



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**Nuevas estructuras de MoS₂ multicapa para posibles aplicaciones
tecnológicas**

TESIS presentada por:

M.C. Pablo Jahir Peña Obeso

**A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como
requisito parcial para obtener el
grado de:**

**DOCTORADO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Director: Dr. Rafael Huirache Acuña (FIQ-UMSNH)

Co-Director: Dr. José Luis Rivera Rojas (FCFM-UMSNH)

Morelia, Michoacán

Mayo del 2023

DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



Asunto: Impresión de Tesis.

M.P.P. Venecia Azereet Medina Ortiz.
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle, que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: "NUEVAS ESTRUCTURAS DE MoS_2 MULTICAPA PARA POSIBLES APLICACIONES TECNOLÓGICAS", después de haber revisado el manuscrito que presentó el alumno Pablo Jahir Peña Obeso con matrícula 1642599F, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de su Tesis.

Por lo anterior este Comité Tutorial da el aval para su impresión final.

Directo de Tesis: Dr. Rafael Huirache Acuña 11000201

Codirector: Dr. José Luis Rivera Rojas 03000257

Vocales:

Dra. Maritza Elizabeth Cervantes Gaxiola 915470

Dr. Javier Lara Romero 02000245

Dr. Jaime Espino Valencia 04001940

Atentamente.
Morelia, Michoacán a 10 de marzo 2023.

Dr. Jaime Espino Valencia
Coordinador del Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química.



DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO

EV/mcpa.



DEPARTAMENTO DE POSGRADO

Facultad de Ingeniería Química - Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Carretera Anticamino No. 3671, Morelia, Michoacán, México. C.P. 58000. Tel: (52) 51 3100 1000

Correo electrónico: posgrado@umich.mx

RESUMEN

NUEVAS ESTRUCTURAS DE MoS_2 MULTICAPA PARA POSIBLES APLICACIONES TECNOLÓGICAS

Por

Pablo Jahir Peña Obeso

Marzo del 2023

Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Rafael Huirache Acuña y José Luis River Rojas

En este trabajo se presentan los resultados de estudios de la estabilidad de estructuras de MoS_2 comúnmente estudiadas en la literatura y de estructuras nuevas propuestas con la intención de que sean útiles en procesos de separación como nanofiltros. Se llevaron a cabo diversos análisis en estructuras simples como aquellas formadas por monocapas y bicapas donde la estabilidad de dichos sistemas se estudió a través de los cambios que presenta la energía total de los sistemas como función del área de las capas, esto permite hacer predicciones acerca del área límite que divide a los sistemas macroscópicos de los microscópicos y establecer la cohesividad creada por una bicapa en sistemas macroscópicos. El análisis del efecto de la temperatura en monocapas permite hacer predicciones de la temperatura límite de estabilidad térmica de monocapas pequeñas de MoS_2 , las cuales se comparan bien con resultados reportados en la literatura. Se determinó que el uso de termostatos en simulaciones de Dinámica Molecular produce efectos artificiales en los sistemas de una monocapa que se pueden evitar combinando las simulaciones bajo control de temperatura con simulaciones a energía constante. Sistemas con capas múltiples crean muy poca estabilidad adicional a las estructuras, mientras que la creación de poros en las monocapas reduce también la estabilidad de estas; estos poros crean monocapas anulares las cuales tienen un espesor límite de dos anillos concéntricos de MoS_2 , similar a lo encontrado en experimentos con nanocables de MoS_2 . Nanotubos construidos de capas pequeñas no concéntricas y múltiples de MoS_2 poroso son estables, aunque menos estables que bicapas de MoS_2 , contienen poros internos adecuados para aplicaciones como nanofiltros en procesos de separación ya que pueden formar paredes internas con molibdenos expuestos muy útiles para la adsorción de iones en procesos de desalinización.

Palabras clave: Nanofiltros, Estabilidad de estructuras, Sistemas monocapa, Dinámica molecular, Estabilidad térmica.

Abstract

NEW MULTILAYER MoS_2 STRUCTURES FOR POSSIBLE TECNOLOGICAL APPLICATIONS

By

Pablo Jahir Peña Obeso

March of 2023

Doctor of Chemical Engineering

Thesis directors: Dr. Rafael Huirache Acuña and José Luis Rivera Rojas

In this work we present the results of studies on the stability of MoS_2 structures commonly studied in the literature and of new structures proposed with the intention of being useful in separation processes such as nanofilters. Various analyzes were carried out on simple structures such as those formed by monolayers and bilayers where the stability of those systems was studied through the changes presented in the total energy of the systems as a function of the area of the layers, this allowed us to make predictions about the limit area that divides the macroscopic systems from the microscopic ones and establish the cohesiveness created by a bilayer in macroscopic systems. Analysis of the effect of temperature in monolayers allowed us to make predictions of the limit temperature for thermal stability of small MoS_2 monolayers, which compare well with results reported in the literature. We found that the use of thermostats in Molecular Dynamics simulations produces artificial effects in the systems that can be avoided by combining simulations under temperature control with simulations at constant energy. Systems with multiple layers create very little additional stability to the structures, while the creation of pores in the monolayers also reduces the stability of these; these pores create annular monolayers which have a limit thickness of two concentric MoS_2 rings, similar to what was found in experiments with nanowires of MoS_2 . Nanotubes made of small non-concentric and multiple layers of porous MoS_2 are stable, although less stable than MoS_2 bilayers, they contain internal pores suitable for applications such as nanofilters in separation processes since they can form internal walls with exposed molybdenum, very useful for adsorption of ions in desalination processes.

