



**Universidad de Concepción**

FACULTAD DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA

MECÁNICA



# **RELACIÓN ENTRE POLARIZACIÓN Y FRICCIÓN EN INTERFASES AGUA-GRAFENO: 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: Sebastián Alejandro Añazco Barría  
Profesor Guía: Dr. Enrique Ignacio Wagemann Herrera

Comisión: Dr. Enrique Ignacio Wagemann Herrera  
Dr. Cristian Alberto Cuevas Barraza  
Dr. Elton Edgardo Oyarzua Vargas

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

*Agradezco a mi compañera de vida Katherine, por su amor incondicional, infinito apoyo y sustento en este largo proceso. A los gatos regalones de la casa, Midas y Foxy, por su compañía y por las veces que pisaron el teclado mientras uno trabajaba en este estudio.*

*Al profesor Enrique Wagemann por compartir sus consejos, conocimientos y apoyo en este largo proceso. Sin su constante ayuda este proyecto no hubiese llegado a término.*

*Al profesor Cristian Cuevas por sus consejos y sus exhaustivas correcciones para mejorar continuamente este trabajo.*

*A mis amados padres y hermanos, quienes son mi inspiración día a día y en la distancia me hicieron llegar su apoyo constantemente.*

*A mis suegros y cuñados, quienes me brindaron su amor y también su apoyo sin pedir nada a cambio.*

*Al programa de Magíster en Ciencias de la Ingeniería Mecánica de la Universidad de Concepción.*

*A la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID), la cual, a través de la Beca de Magíster Nacional No. 222106 financió el desarrollo del programa previamente mencionado.*

*Esta investigación fue parcialmente financiada por la Vicerrectoría de la Universidad de Concepción, bajo el proyecto VRID N<sup>o</sup>2021000197INI*

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

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Contexto general . . . . .	1
1.2. Análisis del Estado del Arte . . . . .	2
1.3. Propuesta de investigación . . . . .	4
1.4. Hipótesis . . . . .	5
1.5. Objetivos . . . . .	5
1.5.1. Objetivo general . . . . .	5
1.5.2. Objetivos específicos . . . . .	5
<b>2. Marco teórico</b>	<b>6</b>
2.1. Dinámica molecular . . . . .	6
2.2. Interacciones intermoleculares e intramoleculares . . . . .	7
2.3. Polarización en Dinámica Molecular . . . . .	9
2.3.1. Modelo Clásico Oscilatorio de Drude . . . . .	11
2.3.2. Interacciones amortiguadoras de corto alcance de los dipolos de Drude	12
2.4. Lista de vecinos y radio de corte ( $r_{cut}$ ) . . . . .	14
2.5. Conjunto termodinámico . . . . .	15
2.6. Termostato . . . . .	15
2.7. Fricción en la interfaz agua-grafeno . . . . .	16
<b>3. Marco metodológico: Simulación computacional</b>	<b>18</b>
3.1. Construcción del sistema . . . . .	18

3.1.1. Construcción de láminas de grafeno con átomo de carbono con cargas polarizables . . . . .	19
3.1.2. Construcción de molécula de agua con carga polarizada . . . . .	21
3.2. Simulación mediante Dinámica Molecular . . . . .	22
3.3. Análisis de la estructura del agua para ambos casos de estudios . . . . .	23
3.4. Cálculo y análisis de la fricción para ambos casos de estudios . . . . .	24
3.5. Cálculo de la Energía Libre de Gibbs $\Delta G$ . . . . .	25
<b>4. Resultados y Discusión</b>	<b>28</b>
4.1. Perfil de densidad ( $\rho_{H_2O}$ ) . . . . .	28
4.2. Fricción en la interfaz agua-grafeno ( $\lambda$ ) . . . . .	29
4.3. Energía Libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) . . . . .	34
<b>5. Conclusión</b>	<b>38</b>

# Índice de tablas

3.1. Parámetros físicos Potencial de Dreiding utilizados para modelar los átomos de carbono de las tres capas superiores de grafeno [21] [25]. . . . .	20
3.2. Parámetros utilizados para el cálculo del coeficiente de fricción mediante la función de autocorrelación Green-Kubo. . . . .	24

# Índice de figuras

1.1. Evolución del coeficiente de fricción $\lambda$ con el confinamiento $R$ , para agua dentro/fuera de CNT (con un diámetro $d = 2R$ ) y entre láminas de grafeno (a una distancia $H = 2R$ ). Referencia: Falk et al. (2010) [12] . . . . .	3
1.2. Comparación entre la estimación de Green-Kubo del coeficiente de fricción del agua líquida sobre grafeno (GE) y sobre HBN. Las zonas sombreadas representan las incertidumbres obtenidas al realizar el promedio de bloques. Se observa un aumento evidente del coeficiente de fricción sobre las láminas de BN. Referencia: Tocci et al. (2014) [10] . . . . .	4
2.1. Representación de las interacciones intramoleculares en una molécula. Adaptado de Hinchliffe (2008) [27] . . . . .	7
2.2. Potencial Lennard-Jones 12-6. Referencia: Adaptado de Z. Li (2018) [25]. . .	9
2.3. Mecanismos de polarización molecular debido a la presencia de un campo eléctrico $\vec{E}$ . Referencia: Yu. (2005) [29] . . . . .	10
2.4. Un dipolo inducido Drude compuesto por un núcleo de Drude cargado positivamente y una partícula de Drude cargada negativamente, conectados por un enlace armónico. . . . .	11
2.5. Amortiguamiento de corto alcance de las interacciones dipolo-dipolo de Drude mediante una función de Thole ( $S_{ij}(r_{ij})$ ). Referencia: Dequidt et. al (2016)[21]	13

2.6.	Lista de vecinos para una partícula $i$ . Todas las partículas (círculos negros y grises) en la esfera exterior, $r_{cut} < r_{NL}$ , se almacenan en la lista de vecinos de la partícula $i$ , pero las partículas entre las esferas interior y exterior (círculos grises) no se consideran para el cálculo de la fuerza. Referencia: Adaptado de: Z. Li (2018)[25]. . . . .	14
3.1.	Sistema agua-grafeno. Las moléculas de agua compuestas por átomos de oxígeno (partículas rojas) e hidrógeno (partículas en blanco) interactuando con láminas de grafeno compuestas de átomo de carbono (partículas en color gris). Referencia: Elaboración propia. . . . .	19
3.2.	Lámina de grafeno proyectada en el plano $x - y$ . Referencia: Elaboración propia.	21
3.3.	Topología molecular del modelo SWM4-NDP. $M$ representa el sitio masa virtual, $O$ el átomo de oxígeno (partícula roja) y $H$ el átomo de hidrógeno (partícula blanca). Referencia: Stukan et.al (2013) [42] . . . . .	22
3.4.	Transformación de coordenada en el plano, donde ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ) corresponde a la dirección AC, mientras que ( $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ) a la dirección ZZ. Referencia: Elaboración propia. . . . .	26
4.1.	Estructura de la película de agua líquida sobre grafeno (GE) no polarizable (línea azul) y polarizable (línea naranja). Referencia: Elaboración propia . . . . .	29
4.2.	Coeficiente de fricción $\lambda^P$ para grafeno polarizable en las direcciones AC y ZZ. El valor promedio corresponde a $\lambda^P \approx 1.27 \pm 0.09 \times 10^4 N s m^{-3}$ . Referencia: Elaboración propia. . . . .	31
4.3.	Coeficiente de fricción para grafeno no polarizable en las direcciones AC y ZZ. El valor promedio corresponde a $\lambda^{NP} \approx 1.09 \pm 0.017 \times 10^4 N s/m^3$ . Referencia: Elaboración propia. . . . .	32
4.4.	Coeficiente de fricción para grafeno polarizable en función del ángulo $\theta$ . La dirección AC del flujo corresponde a $0^\circ < \theta < 90^\circ$ , mientras que en la dirección ZZ, el ángulo corresponde a $90^\circ < \theta < 180^\circ$ . Referencia: Elaboración propia.	33



4.5.	Coeficiente de fricción para grafeno no polarizable en función del ángulo $\theta$ . La dirección AC del flujo corresponde a $0^\circ < \theta < 90^\circ$ , mientras que en la dirección ZZ, el ángulo corresponde a $90^\circ < \theta < 180^\circ$ . Referencia: Elaboración propia.	35
4.6.	Perfil de energía libre para moléculas de agua en interacción interfacial proyectada en el plano bidimensional para (a) grafeno polarizable y (b) grafeno no polarizable. La energía libre para ambos casos se calculó para una celda unitaria y se replicó posteriormente para una celda de grafeno, la cual se representa de forma superpuesta. . . . .	36

# Nomenclatura

## Acrónimos

*AC* *Armchair direction*

*CNT* *Carbon Nanotube* (Nanotubo de Carbono)

*DC* *Drude Core* (Núcleo de Drude)

*DP* *Drude Particle* (Partícula de Drude)

*GE* *Graphene sheet* (Lámina de grafeno)

*HBN* *Hexagonal Boron Nitride* (Nitruro de boro hexagonal)

*MD* *Molecular Dynamic* (Dinámica molecular)

*ZZ* *Zig-Zag direction*

## Listado de símbolos

$\Delta G$  Energía libre de Gibbs

$\mathbf{R}$  Matriz de rotación

$\vec{F}$  Fuerza

$\vec{r}$  Posición

$A$  Área

$K_{angle}$	Constante de fuerza angular	Potencial de energía de Dreiding
$K_{bond}$	Constante de fuerza de elongación	Potencial de energía de Dreiding
$k_b$	Constante de Boltzmann	
$K_{dihedral}$	Constante de fuerza diedrico	Potencial de energía de Dreiding
$K_{improper}$	Constante de fuerza improper	Potencial de energía de Dreiding
$q$	Carga eléctrica	
$r$	Distancia	
$T$	Temperatura	
$t$	Tiempo	
$U$	Energía potencial	

### Letras griegas

$\alpha$	Polarización
$\epsilon$	Energía de enlace
$\epsilon_0$	Permisibilidad en el vacío
$\lambda$	Coefficiente de fricción
$\rho$	Densidad
$\sigma$	Diámetro de colisión entre las partículas
$\theta$	Oscilación angular
$\varphi$	Ángulo de torsión

### Súper-índices

*NP* No polarizado

*P* Polarizado

### Sub-índices

*C* Carbono

*i* Partícula *i*

*j* Partícula *j*

*W* Agua

*x* Dirección *x*

*y* Dirección *y*

*z* Dirección *z*

### Unidades de medidas

*e* Carga del electrón ( $1.6 \times 10^{-19} C$ )

Å Angstrom ( $1.0 \times 10^{-10} m$ )

fs femtosegundo ( $1.0 \times 10^{-15} s$ )

nm nanómetro ( $1.0 \times 10^{-9} m$ )

ns nanosegundo ( $1.0 \times 10^{-9} s$ )

ps picosegundo ( $1.0 \times 10^{-12} s$ )

# Resumen

En esta investigación se estudió la relación entre la polarización y la fricción en la interfaz agua-grafeno mediante simulación por Dinámica Molecular. Se analizaron dos casos de estudios. En primera instancia se analizó la fricción ( $\lambda$ ) en la interfaz entre moléculas de agua depositadas sobre láminas de grafeno no polarizables, mientras que para el segundo caso de estudio se analizó para grafeno polarizable. En ambos casos de estudios se utilizó el modelo de agua polarizable de tipo rígido SWM4-NDP. Los efectos de polarización se simularon mediante el Modelo Clásico Oscilatorio de Drude con potencial de amortiguamiento de Thole. En ambos casos se calculó el coeficiente de fricción ( $\lambda$ ) mediante la función de autocorrelación de Green-Kubo. El coeficiente de fricción para el grafeno polarizable presenta un valor promedio aproximado de  $\lambda^P \approx 1.27 \pm 0.009 \times 10^4 \text{ Ns/m}^3$ , mientras que para el grafeno no polarizable  $\lambda^{NP} \approx 1.09 \pm 0.0017 \times 10^4 \text{ Ns/m}^3$ . Esta diferencia es aproximadamente de un 14%, siendo mayor el valor de la fricción en la interfaz agua-grafeno polarizable. Para complementar el análisis, se calculó la Energía Libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para ambos casos de estudios con la finalidad de analizar las contribuciones estructurales y energéticas del agua además de analizar la barrera de energía. De acuerdo con los resultados obtenidos, la interacción entre el agua y el grafeno polarizable presenta una barrera de energía más corrugada indicando que existe una mayor resistencia al flujo. En conclusión, la inclusión de dipolos inducidos en el grafeno, implica un aumento en el coeficiente de fricción  $\lambda$ , lo que indica que los efectos de la polarización tienen una influencia considerable en el comportamiento de esta.

# Abstract

In this study, the correlation between polarization and friction at the interface between water and graphene was examined through the use of Molecular Dynamics simulation. Two specific cases were analyzed in order to investigate this relationship. The first case involved an analysis of the friction ( $\lambda$ ) at the interface between water molecules deposited on non-polarizable graphene sheets, while the second case focused on polarizable graphene. In both cases, the SWM4-NDP rigid-type polarizable water model was utilized. The effects of polarization were simulated using the Classical Drude Oscillator Model with Thole damping potential. The friction coefficient ( $\lambda$ ) was calculated using the Green-Kubo formalism for both case studies. The friction coefficient for polarizable graphene exhibited an average value of approximately  $\lambda^P \approx 1.27 \pm 0.009 \times 10^4 \text{ N s/m}^3$ , whereas for non-polarizable graphene, the friction coefficient was  $\lambda^{NP} \approx 1.09 \pm 0.0017 \times 10^4 \text{ N s/m}^3$ . This represents a difference of approximately 14 %, with the friction value at the polarizable graphene-water interface being higher. As a complementary analysis, the Gibbs Free Energy ( $\Delta G$ ) was computed for both case studies in order to examine the structural and energetic contributions of water, as well as to investigate the energy barrier. The results indicate that the interaction between water and polarizable graphene presents a more undulating energy barrier, suggesting a greater resistance to flow. In conclusion, the inclusion of induced dipoles in graphene results in an increase in the friction coefficient  $\lambda$ , indicating that the effects of polarization have a significant impact on the behavior of friction.

