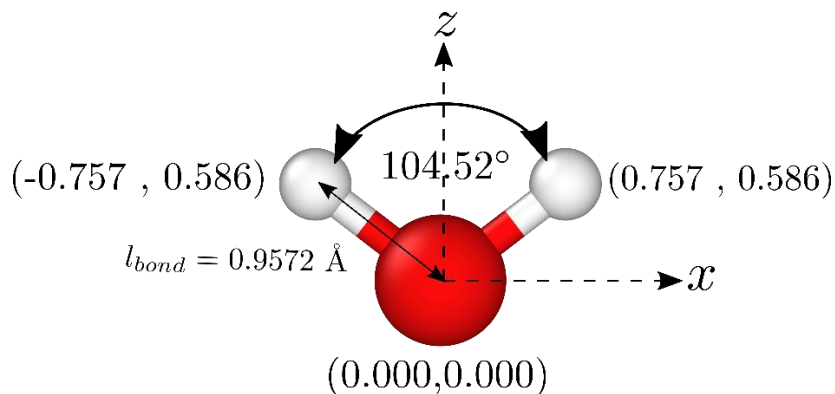


Figura 16. Construcción del modelo molecular del agua.

Esta molécula de agua es replicada a través de la caja de simulación. Es importante mencionar, que la cantidad de moléculas de agua dependerá del tamaño del canal, además, se deben realizar simulaciones de llenado de canal para lograr calcular la cantidad de agua que habrá en el sistema.

#### 4.2 Construcción del nitruro de boro hexagonal

Para la conformación del h-BN se define una celda unitaria conformada por 2 átomos de N y 2 átomos de B como las mostrada en la Figura 17, además, se muestran las coordenadas de la posición de cada átomo en la Tabla 3, se utiliza un largo de enlaces entre los átomos de N y B de  $1.446 \text{ \AA}$ . [65] Los enlaces no son establecidos en Moltemplate, estos serán definidos en LAMMPS a la hora de realizar la simulación MD.

Tabla 3. Coordenadas de los átomos para la construcción de la celda unitaria de h-BN.

Átomo	$x$ (Å)	$y$ (Å)	$z$ (Å)
N <sub>1</sub>	0.000	0.000	0.000
B <sub>1</sub>	1.252	0.723	0.000
N <sub>2</sub>	1.252	2.169	0.000
B <sub>2</sub>	0.000	2.892	0.000

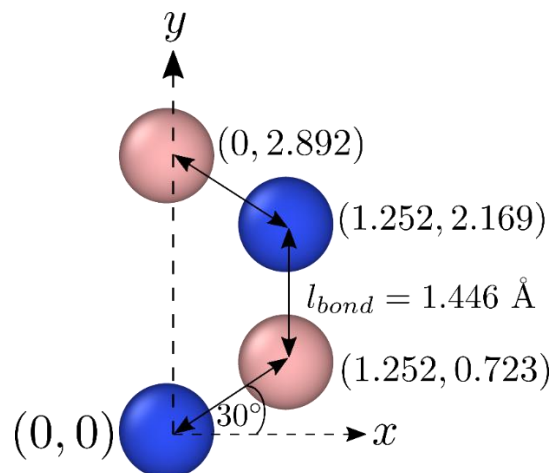


Figura 17. Construcción de la celda unitaria compuesta de B y N.

Para realizar la lámina de h-BN se replica la celda unitaria una distancia de 2.50 Å en el eje  $x$  y una distancia de 4.338 Å en el eje  $y$  como muestra la Figura 18.

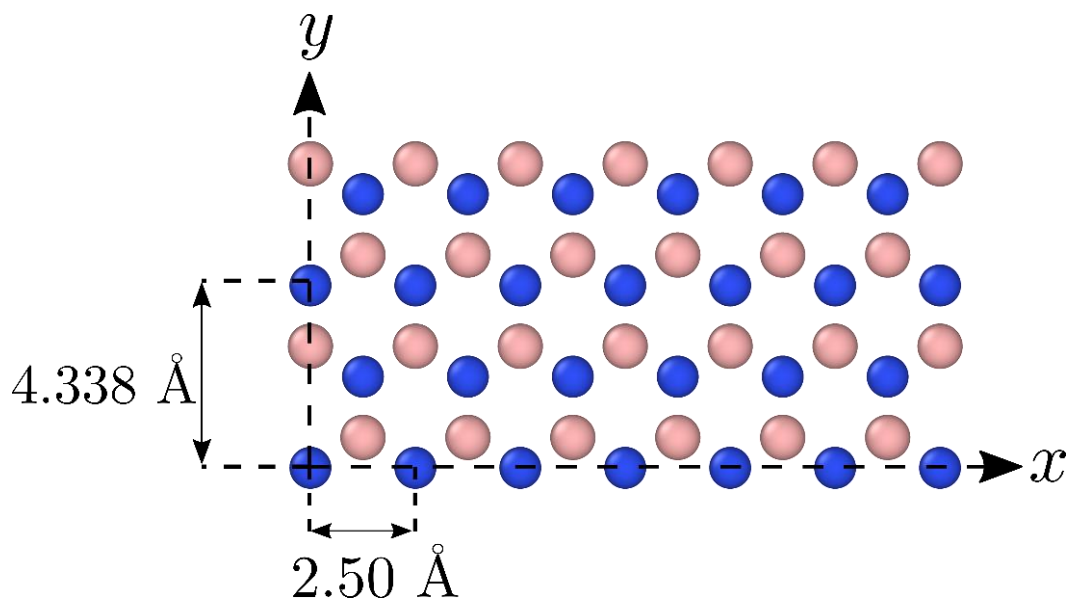


Figura 18. Construcción de la lámina de h-BN.

Para las simulaciones de dinámica molecular es necesario la realización de los sistemas moleculares y además la elección de los diferentes parámetros que se utilizarán para lograr modelar lo deseado. En esta investigación se hicieron distintos tipos de simulaciones con distintos objetivos, entre estas se realizaron simulaciones tipo NPT las cuales permitió conocer la cantidad de moléculas dentro del canal para lograr una presión de 1 bar y simulaciones tipo NVT para lograr el equilibrio en los sistemas y posteriormente adquirir los datos necesitados del sistema.

#### 4.3 Desalineamiento de las capas de h-BN que componen el canal

Para analizar el efecto del desalineamiento de la capa superior de h-BN con respecto a la capa inferior se sigue lo realizado por Wagemann et al. [9] Para analizar el efecto del desalineamiento entre las capas de h-BN se simulan sistemas independientes con diferentes grados de desalineamiento como se muestra en la

Figura 19. Se trabaja con desplazamientos normalizados cuantificados mediante las siguientes ecuaciones [9]:

$$\delta_y^* = \frac{\delta_y}{3l_{bond}} \quad (32)$$

$$\delta_x^* = \frac{\delta_x}{2 \cos\left(\frac{\pi}{6}\right) l_{bond}} \quad (33)$$

Esta ecuación se encuentra normalizada, donde  $l_{bond}$  corresponde al largo del enlace,  $\delta_y$  y  $\delta_x$  corresponden al desplazamiento no normalizado de la capa superior con respecto a la inferior. Se analizan los casos de  $\delta_y^*$  y  $\delta_x^*$  entre 0 y 0.5, ya que debido a las características cristalográficas del h-BN los valores de  $\delta_y^*$  y  $\delta_x^*$  entre 0.5 y 1.0 producirán sistemas que son simétricos con los obtenidos en el primer tramo mencionado. Es decir, el sistema que produce  $\delta_y^* = 0.75$  será el mismo que  $\delta_y^* = 0.25$  y el sistema con  $\delta_y^* = 1.0$  producirá un sistema perfectamente alineado, es decir, el mismo sistema que se produce con  $\delta_y^* = 0$ .

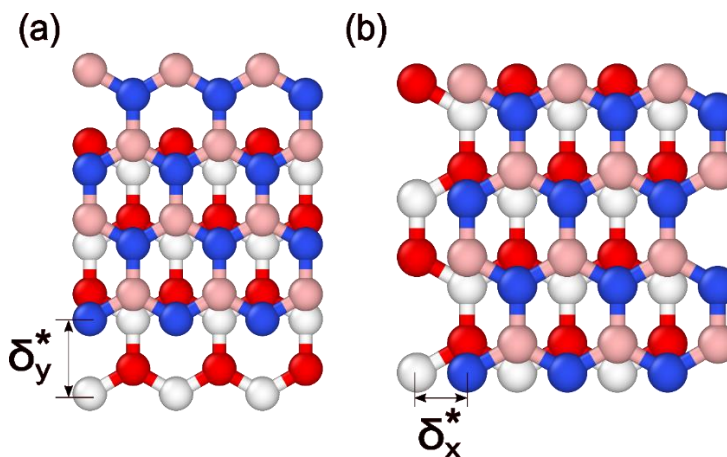


Figura 19. Esquema del desplazamiento entre la lámina superior de h-BN con respecto a la lámina inferior, donde la lámina superior está representada por el color azul y rosado y la lámina inferior está representada por el color rojo y blanco, (a) Desplazamiento en el eje  $y$ , (b) desplazamiento en el eje  $x$ .

#### 4.4 Detalles de los sistemas para las simulaciones MD

Para diseñar los modelos que se utilizan para las simulaciones es necesario definir los modelos en sus estados iniciales. Para los modelos de materiales 2D es necesario definir los materiales en capas. En el caso del h-BN estas capas consisten en el apilamiento de dos láminas con una distancia de separación de  $3.33 \text{ \AA}$  entre láminas y una configuración AA' donde los átomos de boro se ubican sobre los átomos de nitrógeno de la lámina adyacente [66]. Las distancias son medidas desde el centro de masa de cada lámina como es mostrado en la Figura 20. Para la altura del canal se utiliza un espacio de  $6.8 \text{ \AA}$ . En estos órdenes de magnitud se presenta solo una lámina de agua, por lo que, para el estado inicial se introduce solo una lámina de agua con un espacio de entre  $3.0 \text{ \AA}$  y  $3.4 \text{ \AA}$  entre cada molécula de agua. La razón por la que se elige esta distancia es debido a que es necesario introducir las moléculas de agua con un espacio entre ellas que no provoque que las fuerzas de repulsión entre partículas sean demasiada. Esta fuerza de repulsión provocaría que la simulación pierda átomos provocando errores en los cálculos de las trayectorias de las partículas.

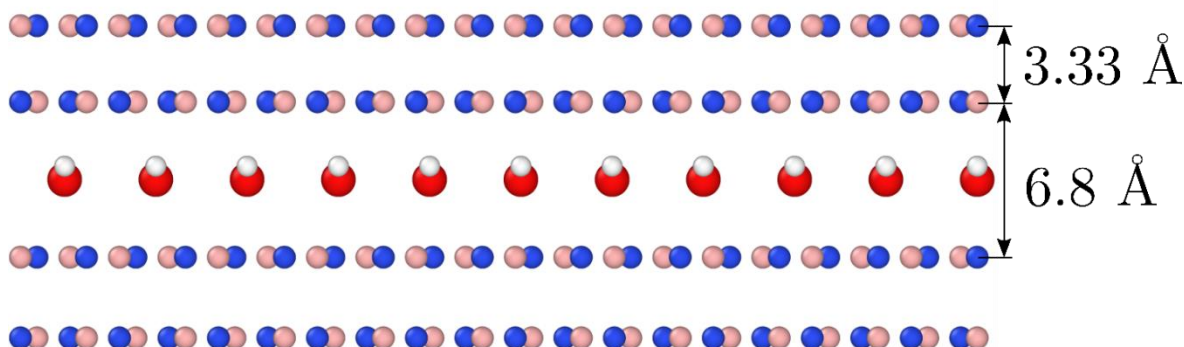


Figura 20. Longitudes utilizadas para el espacio entre láminas de h-BN y altura del canal.

#### 4.5 Detalles de las simulaciones de dinámica molecular

Para las simulaciones realizadas en LAMMPS [59] se utilizaron condiciones de borde periódicas en  $x, y$  en el caso de las simulaciones NVT y condiciones periódicas de borde en  $x, y, z$  para las simulaciones para el llenado del canal. Ambas simulaciones fueron ejecutadas implementando un radio de corte de  $12 \text{ \AA}$ . Para todas las simulaciones se utilizó una constante de amortiguamiento de  $0.1 \text{ ps}$ . Además, para el modelo de agua TIP4P/2005 se definen el estilo de enlaces y de ángulos como armónicos, junto con un error relativo de  $0.0001$  para el tratamiento de las interacciones electrostáticas. Para el modelo de agua se utilizan los parámetros de  $\sigma$  y  $\epsilon$  definidos por el modelo de agua TIP4P/2005. Para las interacciones entre el agua y el h-BN se

utilizan los parámetros de Wu et. al [67]. Es importante mencionar que se anulan las interacciones de tipo vdW entre los átomos de hidrógenos, las interacciones entre el oxígeno y el hidrógeno y las interacciones del h-BN con el hidrógeno. Sin embargo, las interacciones de tipo electrostáticas siguen estando presentes. Los parámetros utilizados son mostrados en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros utilizados para las interacciones intermoleculares entre las moléculas de agua y las moléculas de N y B.