ÍNDICE

Resumen	iii
Lista de figuras	vii
Nomenclatura	ix
Nomenclatura de las ecuaciones	xii
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Antecedentes	1
1.1.1 Estructura de MoS ₂	1
1.1.2 Métodos de síntesis de nanopartículas de MoS ₂	2
1.1.3 Formación de defectos sobre nanopartículas de MoS ₂	4
1.1.4 Bordes de la estructura de MoS ₂	7
1.1.5 Formación de nanotubos de MoS ₂	8
1.1.6 Nanofiltros utilizando películas de MoS ₂	8
1.1.7 Desalinización de agua haciendo uso de materiales con capas de MoS ₂	10
1.1.8 Simulaciones de Dinámica Molecular reactiva en sistemas basados en MoS ₂	11
1.2 Justificación	13
1.3 Hipótesis	14
1.4 Objetivos	15
1.4.1 Objetivo general	15
1.4.2 Objetivos particulares	15
Capítulo 2. Metodología	16
2.1 Dinámica Molecular	17
2.1.1 Algoritmo de Verlet	18
2.1.2 Condiciones periódicas	20
2.2 Propiedades termodinámicas del sistema	22
2.2.1 Temperatura	23
DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA	v

2.2.2 Termostato escalar	24
2.2.3. Termostato de Berendsen	24
2.2.4. Termostato de Anderson	25
2.3 Interacciones entre sitios	25
2.3.1. Campo de fuerza	27
2.3.2 Campo de fuerza reactivo	28
2.3.3 Energía total del sistema con ReaxFF	29
2.3.4 Orden de enlace y energía de enlace	29
2.3.5 Energía de par libres de electrones	31
2.3.6 Energía de sobrecordinación	32
2.3.7 Energía de un átomo de baja coordinación	33
2.3.8 Términos de ángulos de valencia	34
2.3.9 Términos de ángulos de torsión	36
2.3.10 Interacciones por puentes de hidrógeno	38
2.3.11 Interacciones no enlazantes	38
2.4 Campo de fuerzas reactivo para estructuras de MoS ₂	40
2.5 Radio de corte y lista de vecinos	41
2.6 Condiciones de simulación	42
2.7 Conformaciones iniciales de las estructuras de MoS ₂	43
Capítulo 3. Resultados	45
3.1 Simulaciones de las monocapas de MoS ₂	45
3.2 Efecto de la temperatura en monocapas de MoS ₂	52
3.3 Estructuras de bicapas de MoS ₂	60
3.4 Simulación de estructuras de 3 capas y multicapa	65
3.5 Estructuras de MoS ₂ con forma de anillos	69
3.6 Nanotubos de MoS ₂ en fase 2H y 3R	72
Capítulo 4. Conclusiones	77
Bibliografía	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Esquema en 2D de las condiciones de frontera	21
Figura 2.2	Distribución de Boltzmann para la velocidad de las partículas de CO ₂ a las temperaturas T_1 y T_2 ($T_1 < T_2$).	26
Figura 2.3	Monocapas de MoS ₂ simuladas en este trabajo conteniendo estructuras entre Mo ₁₂ S ₂₄ y Mo ₂₄₃ S ₄₈₆ .	44
Figura 3.1	Cambio en la $E_{\#MoS_2}$ en función del tiempo de simulación para la monocapa Mo ₂₄₃ S ₄₈₆ .	46
Figura 3.2	$E_{\#MoS_2}$ de equilibrio de las monocapas de MoS ₂ en función del número de unidades de MoS ₂ que compone la monocapa.	49
Figura 3.3	a) E_p (círculos negros) y b) E_k por unidad de MoS ₂ de equilibrio de las monocapas de MoS ₂ en función del número de unidades de MoS ₂ que compone la monocapa.	51
Figura 3.4	Capturas de las estructuras de las monocapas de Mo ₂₄₃ S ₄₈₆ en vacío a diferentes etapas de calentamiento.	53
Figura 3.5	Cambio de la temperatura de la monocapa Mo ₂₄₃ S ₄₈₆ en función del tiempo de simulación.	55
Figura 3.6	Escaneo de $E_{\#MoS_2}$ de monocapas de Mo ₂₄₃ S ₄₈₆ (puntos negros) en función de la temperatura instantánea, en condiciones de vacío y bajo el ensamble NVT.	57
Figura 3.7	Capturas de las estructuras de las monocapas de Mo ₂₄₃ S ₄₈₆ en vacío a 1480 K, antes (a) y después (b) de liberar un dimero de azufre.	58

Figura 3.8	$E_{\#MoS_2}$ de la estructura $Mo_{27}S_{54}$ con dos capas en función del tiempo de simulación.	61
Figura 3.9	$E_{\#MoS_2}$ de monocapas dobles (cruces rojas) en función del número de unidades de MoS_2 , en condiciones de vacío y NVT a 298,15 K.	63
Figura 3.10	a) E_p (círculos negros) y b) E_k por unidad de MoS_2 de equilibrio de las bicapas de MoS_2 en función del número de unidades de MoS_2 que componen cada una de las monocapas.	64
Figura 3.11	$E_{\#MoS_2}$ de $Mo_{27}S_{54}$ con tres capas en función del tiempo de simulación.	66
Figura 3.12	$E_{\#MoS_2}$ de equilibrio para estructuras basadas en $Mo_{27}S_{54}$ con creciente número de capas en función del número de capas.	68
Figura 3.13	$E_{\#MoS_2}$ de equilibrio para monocapas perforadas de MoS_2 (cruces azules) en función del número de unidades que componen la estructura.	71
Figura 3.14	$E_{\#MoS_2}$ del nanotubo de MoS_2 con orientación 2H compuesto de capas de $Mo_{108}S_{216}$ - $Mo_{27}S_{54}$ en función del tiempo de simulación.	73
Figura 3.15	$E_{\#MoS_2}$ del nanotubo de MoS_2 con orientación 3R compuesto de capas de $Mo_{108}S_{216}$ - $Mo_{27}S_{54}$ en función del tiempo de simulación.	76

NOMENCLATURA

μ	Potencial químico
μm	micrómetro
μPT	Ensamble gran canónico (el potencial químico, la presión y la temperatura se mantienen constante durante una simulación por dinámica molecular)
μVT	Ensamble gran canónico (el potencial químico, el volumen y la temperatura se mantienen constante durante una simulación por dinámica molecular)
$^{\circ}\text{C}$	Grados centígrados
1T	Fase tetragonal
2D	2 dimensiones
2H	Fase hexagonal
3R	Fase romboédrica
Å	Angstrom
AbC, AbA, BaB, CaC y BcB	Arreglo de las capas de MoS ₂ donde la letra representa la posición de los átomos a lo largo del eje b, las letras mayúsculas representan las capas atómicas de S y las letras minúsculas representan las capas atómicas de Mo de la estructura.
Ar	Argón
atm	Atmosferas
Borde α , β , γ	Bordes granulares en una estructura de MoS ₂ que se forman a partir del deslizamiento de láminas atómicas en la estructura.
CO ₂	Dióxido de carbono
CVD	Método de deposición química en fase vapor (por sus siglas en inglés)
DFT	Teoría del funcional de la densidad (por sus siglas en inglés)
DM	Dinámica Molecular
E	Energía
$E_{\text{#MoS}_2}$	Energía de equilibrio por unidad de MoS ₂
eV	Electronvoltio
fs	femtosegundo
GGA	Aproximación de gradiente generalizado
H ₂	Hidrógeno