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Contexto general

Las nuevas técnicas de fabricación han permitido el desarrollo de dispositivos construidos a partir de estructuras bidimensionales a escalas nanométricas [1][2]. Los avances en esta tecnología permiten el desarrollo de canales de nanofluidos con un nivel de precisión sin precedentes [3]. Durante la última década, un material que ha generado gran interés en la comunidad científica es el grafeno (GE). Su superficie específica extremadamente grande [4], además de sus extraordinarias propiedades térmicas [5], electrónicas [6] y mecánicas [7] lo convierten en un prometedor material para el transporte de nanofluidos.

El transporte de agua mediante canales de grafeno presenta aplicaciones asociadas a nanofiltración [8] y desalinización [9], entre otras. El principal motivo es la baja resistencia al flujo (fricción) que presenta el grafeno respecto al transporte de agua [10][11]. Esta propiedad se asocia a una estructura atómica lisa [12][10] y a la hidrofobicidad generalmente aceptada del grafeno [13] [14].

Es así, como en el último tiempo, y mediante simulación por Dinámica Molecular (MD) la fricción entre el agua y el grafeno ha sido profundamente analizada [12] [15] [10] [16]. Para ello, se han utilizado una amplia gama de potenciales de energía no polarizables [4]. Sin embargo, diversos estudios sugieren que las interacciones interfaciales a nivel molecular entre

el agua y el grafeno pueden verse afectada por los efectos de la polarización, siendo clave la comprensión de este fenómeno para mejorar el rendimiento y la eficiencia de estos nuevos nanodispositivos [4] [17] [18].

Incluir los efectos de la polarización en las simulaciones (MD), permite reproducir con mayor precisión el comportamiento de las sustancias y materiales [19] [20]. Distintos estudios se han realizado con la finalidad de analizar la estructura y la dinámica de líquidos que se encuentran en contacto con estructuras gráficas. Sin embargo, los efectos de la polarización del grafeno sobre la fricción aún no han sido del todo comprendidos.

## 1.2. Análisis del Estado del Arte

Se han realizado diversos estudios asociados al análisis de la fricción entre el agua y estructuras de grafeno. El estudio presentado por Falk et al. (2010) [12] cuantifica la fricción entre moléculas de agua (TIP3P) y estructuras gráficas con distintas topologías: transporte de agua al interior y exterior de nanotubos de carbono (CNT) y transporte de agua a través de láminas de grafeno, con la finalidad de analizar los efectos de curvatura y confinamiento en la fricción. Mediante la función de autocorrelación de Green-Kubo, se calculó el coeficiente de fricción ( $\lambda$ ) para los distintos casos. El estudio demuestra que la fricción presenta una fuerte dependencia de la curvatura de los CNT, disminuyendo con el radio del nanotubo cuando el transporte de agua es al interior, mientras que aumenta con el radio del CNT cuando el transporte de agua es en el exterior. Para moléculas de agua confinadas en láminas de grafeno, el estudio de Falk et al. indica que la fricción es independiente del confinamiento. En este escenario se observa que la fricción a través de láminas planas de grafeno, el valor del coeficiente de fricción es cercano a  $\lambda \approx 1.2 \times N \text{ s}/m^3$  (ver Figura 1.1). El coeficiente de fricción se calculó mediante la función de autocorrelación de Green-Kubo.

Tocci et al. (2014) [10] analiza la fricción en láminas de GE y HBN. Para ambos casos se calculó el coeficiente de fricción mediante la función de autocorrelación de Green-Kubo. El estudio presentado por Tocci et al. muestra una baja fricción para ambas estructuras bidimensionales, siendo la resistencia al transporte de agua (SPC/E) menor en el caso del



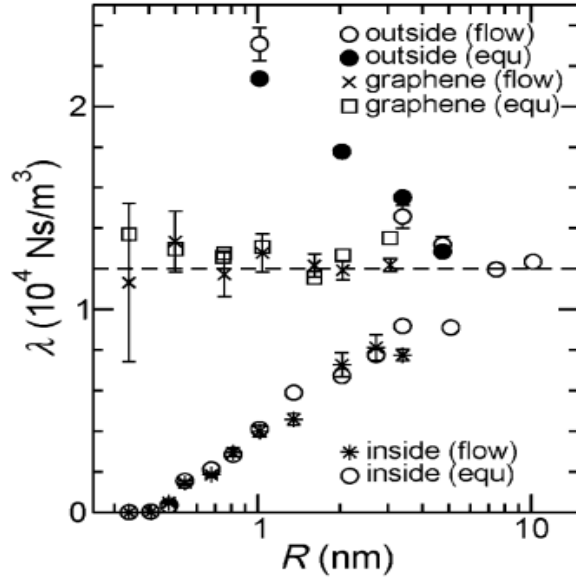


Figura 1.1: Evolución del coeficiente de fricción  $\lambda$  con el confinamiento  $R$ , para agua dentro/fuera de CNT (con un diámetro  $d = 2R$ ) y entre láminas de grafeno (a una distancia  $H = 2R$ ). Referencia: Falk et al. (2010) [12]

grafeno. Como se aprecia en la Figura 1.2, el valor del coeficiente de fricción del grafeno es 3 veces menor en comparación con el valor del coeficiente de fricción de las láminas de HBN. El valor obtenido por Tocci et al. para la fricción del grafeno corresponde a  $\lambda \approx 9.0 \times Ns/m^3$

Los estudios presentados de forma independiente por Xion W. et al. (2011) [15] y Wageman et al. (2020) analizan canales de grafeno sometidos esfuerzos mecánicos, concluyendo que la deformación y por efecto la desalineación de las láminas de grafeno permite reducir la fricción sustancialmente. Cuando las paredes se encuentran perfectamente alineadas (sin deformación), el coeficiente de fricción posee un valor aproximado de  $\lambda \approx 1.7 \times Ns/m^3$ .

Los estudios presentados previamente consideran potenciales de energía no polarizables. En particular, T. A. Ho & A. Striolo (2013) [4], analizan la importancia de incluir la polarización en el agua (SWM4-NDP) y grafeno. Se utilizó el Modelo Clásico Oscilatorio de Drude para incluir el dipolo inducido en el carbono y el átomo de oxígeno. Dicha investigación revela que para una polarizabilidad inferior a  $\alpha = 0.878 \text{ \AA}^3$  la estructura y las propiedades dinámicas del agua se ven afectadas levemente, mientras que para una superficie de grafeno

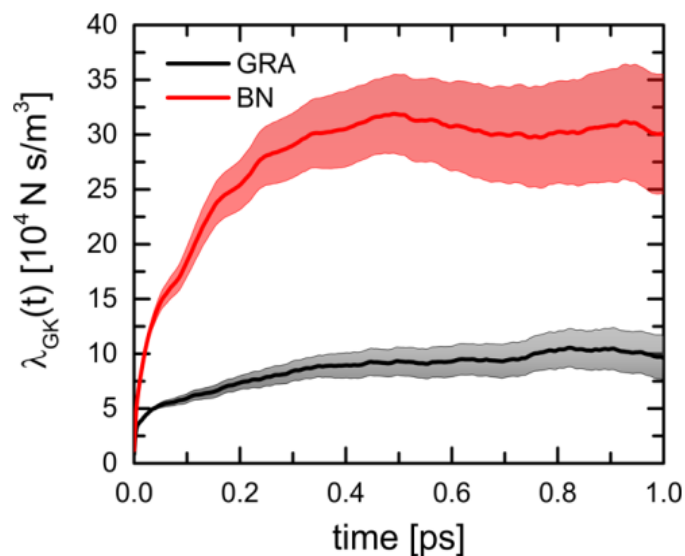


Figura 1.2: Comparación entre la estimación de Green-Kubo del coeficiente de fricción del agua líquida sobre grafeno (GE) y sobre HBN. Las zonas sombreadas representan las incertidumbres obtenidas al realizar el promedio de bloques. Se observa un aumento evidente del coeficiente de fricción sobre las láminas de BN. Referencia: Tocci et al. (2014) [10]

cargada los efectos sobre estas propiedades son prácticamente insignificantes.

### 1.3. Propuesta de investigación

En este estudio se pretende analizar la relación entre la polarización y la fricción en la interfaz agua/grafeno mediante simulación por Dinámica Molecular (MD). Se analizarán dos casos de estudios a modo comparativo:

- (a) Interacción entre agua y grafeno no polarizable.
- (b) Interacción entre agua y grafeno polarizable.

En ambos casos, las moléculas de agua se depositan sobre las láminas de grafeno. Tanto para las moléculas de agua, como las de carbono en el grafeno polarizable el dipolo inducido se modela en forma de partículas cargadas (*Drude Core*) y (*Drude Particle*) unidas mediante

un enlace armónico para reproducir los efectos de la polarización a través del Modelo clásico Oscilatorio de Drude con Potencial Thole. Los parámetros del agua y del grafeno son obtenidos a partir de la investigación realizada por Misra & Blanckshtein (2017) [21]. La fricción en ambos casos se calculará mediante la función de autocorrelación Green-Kubo, al igual que en los estudios presentados por Falk et al. (2010) [12] y Tocci et al. (2014) [10].

## 1.4. Hipótesis

*Incluir la polarización explícita mediante dipolos inducidos unidos al átomo de carbono produce diferencias significativas en la fricción (mayor a un 10 %) en la interfaz agua-grafeno polarizable, respecto al valor de la fricción obtenido en la interacción agua-grafeno no polarizable*

## 1.5. Objetivos

### 1.5.1. Objetivo general

Analizar la relación entre la polarización y la fricción en la interfaz agua-grafeno mediante simulaciones por Dinámica Molecular.

### 1.5.2. Objetivos específicos

- **Objetivo específico 1:** Analizar la estructura del agua depositada sobre grafeno no polarizable y grafeno polarizable.
- **Objetivo específico 2:** Evaluar la fricción interfacial entre agua-grafeno no polarizable y polarizable.
- **Objetivo específico 3:** Evaluar la contribución energética del agua sobre el grafeno mediante la Energía Libre de Gibbs para grafeno polarizable y no polarizable.

# Capítulo 2

## Marco teórico

### 2.1. Dinámica molecular

La simulación por dinámica molecular (MD, por sus siglas en inglés *Molecular Dynamics*) es un método computacional que permite estudiar y analizar las propiedades de equilibrio y transporte de  $N$  número de partículas [22]. En esta técnica numérica, la materia es descrita como elementos discretos que representan átomos y moléculas. La simulación MD permite predecir la evolución temporal de un sistema en particular mediante la integración numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton (Eq. 2.1): [23][24]

$$\vec{F}_i = m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} \quad (2.1)$$

Para una partícula  $i$  de masa  $m_i$ ,  $\vec{F}_i$  y  $\vec{r}_i$  representan los vectores fuerza y posición respectivamente. El movimiento de átomos y partículas se determina a través de potenciales de energía empíricos (o simplemente “potencial”). La fuerza que actúa sobre una partícula se obtiene derivando el potencial  $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$  respecto a las coordenadas espaciales (Ec. 2.2):

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)}{\partial \vec{r}_i} = -\nabla U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.2)$$

donde  $\vec{r}_i$  corresponde a la posición del átomo  $i$ .

## 2.2. Interacciones intermoleculares e intramoleculares

El potencial (Ec. 2.3) para una molécula arbitraria se compone de una forma funcional y se expresa como una superposición entre las interacciones intramoleculares (*Bonded*) e intermoleculares (*Non-bonded*) [25].

$$U(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = U_{Bonded}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) + U_{Non-bonded}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \quad (2.3)$$

Los potenciales intramoleculares o de tipo *bonded* se refieren a las fuerzas de atracción entre átomos que se mantienen unidos para formar una molécula. Se pueden representar como una superposición de contribuciones asociadas a tres movimientos básicos permitidos en una molécula (Fig. 2.1 ): elongación (*bond stretching*), flexión angular (*bending angle*) y torsión del enlace (*bond torsion*) [26].

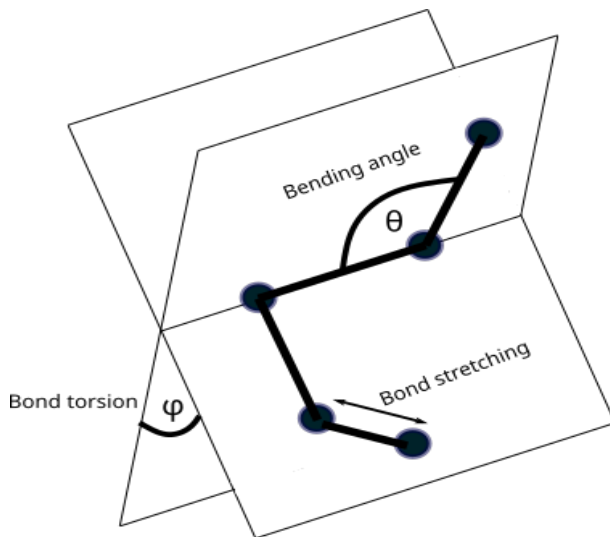


Figura 2.1: Representación de las interacciones intramoleculares en una molécula. Adaptado de Hinchliffe (2008) [27]

Tanto el movimiento de elongación del enlace (*bond stretching*) como la flexión angular (*bending angle*) se describen comúnmente por un potencial del tipo armónico, mientras que la torsión se modela a menudo como una serie de cosenos (Ec. 2.4):

$$\begin{aligned}
U_{Bonded}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = & \sum_{ij}^{Bonds} \frac{k_{Bonds,ij}}{2} (r_{ij} - r_{0,ij})^2 + \sum_{ijk}^{Angles} \frac{k_{Angles,ijk}}{2} (\theta_{ijk} - \theta_{0,ijk})^2 \\
& + \sum_{ijkl}^{Dihedrals} \sum_{m=1}^4 \frac{V_{m,ijkl}}{2} (1 + (-1)^m \cos(m\phi_{ijkl}))
\end{aligned} \tag{2.4}$$

donde  $r_{0,ij}$  y  $\theta_{0,ijk}$  representan la distancia y el ángulo de equilibrio del enlace, respectivamente; con  $k_{Bonds,ij}$  y  $k_{Angles,ijk}$  como constantes de fuerzas. Por su parte,  $V_{m,ijkl}$  se denomina coeficiente diédrico.