Parámetro	Valor
$\epsilon_{NO}$	0.0465 eV
$\sigma_{NO}$	3.32 Å
$\epsilon_{BO}$	0.0573 eV
$\sigma_{NO}$	3.28 Å
$r_{cut}$	12 Å

Para las interacciones intermoleculares entre las láminas de h-BN se utiliza un potencial LJ con los parámetros propuestos por Govind Rajan et al [68]. Estos parámetros definen las interacciones entre los átomos de N y B de diferentes láminas de h-BN. Para las interacciones intramoleculares correspondientes al h-BN se utilizó un modelo Tersoff [69] con los parámetros propuestos por Kinaci et al [51]. Es importante mencionar que los parámetros de Wu et. al [67] definen las cargas de N y B igual a  $\pm 0.3$  eV, mientras que los parámetros de Govind Rajan et al [68] define que las cargas de N y B deben ser de  $\pm 0.907$  eV. Para resolver la diferencia entre ambos modelos, se elige utilizar la carga propuesta por Wu et al y escalar las interacciones electrostáticas entre las láminas por un factor de 9.1405.

Tabla 5. Parámetros utilizados para las interacciones intermoleculares entre las distintas láminas de h-BN.

Parámetro	Valor
$\epsilon_N$	0.00205 eV
$\sigma_N$	3.2174 Å
$\epsilon_B$	0.003002 eV
$\sigma_B$	3.3087 Å

#### 4.6 Llenado de canales

Para poder definir correctamente el sistema es necesario conocer la cantidad de agua confinada en el canal. Para esto se realiza un sistema, el cual consiste en dos reservorios de agua que contienen 1320 moléculas de agua cada uno. Para la cantidad de agua dentro del canal se toma como referencia la densidad superficial de agua en canales sub-nanométricos conformados por GE calculada por Wagemann et al [9]. Para el h-BN se conforman dos capas. Tanto la capa



superior como inferior se encuentran conformadas por 2 láminas de h-BN. La razón de escoger esta distribución para el h-BN es para que no se vean afectadas las interacciones dentro de los reservorios con el h-BN y que además este material no se vea comprimido por la atracción entre las moléculas de agua en los reservorios. Adicionalmente se emplean dos paredes conformadas por GE como muestra la Figura 21. Las paredes de GE se utilizarán como pistones que confinarán el sistema hasta tener una presión interna de 1 bar.

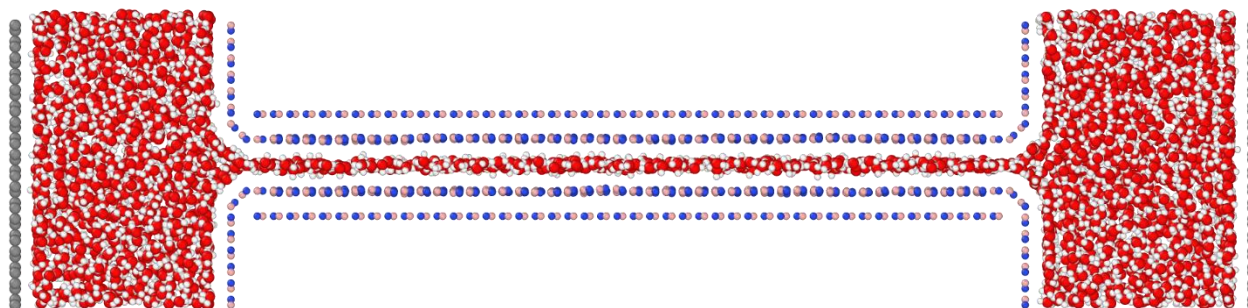


Figura 21. Vista lateral del sistema conformado para la simulación de llenado de canal.

El procedimiento para esta simulación es la siguiente: se activa el agua con una simulación NVT a 1 K durante 5 ps, después se aumenta la temperatura de 1 K a 300 K durante 50 ps, y finalmente, se deja el agua a 300K durante 50 ps para mantener el equilibrio. Posteriormente, se activan las láminas interiores de h-BN con una simulación NVT, el procedimiento es similar al agua, donde se utilizan los mismos tiempos de simulación para el sólido. Posteriormente, se emplea una aceleración de  $0.000136 \text{ \AA/ps}^2$  a cada lámina de GE para así emplear una presión de 1000 bar en el sistema durante un tiempo de 250 ps. Esto se realiza de manera que no queden espacios vacíos entre las moléculas de agua. Posteriormente se relaja el sistema, disminuyendo la presión a 1 bar, para esto se emplea una aceleración de  $1.36 \times 10^{-7} \text{ \AA/ps}^2$  a cada pistón durante un tiempo de 1 ns.

Finalizada la simulación, se calcula la cantidad de moléculas dentro del canal mediante un binning sampling method. Considerando el área donde se calcula la cantidad de moléculas de agua, se calcula la densidad por área, dando un resultado de  $\rho_s = 0.1103 \text{ \AA}^2$ . Con esta densidad es posible calcular la cantidad de moléculas de agua en cualquier canal periódico compuesto por h-BN con la siguiente ecuación:

$$N_{\text{agua}} = \rho_s WL \quad (34)$$

Donde W y L corresponde a las dimensiones de la caja de simulación en la dirección  $x$  e  $y$  respectivamente.

#### 4.7 Simulación NVT

La simulación NVT permite tener una temperatura constante para el sistema, con este tipo de configuración termodinámica el sistema puede llegar al equilibrio. Después de que el sistema llegue al equilibrio se procede a la recolección de datos, específicamente, se extraerán las fuerzas y detalles termodinámicos del sistema. Para esto se configura el sistema en su estado inicial mostrado en la Figura 22. Este sistema consiste en dos capas de h-BN, donde la lámina exterior de cada capa se utiliza para confinar el sistema, evitando que este se desplace o se deforme. Las dimensiones de la caja de simulación son mostradas en la Figura 23.

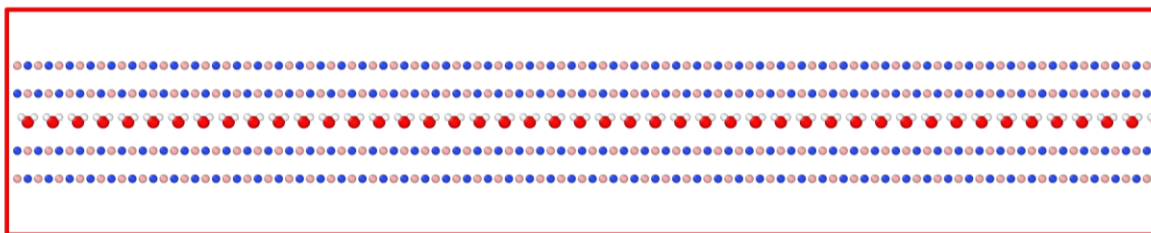


Figura 22. Vista lateral del sistema conformado para la simulación NVT.

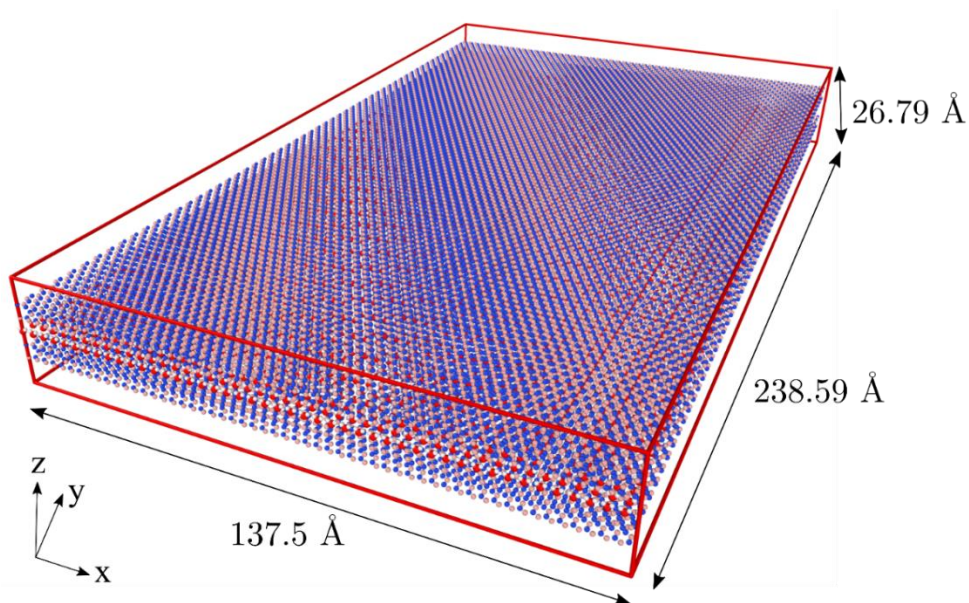


Figura 23. Sistema realizado para simular el paso de agua dentro del canal sub-nanométrico conformado por h-BN en una configuración NVT.

El procedimiento seguido para llevar a cabo las simulaciones es el siguiente: se procede con una configuración NVT con una temperatura de 1 K durante 5 ps, después se aumenta la temperatura del agua de 1 K a 300 K usando una tasa de calentamiento de 3K/ps. Posterior al equilibrio, se corren 3 ns adicionales para la adquisición de datos, en la Figura 24. En esta última etapa, se almacena la fuerza total que se ejerce sobre el agua confinada cada 1 fs. La fuerza se almacena en sus componentes  $x$ ,  $y$  y  $z$ .

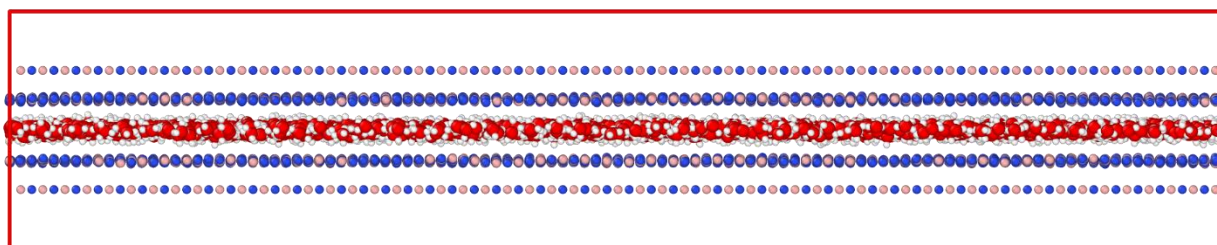


Figura 24. Simulación NVT en un paso de tiempo aleatorio.

#### 4.8 Formalismo de Green-Kubo

Con respecto al comportamiento de la fricción en sistemas nanofluídicos se ha intentado llegar a una relación constitutiva la cual permita caracterizar la fricción para simulaciones en equilibrio (EMD). Con ayuda de las diferentes investigaciones llevadas a cabo en torno a la nanofluídica se tiene que los avances respecto al entendimiento de la fricción pueden ser racionalizados dentro de la teoría de respuesta lineal. De aquí se llega al formalismo de Green-Kubo, en donde se relaciona el coeficiente de transporte de momento (es decir, la fricción  $\lambda$ ) con la integral de la función de autocorrelación del flujo de momento (es decir, la fuerza ejercida por la pared sólido sobre el fluido) como se muestra en la siguiente ecuación [70]:

$$\lambda_\alpha = \frac{1}{2AK_B T} \int_0^\infty \langle F_\alpha(0)F_\alpha(t) \rangle dt \quad (35)$$

Donde  $A$  representa la superficie aparente de las paredes que conforman el canal,  $K_B$  representa la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura del sistema,  $F_\alpha$  es la fuerza entre el agua y el canal donde el sufijo  $\alpha$  denota la dirección del flujo y  $t$  es el tiempo. Esta expresión permite calcular el coeficiente de fricción en cualquier dirección de flujo, permitiendo conocer cuál es la dirección de flujo para que se tenga un coeficiente de fricción máximo o mínimo.

## CAPÍTULO 5

### 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De las simulaciones NVT se recolectan los datos de las fuerzas actuando sobre el agua cada 1 fs. En la Figura 25 se muestra la función de autocorrelación normalizada, mientras que en la Figura 26 se muestra el coeficiente de fricción calculada con la ecuación (35). Para encontrar el valor del coeficiente de fricción se busca la convergencia de la función de autocorrelación, ya que esta muestra que el sistema llegó a la condición de equilibrio. Se puede notar que según la dirección  $x$  o  $y$  hay diferencias en el coeficiente de fricción, indicando una leve anisotropía en el comportamiento de la fricción en el h-BN. Esto indica que según la dirección en la que agua se mueve por el canal se tendrán distintos coeficientes de fricción. Los coeficientes de fricción calculados son promedios de los valores obtenidos de la función de autocorrelación entre 900 fs y 2000 fs.