K	Kelvin
kcal	kilocaloría
km	Kilometro
kV	Kilovoltios
LAMMPS	código abierto para el simulador paralelo, masivo, atómico / molecular a gran escala (por sus siglas en inglés)
LCA	Ácido litocólico
M	concentración molar
ml	Mililitro
mmol	Milimol
mol	mol
MoS ₂	Sustitución de un disulfuro en la posición de un átomo de molibdeno en una estructura de MoS ₂
MoO ₃	Trióxido de molibdeno
MoS ₂	Disulfuro de molibdeno
N	Número de átomos
NVT	Ensamble canónico (La cantidad de átomos, el volumen y la temperatura se mantienen constante durante una simulación por dinámica molecular)
NaCl	Cloruro de sodio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sodio
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ •4H ₂ O	Heptamolibdato de amonio hidratado
NO ₂	Dióxido de nitrógeno
NVE	Ensamble microcanónico (La cantidad de átomos, el volumen y la energía se mantienen constante durante una simulación por dinámica molecular.
nm	Nanómetro
P	Presión
Pa	Pascal
PAW	Proyecto de onda aumentada
PPPM	algoritmo de partícula- partícula, partícula – red
ps	picosegundos
R_{cut}	Radio de corte

$R_{vecinos}$	Distancia radial para la lista de vecinos
S	Átomo de azufre
S_{2Mo}	Sustitución de átomo de molibdeno en la posición de un disulfuro en una estructura de MoS_2
T	Temperatura
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (por sus siglas en inglés)
V	Volumen
V_{MoS3}	Vacancia de un molibdeno y 3 azufres sobre una estructura de MoS_2
V_{MoS6}	Vacancia de un molibdeno y 6 azufres sobre una estructura de MoS_2
V_S	Vacancia de azufre sobre una estructura de MoS_2
V_{S2}	Vacancia de un disulfuro sobre una estructura de MoS_2
W	Tungsteno

NOMENCLATURA DE LAS ECUACIONES

α_{ij}	Distancia por componente entre el átomo i y j ($\alpha = x, y, z$)
γ_w	Constante de van der Waals
γ_{ij}	Constante de Coulomb
Δ'	Valor de sobre coordinación entre el átomo i y sus átomos vecinos no corregido
Δ_i	Valor de sobre coordinación entre el átomo i y sus átomos vecinos corregido
Δ_i^e	Diferencia entre el número total de electrones en la capa de valencia y la suma de ordenes de enlace alrededor del átomo i
Δ_i^{boc}	Valor de sobre coordinación para átomo con electrón par libre
Δ_i^{lp}	Diferencia entre los pares de electrones del átomo i cuando el átomo se encuentra completamente coordinado y el valor de pares de electrones de átomo i
Δt	Paso de tiempo de la simulación
θ_0	Ángulo de equilibrio
θ_{ijk}	Ángulo que se forma entre los átomos i, j y k .
$\theta_{0,0}$	Constante para calcular la energía de ángulo de valencia
λ	Factor escalar para el termostato
τ	Acoplamiento del termostato
ω_{ijkl}	ángulo de torsión entre átomos i, j, k y l .
$a_i(t)$	Aceleración del átomo i
BO_{ij}	Orden de enlace entre el átomo i y j corregido
BO'_{ij}	Orden de enlace entre el átomo i y j no corregido
BO_{ij}^σ	Contribución al orden de enlace total por enlaces σ
BO_{ij}^π	Contribución al orden de enlace total por enlaces π
$BO_{ij}^{\pi\pi}$	Contribución al orden de enlace total por enlaces doble π

D_e^σ	Constante para calcular la energía de enlace
D_e^π	Constante para calcular la energía de enlace
$D_e^{\pi\pi}$	Constante para calcular la energía de enlace
D_{ij}	Constante para calcular la energía de van der Waals
E_{bond}	Energía de enlace
E_{conj}	Energía de enlaces conjugados de entre 4 cuerpos
$E_{coulomb}$	Energía de interacciones coulombicas
E_{H-bond}	Energía de puente de hidrógeno
E_k	Energía cinética
E_{lp}	Energía de par libre de electrones
E_{over}	Energía de sobre coordinación
E_{pen}	Energía de penalización
E_p	Energía potencial
E_T	Energía total del sistema
E_{toa}	Energía de enlaces conjugados entre tres cuerpos
E_{tors}	Energía de torsión
E_{under}	Energía de bajo coordinación
E_{val}	Energía de ángulo de valencia
$E_{vdWaals}$	Energía de van der Waals
$F_i(t)$	Fuerza ejercida sobre el átomo i
i	Índice del átomo
j	Índice del átomo
k_B	constante de boltzmann
m_i	Masa del átomo i
N	Número de átomos
$n_{lp,i}$	número de pares de electrones libres del átomo i
$n_{lp,opt}$	número de pares de electrones libres del átomo i completamente coordinado
N_C	Número de restricciones