Las interacciones intermoleculares o de tipo *Non-bonded* (Ec. 2.5 [27]) corresponden a las contribuciones asociadas a las *interacciones de corto alcance* representadas por el Potencial 12-6 de Lennard-Jones ( $U_{LJ}(r_{ij})$ ) y las *interacciones de largo alcance* representadas por las interacciones electrostática entre cargas parciales atómicas, las cuales se describen mediante el Potencial de Coulomb ( $U_{Elect.}(r_{ij})$ ).

$$U_{Non-bonded}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \sum_i^{Atoms} \sum_{j \neq i}^{Atoms} (U_{LJ}(r_{ij}) + U_{Elect.}(r_{ij})) \tag{2.5}$$

Las *interacciones de corto alcance* de tipo *van der Waals* modelan las fuerzas de atracción cuando las partículas se encuentran alejadas entre sí mediante el modelo de *Dispersión de London* y las fuerzas de repulsión cuando las partículas se encuentran cerca basado en el modelo de *Repulsión de Pauli* [27][28].

En este estudio, la interacción de corto alcance se modela mediante el Potencial Lennard-Jones ( $U_{LJ}(r_{ij})$ ) de tipo 12-6 (Ec. 2.6). Este potencial se compone de un término repulsivo que crece exponencialmente ( $r^{12}$ ) y de un término atractivo que decae ( $r^6$ ).

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} + \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \tag{2.6}$$

donde  $\epsilon_{ij}$  representa la energía de enlace y  $\sigma_{ij}$  el diámetro de colisión entre las partículas. Como se observa en la Figura 2.2, estos parámetros representan físicamente la profundidad del potencial y la distancia en la cual el potencial es cero, respectivamente. La distancia  $r_{ij}$  corresponde a la distancia entre los centro de masa de las partículas. A medida que la distancia ( $r_{ij}$ ) entre las partículas tiende a cero, el potencial es asintótico .

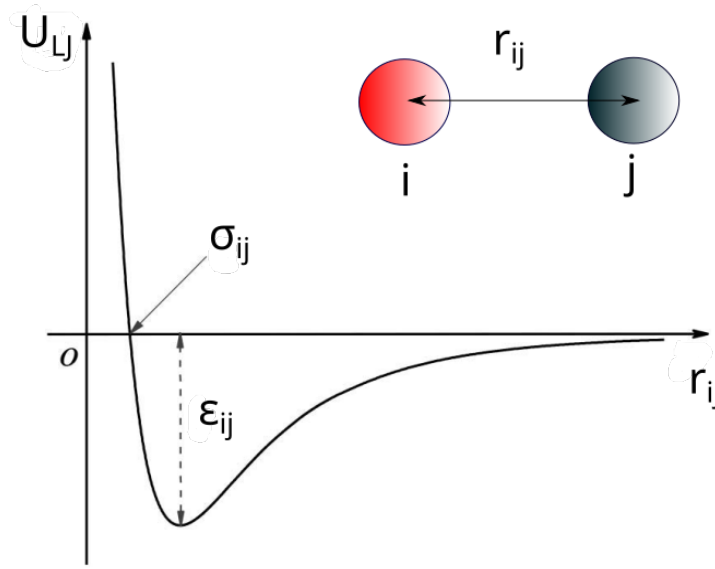


Figura 2.2: Potencial Lennard-Jones 12-6. Referencia: Adaptado de Z. Li (2018) [25].

Las *interacciones de largo alcance* corresponden a las fuerzas resultantes entre partículas cargadas eléctricamente. Las cargas eléctricas asignadas a cada partícula se ubican en el centro de de masa de cada átomo, es decir en el núcleo atómico. El potencial electrostático ( $U_{Elect}(r_{ij})$ ) se modela a partir de la Ley de Coulomb (Ec. 2.7):

$$U_{Elect}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

donde  $q_i$  y  $q_j$  representan las cargas de las partículas  $i$  y  $j$ , respectivamente. La distancia  $r_{ij}$  corresponde a la distancia entre los centro de masa de las partículas y la constante  $\epsilon_0$  corresponde a la permisibilidad en el vacío.

### 2.3. Polarización en Dinámica Molecular

La polarización [29] se refiere a la capacidad que posee una molécula para distorsionar su densidad electrónica en presencia de un campo eléctrico  $\vec{E}$ , el cual puede ser aplicado de forma experimental u originarse en el entorno molecular. La introducción de un campo eléctrico da lugar a la polarización, consiguiendo alterar las posiciones relativas de los núcleos

atómicos o modificando la distribución de electrones. Existen tres mecanismos diferentes para la polarizabilidad (Fig. 2.4):

1. *Polarización electrónica*: está causada por una redistribución de electrones sobre el átomo, o átomos en una molécula.
2. *Polarización geométrica*: se debe a cambios en la geometría molecular.
3. *Polarización de orientación*: debido a la realineación de una molécula por un campo eléctrico .

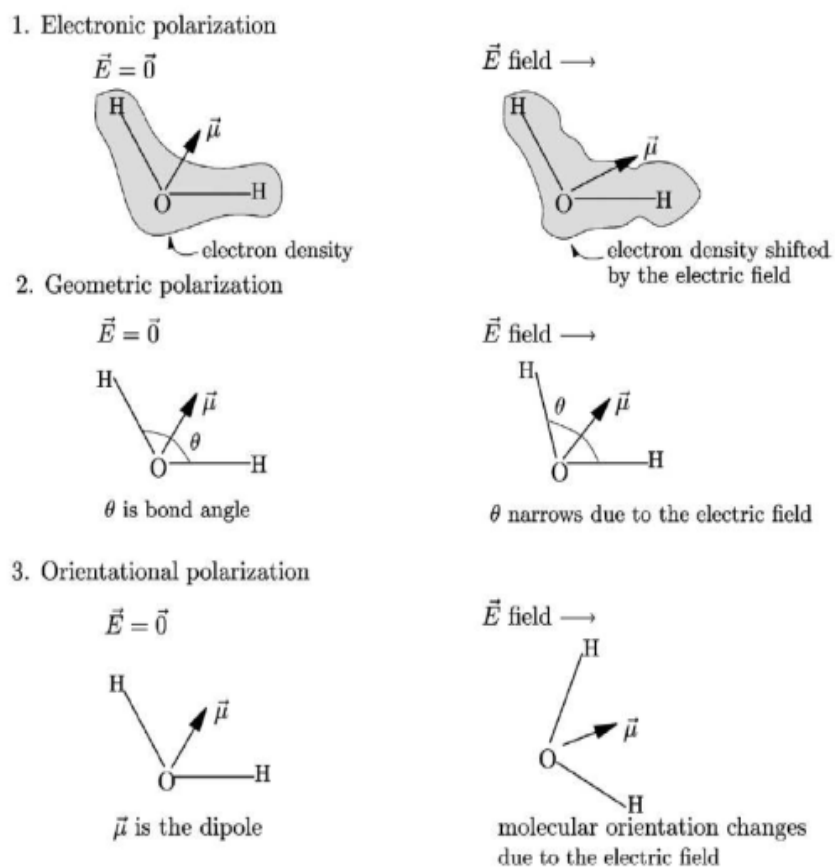


Figura 2.3: Mecanismos de polarización molecular debido a la presencia de un campo eléctrico  $\vec{E}$ . Referencia: Yu. (2005) [29]

En las simulaciones MD, la polarización explícita se puede incorporar a través de varios



métodos: Añadir dipolos inducidos puntuales [30] [31], cargas fluctuantes [32] [33], o dipolos inducidos mediante el modelo oscilatorio de Drude [34] [35]. El presente estudio incorpora la polarización mediante el Modelo Oscilatorio de Drude [20].

### 2.3.1. Modelo Clásico Oscilatorio de Drude

En el modelo de Drude [34], un dipolo inducido  $\vec{\mu}_i$  está formado por dos cargas puntuales de signos opuestos. Por un lado el Núcleo de Drude (DC, por sus siglas en inglés *Drude Core*) se encuentra cargado positivamente y se ubica en el centro del átomo, mientras que la Partícula de Drude (DP, por sus siglas en inglés *Drude Particle*) se encuentra cargada negativamente, y se conecta al núcleo atómico mediante un enlace armónico a una distancia de equilibrio  $\vec{d}_i$  equivalente a cero.

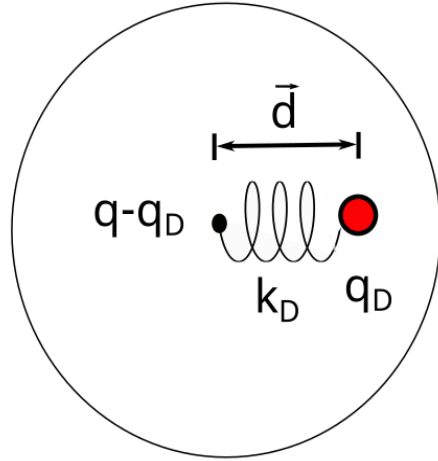


Figura 2.4: Un dipolo inducido Drude compuesto por un núcleo de Drude cargado positivamente y una partícula de Drude cargada negativamente, conectados por un enlace armónico.

Las cargas dan lugar a un dipolo inducido bajo un campo eléctrico externo  $\vec{E}$  (Ec. 2.8):

$$\vec{\mu} = q_{D,i} \cdot \vec{d}_i = \alpha \vec{E} \quad (2.8)$$

La magnitud del dipolo inducido viene determinada por las cargas de Drude ( $q_D$ ) y por

la constante de fuerza del enlace ( $k_D$ ), las cuales se relacionan a través de la polarizabilidad ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{q_{D,i}^2}{k_D} \quad (2.9)$$

El desplazamiento de un DP desde su DC debe ser suficientemente pequeño comparado con cualquier distancia interatómica, permitiendo considerar al  $\vec{\mu}$  como un dipolo puntual.

La interacción electrostática de los pares DC-DP con las cargas parciales atómicas y los dipolos inducidos se puede evaluar mediante cargas puntuales:

$$U_{Elect.}(r_{ij}) = \sum_i^{Atoms} \sum_{i \neq j}^{Atoms} \frac{(q_i - q_{D,i})(q_j - q_{D,j})}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i^{Atoms} \sum_{i \neq j}^{Atoms} \frac{(q_i - q_{D,i})q_{D,j}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{d}_j|} + \sum_i^{Atoms} \sum_{i \neq j}^{Atoms} \frac{q_{D,i}(q_j - q_{D,j})}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{d}_i|} + \sum_i^{Atoms} \sum_{i \neq j}^{Atoms} \frac{q_{D,i}q_{D,j}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{d}_i - \vec{d}_j|} \quad (2.10)$$

donde  $q_i$  es la carga atómica total, y  $(q_i - q_{D,i})$  es la carga DC.

### 2.3.2. Interacciones amortiguadoras de corto alcance de los dipolos de Drude

Cuando dos dipolos inducidos de tipo Drude se encuentran situados en la misma molécula o en moléculas diferentes que se encuentran demasiado cerca, la aproximación de carga puntual ya no es válida para describir correctamente el potencial electrostático [19] [20], debido a que las DC atraen fuertemente a las DP de las moléculas vecinas, conduciendo a una correlación excesiva de los dipolos inducidos, o incluso a la inestabilidad en la trayectoria (por ende en la simulación MD), provocando una "polarización catastrófica".

Para representar la dispersión de las nubes de electrones y evitar la divergencia del potencial electrostático, debe introducirse la amortiguación de las interacciones entre los dipolos inducidos a corta distancia. En un potencial polarizable de tipo Drude, el potencial electrostático entre los dipolos inducidos incluye una función de amortiguamiento de tipo Thole

$S_{ij}r_{ij}$ , la cual depende de la polarizabilidad  $\alpha$  y el parámetro de amortiguamiento universal de Thole  $a_{ij}$ .

$$U_{Elect.}(r_{ij}) = \sum_i \sum_{i \neq j} S_{ij}(r_{ij}) \frac{q_{D,i} q_{D,j}}{r_{ij}} \quad (2.11)$$

con  $S_{ij}(r_{ij})$ :

$$S_{ij}(r_{ij}) = 1 - \left(1 + \frac{s_{ij}r_{ij}}{2}\right) \exp(-s_{ij}r_{ij}) \quad (2.12)$$

El coeficiente de escalamiento de Thole  $s_{ij}$  viene determinado por la polarizabilidad de los átomos,  $\alpha$ , y por el parámetro  $a_{ij}$ :

$$s_{ij} = \frac{a_{ij}}{(\alpha_{ij})^{(1/3)}} = \frac{(a_i + a_j)/2}{[(\alpha_i \alpha_j)^{(1/2)}]^{(1/3)}} \quad (2.13)$$

Dequidt et. al (2016) [20] indica que un valor adecuado  $a_{ij}$  es 2.6 para todos los tipos de átomos, pero en determinados campos de fuerza ese valor puede depender del tipo de átomo.