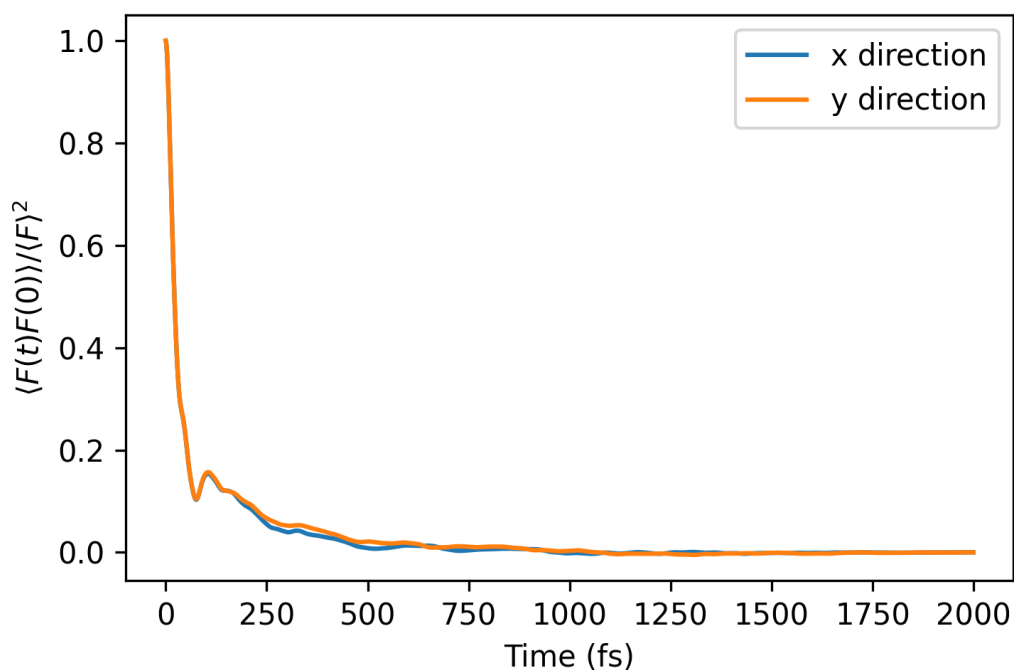


Figura 25. Función de autocorrelación normalizada para el sistema completamente alineado ( $\delta_x^* = \delta_y^* = 0$ ).

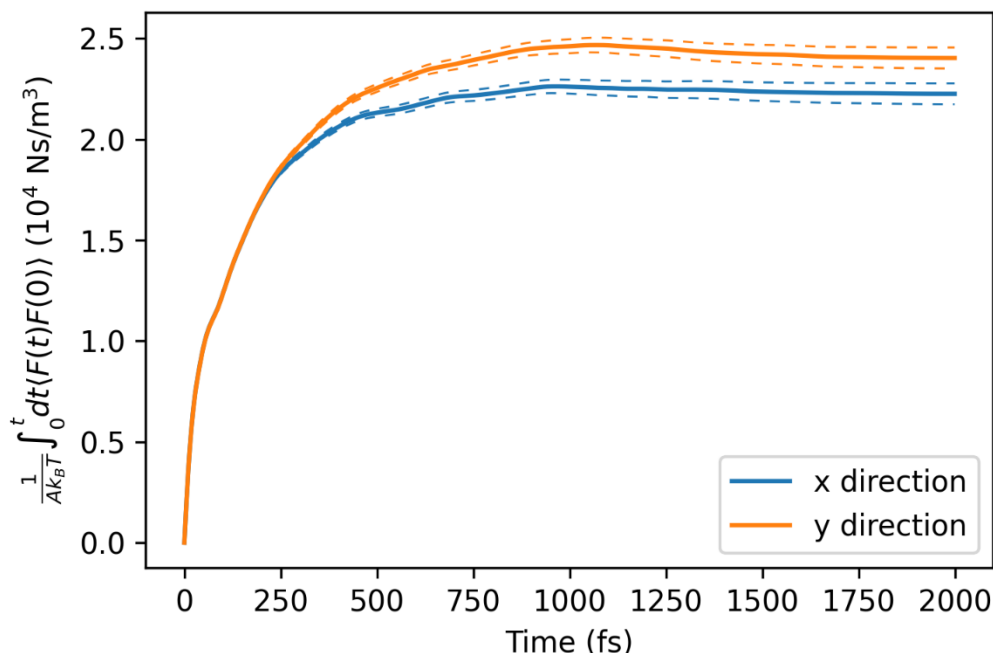


Figura 26. Coeficiente de fricción calculada mediante la relación de Green-Kubo para el sistema completamente alineado ( $\delta_x^* = \delta_y^* = 0$ ).

En la Figura 27 se muestra el comportamiento de la autocorrelación de las fuerzas para el sistema con un desplazamiento de  $\delta_y^* = 0.5$ , donde se puede ver que la autocorrelación converge aproximadamente a los 900 fs. En la Figura 28 se muestra el comportamiento del coeficiente de fricción. Es importante notar, que para  $\delta_y^* = 0.5$  se encuentra un comportamiento totalmente anisotrópico, teniendo un valor de  $\lambda \approx 0.9 \times 10^4 \pm 0.024 \times 10^4$  Ns/m<sup>3</sup> en la dirección  $x$  y un valor de  $\lambda \approx 2.12 \times 10^4 \pm 0.033 \times 10^4$  Ns/m<sup>3</sup> en la dirección  $y$ . Mostrando que es posible obtener diferentes comportamientos en la resistencia del agua modificando el alineamiento de las paredes. Es interesante notar como a diferencia de los resultados obtenidos para  $\delta_y^* = 0$ , donde se presenta mayor fricción en la dirección  $x$ , la fricción se ve disminuida en un 57.5%. En los Anexos A y B se muestra el comportamiento de la autocorrelación y del coeficiente de fricción para los otros sistemas desplazados.

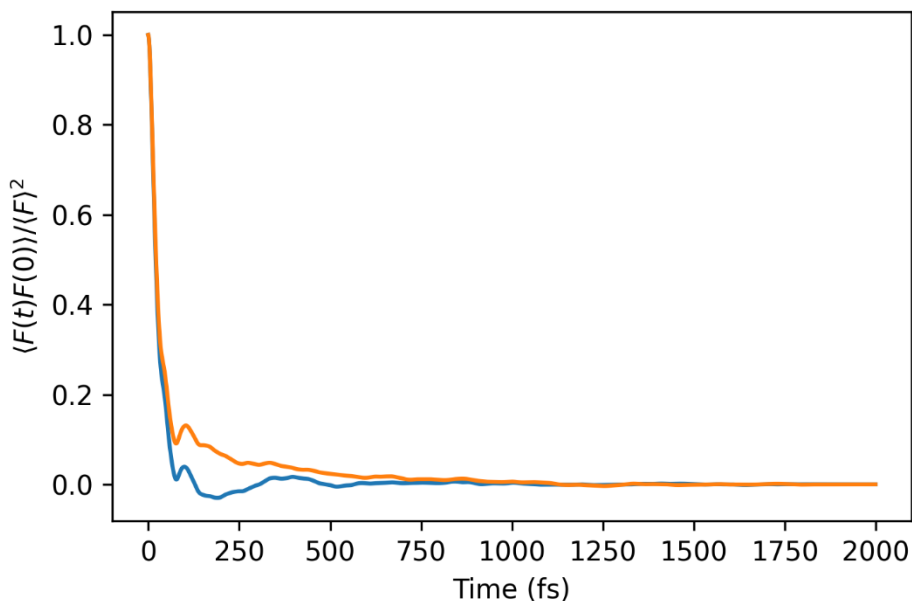


Figura 27. Función de autocorrelación normalizada para  $\delta_y^* = 0.5$ .

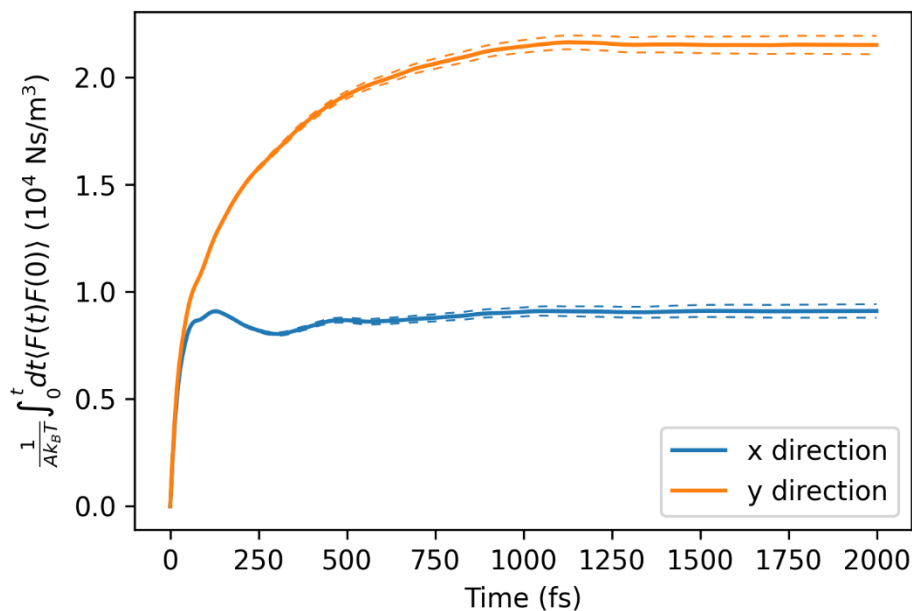


Figura 28. Coeficiente de fricción calculado mediante la relación de Green-Kubo para  $\delta_y^* = 0.5$ .

La Figura 29a muestra los valores lambda obtenidos para los casos en los que la hoja superior de h-BN está desalineada en la dirección  $y$ . Se puede notar que la anisotropía comienza a acentuarse a medida que la capa h-BN superior se desplaza con respecto a la inferior. El caso donde se presenta la mayor anisotropía es para el caso de  $\delta_y^* = 0.5$ , donde el valor máximo obtenido es de  $2.146 \times 10^4$  Ns/m<sup>3</sup> y el valor mínimo es de  $0.905 \times 10^4$  Ns/m<sup>3</sup>, siendo esto un cambio de 64% en el valor del coeficiente de fricción calculado, mostrando un alto grado de

modificación en el coeficiente de fricción. La Figura 29c muestra los ángulos para los cuales se obtienen los coeficientes de fricción máximos y mínimos. Se puede notar que para el caso en que las hojas estén perfectamente alineadas, existe una diferencia de  $90^\circ$  entre el valor máximo ( $95.45^\circ$ ) y el mínimo ( $5.45^\circ$ ). Esto también es posible notarlo en el caso de desplazamiento para  $\delta_y^* = 0.125$  ( $61.81^\circ$  para el valor mínimo y  $151.81^\circ$  para el valor máximo). Para el caso de desplazamiento  $\delta_y^* = 0.25$ , el valor mínimo corresponde a una dirección de flujo del eje  $y$  y el valor máximo a una dirección de flujo del eje  $x$ . Este patrón también se repite en el caso de desalineación de  $\delta_y^* = 0.5$ , donde este es un caso contrario de  $\delta_y^* = 0.25$ , donde ahora el valor máximo está en el eje  $y$  y el valor mínimo está en el eje  $x$ .

Los resultados obtenidos para el desplazamiento en la dirección  $x$  se presentan en la Figura 29b. También muestra un comportamiento anisotrópico de la resistencia al transporte de agua. En este caso, el valor máximo obtenido es  $2.834 \times 10^4 \text{ Ns/m}^3$  para un desplazamiento de  $\delta_x^* = 0.125$ . En el caso de desplazamientos para  $\delta_x^* = 0.0$ ,  $\delta_x^* = 0.125$  y  $\delta_x^* = 0.25$ , la anisotropía no es tan acentuada como en el caso de  $\delta_x^* = 0.375$  y  $\delta_x^* = 0.5$ , en estos casos se pueden obtener valores máximos similares mientras que los valores mínimos son  $1.246 \times 10^4 \text{ Ns/m}^3$  para  $\delta_x^* = 0.375$  y  $0.905 \times 10^4 \text{ Ns/m}^3$  para  $\delta_x^* = 0.5$ . En estos casos, la diferencia entre la dirección del coeficiente de fricción máximo y el coeficiente de fricción mínimo es aún más notable. Para las direcciones de máximo coeficiente de fricción y mínimo coeficiente de fricción se muestra la Figura 29d, donde en todos los casos existe una diferencia de  $90^\circ$  entre la dirección de mayor y menor resistencia al transporte de agua. Los valores encontrados para los casos de  $\delta_y^*$  son resumidos en la Tabla 6, mientras que los valores obtenidos para los casos de desplazamiento  $\delta_x^*$  son resumidos en la Tabla 7. Las direcciones de flujo para el coeficiente de fricción máximo y mínimos para los casos de desplazamiento en  $x$  e  $y$  son resumidos en la Tabla 8 y Tabla 9 respectivamente.