$\dot{\mathbf{P}}_i(t)$	Momento del átomo i
p_{bo1}	Factor del 1er término de la ecuación del orden de enlace
p_{bo2}	Exponente del 1er término de la ecuación del orden de enlace
p_{bo3}	Factor del 2o término de la ecuación del orden de enlace
p_{bo4}	Exponente del 2o término de la ecuación del orden de enlace
p_{bo5}	Factor del 3er término de la ecuación del orden de enlace
p_{bo6}	Exponente del 3er término de la ecuación del orden de enlace
p_{boc1}	Factor de los términos de la ecuación 2.26 para calcular el orden de enlace corregido
p_{boc2}	Factor de los términos de la ecuación 2.27 para calcular el orden de enlace corregido
p_{boc3}	Prefactor del 2o término de la ecuación 2.28 para calcular el orden de enlace corregido
p_{boc4}	Factor del 2o término de la ecuación 2.28 para calcular el orden de enlace corregido
p_{boc5}	Factor del 3er término de la ecuación 2.28 para calcular el orden de enlace corregido
p_{be1}	Constante para calcular la energía de enlace
p_{lp1}	Constante para calcular el número de pares de electrones libres
p_{lp2}	Constante para calcular la energía de los pares de electrones libres
p_{ovun1}	Factor en el numerador de la ecuación 2.36 para calcular la energía de sobre coordinación
p_{ovun2}	Factor en el denominador de la ecuación 2.36 para calcular la energía de sobre coordinación
p_{ovun3}	Prefactor en el denominador de la ecuación 2.37 para calcular la energía de sobre coordinación
p_{ovun4}	Factor en el denominador de la ecuación 2.37 para calcular la energía de sobre coordinación
p_{ovun5}	Prefactor de la ecuación 2.38 para calcular la energía de baja coordinación

p_{ovun6}	Factor en el numerador del 2º termino de la ecuación 2.38 para calcular la energía de baja coordinación
p_{ovun7}	Prefactor en el denominador del 3er termino de la ecuación 2.38 para calcular la energía de baja coordinación
p_{ovun8}	Factor en el denominador del 3er termino de la ecuación 2.38 para calcular la energía de baja coordinación
p_{val1}	Prefactor del 4º termino de la ecuación 2.39 para calcular la energía de ángulo de valencia
p_{val2}	Factor del 4º termino de la ecuación 2.39 para calcular la energía de ángulo de valencia
p_{val3}	Prefactor del 2º termino de la ecuación 2.40 para calcular la energía de ángulo de valencia
p_{val4}	Factor del 2º termino de la ecuación 2.40 para calcular la energía de ángulo de valencia
p_{val5}	Prefactor del 1er termino de la ecuación 2.41 para calcular la energía de ángulo de valencia
p_{val6}	Factor en el numerador del 2o termino de la ecuación 2.41 para calcular la energía de ángulo de valencia
p_{val7}	Factor en el denominador del 2o termino de la ecuación 2.41 para calcular la energía de ángulo de valencia
p_{val8}	Factor de la ecuación 2.42 para calcular la suma de los ordenes de enlace- π
p_{val9}	Factor de la ecuación 2.44 para calcular la energía de ángulo de valencia
p_{val10}	Factor de la ecuación 2.45 para calcular la energía de ángulo de valencia
p_{pen1}	Factor del 1er termino de la ecuación 2.46 para calcular la energía de penalización
p_{pen2}	Factor del 3er termino de la ecuación 2.46 para calcular la energía de penalización

p_{pen3}	Factor en el numerador de la ecuación 2.47 para calcular la energía de penalización
p_{pen4}	Factor en el denominador de la ecuación 2.47 para calcular la energía de penalización
p_{coa1}	Factor del 1er termino de la ecuación 2.48 para calcular la energía de enlaces conjugados en tres cuerpos
p_{coa2}	Factor en el denominador del 2º termino de la ecuación 2.48 para calcular la energía de enlaces conjugados en tres cuerpos
p_{coa3}	Factor en el 3er y 4o terminos de la ecuación 2.48 para calcular la energía de enlaces conjugados en tres cuerpos
p_{coa4}	Factor en el 5o termino de la ecuación 2.48 para calcular la energía de enlaces conjugados en tres cuerpos
p_{tor1}	Factor de la ecuación 2.49 para calcular la energía de ángulo de torsión para 4 cuerpos
p_{tor2}	Factor de la ecuación 2.50 para calcular la energía de ángulo de torsión para 4 cuerpos
p_{tor3}	Factor del numerador de la ecuación 2.51 para calcular la energía de ángulo de torsión para 4 cuerpos
p_{tor4}	Factor del denominador de la ecuación 2.51 para calcular la energía de ángulo de torsión para 4 cuerpos
p_{cot1}	Factor de la ecuación 2.52 para calcular la energía de enlaces conjugados para 4 cuerpos
p_{cot2}	Factor de la ecuación 2.53 para calcular la energía de enlaces conjugados para 4 cuerpos
p_{hb1}	Factor del 1er termino de la ecuación 2.54 para calcular la energía de puentes de hidrógeno
p_{hb2}	Factor del 2o termino de la ecuación 2.54 para calcular la energía de puentes de hidrógeno

p_{hb3}	Factor del 3er termino de la ecuación 2.54 para calcular la energía de puentes de hidrógeno
P_{vdw1}	Constante para calcular la energía de van der Waals
q_1	Carga del átomo 1
$\mathbf{r}_i(t)$	Posición en el espacio del átomo i
r_o^σ	Distancia de enlace σ
r_o^π	Distancia de enlace π
$r_o^{\pi\pi}$	Distancia de enlace doble π
r_{hb}^0	Distancia de enlace entre el átomo H y X.
r_{HZ}	Distancia de enlace entre el átomo H y Z.
R_{cut}	Radio de corte
r_{vdw}	Constante de Reaxff
SBO	Suma de ordenes de enlace
T_{ap}	corrección Taper
T	Temperatura
T_d	Temperatura deseada asignada en el termostato
$T_{DM}(t)$	Temperatura actual en el termostato
t	Tiempo de la simulación
V_2	1er constante para calcular la energía de ángulo de torsión para 4 cuerpos
V_3	2ª constante para calcular la energía de ángulo de torsión para 4 cuerpos
v_i	Velocidad de partículas
v_i^c	Nueva velocidad obtenida a partir del termostato
Val_i	Valencia del átomo i
Val^{angle}	Valencia del átomo i que forma parte de un ángulo

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En esta sección se presentan las propiedades del disulfuro de molibdeno (MoS_2), un material versátil que tiene varias estructuras conformacionales estables a temperatura ambiente, las cuales sufren transformaciones de fase inducidas por cambios en variables termofísicas como la temperatura y presión, pero también pueden sufrir cambios inducidos por la presencia de otros compuestos químicos o la excitación de alguna de sus vibraciones naturales. A partir de él se pueden construir estructuras porosas o nanotubos hechos de una sola lamina o de múltiples láminas de MoS_2 . Todas estas características hacen que este material sea usado en muchas aplicaciones científicas y tecnológicas, de las cuales también se presenta un resumen.