La función de amortiguamiento  $S_{ij}$  debe ser finita o aproximarse a cero y decaer lo suficientemente rápido a gran distancia para aproximarse al Potencial Electrostático (Fig. 2.5):

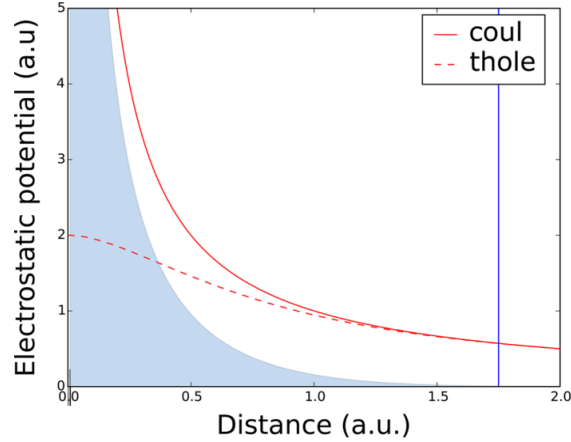


Figura 2.5: Amortiguamiento de corto alcance de las interacciones dipolo-dipolo de Drude mediante una función de Thole ( $S_{ij}(r_{ij})$ ). Referencia: Dequidt et. al (2016)[21]

## 2.4. Lista de vecinos y radio de corte ( $r_{cut}$ )

El cálculo asociado a las interacciones intermoleculares, depende de la distancia entre las partículas  $i$  que componen el sistema a simular y sus partículas vecinas, las cuales se encuentran a una distancia ( $r_{NL}$ ), como se muestra en la Figura 2.6. Para ahorrar tiempo en las simulaciones, se hace necesario la implementación de una lista de vecinos para cada partícula, la cual almacena todas las partículas  $j$  dentro de una distancia  $r_{ij} < r_{NL}$  [27][22].

Con la finalidad de ahorrar costo computacional, para el cálculo de las fuerzas intermoleculares, solo se considera la interacción con las partículas dentro del radio de corte  $r_{cut}$ . Para aquellas partículas que se encuentran a una distancia  $r_{ij}$  superior a  $r_{cut}$ , el potencial no es computado [26].

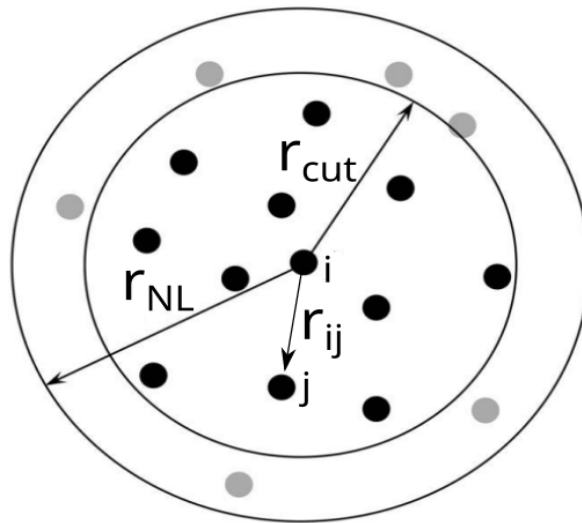


Figura 2.6: Lista de vecinos para una partícula  $i$ . Todas las partículas (círculos negros y grises) en la esfera exterior,  $r_{cut} < r_{NL}$ , se almacenan en la lista de vecinos de la partícula  $i$ , pero las partículas entre las esferas interior y exterior (círculos grises) no se consideran para el cálculo de la fuerza. Referencia: Adaptado de: Z. Li (2018)[25].

## 2.5. Conjunto termodinámico

En Mecánica Estadística, los conjuntos de condiciones teóricas que rigen el comportamiento físico del sistema a basado en variables macroscópicas se le denomina *conjunto termodinámico*. Consiste en una colección de estados y microestados de un sistema termodinámicamente similares al macrosistema de interés.[27] Proporciona una forma de derivar las propiedades de un sistema termodinámico real a partir de las leyes de la mecánica clásica y cuántica, permitiendo extraer propiedades macroscópicas a partir del comportamiento promedio de las partículas que componen un sistema [26]. Existen varios conjuntos termodinámicos que dependen de la naturaleza del sistema a simular. En este estudio en particular se utiliza el conjunto canónico NVT.

- **Conjunto canónico (NVT):** se utiliza para describir sistemas en equilibrio en donde el número de partículas (N), volumen (V) y la temperatura (T) permanecen constantes. Este conjunto es útil para simular sistemas en contacto con un baño de calor (*heat bath*), donde la temperatura está bien definida.

## 2.6. Termostato

El uso de un conjunto NVT implica el contacto con un baño de calor (*heat bath*) con la finalidad de mantener el equilibrio térmico en el sistema. Un termostato es una herramienta computacional que permite controlar la temperatura modificando la velocidad o la energía cinética de las moléculas del sistema. Esto equivale a transferir o quitar energía al sistema [27]. El uso de un termostato está dado por las siguientes razones: [36]

- i.- Ajustes de condiciones experimentales.
- ii.- Estudiar procesos dependientes de la temperatura.
- iii.- Para evacuar el calor en simulaciones MD de no-equilibrio disipativo

El termostato utilizado en este estudio es de tipo *Nosé-Hoover* (Ec. 2.14), el cual es un algoritmo determinístico para mantener las simulaciones MD a temperatura constante.

$$m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{F}_i - \zeta m_i \vec{v}_i \quad (2.14)$$

Donde  $\zeta$  es un parámetro de fricción gobernado por (Ec: 2.15):

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{fk_b}{Q}(T - T^*) \quad (2.15)$$

donde  $f$  es el número de grados de libertad,  $k_b$  es la constante de Boltzmann y  $Q$  es el parámetro térmico inercial, que puede optimizarse por ensayo y error,  $T$  corresponde a la temperatura del sistema y  $T^*$  la temperatura objetivo [27].

## 2.7. Fricción en la interfaz agua-grafeno

El coeficiente de fricción ( $\lambda$ ) permite cuantificar la resistencia al flujo de transporte de fluido. Se define como la relación entre la fuerza de fricción paralela  $\vec{F}_p$  a la lámina de grafeno por unidad de superficie  $A$  y la velocidad de deslizamiento  $v_{slip}$  de las moléculas de fluido en la interfaz sólido/líquido (Ec. 2.16) [10]:

$$\lambda = \frac{\vec{F}_p}{A \cdot v_{slip}} \quad (2.16)$$

Como cualquier coeficiente de transporte fenomenológico que describe una respuesta lineal el valor de  $\lambda$  se puede calcular mediante el Formalismo de Green-Kubo [37]. Este método relaciona la función de autocorrelación de la fuerza total  $\vec{F}(t)$  ejercida sobre los átomos de carbono debido a las interacciones con las moléculas de agua y su integral temporal. Para la función  $\vec{F}(t)$  dependiente del tiempo, su función de autocorrelación de  $C(\tau)$  se define como:

$$C(\tau) = \left\langle \vec{F}(t) \vec{F}(t + \tau) \right\rangle_0 \quad (2.17)$$

donde  $\langle \cdot \rangle$  indica la media del conjunto y el subíndice 0 representa el instante de equilibrio en el sistema. La función de autocorrelación temporal mide fundamentalmente lo cerca que está una función en  $t$  de su valor en un momento posterior  $t = t + \tau$  [27].

El Formalismo Green-Kubo (GK) (Ec. 3.3) se utiliza para calcular coeficientes de transporte en simulaciones MD basado en el teorema de fluctuación-disipación (TFD)[16] [10] [37]:

$$\lambda(t) = \frac{1}{Ak_bT} \int_0^t \langle \vec{F}(t)\vec{F}(0) \rangle dt \quad (2.18)$$

donde  $A$  corresponde al área en contacto interfacial entre el agua y el grafeno,  $k_b$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura de las moléculas de agua.

# Capítulo 3

## Marco metodológico: Simulación computacional

### 3.1. Construcción del sistema

El sistema se construye a partir del modelo desarrollado por Misra & Blankschtein (2017) [21], el cual consta de mil moléculas de agua depositadas sobre grafito (ver Figura 3.1). Las moléculas de agua y láminas de grafito fueron construidas mediante el software *Molecular Builder Moltemplate* [38]. Se simularon dos casos de estudio:

- **Caso de estudio I:** Interacción entre moléculas de agua polarizable (SWM4-NDP) y grafito no polarizable.
- **Caso de estudio II:** Interacción entre moléculas de agua polarizables (SWM4-NDP) y láminas de grafito polarizable.

Las dimensiones de la caja de simulación en  $x$ ,  $y$  y  $z$  son: 27.05 Å, 25.56 Å y 85.00 Å, respectivamente. Para las direcciones  $x$  e  $y$  se consideran condiciones periódicas. En la dirección  $z$  se dispuso una pared repulsiva de tipo armónica (*wall/harmonic*) a una distancia  $z = 80$  Å para que las moléculas de agua que se evaporan vuelvan después de colisionar con la pared. En  $z$  la distancia es intencionalmente larga con la finalidad de evitar las interacciones periódicas en dicha dirección.



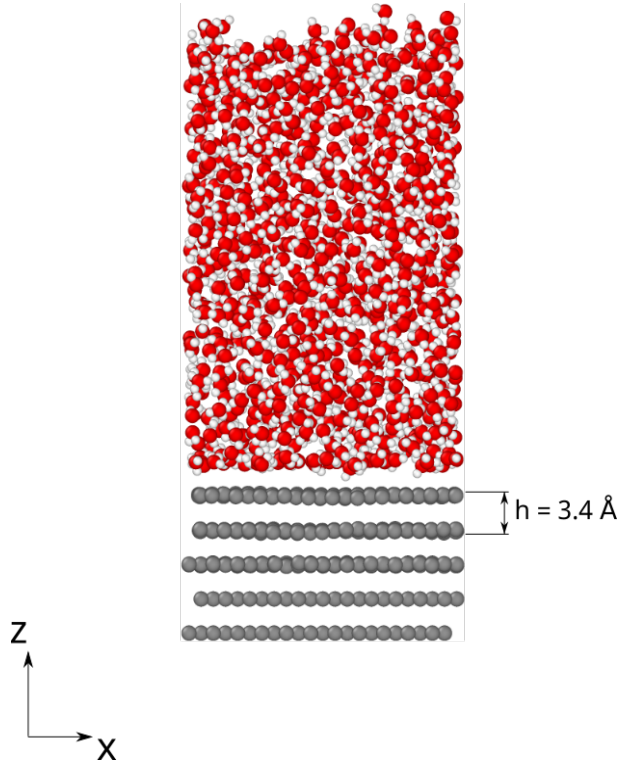


Figura 3.1: Sistema agua-grafeno. Las moléculas de agua compuestas por átomos de oxígeno (partículas rojas) e hidrógeno (partículas en blanco) interactuando con láminas de grafeno compuestas de átomo de carbono (partículas en color gris). Referencia: Elaboración propia.

### 3.1.1. Construcción de láminas de grafeno con átomo de carbono con cargas polarizables

La configuración inicial del grafito se compone de cinco láminas de grafeno separadas por una distancia  $h = 3.4 \text{ \AA}$  dispuestas en un arreglo ABA. La distancia de referencia entre átomos de carbono que pertenecen a la misma lámina de grafeno es  $l_{bond} = 1.42 \text{ \AA}$  (ver Figura 3.2). Los átomos de carbono las tres láminas superiores de grafeno tienen permitido vibrar y se modelaron mediante el Potencial de Dreiding [25][21], el cual permite reproducir con precisión razonable la relación de dispersión de fonones del grafeno [39].

$$U_{Dreiding}(r, \theta, \phi, \omega) = U_{bond}(r) + U_{angle}(\theta) + U_{dihedral}(\phi) + U_{improper}(\omega) \quad (3.1)$$

el valor de los parámetros para el grafeno se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 3.1: Parámetros físicos Potencial de Dreiding utilizados para modelar los átomos de carbono de las tres capas superiores de grafeno [21] [25].

Potencial	Forma del potencial	Parámetros
<i>Bond</i>	$U_{bond}(r) = K_{bond}(r - r_0)^2$	$K_{bond} = 350 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Å}^{-2}$ $r_0 = 1.42 \text{ Å}$
<i>Angle</i>	$U_{angle}(\theta) = K_{angle}[\cos(\theta) - \cos(\theta_0)]^2$	$K_{angle} = 66.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\theta_0 = 120^\circ$
<i>Dihedral</i>	$U_{dihedral}(\phi) = K_{dihedral}[1 + d \cos(n\phi)]$	$K_{dihedral} = 3.13 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $d = -1; n = 2$
<i>Improper</i>	$U_{improper}(\omega) = K_{improper}[1 - \cos(\omega)]$	$K_{improper} = 40 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

Los efectos de polarización y dipolos inducidos en el grafeno (así como para el agua) se describen mediante el Modelo Clásico Oscilatorio de Drude amortiguado con el Potencial Thole [20]. En el modelo de Drude, el dipolo inducido se modela como un par de partículas denominadas Núcleo de Drude (DC, por sus siglas en inglés *Drude Core*) y Partícula de Drude (DP, por sus siglas en inglés *Drude Particle*) que poseen cargas puntuales y se encuentran unidas por un enlace armónico. La implementación de las DP de los átomo de carbono (en las láminas de grafeno) y átomo de oxígeno (para el agua) se realizó con el *script* de Python *polarizer.py*. Con la finalidad de reproducir de forma eficiente los dipolos inducidos puntuales y reproducir el régimen tradicional de campo autoconsistente (SCF, *Self-consistent field*) de polarización inducida [40], a la DP se asignó una masa pequeña  $m_{DP} = 0.4 \text{ g/mol}$ , mientras que para la DC el valor de la masa corresponde a  $m_{DC} = 12.011 \text{ g/mol} - 0.4 \text{ g/mol} = 11.611 \text{ g/mol}$ , similar al estudio presentado por Blanckshtein & Misra (2017) [21]. La carga eléctrica para la DP ( $q_D = 1.852 e$ ) se obtuvo mediante la relación (Ec. 3.2):

$$q_D = \sqrt{\alpha_C k_D} \quad (3.2)$$

donde  $\alpha_C = 1.139 \text{ Å}^3$ , corresponde a la polarizabilidad dipolar estática de los átomos de carbono en el grafeno. Por su parte, la rigidez del enlace armónico que une a la DP y la DC

corresponde a  $k_D = 4184 \text{ kJ/mol } \text{\AA}^2$ . Lamoroux & Roux [41] recomiendan utilizar un enfoque dinámico, lo cual implica mantener la DP a una temperatura significativamente baja (1 K), en comparación con la DC la cual se mantiene a temperatura ambiente (300 K). Adicionalmente se dispuso de dos láminas fijas de grafeno en la zona inferior que son utilizadas como soporte. La dirección *Armchair* (AC) coincide con el eje  $x$  en el plano, mientras que la dirección *Zig-Zag* (ZZ) coincide con la dirección  $y$ .