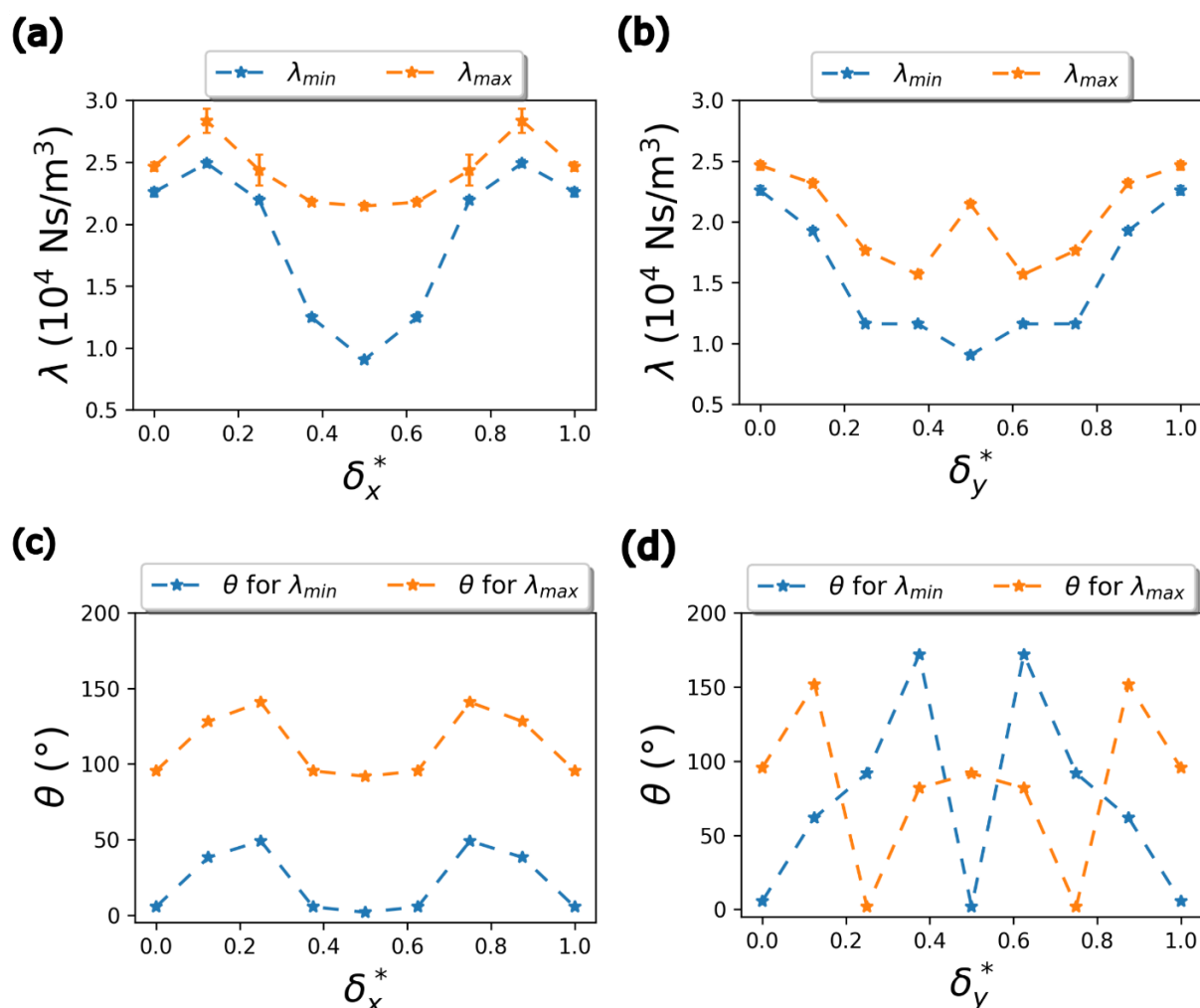


Figura 29. Resultados calculados en función de los desplazamientos relativos entre capas de h-BN, (a) coeficiente de fricción en función del desplazamiento normalizado en x, (b) coeficiente de fricción en función del desplazamiento normalizado en y, (c) ángulos de flujo para obtener el máximo coeficiente de fricción y el mínimo coeficiente de fricción en los casos de desplazamiento normalizado en x, (d) ángulos de flujo para obtener el máximo coeficiente de fricción y el mínimo coeficiente de fricción en los casos de desplazamiento normalizado en y.

Tabla 6. Coeficiente de fricción calculados según el desplazamiento relativo en la dirección y.

Desplazamiento normalizado	Máximo valor para el coeficiente de fricción ( $\times 10^4 \text{ Ns/m}^3$ )	Menor valor para el coeficiente de fricción ( $\times 10^4 \text{ Ns/m}^3$ )
$\delta_y^* = 0$	$2.463 \pm 0.0346$	$2.259 \pm 0.0344$
$\delta_y^* = 0.125$	$2.317 \pm 0.0312$	$1.926 \pm 0.0263$
$\delta_y^* = 0.25$	$1.764 \pm 0.0237$	$1.161 \pm 0.0223$
$\delta_y^* = 0.375$	$1.566 \pm 0.0230$	$1.160 \pm 0.0217$
$\delta_y^* = 0.5$	$2.146 \pm 0.0296$	$0.905 \pm 0.0209$



Tabla 7. Coeficiente de fricción calculados según el desplazamiento relativo en la dirección  $x$ .

<b>Desplazamiento normalizado</b>	<b>Máximo valor para el coeficiente de fricción (<math>\times 10^4</math> Ns/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Menor valor para el coeficiente de fricción (<math>\times 10^4</math> Ns/m<sup>3</sup>)</b>
$\delta_x^* = 0$	$2.463 \pm 0.0346$	$2.259 \pm 0.0344$
$\delta_x^* = 0.125$	$2.834 \pm 0.0995$	$2.492 \pm 0.0276$
$\delta_x^* = 0.25$	$2.436 \pm 0.123$	$2.193 \pm 0.0277$
$\delta_x^* = 0.375$	$2.178 \pm 0.0265$	$1.246 \pm 0.0257$
$\delta_x^* = 0.5$	$2.146 \pm 0.0296$	$0.905 \pm 0.0209$

Tabla 8. Direcciones de flujo para los coeficientes de fricción mínimos y máximos para los casos de desplazamiento relativo en la dirección  $y$ .

<b>Desplazamiento normalizado</b>	<b>Dirección para el máximo valor para el coeficiente de fricción</b>	<b>Dirección para el menor valor para el coeficiente de fricción</b>
$\delta_y^* = 0$	$95.45^\circ$	$5.45^\circ$
$\delta_y^* = 0.125$	$151.81^\circ$	$61.81^\circ$
$\delta_y^* = 0.25$	$1.81^\circ$	$91.81^\circ$
$\delta_y^* = 0.375$	$81.81^\circ$	$171.81^\circ$
$\delta_y^* = 0.5$	$91.81^\circ$	$1.81^\circ$

Tabla 9. Direcciones de flujo para los coeficientes de fricción mínimos y máximos para los casos de desplazamiento relativo en la dirección  $x$ .

<b>Desplazamiento normalizado</b>	<b>Dirección para el máximo valor para el coeficiente de fricción</b>	<b>Dirección para el menor valor para el coeficiente de fricción</b>
$\delta_x^* = 0$	$95.45^\circ$	$5.45^\circ$
$\delta_x^* = 0.125$	$128.18^\circ$	$38.18^\circ$
$\delta_x^* = 0.25$	$140.91^\circ$	$49.09^\circ$
$\delta_x^* = 0.375$	$95.45^\circ$	$5.45^\circ$
$\delta_x^* = 0.5$	$91.81^\circ$	$1.81^\circ$

## 5.1 Energía libre de Gibbs

Para lograr entender mejor los resultados obtenidos en función del desplazamiento y el porqué de las direcciones de flujo obtenidas para una  $\lambda$  máxima y una  $\lambda$  mínima, se calculó la topología de la energía libre del agua en contacto con las paredes del sólido como muestra la siguiente ecuación:[12], [18]

$$\Delta G(x, y) = -K_B T \ln P_0(x, y) \quad (36)$$

En la Figura 30 es presentada la topología de la energía libre para todos los casos de desplazamiento en la dirección  $y$ . La topología de la energía libre para los casos de desplazamiento en el eje  $x$  se encuentran en el anexo C. Es posible notar la diferencia de

diferentes patrones de energía libre según sea el caso de desplazamiento. A medida que progresa el desplazamiento en la dirección  $y$  es posible notar un cambio de energía libre acorde al desplazamiento de la lámina superior de h-BN con respecto a la lámina inferior, además, los patrones conforman líneas en el caso de desplazamiento para  $\delta_y^* = 0.5$ .

Acorde a investigaciones anteriores, el deslizamiento interfacial se ha asociado a barreras de energía potenciales para canales de GE y en otras investigaciones a la corrugación de la energía libre para canales de h-BN, donde una mayor corrugación es la razón por la cual ocurre el incremento del coeficiente de fricción. Esto se explica mediante el cambio de zonas de alta energía a zonas de baja energía, donde las moléculas de agua intentan pasar de un estado a otro llegando a posiciones de equilibrio, mientras haya mayores cambios de energía (también llamados barreras de energía), más esfuerzo les tomara a las moléculas de agua llegar a tal posición. Esto es coherente con lo visto en la Figura 30e, donde para un desplazamiento de 0.5 se forman líneas por donde pueden pasar las moléculas de agua sin encontrarse frente a grandes variaciones de energía libre en el eje  $x$ , esto también es acorde a lo mostrado en la Figura 29b y Figura 29d, donde la dirección de flujo para una  $\lambda$  máxima en el caso correspondiente es de  $91^\circ$ . Sin embargo, el mapeo de la energía libre de Gibbs solo entrega información respecto a las interacciones LJ, por lo que para analizar el efecto de las cargas sobre el transporte de agua se analiza la disposición de los átomos de N y B según el caso de desplazamiento en la Figura 31. Se puede notar como la disposición de átomos y por lo tanto la disposición de cargas va cambiando, esto afecta en cómo se desplazan las moléculas de agua en el canal. Para el caso de desplazamiento relativo  $\delta_y^x = 0.375$  se tiene que la dirección de flujo para que se tiene un mayor coeficiente de fricción para un ángulo de  $81.81^\circ$ , esto coincide con que las moléculas de agua se encontraran con una disposición de cargas negativas a cargas positivas periódicamente, tanto en la lámina superior como en la lámina inferior, afectando el movimiento de los dipolos que conforman las moléculas de agua. Esto demuestra la influencia que tienen las paredes del sólido sobre el transporte de agua, ya que al ser canales sub-nanométricos, las interacciones interfaciales serán las que dominen el movimiento dentro del canal al tener solo una lámina de agua.

Estos resultados resultan importantes ya que muestra que es posible manipular la resistencia al transporte de agua. El poder manipular la interacción sólido-líquido es importante para las futuras aplicaciones en donde se quiera aplicar estos canales sub-nanométricos conformados por materiales 2D.

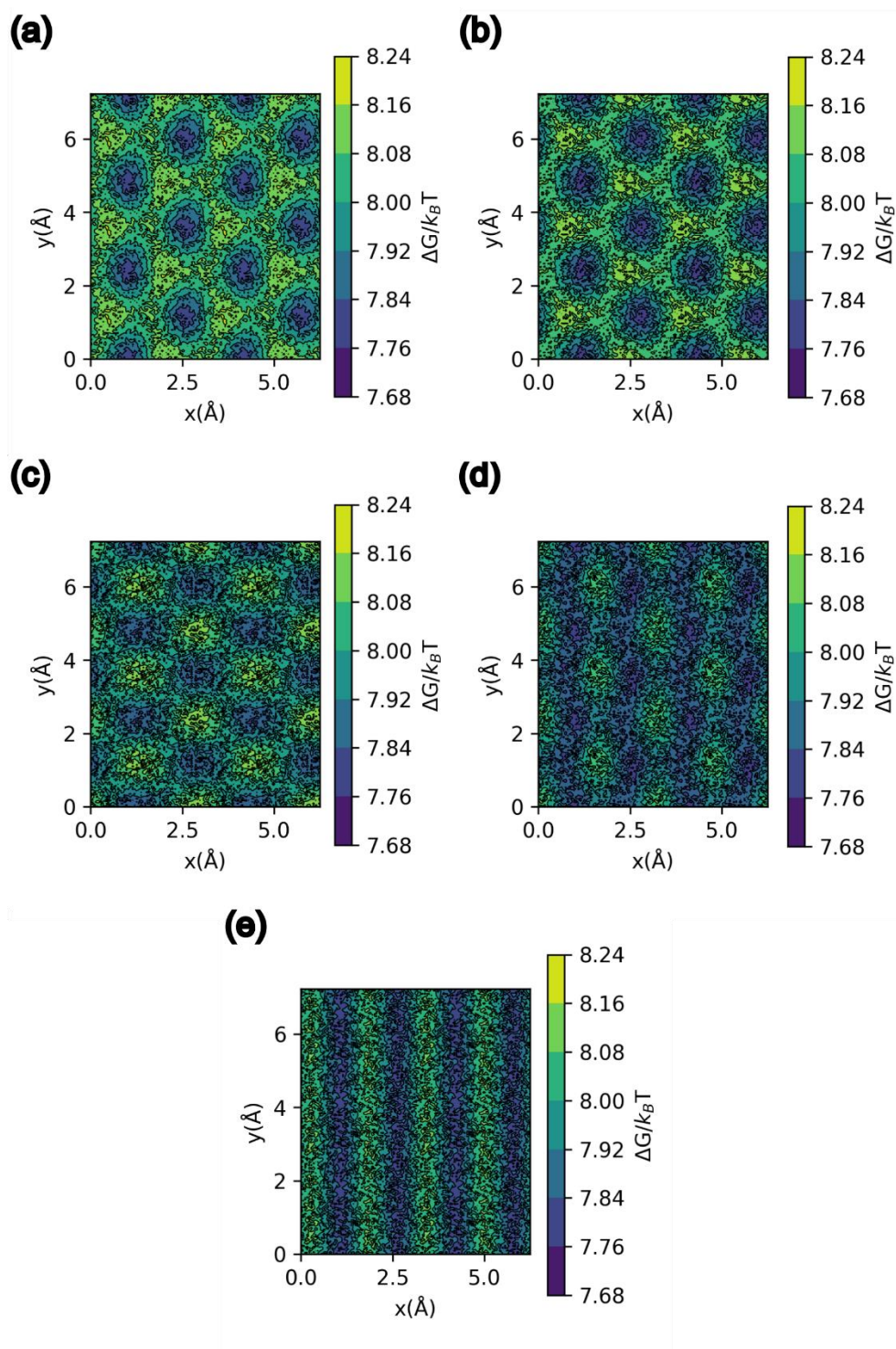


Figura 30. Topología de la energía libre de Gibbs para los casos de desplazamiento en el eje  $y$ , (a) topología de la energía libre para un caso de desplazamiento relativo de  $\delta_y^* = 0$ , (b) topología de la energía libre para un caso de desplazamiento relativo de  $\delta_y^* = 0.125$ , (c) topología de la energía libre para un caso de desplazamiento relativo de  $\delta_y^* = 0.25$ , (d) topología de la energía libre para un caso de desplazamiento relativo de  $\delta_y^* = 0.375$ , (e) topología de la energía libre para un caso de desplazamiento relativo de  $\delta_y^* = 0.5$ .