1.1 Antecedentes

1.1.1 Estructura de MoS_2

El MoS_2 tiene una estructura hexagonal laminar (Song et al. 2015). Cada lámina de MoS_2 está compuesta de 3 láminas atómicas con múltiples enlaces entre ellas. Las láminas superior e inferior son planos hexagonales compuestos de átomos de azufre mientras que el plano atómico central está compuesto de átomos de molibdeno enlazados al azufre.

Existe una gran variedad de politipos o fases estables de MoS_2 . Entre los más estudiados están los politipos 1T, el 2H y el 3R, donde el número representa la cantidad de láminas de MoS_2 necesarias para describir la celda unitaria y la letra representa la estructura cristalina de la celda unitaria. Para describir el arreglo de las capas atómicas se utiliza una combinación de letras mayúsculas y minúsculas donde las letras mayúsculas representan la capa de átomos de azufre y las letras minúsculas representan las capas atómicas de molibdeno (Strachan et al. 2021). La letra que se utiliza hace referencia a la posición de los átomos a lo largo del eje perpendicular a las superficies que forman las monocapas. Utilizando esta nomenclatura, el arreglo de la única capa del 1T- MoS_2 es AbC. Para el 2H- MoS_2 , las capas atómicas tienen un arreglo de AbA para la

primera capa y BaB para la segunda. Por último, para el 3R-MoS₂, las capas atómicas tienen un arreglo AbA para la primera capa, CaC para la segunda y BcB para la tercera. Solo las estructuras 2H y 3R, junto con MoS₂ en fases amorfas se han encontrado en la naturaleza. Sin embargo, el MoS₂ no se limita a estas 3 fases. Se ha especulado que el MoS₂ tiene alrededor de 112 politipos, pero la mayoría de estos son inestables. El politipo 2H del MoS₂ es el más estable termodinámicamente, ya que es el más común encontrado en la naturaleza (Zakharov et al. 2006). Otra característica que tiene la estructura del 2H-MoS₂ es que las láminas adyacentes de la estructura tienen orientaciones opuestas. En cambio, para el politipo 3R de MoS₂, las láminas de MoS₂ tienen la misma orientación y se observa un desplazamiento lateral en las láminas para minimizar su separación (Wang et al. 2020).

1.1.2 Métodos de síntesis de nanopartículas de MoS₂

Existen diferentes metodologías para sintetizar nanopartículas de MoS₂. La técnica de la exfoliación mecánica se puede utilizar para sintetizar películas de MoS₂ con pocas capas (Joensen et al. 1986; Zhou et al. 2018). Li y colaboradores utilizaron este método y lograron preparar películas de MoS₂ compuestas de aproximadamente 2-5 monocapas (Li et al. 2019). Los materiales se sintetizaron colocando cinta adhesiva sobre MoS₂ en bulto durante 5 segundos. La cinta se retiró lentamente evitando que se doblara. La cinta con las partículas de MoS₂ se dobló y se separó varias veces para obtener monocapas de MoS₂. Los análisis de caracterización mostraron que las muestras tienen un carácter cristalino con un grosor de aproximadamente 1.5 a 3.2 nm. Las monocapas de MoS₂ sintetizados lograron un mejor resultado en las pruebas como sensores de NO₂ comparado con otros materiales a base de MoS₂. La mayor cantidad de NO₂ tendió a adsorberse sobre la superficie de MoS₂ de manera física comparado con la poca cantidad de NO₂ que se adsorbió de manera química. Según lo reportado, esto podría ser atribuido a los pocos defectos que tiene la superficie de MoS₂ y a las pocas capas que tiene la película de MoS₂.

Otro método que se puede emplear es el método de deposición química en fase vapor (CVD por sus siglas en inglés) para obtener capas de MoS₂ en monocapas y multicapas (Choudhary et al.

2014; Yu et al. 2013). Wu y colaboradores emplearon esta técnica para obtener películas de MoS₂ de una sola capa, dos capas, y más de 4 capas a partir de azufre y MoO₃ en polvo (Wu et al. 2022). Los polvos junto con un sustrato de zafiro se colocaron dentro de un horno tubular. El horno se calentó hasta llegar a la temperatura de 850 °C y una presión de 300 Pa bajo flujo de argón. A estas condiciones el azufre y el MoO₃ en polvo se sublimaron para reaccionar sobre la superficie del sustrato de zafiro y formar una película de MoS₂. La cantidad de capas de la película se pudo controlar mediante la distancia que se tiene entre el polvo MoO₃ y el sustrato de zafiro. Según los resultados, entre más cercano se posiciona el sustrato de zafiro al polvo MoO₃ en el horno, se puede obtener más capas en la película de MoS₂. Las pruebas fotoeléctricas en las muestras mostraron una tendencia de una menor sensibilidad y una mejora de tiempo de respuesta entre menor número de capas tiene la película de MoS₂. Hayashi y colaboradores sintetizaron películas de MoS₂ en multicapa utilizando el método de deposición química de fase vapor y el método de sulfuración térmica de vapor (TVS por sus siglas en inglés) (Hayashi et al. 2022). El método CVD se llevó a cabo utilizando MoO₃ y azufre en polvo a una temperatura de 800 °C y una presión de 1 atm bajo flujo de argón. Los polvos en forma de gas reaccionaron para producir MoS₂ sobre un sustrato de zafiro. En el método TVS, se utilizó una película de molibdeno sobre un sustrato de zafiro. El reactivo de azufre en polvo y la capa de molibdeno fueron colocados dentro de un horno cilíndrico a una temperatura a 1000 °C y 1 atm bajo flujo de H₂/Ar. El vapor de azufre reaccionó con la película de molibdeno para producir una película de MoS₂ sobre un sustrato de zafiro. Ambos procesos produjeron una película de MoS₂ prístino de aproximadamente 3-4 láminas de MoS₂ de grosor. La película de MoS₂ producida a partir del método TVS demostraron tener una mayor cantidad de bordes expuestos debido a los poros formados durante la síntesis y por lo tanto una mayor capacidad de adsorción de NO₂.