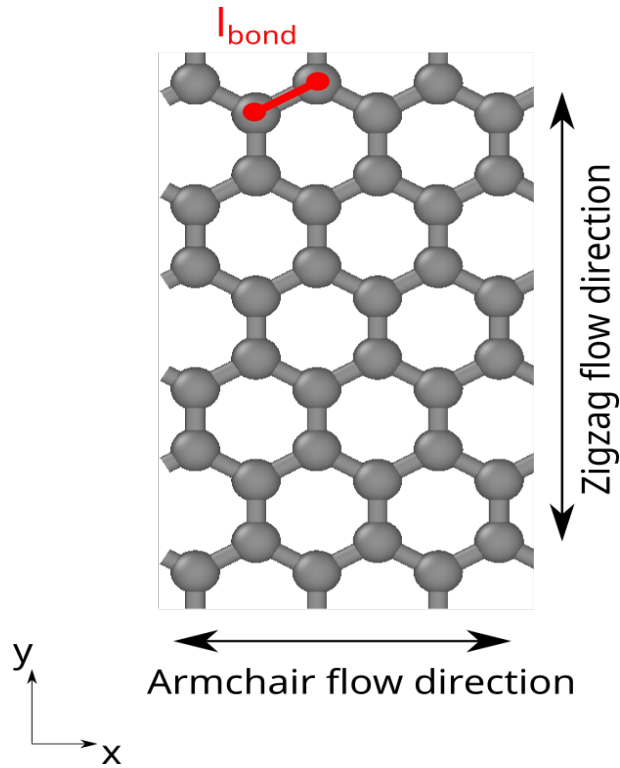


Figura 3.2: Lámina de grafeno proyectada en el plano  $x - y$ . Referencia: Elaboración propia.

### 3.1.2. Construcción de molécula de agua con carga polarizada

Las moléculas de agua fueron representadas por el modelo polarizable de tipo rígido SWM4-NDP (ver Figura 3.3) [42] [41]. Posee una geometría H-O-H fija con  $l_{OH} = 0.9572 \text{ \AA}$  y  $\vartheta_O = 104.52^\circ$ . La carga del oxígeno (O) e hidrógeno (H) son  $q_O = 1.71636 e$  y  $q_H = 0.5537 e$ , respectivamente. Los efectos de la polarización se describen a partir de la inclusión de una DP unida al átomo de oxígeno (DC) mediante un enlace armónico con constante de rigidez

$k_D = 4184 \text{ kJ/mol } \text{\AA}^2$ . Se asignó una masa DP de  $m_D = 0.4 \text{ g/mol}$ . La masa del oxígeno es  $m_O = 15.994 \text{ g/mol} - 0.4 \text{ g/mol} = 15.5994 \text{ g/mol}$ . La partícula de Drude (DP) posee una carga negativa  $q_D = -1.71636 \text{ e}$  y se relaciona con la polarización mediante  $q_D = \sqrt{\alpha_W k_D}$  con  $\alpha_W = 0.97825 \text{ \AA}^3$ . En la bisectriz H-O-H, a una distancia  $l_{OM} = 0.24034 \text{ \AA}$  se incluye un átomo ficticio M sin masa y cargado negativamente ( $q_M = -1.1074 \text{ e}$ ).

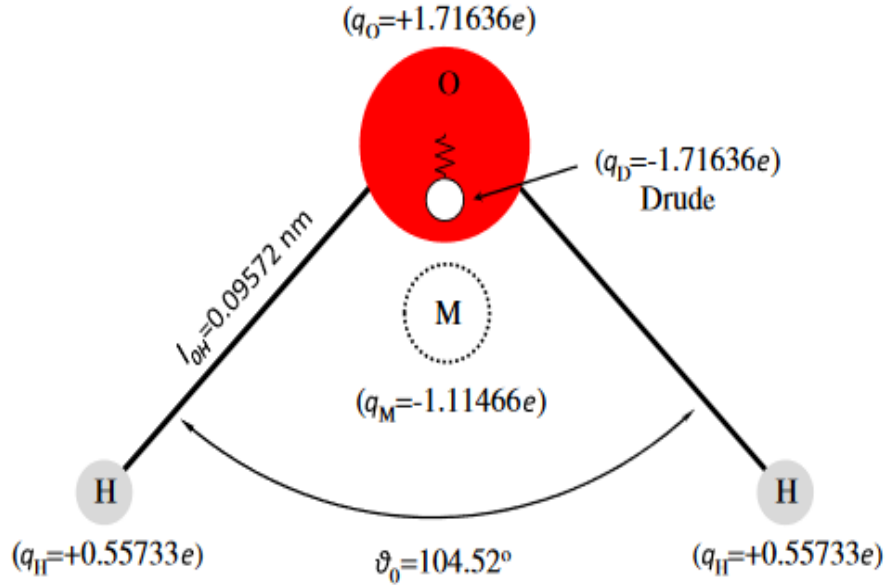


Figura 3.3: Topología molecular del modelo SWM4-NDP.  $M$  representa el sitio masa virtual,  $O$  el átomo de oxígeno (partícula roja) y  $H$  el átomo de hidrógeno (partícula blanca). Referencia: Stukan et.al (2013) [42]

### 3.2. Simulación mediante Dinámica Molecular

Las simulaciones MD se llevaron a cabo mediante el software *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* (LAMMPS) [43]. Las visualizaciones se hicieron con el software OVITO. [44]. Para simular los efectos de la polarización, LAMMPS se compiló activando la librería DRUDE. Se realizaron dos simulaciones de forma independiente con diferentes parámetros de polarización: (a) agua en interacción con grafeno no polarizable ( $\alpha_C = 0 \text{ \AA}^3$ ) y (b) agua interactuando con grafeno polarizable ( $\alpha_C = 1.139 \text{ \AA}^3$ ). Para el agua, en ambos

casos se utilizó el modelo rígido polarizable SWM4-NDP. En los dos casos de estudios, el sistema se equilibró durante 500 ps en un conjunto NVT con un paso de tiempo de 1 fs. Posterior a los 500 ps, los sistemas se simularon durante 3500 ps adicionales con la finalidad de extraer datos cada 50 fs para postprocesamiento. La temperatura de las moléculas de agua se mantuvieron a 300 K mediante un termostato de tipo *Nosé-Hoover* utilizando el *fix rigid/nvt/small* con una constante de tiempo de 0.1 ps. La temperatura de las DP se mantuvieron a 1 K mediante un termostato *Nosé-Hoover* independiente con una constante de tiempo de 5 fs.

Las interacciones de corto alcance entre las moléculas de agua y grafeno son descritas mediante el Potencial Lennard-Jones (LJ) 12-6 entre los átomos de carbono y oxígeno con un radio de corte  $r_{cut} = 15 \text{ \AA}$ . Los parámetros para las interacciones oxígeno-carbono son:  $\sigma_{CO} = 0.1072 \text{ kcal/mol}$  y  $\epsilon_{CO} = 3.3215 \text{ \AA}$ . El potencial de largo alcance electrostático se calculó utilizando el método Particle-Particle-Particle-Mesh (PPPM) con una tolerancia de  $10^{-4}$ , con un radio de corte  $r_{cut} = 15 \text{ \AA}$ . Se utilizó el factor de corrección *slab* con un valor 3.0, ya que la dirección  $z$  es no periódica, con la finalidad de incluir la pared repulsiva (*wall/harmonic*) en  $z = 80 \text{ \AA}$ .

La temperatura de las moléculas de carbono y agua se mantuvieron a 300 K mediante un termostato de tipo Nosé-Hoover con una constante de tiempo de 0.1 ps. La temperatura de las DP se mantuvo a 1 K mediante un termostato Nosé-Hoover independiente con una constante de tiempo de 5 fs.

### 3.3. Análisis de la estructura del agua para ambos casos de estudios

La densidad del agua se calculó mediante el método *binning sampling* a lo largo de la dirección  $z$ . En el contexto de la dinámica molecular, el *binning sampling* es un método que consiste en dividir el dominio del sistema en intervalos de muestreo o *bins*. Su finalidad es analizar y visualizar las propiedades y el comportamiento del sistema estudiando las propie-

dades dentro de dicho intervalo en cada paso de tiempo. Estas propiedades pueden incluir energía, densidad, temperatura, presión, densidad o cambios conformacionales. Se dividió el dominio del sistema en elementos discretos de tamaño  $z = 0.1 \text{ \AA}$ . Se calculó y graficó la densidad del agua para ambos casos de estudios.

### 3.4. Cálculo y análisis de la fricción para ambos casos de estudios

En el contexto de este trabajo, el coeficiente de fricción ( $\lambda(t)$ ) (ver Ec. 3.3) se calcula para un tiempo de integración  $t < 2 \text{ ps}$ . El valor promedio de  $\lambda$  se obtuvo para un  $t > 1 \text{ ps}$ , tiempo en el cual función de autocorrelación presenta estabilidad y converge [16] [10] [37].

$$\lambda(t)_\beta = \frac{1}{Ak_bT} \int_0^t \langle \vec{F}(t)\vec{F}(0) \rangle dt \quad (3.3)$$

donde  $A$  corresponde al área de contacto interfacial entre el agua y el grafeno,  $k_b$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura de las moléculas de agua. El subíndice  $\beta$  representa el flujo en las direcciones *Armchair* (AC) y *Zig-Zag* (ZZ). En la Tabla 3.2 a continuación se presentan los valores para ambos casos de estudios:

Tabla 3.2: Parámetros utilizados para el cálculo del coeficiente de fricción mediante la función de autocorrelación Green-Kubo.

Parámetro	Valor	Unidad de Medida
Área ( $A$ )	691.39	$\text{\AA}^2$
Const. de Boltzmann ( $k_b$ )	$1.9872 \times 10^{-23}$	$kcal/mol \text{ K}$
Temperatura ( $T$ )	300	$K$

La fuerza  $\vec{F}(t)$  entre las moléculas de agua y la lámina de grafeno se obtuvo mediante la opción *compute reduce* en LAMMPS cada 1 fs. La integración se realizó durante un tiempo

de 2 ps. Para ambos casos de estudios, la extracción de datos se realizó durante los últimos 3500 ps.

Se evaluó la presencia de anisotropía en la fricción en la interfaz agua-grafeno para ambas superficies: grafeno polarizable y grafeno no polarizable de forma independiente. En el contexto de esta investigación, la anisotropía se refiere a la dependencia de la fricción respecto a la orientación topológica de la lámina de grafeno. Wagemann et.al (2020) [16] indica en su estudio que el grafeno presenta un comportamiento isotrópico en la fricción cuando las láminas se encuentran perfectamente alineadas. Sin embargo, a medida que el grafeno se deforma surge el comportamiento anisotrópico de la fricción debido a la ondulación y anisotropía en el paisaje de energía potencial asociado a cada grado de desalineación. En esta investigación, para ambos casos de estudios, la estructura de las láminas de grafeno se consideran perfectamente alineadas y sin deformar.

La dirección para el coeficiente de fricción máximo y mínimo se obtuvo a partir de  $(\lambda)$  en función de  $\theta$ , siendo este último el ángulo respecto al plano. Para  $(0^\circ < \theta < 90^\circ)$  corresponde a la dirección AC, mientras que  $(90^\circ < \theta < 180^\circ)$  corresponde a la dirección ZZ, ver Fig. 3.4:

El coeficiente de fricción  $\lambda$  en función del ángulo  $\theta$  se obtuvo mediante una transformación de coordenada Ec. 3.4 :

$$\vec{F}(t)_\theta = \mathbf{R}\vec{F}(t) \quad (3.4)$$

donde  $\vec{F}(t)$  corresponde a la fuerza entre las moléculas de agua y la lámina de grafeno en función del tiempo en las direcciones AC y ZZ; y  $\mathbf{R}$  corresponde a la matriz de rotación:

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

### 3.5. Cálculo de la Energía Libre de Gibbs $\Delta G$

La Energía Libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) representa la energía disponible para realizar trabajo en un sistema [21] [45]. En el contexto de este estudio,  $\Delta G$  se calculó con la finalidad de analizar

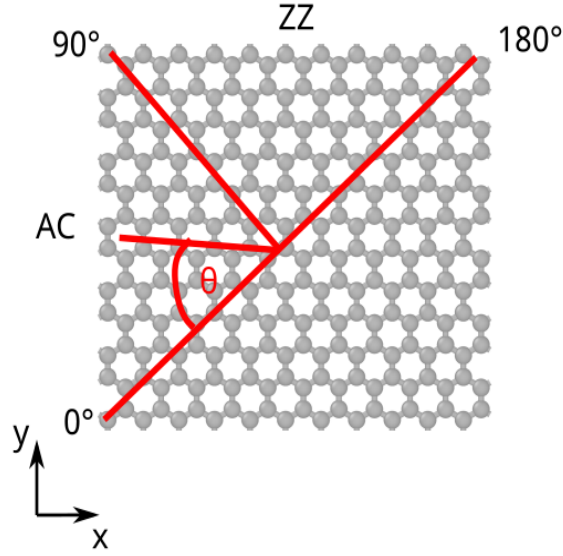


Figura 3.4: Transformación de coordenada en el plano, donde ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ) corresponde a la dirección AC, mientras que ( $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ) a la dirección ZZ. Referencia: Elaboración propia.

ambos coeficientes de fricción ( $\lambda$ ) en términos de contribuciones estructurales y energéticas debido a la interacción de las moléculas de agua y las superficies de grafeno. De forma gráfica se representa en forma de distribución bidimensional de energía en el plano AC-ZZ para analizar la barrera energética, es decir la diferencia entre el punto máximo y mínimo de energía [10].