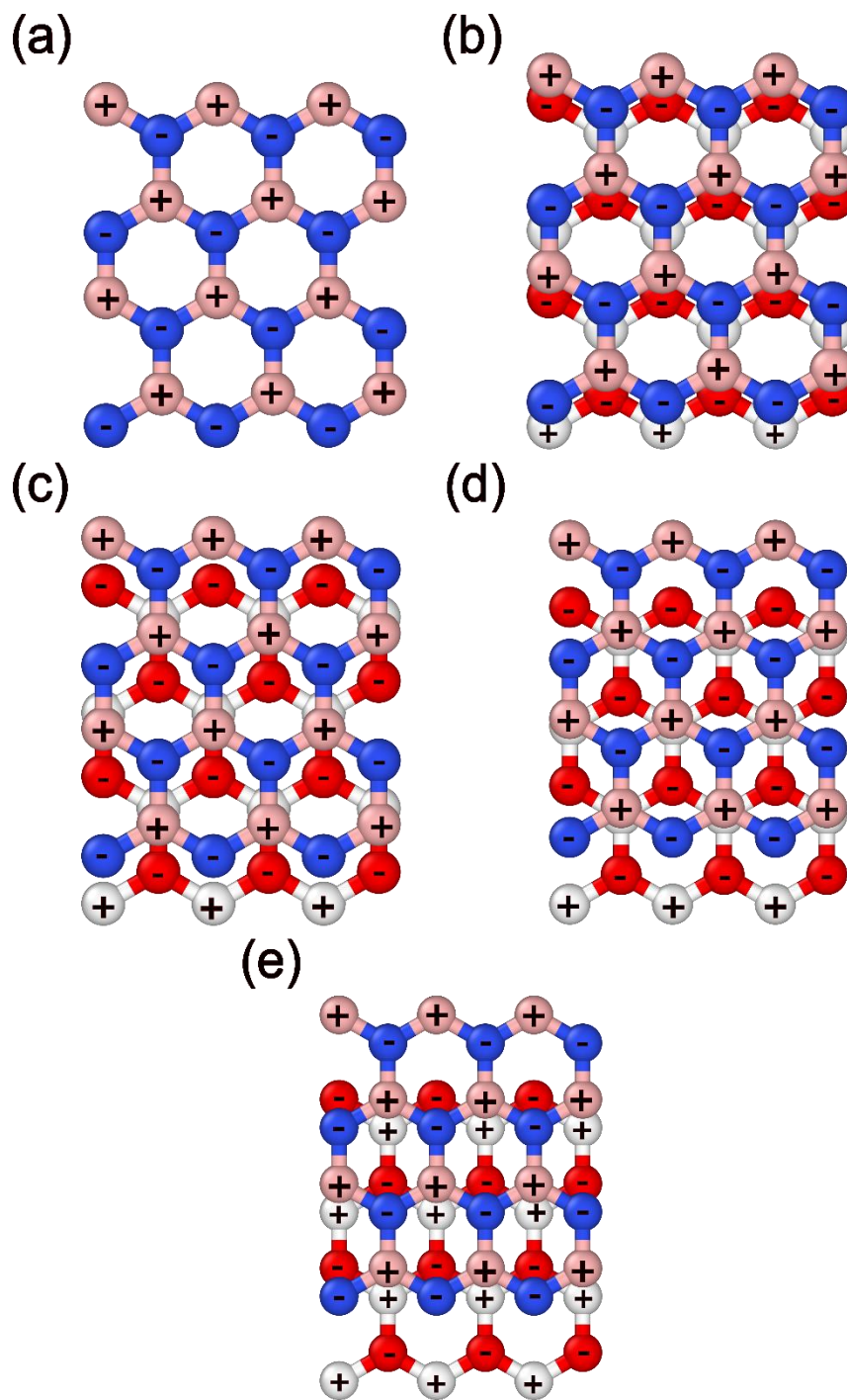


Figura 31. Distribución de cargas para los casos de desplazamiento en el eje  $y$ , (a) distribución de cargas para un caso de desplazamiento relativo de  $\delta_y^* = 0$ , (b) distribución de cargas para un caso de desplazamiento relativo de  $\delta_y^* = 0.125$ , (c) distribución de cargas para un caso de desplazamiento relativo de  $\delta_y^* = 0.25$ , (d) distribución de cargas para un caso de desplazamiento relativo de  $\delta_y^* = 0.375$ , (e) distribución de cargas para un caso de desplazamiento relativo de  $\delta_y^* = 0.5$ .

## CAPÍTULO 6

### 6 CONCLUSIONES

En el presente estudio se logra una mayor comprensión de las propiedades de transporte de agua confinada en canales sub-nanométricos compuestos por h-BN. El desarrollo de esta investigación requirió la confección de los modelos atomísticos correspondientes y la búsqueda en la literatura de modelos de interacción intra e intermoleculares. Esta búsqueda llevó a utilizar el modelo de agua rígido TIP4P/2005 y modelar las interacciones entre el agua y el h-BN mediante un potencial LJ con los parámetros de Wu et al.[67] Para las intramoleculares del h-BN se utiliza un potencial Tersoff [69] con los parámetros presentados por Kinaci et al.[51], logrando incorporar las interacciones del sólido permitiendo captar todos los factores que podrían influenciar la resistencia al transporte de agua. A partir de los modelos estructurales del h-BN y los modelos de interacciones mencionados, se construyen los diferentes sistemas para las simulaciones llevadas a cabo usando el paquete computacional LAMMPS.

Para conocer la cantidad de agua confinada se realizaron simulaciones de llenado de canal para lograr una presión en el sistema de 1 bar a una temperatura de 300 K. Posteriormente, se construyen los sistemas NVT lo cual permitió la recolección de fuerzas y datos termodinámicos del sistema. Más específicamente, desde los resultados de esta simulación se calcularon las fuerzas actuando sobre el agua para así ser utilizadas en el formulismo de Green-Kubo y poder cuantificar el coeficiente de fricción en sistemas sub-nanométricos.

Se llevaron a cabo diversas simulaciones MD para estudiar el transporte de agua en canales sub-nanométricos compuestos por h-BN en distintas configuraciones de canal. Estas simulaciones consistieron en simular diversos sistemas de canales con una altura de 6.8 Å donde la parte superior del canal está desalineada con respecto a la inferior. Este desalineamiento se lleva a cabo moviendo la capa superior h-BN en la dirección  $y$  o en la dirección  $x$ , donde también se analiza el flujo para encontrar la dirección de máxima y mínima resistencia al transporte de agua. Los resultados muestran anisotropía en el transporte de agua dependiendo de la dirección analizada, además, existe una dependencia entre el coeficiente de fricción y el desalineamiento de los sistemas conformados por h-BN. Para tener una mejor comprensión de este comportamiento, se calcula la topología de energía libre de los sistemas, lo que lleva a diferentes patrones de energía libre dependiendo del caso de desalineación. Con estas topologías de energía libre, se puede notar como se forman sitios de alta y baja estabilidad, por las que las moléculas de agua deben transportarse. Los resultados muestran que, frente a zonas de mayor corrugación, existe un mayor coeficiente de fricción mientras que en zonas de menor corrugación las moléculas de agua pueden moverse con mayor libertad al no verse enfrentadas a barreras de energía libre. Estos descubrimientos muestran que es posible manipular la resistencia al transporte de agua en canales compuestos de h-BN, reduciendo o aumentando la fricción en la zona de interfase.

Esta investigación permite conocer con mayor profundidad la resistencia al transporte de agua en canales sub-nanométricos compuestos por h-BN, demostrando que es posible manipular el coeficiente de fricción de manera similar a lo visto en canales sub-nanométricos compuestos por GE.

## Bibliografía

- [1] A. Siria *et al.*, “Giant osmotic energy conversion measured in a single transmembrane boron nitride nanotube,” *Nature*, vol. 494, no. 7438, 2013, doi: 10.1038/nature11876.
- [2] Q. Xie, F. Xin, H. G. Park, and C. Duan, “Ion transport in graphene nanofluidic channels,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 47, 2016, doi: 10.1039/c6nr06977k.
- [3] M. Graf *et al.*, “Light-Enhanced Blue Energy Generation Using MoS<sub>2</sub> Nanopores,” *Joule*, vol. 3, no. 6, 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.04.011.
- [4] A. Aghigh, V. Alizadeh, H. Y. Wong, M. S. Islam, N. Amin, and M. Zaman, “Recent advances in utilization of graphene for filtration and desalination of water: A review,” *Desalination*, vol. 365, 2015. doi: 10.1016/j.desal.2015.03.024.
- [5] B. Chen, H. Jiang, H. Liu, K. Liu, X. Liu, and X. Hu, “Thermal-driven flow inside graphene channels for water desalination,” *2d Mater*, vol. 6, no. 3, 2019, doi: 10.1088/2053-1583/ab15ac.
- [6] M. Tagliazucchi and I. Szleifer, “Transport mechanisms in nanopores and nanochannels: Can we mimic nature?,” *Materials Today*, vol. 18, no. 3, 2015. doi: 10.1016/j.mattod.2014.10.020.
- [7] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*. 2011. doi: 10.1016/C2009-0-21560-1.
- [8] H. B. Park, J. Kamcev, L. M. Robeson, M. Elimelech, and B. D. Freeman, “Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity,” *Science*, vol. 356, no. 6343, 2017. doi: 10.1126/science.aab0530.
- [9] E. Wagemann, S. Misra, S. Das, and S. K. Mitra, “Quantifying Water Friction in Misaligned Graphene Channels under Ångström Confinements,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, no. 31, pp. 35757–35764, Aug. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c10445.
- [10] C. Calero and G. Franzese, “Water under extreme confinement in graphene: Oscillatory dynamics, structure, and hydration pressure explained as a function of the confinement width,” *J Mol Liq*, vol. 317, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114027.
- [11] B. B. Sharma and A. G. Rajan, “How Grain Boundaries and Interfacial Electrostatic Interactions Modulate Water Desalination Via Nanoporous Hexagonal Boron Nitride,” *J Phys Chem B*, vol. 126, no. 6, pp. 1284–1300, 2022, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09287>.
- [12] G. Tocci, L. Joly, and A. Michaelides, “Friction of water on graphene and hexagonal boron nitride from Ab initio methods: Very different slippage despite very similar interface structures,” *Nano Lett*, vol. 14, no. 12, pp. 6872–6877, Dec. 2014, doi: 10.1021/nl502837d.
- [13] A. Govind Rajan, M. S. Strano, and D. Blankshtein, “Liquids with Lower Wettability Can Exhibit Higher Friction on Hexagonal Boron Nitride: The Intriguing Role of Solid-Liquid Electrostatic Interactions,” *Nano Lett*, vol. 19, no. 3, pp. 1539–1551, Mar. 2019, doi: 10.1021/acs.nanolett.8b04335.
- [14] E. Wagemann, Y. Wang, S. Das, and S. K. Mitra, “Wettability of nanostructured hexagonal boron nitride surfaces: Molecular dynamics insights on the effect of wetting anisotropy,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 22, no. 4, pp. 2488–2497, 2020, doi: 10.1039/c9cp06708f.
- [15] O. Hod, “Graphite and hexagonal boron-nitride have the same interlayer distance. Why?,” *J Chem Theory Comput*, vol. 8, no. 4, pp. 1360–1369, Apr. 2012, doi: 10.1021/ct200880m.
- [16] L. Garnier, A. Szymczyk, P. Malfreyt, and A. Ghoufi, “Physics behind Water Transport through Nanoporous Boron Nitride and Graphene,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, no. 17, pp. 3371–3376, Sep. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b01365.