Por último, otro método comúnmente utilizado para sintetizar nanopartículas de MoS₂ es el método hidrotermal. Recientemente Yao y colaboradores sintetizaron películas de MoS₂ con una fase mixta de 2H y 1T utilizando un método hidrotermal en dos pasos (Yao et al. 2019). Esto se logró disolviendo 1 mmol de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O y 22 mmol de tiourea en 40 ml de agua destilada en agitación hasta formar una solución homogénea. Una vez que se logró homogenizar, la solución se pasó a una autoclave de 50 ml y se mantuvo a 200 °C por 20 horas. Los productos se enfriaron

a la temperatura ambiente de manera natural y después se separaron mediante centrifugación y lavado con etanol. Posteriormente, las nanopartículas de MoS₂ obtenidas se volvieron a someter a centrifugación y ultrasonido en etano. Por último, los materiales se pasaron a la autoclave una vez más a una temperatura de 220 °C por 8 horas y se secaron a vacío a 60 °C. Según los resultados, el segundo paso del proceso hidrotermal causó una generación de vacancias de azufre en las nanopartículas de MoS₂ y como resultado promovió la transición de la fase 2H a la 1T. El material de fase mixta mostró una mejora en la conductividad y un aumento en los sitios activos ideales para la reacción de evolución de hidrógeno. Esto se vio reflejado en las pruebas de reacción, donde el material con fase mixta demostró tener mayor conversión a H₂ comparado con los materiales no mixtos.

1.1.3 Formación de defectos sobre nanopartículas de MoS₂

Cuando el material MoS₂ es sintetizado, experimenta un cambio de fase, o se somete a irradiación electrónica por arriba de los 30 kV, puede inducir la pérdida de átomos de azufre en su estructura. La pérdida de átomos de azufre puede provocar diferentes defectos en forma puntual o en forma lineal. Estudios experimentales sintetizaron monocapas de MoS₂ mediante el método CVD con el fin de estudiar los tipos de defectos que pueden ocurrir en la estructura (Zhou et al. 2013). Las muestras fueron analizadas mediante la microscopía electrónica de transmisión. Los 6 tipos de defectos puntuales comúnmente observados en la superficie fueron la vacancia de azufre (V_s), la vacancia de un disulfuro (V_{S2}), la vacancia compleja de un molibdeno con tres azufres (V_{MoS3}), la vacancia compleja de un molibdeno con tres pares de disulfuros (V_{MoS6}), la sustitución de molibdeno sobre el espacio de un disulfuro (MoS₂) y la sustitución de un disulfuro en el espacio de un molibdeno (S_{2Mo}). Los defectos más comunes fueron los V_{S2} que posiblemente se generaron durante la síntesis. Los defectos V_{MoS3} pueden ser inducidos fácilmente por irradiación electrónica similares a los que utiliza el microscopio de transmisión.

En trabajos donde se sintetizaron monocapas de MoS₂ mediante el método CVD para estudiar los defectos en línea de las monocapas de MoS₂ (Wang et al. 2016). Mediante la técnica

de microscopía de transmisión electrónica (TEM por sus siglas en inglés) con un voltaje de 80 kV lograron crear defectos puntuales sobre las monocapas. Se observó que la exposición prolongada por el microscopio aumentó la cantidad de defectos puntuales sobre la estructura. Los defectos puntuales tendieron a crearse cerca de otros defectos ya formados y formar un defecto en forma de línea. Se observó una disminución en la distancia entre los átomos alrededor de los defectos en línea. Además, la monocapa de MoS₂ tendió a doblarse ligeramente cuando se formaron estos tipos de defectos. Cálculos por DFT (Teoría funcional de la densidad por sus siglas en inglés) revelaron que las conformaciones de estructuras de MoS₂ con un defecto en línea tienen una energía menor a las conformaciones de estructuras MoS₂ donde los defectos puntuales se crean aleatoriamente.

Experimentalmente se ha logrado formar poros en una monocapa de MoS₂ con el uso de la microscopía electrónica de transmisión. La monocapa de MoS₂ fue sintetizada a partir del método CVD (Ryu et al. 2016). Primero se formaron defectos en línea en la monocapa de MoS₂ bajo irradiación electrónica. Después de una irradiación prolongada, los defectos en línea interaccionaron en los puntos de intersección para formar poros en la escala de los nanómetros. Durante la formación de los poros, los átomos de azufre fueron expulsados de la estructura de MoS₂ y los molibdenos se reorganizaron en las orillas del poro para formar molibdeno cristalino con una estructura cúbica centrada en las caras. Los resultados indicaron que la formación puede ser controlada en base a la potencia de la irradiación y el tiempo aplicado.

Los gránulos de monocapas de MoS₂ por lo regular tienen una orientación y fase uniforme a lo largo de la superficie. Sin embargo, existe la posibilidad de obtener superficies con dos tipos de gránulos diferentes separados por una barrera granular. Estos gránulos pueden ser de dos fases diferentes, o de la misma fase, pero con diferente orientación. Se han sintetizado monocapas de MoS₂ mediante el método CVD para observar los tipos de barreras granulares que pueden existir en la superficie del MoS₂ (van der Zande et al. 2013). La barrera granular observada con más frecuencia fue la de espejo. La barrera granular espejo separa dos gránulos de MoS₂ con orientaciones opuestas. A un nivel atómico, se encontró que este tipo de barreras están compuestas por anillos de 4 átomos y 8 átomos de S y Mo. Los anillos se forman debido a que algunos átomos

de azufre manejan una coordinación de 4 a diferencia de 3. Esto resulta en un cambio en la densidad de carga alrededor de los bordes granulares.