Para ambos casos de estudios se calculó la distribución de energía en el plano AC y ZZ mediante el método *binning sampling* para una celda individual de grafeno. El tamaño de *bins* para ambas direcciones es  $\Delta x = \Delta y = 0.1 \text{ \AA}$ . Posteriormente la distribución de energía se replicó de forma periódica en las direcciones AC y ZZ para una celda de grafeno más grande. El cálculo de ( $\Delta G$ ) se realizó considerando los últimos 3500 *ps* para el sistema en equilibrio, con un tiempo de guardado de 1 *ps*. El perfil de Energía Libre de Gibbs [10] del agua se obtuvo a partir de la Ec. 3.6: [10]:

$$\Delta G(x, y) = -k_b T \ln p_0(x, y) \quad (3.6)$$



Las constantes  $k_b = 1.9872 \times 10^{-23} \text{ kcal/mol K}$  y  $T$  corresponden a la Constante de Boltzmann y la temperatura (300 K), respectivamente. La función de distribución  $p_0(x, y)$  corresponde a la probabilidad espacial del átomo de oxígeno del agua dentro de la capa en interacción directa con el agua proyectado sobre una celda unitaria de grafeno. Posteriormente se procedió a replicar para la lámina de grafeno en su totalidad.

# Capítulo 4

## Resultados y Discusión

### 4.1. Perfil de densidad ( $\rho_{H_2O}$ )

El perfil de densidad del agua  $\langle \rho_{H_2O} \rangle$  presentado en la Figura 4.1 se calculó en función de la dirección  $z$  mediante el método *binning sampling* para ambos casos de estudios: grafeno no polarizado ( $\alpha_C = 0 \text{ \AA}^3$ ) y grafeno polarizado ( $\alpha_C = 1.139 \text{ \AA}^3$ ). El punto de referencia  $z = 0 \text{ \AA}$  corresponde a la ubicación de la lámina de grafeno superior. Sin embargo, esta diferencia es mínima y aparentemente insignificante respecto al grafeno no polarizado.

En ambos casos se aprecia que, a una distancia  $z = 3.25 \text{ \AA}$  la densidad del agua es máxima, con un valor cercano a los  $2800 \text{ kg/m}^3$ . A partir de éste valor máximo, la densidad del agua comienza una zona de decrecimiento, llegando a su valor mínimo de  $500 \text{ kg/m}^3$  en  $z = 5 \text{ \AA}$  (desde la lámina superior). Esta región corresponde a la película de agua en interacción interfacial con el grafeno. Un segundo *peak* de densidad se encuentra a una distancia  $z = 6 \text{ \AA}$ , con un valor cercano a los  $1500 \text{ kg/m}^3$ . La densidad se vuelve uniforme a partir de los  $10 \text{ \AA}$  aproximadamente, alcanzando un valor de  $1000 \text{ kg/m}^3$ . Cercano a los  $50 \text{ \AA}$  la densidad llega a un valor de cero en la interfaz líquido-vapor.

Los perfiles de densidad fueron superpuestos con la finalidad de comprender el efecto de la polarización sobre la estructura del agua. Se observa que la densidad del agua en interacción con grafeno no polarizable (línea azul) presenta un valor levemente menor en el primer,

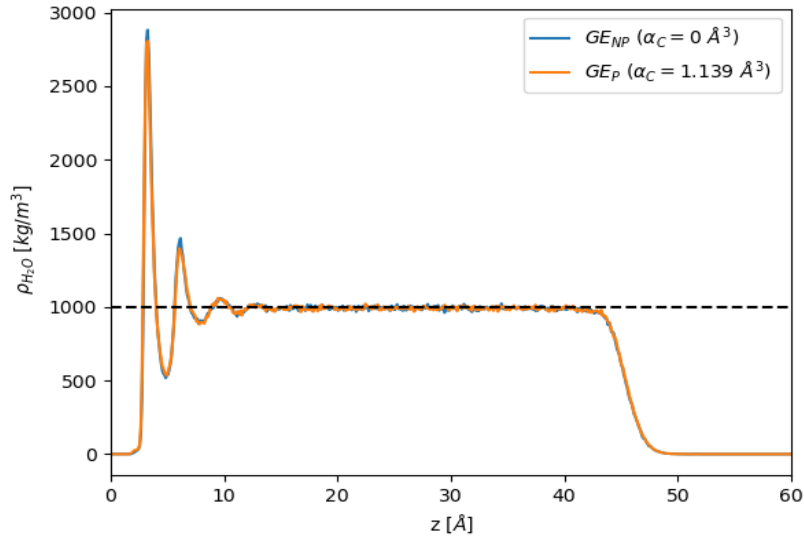


Figura 4.1: Estructura de la película de agua líquida sobre grafeno (GE) no polarizable (línea azul) y polarizable (línea naranja). Referencia: Elaboración propia

segundo y tercer *peak*. Sin embargo, esta diferencia es mínima y aparentemente insignificante respecto al grafeno polarizable (línea naranja), por lo cual se puede indicar que la polarización de los átomos de carbono en el grafeno no afecta significativamente la estructura del agua. Similares resultados se presentan en estudios previos asociados a interacción agua-grafeno [10] [4] [17].

## 4.2. Fricción en la interfaz agua-grafeno ( $\lambda$ )

El efecto de la polarización del carbono sobre la fricción en la interfaz agua-grafeno se analizó a partir del coeficiente de fricción ( $\lambda$ ). Para ambos casos de estudio,  $\lambda$  se calculó mediante la función de autocorrelación de Green-Kubo para un tiempo de integración  $t < 2$  ps. El valor promedio de  $\lambda$  para ambos sistemas se obtuvo para  $t > 1$  ps, tiempo en el cual función de autocorrelación presenta estabilidad y converge [12][16].

Los valores del coeficiente de fricción  $\lambda$  se muestran en la Figura 4.2 y Figura 4.3 para grafeno polarizable ( $\lambda^P$ ) y grafeno no polarizable ( $\lambda^{NP}$ ) respectivamente. En ambos casos de

estudios y de forma independiente se calculó el valor de  $(\lambda)$  en las direcciones *Armchair* (AC) y *Zig-Zag* (ZZ), para analizar indicios de anisotropía en la fricción en la interfaz agua-grafeno.

En primera instancia, se presenta el comportamiento de la fricción en la interfaz agua-grafeno para la superficie sólida polarizable (Ver Figura 4.2). Para  $t > 1$  ps, el valor promedio del coeficiente de fricción en la dirección AC ( $\lambda_{AC}^P$ ) es aproximadamente  $1.28 \pm 0.0051 \times 10^4$   $Ns/m^3$  (línea azul), mientras que para la dirección ZZ,  $\lambda_{ZZ}^P$  presenta un valor levemente menor correspondiente a  $1.26 \pm 0.0029 \times 10^4$   $Ns/m^3$  (línea naranja), representando una diferencia del 1.6%. Si bien el resultado obtenido para ambas direcciones puede sugerir una mayor resistencia al flujo de agua en la dirección AC, esta diferencia en el valor de  $\lambda^P$  es mínima y levemente insignificante. A partir de los resultados mencionados previamente, en este estudio se puede indicar que no existe una marcada anisotropía en la fricción cuando la superficie gráfica es polarizable. El valor promedio del coeficiente de fricción para la superficie compuesta por grafeno polarizable es  $\lambda^P \approx 1.27 \pm 0.09 \times 10^4$   $Ns/m^3$ .

El análisis continúa evaluando el comportamiento de la fricción en la interfaz agua-grafeno para la superficie gráfica no polarizable,  $\lambda^{NP}$  para las direcciones AC y ZZ (ver Figura 4.3). El valor de  $\lambda$  promedio es  $\lambda^{NP} = 1.09 \pm 0.017 \times 10^4$   $N s m^{-3}$ . Se observa de forma similar al análisis previamente presentado para grafeno polarizable que la fricción no presenta un comportamiento anisotrópico sustancial para una superficie no polarizable. El valor de  $\lambda^{NP}$  para las direcciones AC y ZZ es  $\lambda_{AC}^{NP} = 1.07 \pm 0.013 \times 10^4$   $Ns/m^3$  y  $\lambda_{ZZ}^{NP} = 1.10 \pm 0.0058 \times 10^4$   $Ns/m^3$ , respectivamente. Esta diferencia en el coeficiente de fricción para las direcciones AC y ZZ representa un 2.7%, sugiriendo una leve (e insignificante) anisotropía en la fricción.

En ambos casos de estudios, el coeficiente de fricción (en las direcciones AC y ZZ presenta una diferencia del 1.6% y 2.7%, para grafeno polarizable y grafeno no polarizable, respectivamente. Estas diferencias en los valores de  $\lambda$  sugieren que la fricción presenta un comportamiento isotrópico independiente si se incluye o no un dipolo inducido. Esto se puede atribuir a que la estructura de grafito que sustentan las moléculas de agua se encuentran alineadas (sin sufrir deformación). De acuerdo con el estudio realizado por Wagemman et. al (2020), estos sugieren que, cuando las láminas de grafeno están perfectamente alineadas, la fricción entre el agua y las paredes de grafeno es isotrópica debido a que el paisaje de energía

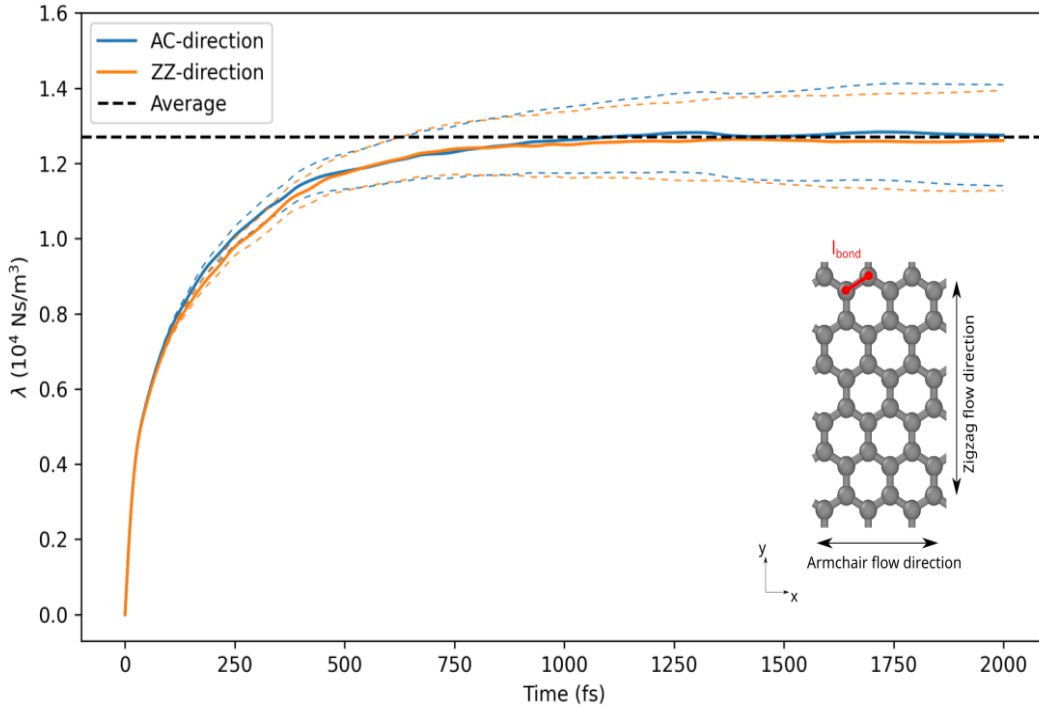


Figura 4.2: Coeficiente de fricción  $\lambda^P$  para grafeno polarizable en las direcciones AC y ZZ. El valor promedio corresponde a  $\lambda^P \approx 1.27 \pm 0.09 \times 10^4 N s m^{-3}$ . Referencia: Elaboración propia.

potencial asociado al transporte de agua a través del grafeno presenta un comportamiento uniforme [16]. En contraste, los autores en su estudio indican que el comportamiento anisotrópico de la fricción surge cuando los paisajes de energía potencial presentan ondulación, las cuales a su vez se producen cuando el grafeno presenta grados de desalineación asociado a deformación. Por lo tanto, el comportamiento anisotrópico de la fricción desaparece cuando las láminas de grafeno están perfectamente alineadas.