- [17] M. Shahbabaie and D. Kim, "Molecular Dynamics Simulation of Water Transport Mechanisms through Nanoporous Boron Nitride and Graphene Multilayers," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 121, no. 16, pp. 4137–4144, Apr. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b12757.
- [18] H. Zhu, W. Zhang, C. Ye, J. Shi, and W. Lu, "Rotation induced symmetry change of friction coefficient of water on graphene/h-BN heterostructures," *Appl Phys Lett*, vol. 120, no. 8, 2022, doi: 10.1063/5.0081423.
- [19] A. Keerthi *et al.*, "Water friction in nanofluidic channels made from two-dimensional crystals," *Nat Commun*, vol. 12, no. 1, Dec. 2021, doi: 10.1038/s41467-021-23325-3.
- [20] K. Falk, F. Sedlmeier, L. Joly, R. R. Netz, and L. Bocquet, "Molecular origin of fast water transport in carbon nanotube membranes: Superlubricity versus curvature dependent friction," *Nano Lett*, vol. 10, no. 10, pp. 4067–4073, Oct. 2010, doi: 10.1021/nl1021046.
- [21] J. A. Thomas and A. J. H. McGaughey, "Reassessing fast water transport through carbon nanotubes," *Nano Lett*, vol. 8, no. 9, pp. 2788–2793, Sep. 2008, doi: 10.1021/nl8013617.
- [22] D. M. Huang, C. Sendner, D. Horinek, R. R. Netz, and L. Bocquet, "Water slippage versus contact angle: A quasiuniversal relationship," *Phys Rev Lett*, vol. 101, no. 22, Nov. 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.101.226101.
- [23] S. Joseph and N. R. Aluru, "Why are carbon nanotubes fast transporters of water?," *Nano Lett*, vol. 8, no. 2, pp. 452–458, Feb. 2008, doi: 10.1021/nl072385q.
- [24] S. K. Kannam, B. D. Todd, J. S. Hansen, and P. J. Daivis, "How fast does water flow in carbon nanotubes?," *Journal of Chemical Physics*, vol. 138, no. 9, Mar. 2013, doi: 10.1063/1.4793396.
- [25] W. Xiong, J. Z. Liu, M. Ma, Z. Xu, J. Sheridan, and Q. Zheng, "Strain engineering water transport in graphene nanochannels," *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, vol. 84, no. 5, Nov. 2011, doi: 10.1103/PhysRevE.84.056329.
- [26] Y. Qiao, X. Xu, and H. Li, "Conduction of water molecules through graphene bilayer," *Appl Phys Lett*, vol. 103, no. 23, Dec. 2013, doi: 10.1063/1.4839255.
- [27] B. Liu *et al.*, "Molecular dynamics study of pressure-driven water transport through graphene bilayers," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 3, pp. 1886–1896, 2016, doi: 10.1039/c5cp04976h.
- [28] M. Liao, Q. D. To, C. Léonard, V. Monchiet, and V. H. Vo, "Strain-induced friction anisotropy between graphene and molecular liquids," *Journal of Chemical Physics*, vol. 146, no. 1, Jan. 2017, doi: 10.1063/1.4973384.
- [29] Q. Xie *et al.*, "Fast water transport in graphene nanofluidic channels," *Nat Nanotechnol*, vol. 13, no. 3, pp. 238–245, Mar. 2018, doi: 10.1038/s41565-017-0031-9.
- [30] M. Wu, W. Wei, X. Liu, K. Liu, and S. Li, "Structure and dynamic properties of stretched water in graphene nanochannels by molecular dynamics simulation: Effects of stretching extent," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, no. 35, pp. 19163–19171, 2019, doi: 10.1039/c9cp03981c.
- [31] L. Yang and Y. Guo, "Dynamics of water confined in a graphene nanochannel: Dependence of friction on graphene chirality," *Nanotechnology*, vol. 31, no. 23, Jun. 2020, doi: 10.1088/1361-6528/ab76f3.
- [32] L. Zhang, K. Wu, Z. Chen, J. Li, X. Yu, and S. Yang, "Molecular-scale friction at a water-graphene interface and its relationship with slip behavior," *Physics of Fluids*, vol. 32, no. 9, Sep. 2020, doi: 10.1063/5.0016028.
- [33] E. Wagemann, E. Oyarzua, J. H. Walther, and H. A. Zambrano, "Slip divergence of water flow in graphene nanochannels: The role of chirality," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 13, pp. 8646–8652, 2017, doi: 10.1039/c6cp07755b.
- [34] X. Davoy *et al.*, "High Water Flux with Ions Sieving in a Desalination 2D Sub-Nanoporous Boron Nitride Material," *ACS Omega*, vol. 3, no. 6, pp. 6305–6310, Jun. 2018, doi: 10.1021/acsomega.8b01076.

- [35] A. Pendse *et al.*, “Highly Efficient Osmotic Energy Harvesting in Charged Boron-Nitride-Nanopore Membranes,” *Adv Funct Mater*, vol. 31, no. 15, Apr. 2021, doi: 10.1002/adfm.202009586.
- [36] M. B. Panchal and S. H. Upadhyay, “Single walled boron nitride nanotube-based biosensor: An atomistic finite element modelling approach,” *IET Nanobiotechnol*, vol. 8, no. 3, pp. 149–156, 2014, doi: 10.1049/iet-nbt.2013.0012.
- [37] K. P. Travis, B. D. Todd, and D. J. Evans, “Departure from Navier-Stokes hydrodynamics in confined liquids,” 1997.
- [38] E. Wagemann, H. Zambrano, and J. Walther, “Atomistic study of flow enhancement in ceramic nanopores induced by graphitic coatings,” Universidad de Concepción, Concepción, 2016.
- [39] S. Kumar Kannam, B. D. Todd, J. S. Hansen, and P. J. Daivis, “Slip length of water on graphene: Limitations of non-equilibrium molecular dynamics simulations,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 136, no. 2, Jan. 2012, doi: 10.1063/1.3675904.
- [40] R. Zhou, C. Sun, and B. Bai, “Wall friction should be decoupled from fluid viscosity for the prediction of nanoscale flow,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 154, no. 7, Feb. 2021, doi: 10.1063/5.0039228.
- [41] A. Sam, K. Vishnu Prasad, and S. P. Sathian, “Water flow in carbon nanotubes: The role of tube chirality,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, no. 12, pp. 6566–6573, 2019, doi: 10.1039/c9cp00429g.
- [42] K. Falk, F. Sedlmeier, L. Joly, R. R. Netz, and L. Bocquet, “Molecular origin of fast water transport in carbon nanotube membranes: Superlubricity versus curvature dependent friction,” *Nano Lett*, vol. 10, no. 10, pp. 4067–4073, Oct. 2010, doi: 10.1021/nl1021046.
- [43] B. Radha *et al.*, “Molecular transport through capillaries made with atomic-scale precision,” *Nature*, vol. 538, no. 7624, pp. 222–225, 2016, doi: 10.1038/nature19363.
- [44] B. Radha *et al.*, “Molecular transport through capillaries made with atomic-scale precision,” *Nature*, vol. 538, no. 7624, pp. 222–225, 2016, doi: 10.1038/nature19363.
- [45] M. Field, *A practical introduction to the simulation of molecular systems*. Cambridge University Press, 2007.
- [46] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 3rd ed. Wiley, 1998.
- [47] A. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications*, 2nd ed. Pearson, 1996.
- [48] L. Verlet, “Computer ‘Experiments’ on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules,” vol. 159, no. 1, 1967, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.98>.
- [49] J. H. Los, J. M. H. Kroes, K. Albe, R. M. Gordillo, M. I. Katsnelson, and A. Fasolino, “Extended Tersoff potential for boron nitride: Energetics and elastic properties of pristine and defective h<sup>-</sup>BN,” *Phys Rev B*, vol. 96, no. 18, Nov. 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.96.184108.
- [50] L. Lindsay and D. A. Broido, “Enhanced thermal conductivity and isotope effect in single-layer hexagonal boron nitride,” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 84, no. 15, Oct. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.155421.
- [51] A. Kinaci, J. B. Haskins, C. Sevik, and T. Çağın, “Thermal conductivity of BN-C nanostructures,” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 86, no. 11, Sep. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.115410.
- [52] M. Allen, *Introduction to Molecular Dynamics Simulation*. NIC, 2004.
- [53] M. Griebel, G. Zumbusch, and S. Knapek, *Numerical simulation in molecular dynamics*, vol. 5. 2007.
- [54] B. Smit and D. Frenkel, *Understanding Molecular Simulation, Second Edition*, vol. 1. Elsevier, 2001.
- [55] H. J. C. Berendsen, *Simulating the Physical World Hierarchical: Modeling from Quantum Mechanics to Fluid Dynamics*. Cambridge University Press, 2007.



- [56] S. Nosé, "A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods," *J Chem Phys*, vol. 81, no. 1, pp. 511–519, 1984, doi: 10.1063/1.447334.
- [57] R. W. Hockney and J. W. Eastwood, "Computer simulation using particles," 1988.
- [58] A. I. Jewett *et al.*, "Moltemplate: A Tool for Coarse-Grained Modeling of Complex Biological Matter and Soft Condensed Matter Physics," *J Mol Biol*, vol. 433, no. 11, May 2021, doi: 10.1016/j.jmb.2021.166841.
- [59] A. P. Thompson *et al.*, "LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales," *Comput Phys Commun*, vol. 271, 2022, doi: 10.1016/j.cpc.2021.108171.
- [60] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, "Comparison of simple potential functions for simulating liquid water," *J Chem Phys*, vol. 79, no. 2, pp. 926–935, 1983, doi: 10.1063/1.445869.
- [61] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, "The Missing Term in Effective Pair Potentialst," 1987.
- [62] J. L. F. Abascal and C. Vega, "A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005," *Journal of Chemical Physics*, vol. 123, no. 23, 2005, doi: 10.1063/1.2121687.
- [63] J. D. Bernal and R. H. Fowler, "A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions," *J Chem Phys*, vol. 1, no. 8, pp. 515–548, 1933, doi: 10.1063/1.1749327.
- [64] F. H. Stillinger and A. Rahman, "Improved simulation of liquid water by molecular dynamics," *J Chem Phys*, vol. 60, no. 4, pp. 1528–1532, 1974, doi: 10.1063/1.1681229.
- [65] A. Govind Rajan, M. S. Strano, and D. Blankschtein, "Ab Initio Molecular Dynamics and Lattice Dynamics-Based Force Field for Modeling Hexagonal Boron Nitride in Mechanical and Interfacial Applications," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, no. 7, pp. 1584–1591, Apr. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcllett.7b03443.
- [66] A. Pakdel, Y. Bando, and D. Golberg, "Nano boron nitride flatland," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 3. Royal Society of Chemistry, pp. 934–959, Feb. 07, 2014. doi: 10.1039/c3cs60260e.
- [67] Y. Wu, L. K. Wagner, and N. R. Aluru, "Hexagonal boron nitride and water interaction parameters," *Journal of Chemical Physics*, vol. 144, no. 16, Apr. 2016, doi: 10.1063/1.4947094.
- [68] A. Govind Rajan, M. S. Strano, and D. Blankschtein, "Ab Initio Molecular Dynamics and Lattice Dynamics-Based Force Field for Modeling Hexagonal Boron Nitride in Mechanical and Interfacial Applications," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, no. 7, pp. 1584–1591, Apr. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcllett.7b03443.
- [69] J. Tersoff, "New empirical approach for the structure and energy of covalent systems," *Phys Rev B*, vol. 37, no. 12, 1988, Accessed: Mar. 05, 2023. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.6991>
- [70] L. Bocquet and J. L. Barrat, "Flow boundary conditions from nano- to micro-scales," *Soft Matter*, vol. 3, no. 6, pp. 685–693, 2007, doi: 10.1039/b616490k.

## ANEXOS

Anexo A. Función de autocorrelación normalizada para casos de desplazamiento relativo de la capa superior con respecto a la capa inferior.

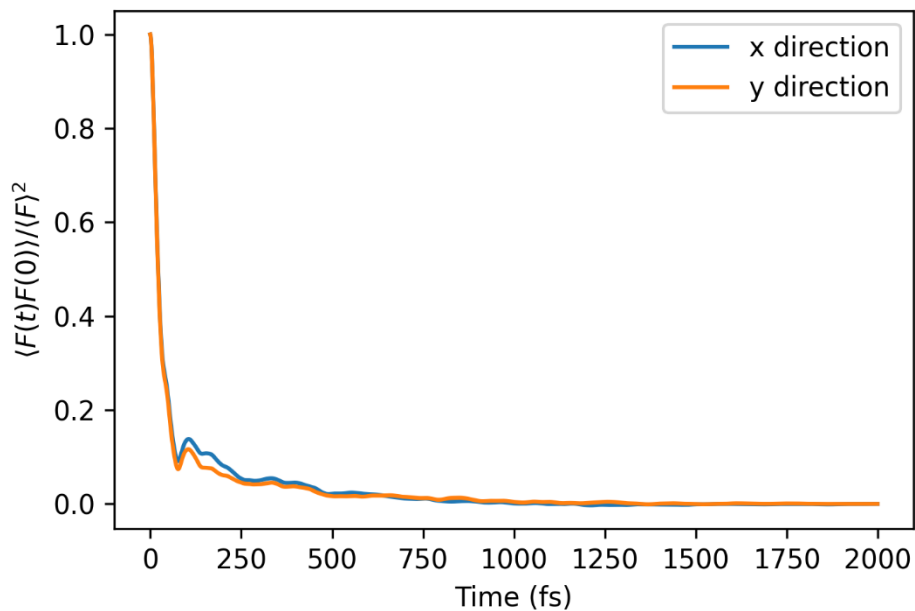


Figura 32. Función de autocorrelación normalizada para  $\delta_y^* = 0.125$ .