Otros estudios experimentales de igual manera sintetizaron monocapas de MoS₂ mediante la técnica CVD (Najmaei et al. 2013), observaron que los gránulos de MoS₂ se formaron individualmente por separado durante el proceso de CVD. Los gránulos siguieron creciendo hasta crear barreras granulares para unirse y formar una sola película de MoS₂. Además, se demostró que la concentración del azufre, la presión del horno y la morfología del sustrato pueden tener efectos sobre la morfología y la velocidad de crecimiento de los gránulos de MoS₂. Las barreras granulares observadas se formaron a partir de dos anillos compuestos de 5 y 7 átomos de molibdeno y azufre. Estos materiales exhibieron propiedades eléctricas comparables con materiales MoS₂ que se obtienen por exfoliación mecánica.

A través de la formación de barreras granulares, también se ha demostrado que se pueden realizar cambios de fases u orientaciones en las monocapas de MoS₂. Trabajos reportados en la literatura donde se sintetizaron monocapas de MoS₂ a partir del método CVD (Lin et al. 2014b). Por medio de la microscopía electrónica de transmisión reportaron la formación de regiones triangulares sobre la superficie de las películas a partir del cruce de bordes granulares. Se encontró que estas regiones experimentan cambios de fase o cambios en la orientación y estas transiciones ocurrieron mediante el deslizamiento de una de las láminas de azufre que componen al MoS₂. El área de la superficie donde ocurrió el deslizamiento atómico pasó por un cambio de fase de 2H a 1T con bordes de transición entre las fases 2H original y la 1T transformada. La transformación ocurrió a través de la formación de una fase intermedia, llamada fase α . El resto de la capa permaneció intacta sin cambiar de fase. Los bordes de transición alrededor de la fase 1T recién transformada, se nombraron bordes β y γ , aunque también se identificó otra clase de borde conocido como borde α . Los bordes α están formados por entre que tiene un grosor de 3 y 4 líneas de MoS₂ en forma de zigzag comprimidos estructuralmente. Los bordes β están compuestos por una línea de átomos de azufre tetra coordinados y una línea de átomos de molibdeno penta coordinados. El borde γ se formó de manera similar al borde α , pero con de 2 líneas de MoS₂. Exposiciones prolongadas por el microscopio causa un aumento en el tamaño de las áreas formadas. De acuerdo con estos resultados, mediante el cambio de fases en diferentes regiones de la estructura de MoS₂,

es posible crear regiones con características semiconductoras y regiones metálicas dentro de la misma estructura.

Otros defectos creados en estructuras de MoS₂ son los poros en las películas de MoS₂ mediante la expulsión de átomos de azufre utilizando la irradiación electrónica. Se han sintetizado películas de MoS₂ utilizando el método CVD, las cuales fueron expuestas a irradiación electrónica utilizando la técnica de TEM (Wang et al. 2017). Con un voltaje de 80 kV y de 10 segundos de exposición, la región inducida por el haz formó vacancias de azufre. A partir de los 20 segundos, se observó el movimiento de átomos de molibdeno y la formación de poros en la estructura. Mayor exposición a la irradiación creó poros de mayor tamaño. Los átomos de azufre separados de la estructura se perdieron al vacío mientras que los átomos de molibdeno se movieron a las orillas de los poros sobre la película. La creación de estos poros y otros defectos se pudo realizar con más facilidad utilizando dopantes como platino.

Por último, se ha observado la formación de nanocables de MoS₂ a partir de películas de MoS₂ sintetizadas mediante CVD. Las películas fueron expuestas a irradiación electrónica utilizando la técnica de TEM en dos diferentes puntos sobre la superficie. La exposición creó dos poros en la estructura del MoS₂. Entre los poros se formó un nanocable de MoS₂ con un espesor de 0.5 nm. Estos nanocables tenían longitudes de hasta 100 nm. Los nanocables mostraron tener una mayor conductividad cuando se compara con las películas de MoS₂ (Lin et al. 2014a).

1.1.4 Bordos de la estructura de MoS₂

Los bordos de la estructura MoS₂ también han sido objetivos de estudio debido a que las reacciones catalíticas para la fase 2H suelen suceder en esta región de la estructura. Cálculos de Primeros Principios por la Teoría de los Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) sobre una estructura de MoS₂ triangular con dimensiones de 6 átomos de molibdeno en cada lado (Lee et al. 2021). De acuerdo con los resultados, las conformaciones de menor energía fueron aquellas donde se crean enlaces entre los azufres (dimerización) en los bordos de la estructura

MoS₂. Las dimerizaciones entre átomos de azufre que se encuentran en el mismo plano tendieron a ocurrir en las esquinas de los bordes. Mientras que las dimerizaciones entre planos de azufre tendieron a ocurrir en el medio de los bordes. Además, se encontró que para un borde de 14 átomos de azufre en una estructura triangular de MoS₂, dos dimerizaciones en cada lado brindan la estructura de menor energía. Por otra parte, los resultados demuestran que la formación de vacancias de azufre en el borde induce la difusión de otros átomos de S de la estructura de MoS₂ hacia el borde para alcanzar un estado de menor energía. Un fenómeno similar ocurre en los bordes con molibdenos expuestos. Cuando existen vacancias de azufre en estos bordes, tanto los átomos de azufre que no se encuentran en el borde de la estructura y los que se encuentran en los bordes se trasladan para cubrir los átomos de molibdeno expuestos. En algunas situaciones se puede obtener un cambio de fase de 2H a la 1T debido a estos traslados.

1.1.5 Formación de nanotubos de MoS₂

En la literatura existen reportes de la formación de nanotubos de MoS₂ mediante un proceso de enrollamiento de películas de MoS₂ (Hwang et al. 2017). Las películas utilizadas se obtuvieron mediante el proceso de exfoliación química. Como precursores se utilizaron monocapas de 2H-MoS₂ y ácido litocólico (LCA). Las interacciones entre los grupos funcionales y los bordes de las monocapas producen un efecto de enrollamiento en las láminas para producir rollos de MoS₂ con fases mixtas de 1T y 2H. El enrollamiento causa un desplazamiento de las láminas de azufre en las capas de 2H-MoS₂. Debido a que la fase 2H del MoS₂ es más estable que la fase 1T, la fase 1T tiende a revertirse a la fase 2H después de un tiempo en las películas de MoS₂. Sin embargo, el enrollamiento de estas estructuras de MoS₂ evitan que la fase 1T se revierta a la fase 2H.