Un análisis comparativo entre ambos casos de estudios indica que el valor promedio del coeficiente de fricción para grafeno polarizable es  $\lambda^P \approx 1.27 \pm 0.009 \times 10^4 N s/m^3$ , mientras que para grafeno no polarizable el valor del coeficiente de fricción es  $\lambda^{NP} \approx 1.09 \pm 0.017 \times 10^4 N s/m^3$  (ver Figura 4.2 y 4.3; línea discontinua). Similares valores para el coeficiente de fricción  $\lambda$  se obtuvieron en el estudio realizado por Falk et. la (2010) [12]. La diferencia entre

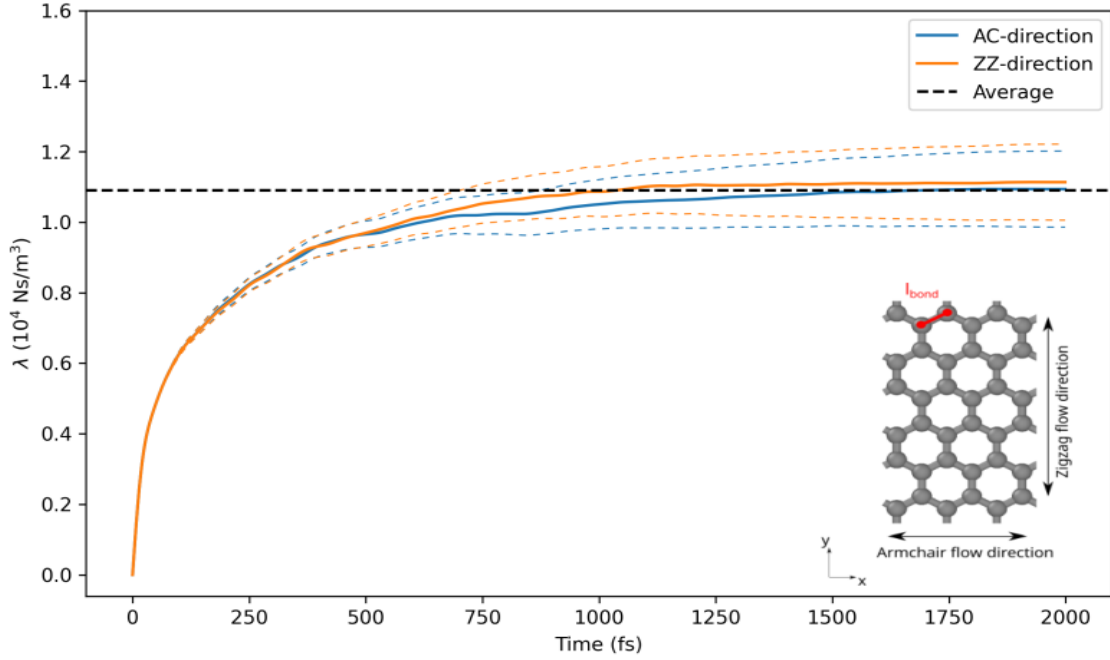


Figura 4.3: Coeficiente de fricción para grafeno no polarizable en las direcciones AC y ZZ. El valor promedio corresponde a  $\lambda^{NP} \approx 1.09 \pm 0.017 \times 10^4 \text{ N s/m}^3$ . Referencia: Elaboración propia.

ambos valores representa un 14%, sugiriendo que la inclusión de un dipolo inducido en los átomos de carbono implica también un aumento en el valor del coeficiente de fricción ( $\lambda$ ). El estudio realizado por Bui et. al (2023) sugiere que la fricción en la interfaz agua-grafeno aumenta a medida que la masa de la DP ( $m_D$ ) aumenta [18].

Para un mejor entendimiento, Figura 4.5 y Figura 4.4 muestran el comportamiento de la fricción en función del ángulo  $\theta$  respecto al plano para grafeno polarizable y no polarizable, respectivamente. La transformación de coordenada de la fuerza  $\vec{F}(t)$  entre el agua y el grafeno se realizó mediante la matriz de rotación R (como se explica previamente en la sección 3.4). Cada gráfico se divide en dos secciones. La primera parte indica la fricción en la dirección AC del flujo ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ), mientras que la segunda sección corresponde a la dirección ZZ ( $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ).

En la Figura 4.4 se puede observar el comportamiento de la fricción en la interfaz agua-

grafeno para la superficie polarizable ( $\lambda^P$ ). A medida que el ángulo  $\theta$  barre el plano, la fricción presenta un comportamiento semejante a una función sinusoidal. De forma similar a lo observado previamente, en la Figura 4.2, la fricción es levemente mayor en la dirección AC, sugiriendo una mayor resistencia al flujo. Cuando  $\theta = 0^\circ$ ,  $\lambda^P$  presenta un valor aproximado de  $1.431 \times 10^4 \text{ Ns}/\text{m}^3$ , mientras que para un ángulo cercano a los  $30^\circ$ , el coeficiente de fricción  $\lambda^P$  alcanza su valor máximo aproximado de  $1.437 \times 10^4 \text{ Ns}/\text{m}^3$ . El valor mínimo de  $\lambda^P$  es aproximadamente  $1.41 \times 10^4 \text{ Ns}/\text{m}^3$  para  $\theta \approx 120^\circ$ . La diferencia entre el valor máximo y mínimo de  $\lambda^P$  es de 1.87%, siendo prácticamente insignificante. A partir de este resultado, y lo analizado previamente en la 4.2, se puede considerar que la anisotropía en la fricción es prácticamente insignificante cuando la superficie de grafeno es polarizable.

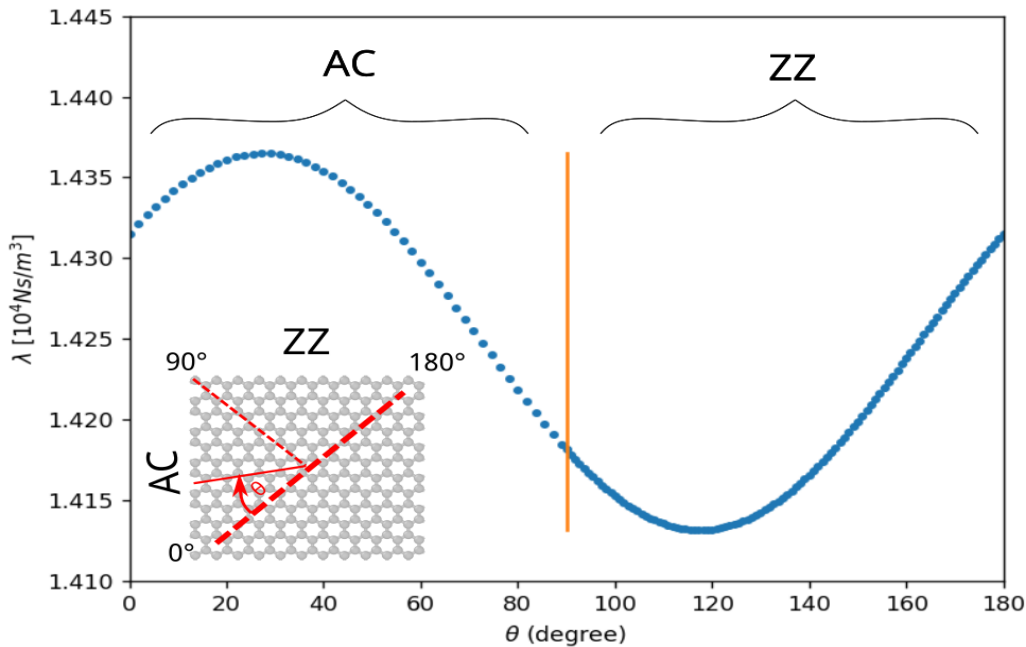


Figura 4.4: Coeficiente de fricción para grafeno polarizable en función del ángulo  $\theta$ . La dirección AC del flujo corresponde a  $0^\circ < \theta < 90^\circ$ , mientras que en la dirección ZZ, el ángulo corresponde a  $90^\circ < \theta < 180^\circ$ . Referencia: Elaboración propia.

La Figura 4.5 muestra el comportamiento de la fricción en función del ángulo  $\theta$  para el grafeno no polarizable ( $\lambda^{NP}$ ). En contraste con lo presentado en la Figura 4.4, y de forma

similar a lo expuesto en la Figura 4.3, cuando la superficie es no polarizable, la dirección ZZ presenta una resistencia al flujo levemente mayor. El valor máximo de  $\lambda_{NP}$  es aproximadamente  $1.20 \times 10^4 \text{ Ns/m}^3$  para un ángulo  $\theta \approx 150^\circ$ . En contraste, el valor mínimo de  $\lambda_{NP}$  corresponde a  $1.14 \times 10^4 \text{ Ns/m}^3$  para un valor  $\theta \approx 60^\circ$ . Para la superficie no polarizable, el valor del coeficiente de fricción es menor en comparación con el grafeno polarizable. La diferencia entre los valores máximos y mínimos representa el 5%. De forma similar, se puede indicar que esta leve diferencia se traduce en una leve anisotropía en la fricción.

En resumen, al analizar la fricción para ambas superficies de forma independiente, podemos inferir que tanto para el grafeno polarizable como no polarizable, la fricción presenta una leve (casi insignificante) muestra de anisotropía para las direcciones AC y ZZ. Como se mencionó previamente, es importante destacar que para ambos casos de estudios, las superficies gráficas se encuentran alineadas perfectamente y no deformadas, por lo tanto la barrera energética muestra un comportamiento isotrópico y uniforme, lo cual a su vez, se traduce en una resistencia al flujo con características isotrópicas [16].

Al comparar el coeficiente de fricción en la interfaz agua-grafeno para la superficie polarizable y no polarizable, los resultados indican que incluir un dipolo inducido en el átomo de carbono implica un valor levemente mayor en el coeficiente de fricción ( $\lambda$ ). Estudios previos indican que incluir un dipolo inducido afecta en el valor del coeficiente de fricción. El estudio realizado por Bui et. al (2023) [18] sugiere que un valor más alto en la masa del la DP ( $m_{DP}$ ) se correlaciona con un valor más alto en el valor de  $\lambda$ . Esto se debe principalmente, al efecto de la masa sobre la frecuencia de oscilación del enlace armónico que une la DC y DP. Por otra parte, es posible que los DP se orienten hacia las moléculas de agua, haciendo que estos cambien la orientación de su centro de masa [17], produciendo barrera energética más corrugada, por ende mayor resistencia al flujo.

### 4.3. Energía Libre de Gibbs ( $\Delta G$ )

La Energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) se calculó con la finalidad de comparar las contribuciones estructurales y energéticas del agua [10], además de analizar las barreras de energía que



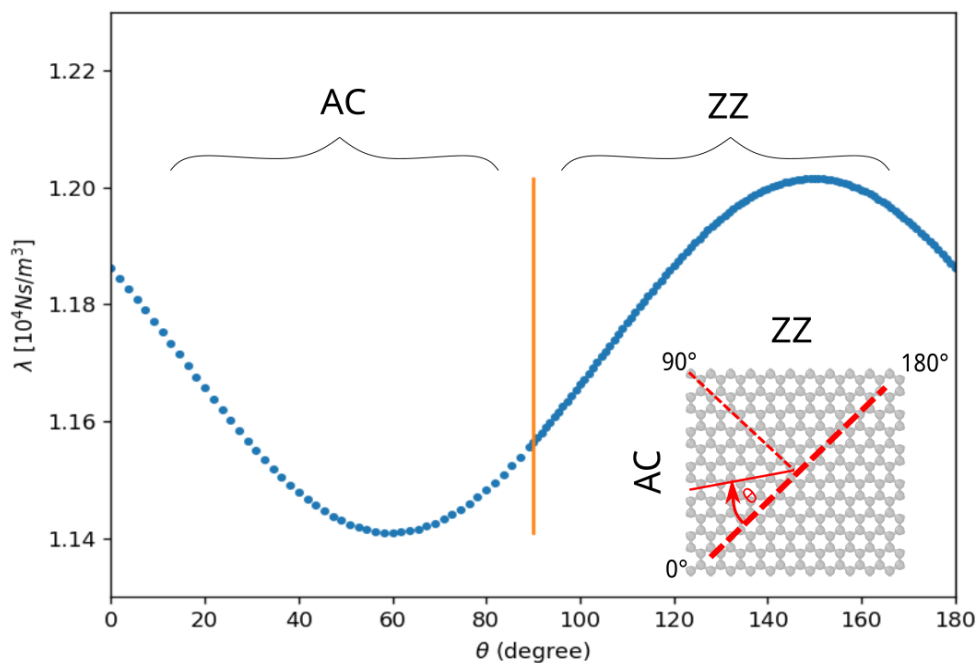


Figura 4.5: Coeficiente de fricción para grafeno no polarizable en función del ángulo  $\theta$ . La dirección AC del flujo corresponde a  $0^\circ < \theta < 90^\circ$ , mientras que en la dirección ZZ, el ángulo corresponde a  $90^\circ < \theta < 180^\circ$ . Referencia: Elaboración propia.

producen resistencia al flujo. Para ambos casos de estudios, la energía libre se calculó en el plano  $x$  e  $y$  mediante el método *binning sampling* para una celda individual de grafeno. Posteriormente, las distribuciones de energías se replicaron en las direcciones  $x$  e  $y$ . El cálculo de  $(\Delta G)$  se realizó considerando los últimos 3500  $ps$  para el sistema en equilibrio, con un tiempo de guardado de 1  $ps$ .

La distribución de Energía Libre de Gibbs del agua en contacto con (a) grafeno polarizable y (b) grafeno no polarizable se presenta en la Figura 4.6. En ambos casos se calculó  $\Delta G$  para una celda unitaria de grafeno y se replicó en ambas direcciones. Los átomos de carbono se representan de forma translúcida superpuesta.

En primera instancia se observa que la distribución de energía presenta simetría acorde con la estructura atómica del grafeno. La barrera de energía se define como la diferencia en la energía potencial entre los puntos máximos situados cercano a los átomos de carbono

( $\Delta G \approx 3.64 \text{ kcal/mol}$ ) y los puntos mínimos en el centro del hexágono formado por las celdas de grafeno ( $\Delta G \approx 3.48 \text{ kcal/mol}$ ) [15]. En ambos casos de estudios, las láminas de grafeno se encuentran perfectamente alineadas. De acuerdo con Wagemann et. al (2020) [16], esto se traduce en una barrera de energía uniforme, lo cual a su vez implica que la fuerza de fricción entre el agua y las paredes de grafeno presenta un comportamiento isotrópico.