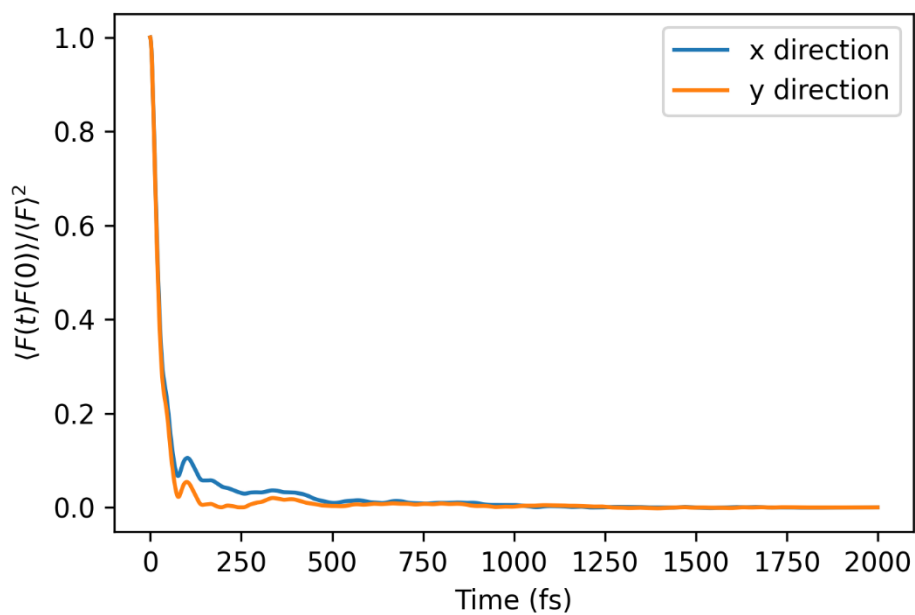


Figura 33. Función de autocorrelación normalizada para  $\delta_y^* = 0.25$ .

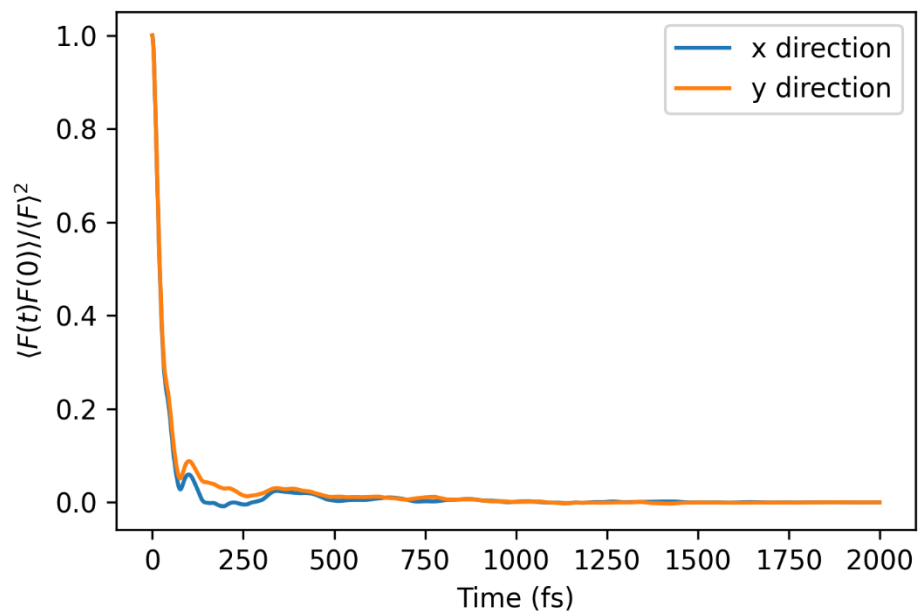


Figura 34. Función de autocorrelación normalizada para  $\delta_y^* = 0.375$ .

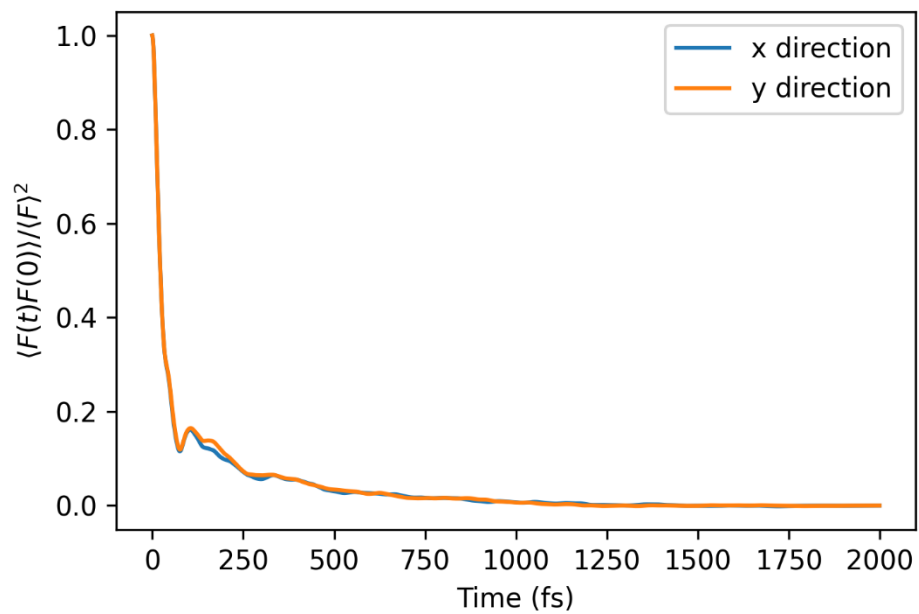


Figura 35. Función de autocorrelación normalizada para  $\delta_x^* = 0.125$ .

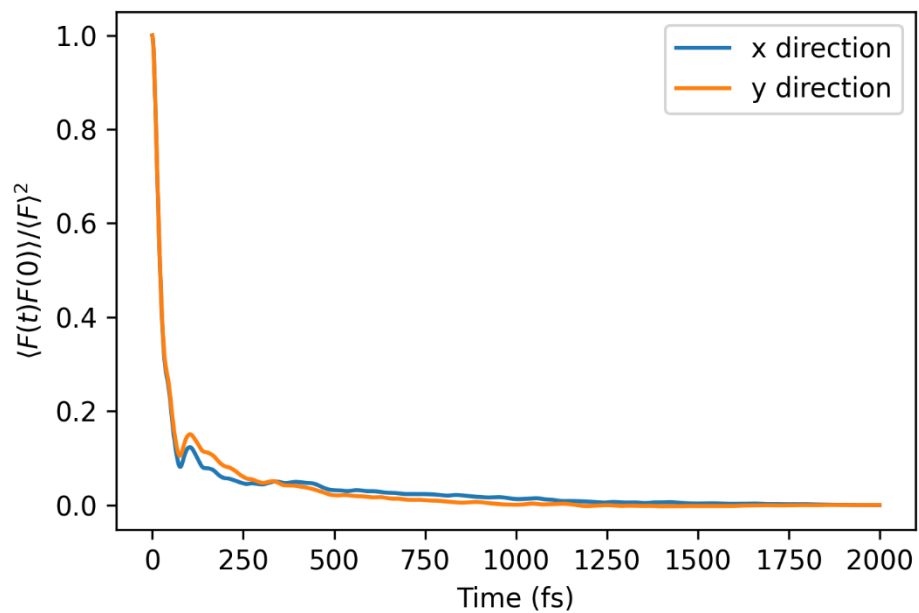


Figura 36. Función de autocorrelación normalizada para  $\delta_x^* = 0.25$ .

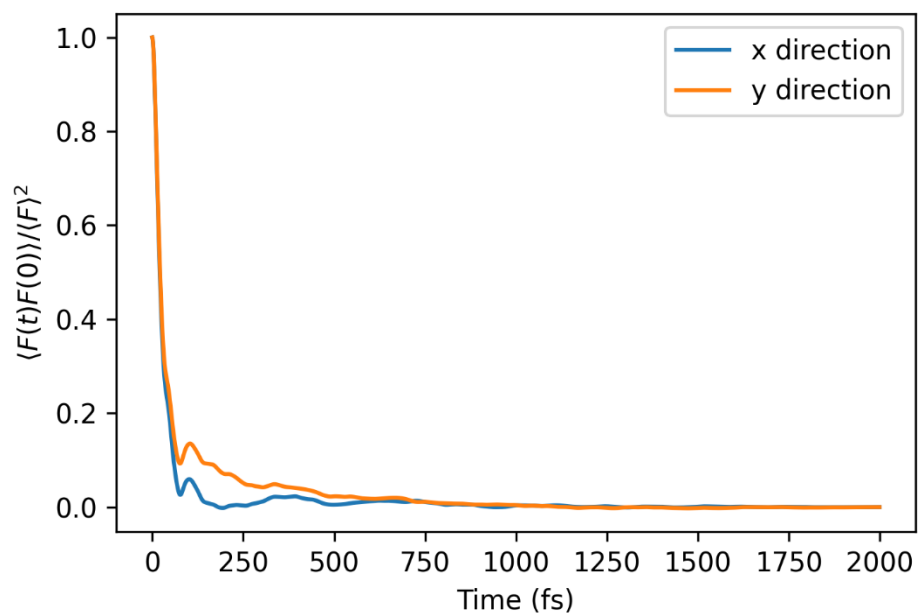


Figura 37. Función de autocorrelación normalizada para  $\delta_x^* = 0.375$ .

Anexo B. Coeficiente de fricción para casos con desplazamiento relativo de la capa superior con respecto a la capa inferior.

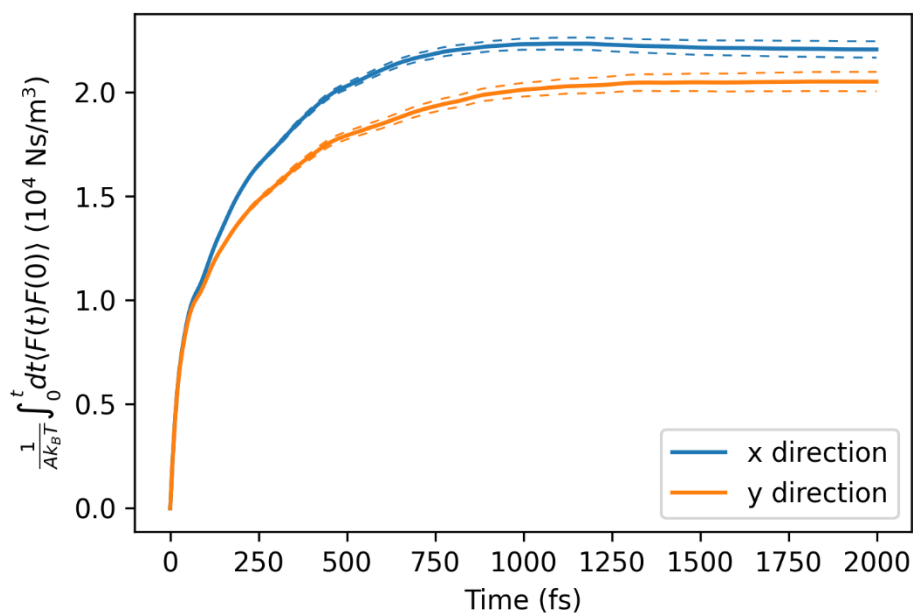


Figura 38. Coeficiente de fricción calculado mediante la relación de Green-Kubo para  $\delta_y^* = 0.125$ .