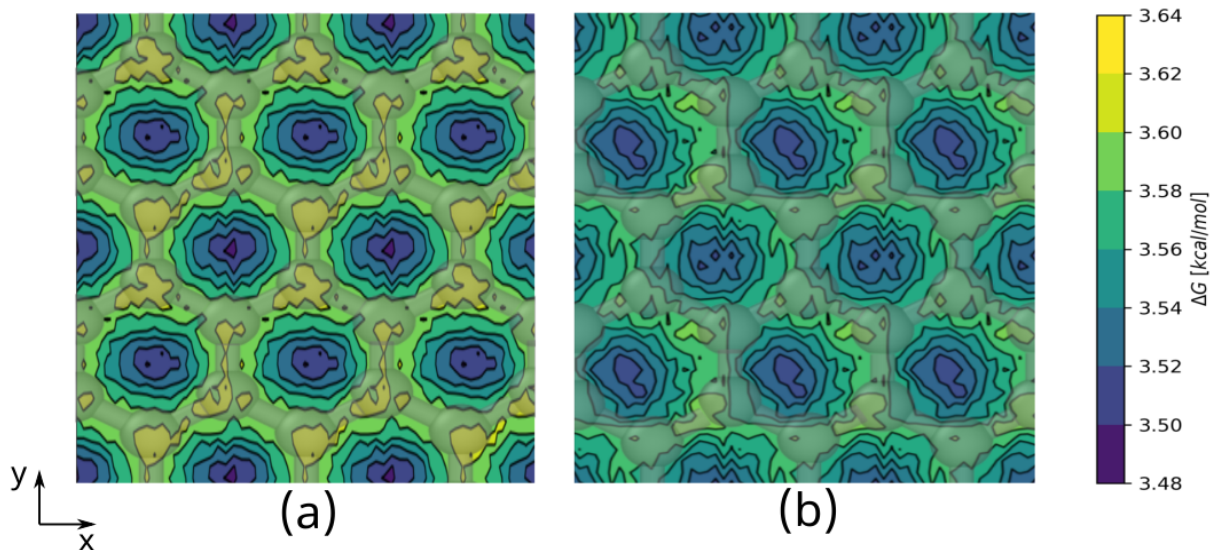


Figura 4.6: Perfil de energía libre para moléculas de agua en interacción interfacial proyectada en el plano bidimensional para (a) grafeno polarizable y (b) grafeno no polarizable. La energía libre para ambos casos se calculó para una celda unitaria y se replicó posteriormente para una celda de grafeno, la cual se representa de forma superpuesta.

A simple vista, no se aprecian diferencias considerables entre ambas distribuciones de energía presentando resultados similares. Para (a) el grafeno polarizable,  $\Delta G$  presenta un valor promedio aproximado de  $3.5722 \pm 0.028 \text{ kcal/mol}$ , levemente mayor al valor promedio  $\Delta G$  para (b) grafeno no polarizable ( $3.5719 \pm 0.022 \text{ kcal/mol}$ ). Esta diferencia en la Energía Libre es cercana al 0.95 %, la cual se puede considerar prácticamente insignificante. Si bien estos resultados no son concluyentes para explicar el comportamiento observado de  $\lambda$ , ya que describe la variación (media) entre puntos de baja y alta energía, en primera instancia, podemos observar que el valor más alto de la energía libre coincide con la superficie del

grafeno polarizado, el cual a su vez presenta un valor más alto del coeficiente de fricción. Esta observación nos permite sugerir que el grafeno polarizado presenta una superficie levemente más corrugada desde el punto de vista energético, lo que a su vez se traduce en una mayor resistencia al flujo, es decir una mayor fricción en la interfaz agua-grafeno. Similares resultados se pueden observar en el estudio realizado por Tocci et.al (2014) [10].

# Capítulo 5

## Conclusión

Se estudió la relación entre la polarización y la fricción en la interfaz agua-grafeno mediante simulación MD. De acuerdo con los resultados obtenidos, en la estructura del agua representada por el perfil de densidad no se aprecia cambios significativos al incluir la polarización.

Al analizar el coeficiente de fricción, se observa que las diferencias en el valor de  $\lambda$  entre el grafeno polarizado ( $\lambda^P \approx 1.27 \pm 0.009 \times 10^4 \text{ Ns/m}^3$ .) y no polarizado ( $\lambda_{NP} \approx 1.09 \pm 0.0017 \times 10^4 \text{ Ns/m}^3$ .) son cercanas a un 14%. De acuerdo con la hipótesis planteada, y posterior análisis de resultados, se puede indicar que, para una superficie gráfitica, la inclusión de un dipolo inducido unido al átomo de carbono produce un aumento en el coeficiente de fricción. Este aumento en la fricción se correlaciona con el valor levemente mayor en la contribución energética del agua sobre el grafeno representada por el perfil de Energía Libre de Gibbs  $\Delta G$ . Para el grafeno polarizable, el valor de  $\Delta G$  es levemente mayor, indicando que existe una barrera energética más corrugada, lo cual se traduce en una resistencia al flujo mayor.

Es importante mencionar que el paisaje de Energía Libre de Gibbs es uniforme e isótropo para ambos casos de estudios. Esto implica que, para ambas superficies analizadas de forma independiente, no se aprecia diferencias significativas en la fricción para las direcciones AC y ZZ, por lo cual se puede indicar que no se aprecia anisotropía en el coeficiente de fricción.

La inclusión de dipolos inducidos, implica un aumento en el coeficiente de fricción, lo

que indica que los efectos de la polarización tienen una influencia considerable en el comportamiento de esta. Estos resultados son significativos, ya que contribuyen a una mejor comprensión de la compleja interacción entre el agua y el grafeno a nanoescala, arrojando luz sobre los mecanismos fundamentales que rigen la fricción en estos sistemas. Además, los resultados implican que la inclusión de los efectos de polarización pueden ser crucial para predecir con precisión la fricción entre el agua y el grafeno, simplificando el proceso de modelado computacional y manteniendo al mismo tiempo resultados fiables.

# Bibliografía

- [1] R. Frisenda, E. Navarro-Moratalla, P. Gant, D. P. De Lara, P. Jarillo-Herrero, R. V. Gorbachev, and A. Castellanos-Gomez, “Recent progress in the assembly of nanodevices and van der Waals heterostructures by deterministic placement of 2D materials,” *Chemical Society Reviews*, vol. 47, no. 1, pp. 53–68, 2018.
- [2] Y. Liu, N. O. Weiss, X. Duan, H.-C. Cheng, Y. Huang, and X. Duan, “Van der waals heterostructures and devices,” *Nature Reviews Materials*, vol. 1, no. 9, pp. 1–17, 2016.
- [3] B. Radha, A. Esfandiar, F. Wang, A. Rooney, K. Gopinadhan, A. Keerthi, A. Mishchenko, A. Janardanan, P. Blake, L. Fumagalli *et al.*, “Molecular transport through capillaries made with atomic-scale precision,” *Nature*, vol. 538, no. 7624, pp. 222–225, 2016.
- [4] T. A. Ho and A. Striolo, “Polarizability effects in molecular dynamics simulations of the graphene-water interface,” *The Journal of chemical physics*, vol. 138, no. 5, p. 054117, 2013.
- [5] A. A. Balandin, “Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials,” *Nature materials*, vol. 10, no. 8, pp. 569–581, 2011.
- [6] I. N. Kholmanov, C. W. Magnuson, A. E. Aliev, H. Li, B. Zhang, J. W. Suk, L. L. Zhang, E. Peng, S. H. Mousavi, A. B. Khanikaev *et al.*, “Improved electrical conductivity of graphene films integrated with metal nanowires,” *Nano letters*, vol. 12, no. 11, pp. 5679–5683, 2012.

- [7] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, and R. J. Young, “Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites,” *Progress in materials science*, vol. 90, pp. 75–127, 2017.
- [8] Y. Han, Z. Xu, and C. Gao, “Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification,” *Advanced Functional Materials*, vol. 23, no. 29, pp. 3693–3700, 2013.
- [9] S. Homaeigohar and M. Elbahri, “Graphene membranes for water desalination,” *NPG Asia Materials*, vol. 9, no. 8, pp. e427–e427, 2017.
- [10] 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 letters*, vol. 14, no. 12, pp. 6872–6877, 2014.
- [11] A. Govind Rajan, M. S. Strano, and D. Blankschtein, “Liquids with lower wettability can exhibit higher friction on hexagonal boron nitride: The intriguing role of solid–liquid electrostatic interactions,” *Nano letters*, vol. 19, no. 3, pp. 1539–1551, 2019.
- [12] 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 letters*, vol. 10, no. 10, pp. 4067–4073, 2010.
- [13] O. Leenaerts, B. Partoens, and F. Peeters, “Water on graphene: Hydrophobicity and dipole moment using density functional theory,” *Physical Review B*, vol. 79, no. 23, p. 235440, 2009.
- [14] D. Berman, A. Erdemir, and A. V. Sumant, “Graphene: A new emerging lubricant,” *Materials today*, vol. 17, no. 1, pp. 31–42, 2014.
- [15] W. Xiong, J. Z. Liu, M. Ma, Z. Xu, J. Sheridan, and Q. Zheng, “Strain engineering water transport in graphene nanochannels,” *Physical Review E*, vol. 84, no. 5, p. 056329, 2011.

- [16] E. Wagemann, S. Misra, S. Das, and S. K. Mitra, “Quantifying water friction in misaligned graphene channels under ångstrom confinements,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 12, no. 31, pp. 35 757–35 764, 2020.
- [17] J. Gäding, G. Tocci, M. Busch, P. Huber, and R. H. Meißner, “Impact of confinement and polarizability on dynamics of ionic liquids,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 156, no. 6, p. 064703, 2022.
- [18] A. T. Bui, F. L. Thiemann, A. Michaelides, and S. J. Cox, “Classical quantum friction at water–carbon interfaces,” *Nano Letters*, vol. 23, no. 2, pp. 580–587, 2023.
- [19] B. T. Thole, “Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction,” *Chemical Physics*, vol. 59, no. 3, pp. 341–350, 1981.
- [20] A. Dequidt, J. Deveny, and A. A. Padua, “Thermalized drude oscillators with the lammmps molecular dynamics simulator,” *Journal of chemical information and modeling*, vol. 56, no. 1, pp. 260–268, 2016.
- [21] R. P. Misra and D. Blankschtein, “Insights on the role of many-body polarization effects in the wetting of graphitic surfaces by water,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 50, pp. 28 166–28 179, 2017.
- [22] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*. Elsevier, 2001, vol. 1.
- [23] S. Plimpton, “Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics,” *Journal of computational physics*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, 1995.
- [24] K. Roy, S. Kar, and R. N. Das, *Understanding the basics of QSAR for applications in pharmaceutical sciences and risk assessment*. Academic press, 2015.
- [25] S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard, “Dreiding: a generic force field for molecular simulations,” *Journal of Physical chemistry*, vol. 94, no. 26, pp. 8897–8909, 1990.



- [26] A. Hinchliffe, *Molecular modelling for beginners*. John Wiley & Sons, 2003.
- [27] Z. Li, *Nanofluidics: An Introduction*. CRC Press, 2018.
- [28] H. J. Berendsen, “Simulating the physical world hierarchical modeling from quantum.”
- [29] H. Yu and W. F. van Gunsteren, “Accounting for polarization in molecular simulation,” *Computer Physics Communications*, vol. 172, no. 2, pp. 69–85, 2005.
- [30] P. Ren and J. W. Ponder, “Consistent treatment of inter-and intramolecular polarization in molecular mechanics calculations,” *Journal of computational chemistry*, vol. 23, no. 16, pp. 1497–1506, 2002.
- [31] —, “Polarizable atomic multipole water model for molecular mechanics simulation,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 24, pp. 5933–5947, 2003.
- [32] S. W. Rick, S. J. Stuart, and B. J. Berne, “Dynamical fluctuating charge force fields: Application to liquid water,” *The Journal of chemical physics*, vol. 101, no. 7, pp. 6141–6156, 1994.
- [33] S. W. Rick and B. Berne, “Dynamical fluctuating charge force fields: the aqueous solvation of amides,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, no. 3, pp. 672–679, 1996.
- [34] G. Lamoureux, A. D. MacKerell Jr, and B. Roux, “A simple polarizable model of water based on classical drude oscillators,” *The Journal of chemical physics*, vol. 119, no. 10, pp. 5185–5197, 2003.
- [35] J. A. Lemkul, J. Huang, B. Roux, and A. D. MacKerell Jr, “An empirical polarizable force field based on the classical drude oscillator model: development history and recent applications,” *Chemical reviews*, vol. 116, no. 9, pp. 4983–5013, 2016.
- [36] P. H. Hünenberger, “Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations,” *Advanced computer simulation: Approaches for soft matter sciences I*, pp. 105–149, 2005.

- [37] L. Bocquet and J.-L. Barrat, “On the green-kubo relationship of the liquid-solid friction coefficient.”
- [38] A. I. Jewett, D. Stelter, J. Lambert, S. M. Saladi, O. M. Roscioni, M. Ricci, L. Autin, M. Maritan, S. M. Bashusqeh, T. Keyes *et al.*, “Moltemplate: A tool for coarse-grained modeling of complex biological matter and soft condensed matter physics,” *Journal of molecular biology*, vol. 433, no. 11, p. 166841, 2021.
- [39] M. Ma, G. Tocci, A. Michaelides, and G. Aeppli, “Fast diffusion of water nanodroplets on graphene,” *Nature materials*, vol. 15, no. 1, pp. 66–71, 2016.
- [40] G. Lamoureux and B. Roux, “Modeling induced polarization with classical drude oscillators: Theory and molecular dynamics simulation algorithm,” *The Journal of chemical physics*, vol. 119, no. 6, pp. 3025–3039, 2003.
- [41] G. Lamoureux, E. Harder, I. V. Vorobyov, B. Roux, and A. D. MacKerell Jr, “A polarizable model of water for molecular dynamics simulations of biomolecules,” *Chemical Physics Letters*, vol. 418, no. 1-3, pp. 245–249, 2006.
- [42] M. R. Stukan, A. Asmadi, and W. Abdallah, “Bulk properties of SWM4-NDP water model at elevated temperature and pressure,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 180, pp. 65–69, 2013.
- [43] L.-s. Atomic and M. M. P. Simulator, “Lammps,” *available at: <http://lammps.sandia.gov>*, 2013.
- [44] A. Stukowski, “Visualization and analysis of atomistic simulation data with ovito—the open visualization tool,” *Modelling and simulation in materials science and engineering*, vol. 18, no. 1, p. 015012, 2009.
- [45] A. Obeidat, “Free energy of formation of SPC/E-water and TIP4P-water using BAR and TI in MD and MC,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 291, p. 111274, 2019.