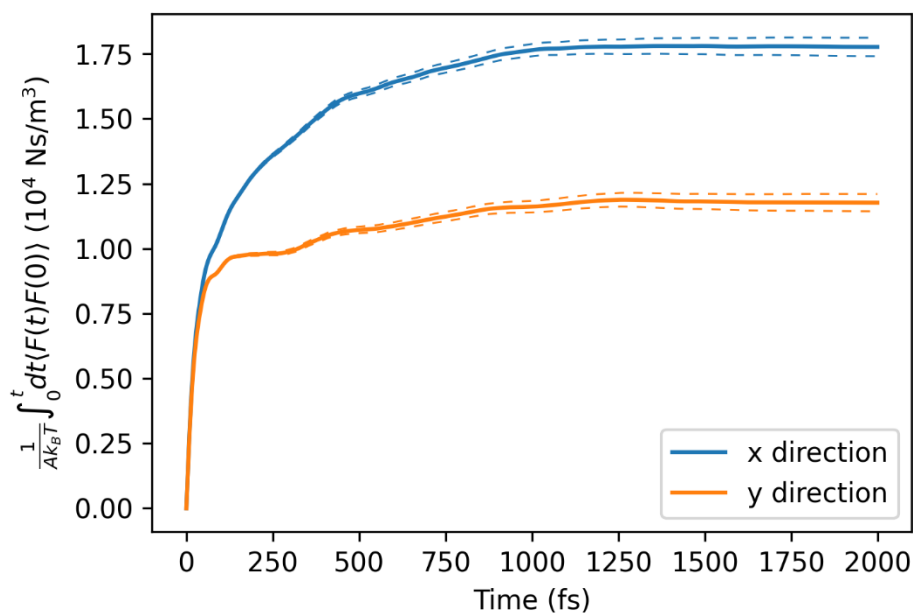


Figura 39. Coeficiente de fricción calculado mediante la relación de Green-Kubo para  $\delta_y^* = 0.25$ .

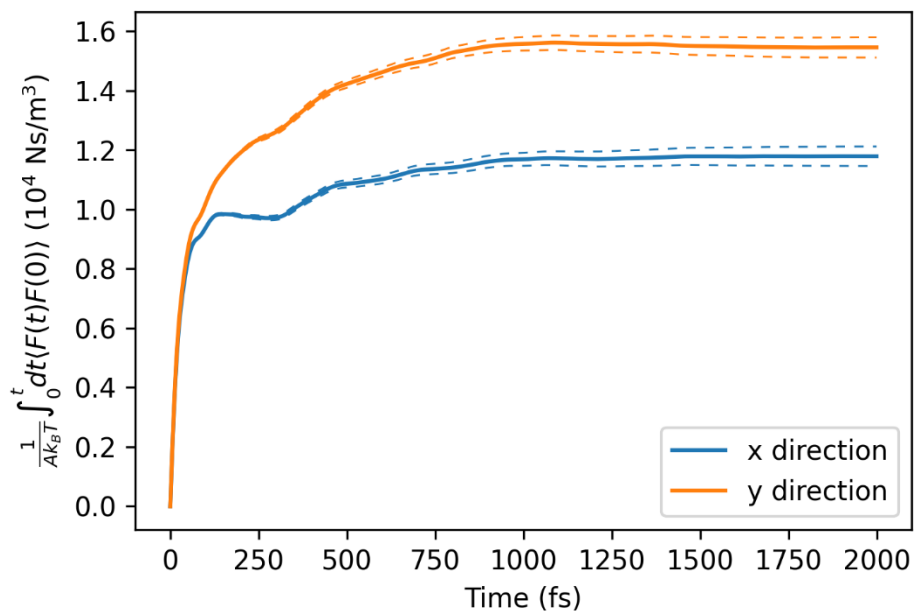


Figura 40. Coeficiente de fricción calculado mediante la relación de Green-Kubo para  $\delta_y^* = 0.375$ .

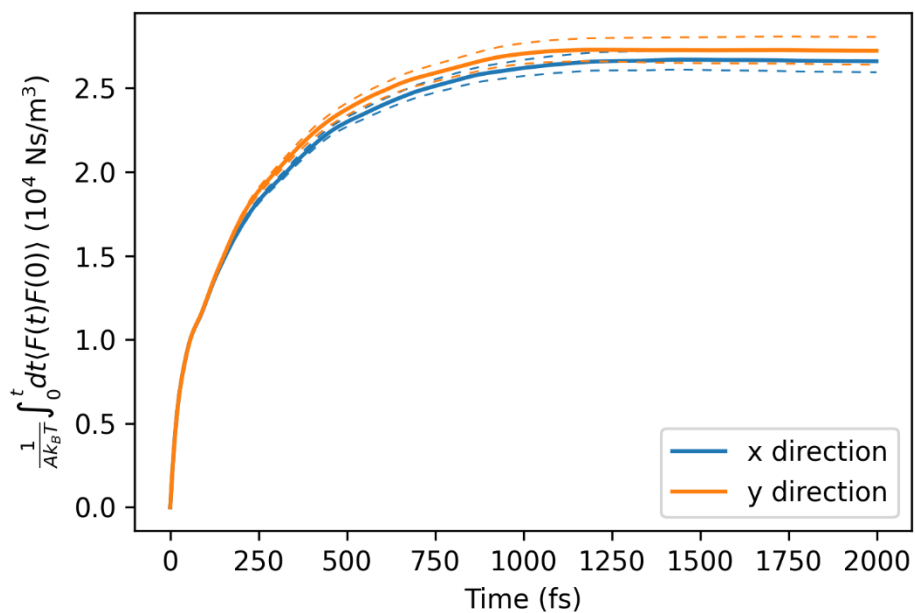


Figura 41. Coeficiente de fricción calculado mediante la relación de Green-Kubo para  $\delta_x^* = 0.125$ .

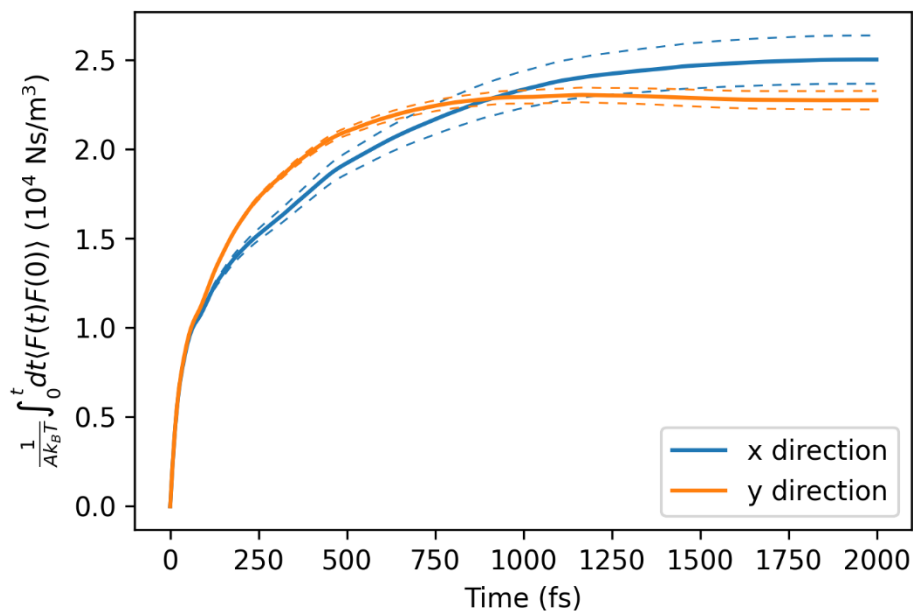


Figura 42. Coeficiente de fricción calculado mediante la relación de Green-Kubo para  $\delta_x^* = 0.25$ .

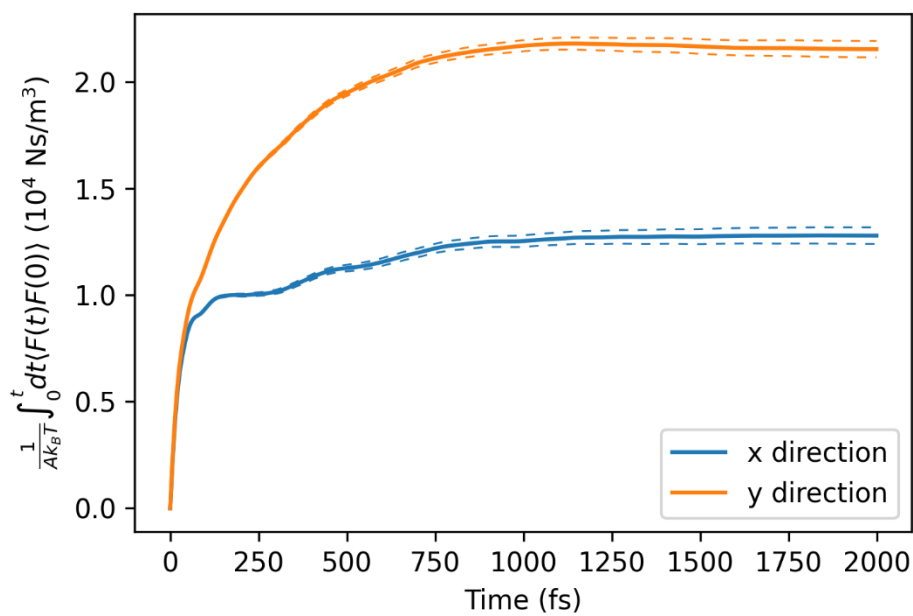


Figura 43. Coeficiente de fricción calculado mediante la relación de Green-Kubo para  $\delta_x^* = 0.375$ .

Anexo C. Topología de la energía libre de Gibbs para los casos de desplazamiento relativo en la dirección  $x$ .

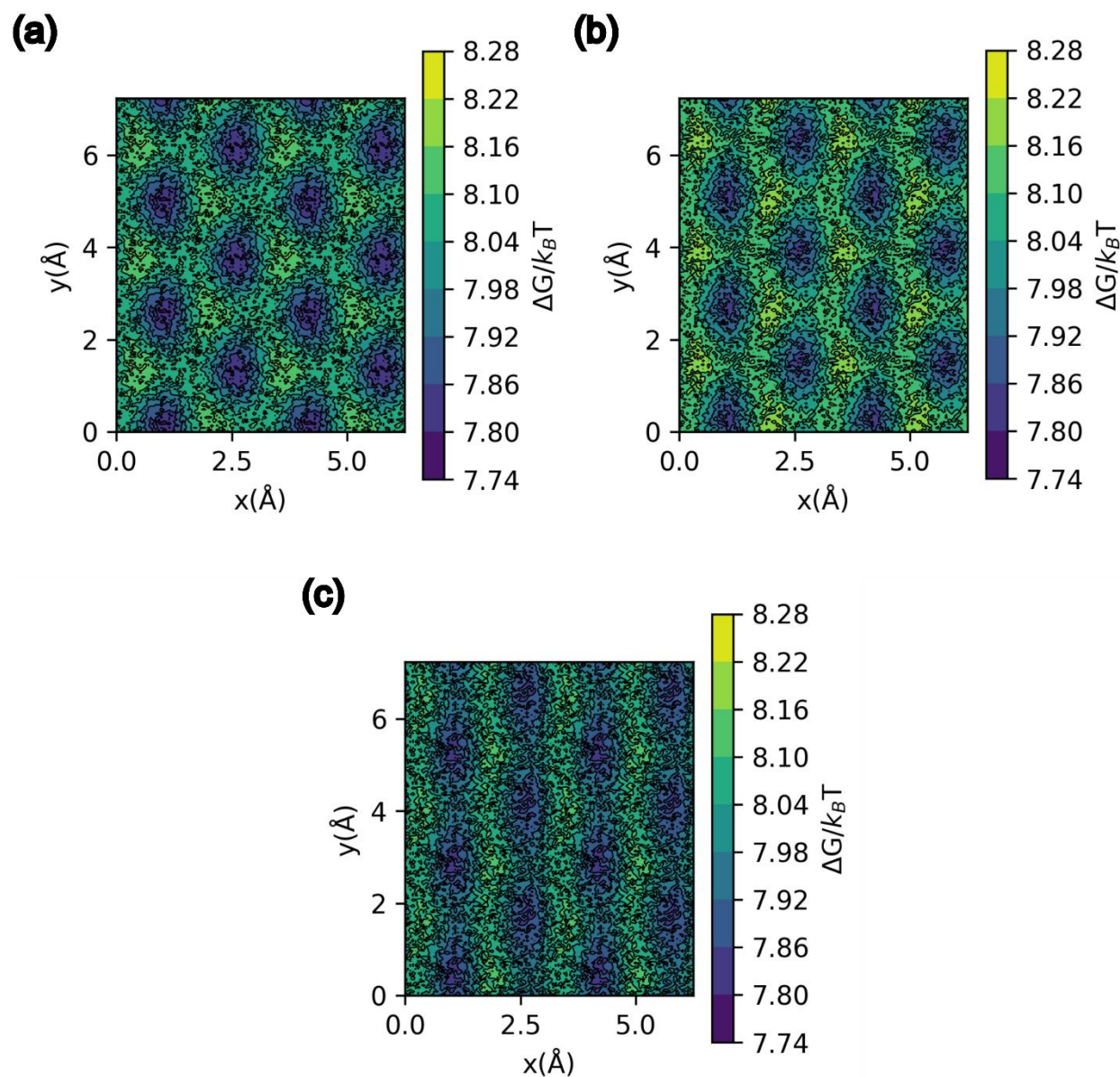


Figura 44. Topología de la energía libre de Gibbs para los casos de desplazamiento en el eje  $x$ , (a) topología de la energía libre para un caso de desplazamiento relativo de  $\delta_x^* = 0.125$ , (b) topología de la energía libre para un caso de desplazamiento relativo de  $\delta_x^* = 0.25$ , (c) topología de la energía libre para un caso de desplazamiento relativo de  $\delta_x^* = 0.375$ .