1.1.6 Nanofiltros utilizando películas de MoS₂

Otra posible aplicación para las monocapas de MoS₂ es la nanofiltración de compuestos orgánicos. Trabajos reportados en la literatura investigaron la estabilidad de membranas de MoS₂

para su aplicación como nanofiltros (Guo et al. 2019). Las nanopartículas de MoS₂ se sintetizaron con el método hidrotermal. La dimensión lateral de las monocapas fue de 100-400 nm. El grosor promedio de las monocapas de MoS₂ sintetizados fue de 4-5 nm o 3-4 capas de MoS₂. Durante el proceso de secado, se logró formar una membrana de MoS₂ con un espacio entre las capas de MoS₂ de aproximadamente 1 nm. En las pruebas de separación el solvente pasó por el espacio entre la separación borde-borde y al mismo tiempo la membrana evitó el paso de moléculas de soluto más grandes. Las membranas lograron una separación del 90% de soluto (tamaño de 1.45 nm) del solvente isopropanol (tamaño de 0.58 nm) durante 7 días de experimento. Además, es posible realizar defectos en las membranas de MoS₂ para mejorar su capacidad para filtrar. Nanopartículas de MoS₂ sinterizadas con una gran cantidad de poros nanométricos se han usado para probar su efectividad en la desalinización de agua (Sapkota et al. 2020). Las películas fueron preparadas mediante exfoliación química asistida por ultrasonido. Para crear los poros nanométricos, se utilizó un sonicador de sonda. Al momento de crear los poros también se formaron pequeñas nanopartículas o nanodiscos de MoS₂. El diámetro promedio las películas de MoS₂ fue de 163 nm mientras que el poro promedio en las capas fue de 32 nm. Las películas de MoS₂ sintetizadas tuvieron entre 1 a 2 capas de grosor. Las membranas se crearon mediante filtración a vacío. En las pruebas de filtración, las membranas lograron separar aproximadamente 57% de NaCl de una solución de agua de 0.5 M de NaCl. Esto fue una mejora del 80% comparado con las membranas sin poros. Por último, se han sintetizado membranas de MoS₂ funcionalizadas con ácido acético (Hoenig et al. 2020). Las capas de MoS₂ fueron sintetizados mediante el método de exfoliación química con una longitud lateral entre 100-500 nm y pocos nm de grosor. Las membranas se crearon con una técnica de filtración a vacío y fueron funcionalizadas con ácido yodo-acético y yodo-acetamida. El espacio interlaminar entre las capas de las membranas no funcionalizadas fue de 6.2 Å. Las funcionalizadas tuvieron un espacio interlaminar de 9.9 Å para las funcionalizadas con ácido yodo-acético y 9.3 Å para las funcionalizadas con yodo-acetamida. Las membranas funcionalizadas lograron obtener una mejora de 92% en la separación de Na₂SO₄ comparado con las no funcionalizadas.

1.1.7 Desalinización de agua haciendo uso de materiales con capas de MoS₂

Los avances en la síntesis de las nanopartículas han permitido la generación de nuevos materiales que podrían tener una aplicación como membranas de filtración. Entre ellos se encuentran las membranas de MoS₂. Mediante técnicas de perforación sobre membranas de MoS₂ a nivel nanométrico, se han logrado sintetizar membranas de filtración que poseen una alta estabilidad química y mecánica (Bertolazzi et al. 2011). Se ha demostrado mediante metodologías de simulación y experimentación que estas membranas son capaces de separar diferentes tipos de sales y contaminantes del agua (Liu et al. 2021b). Los mecanismos de separación involucran una combinación de efectos estéricos y la repulsión electrostática entre especies con cargas y los poros de la membrana. Debido a esto, el desempeño de las membranas de MoS₂ dependen mucho de las características de los poros (tamaño, geometría y tipo de borde del poro), el tipo de especie que se desea filtrar y la presión utilizada durante el proceso de filtración (Liu et al. 2021b). Con respecto al tamaño de los poros de las membranas de MoS₂, se ha demostrado una separación de iones de sal de hasta 88% cuando se trabaja con tamaños de poros con un radio de 0.54 hasta 1.35 nm (Kou et al. 2016). Para el tipo de borde, se ha comparado la efectividad de membranas de MoS₂ con respecto al tipo de borde de los poros. Los tipos de bordes que se pueden obtener en una estructura de MoS₂ son los bordes con molibdenos expuestos o con azufres expuestos. Las membranas que en su mayoría tienen poros con borde con molibdenos expuestos han demostrado tener una mayor permeabilidad comparado con otros tipos de bordes (Heiranian et al. 2015). En base a lo anterior, estudios previos han demostrado que las membranas de MoS₂ tienen la capacidad de separar sales de agua y a su vez mantener una permeabilidad deseable. Sin embargo, aún se necesitan realizar estudios para determinar si las membranas de MoS₂ pueden ser utilizadas como membranas de filtración. Primero, hasta ahora no se han desarrollado técnicas para producir estas membranas a gran escala. La mayoría de las membranas de MoS₂ porosas se producen a partir del método de deposición química por vapor (CVD) (Xu et al. 2019). Por otra parte, existen muy pocos estudios acerca de la estabilidad de la estructura de membranas de MoS₂ con respecto a cambios en el tamaño de poro y la cantidad de capas de MoS₂ de la membrana.

1.1.8 Simulaciones de Dinámica Molecular reactiva en sistemas basados en MoS₂

Dinámica Molecular (DM) reactiva es comúnmente usada para estudiar la estabilidad de diversos materiales, esto lo hace a través de cálculos basados en la energía total del sistema. La DM trata de imitar como se mueven los átomos reales en muestras muy pequeñas formadas hasta por unos cuantos millones de átomos, esto lo hace a través del uso de computadoras donde programas de cómputo almacenan las posiciones, velocidades y fuerzas que sienten los átomos de la muestra durante un periodo de tiempo, que puede llegar hasta los microsegundos. Las posiciones y velocidades cambian en el tiempo de acuerdo con las fuerzas que sienten los átomos en un instante dado. Las fuerzas en DM reactiva son calculadas usando un potencial de interacción más complejo que el usado en DM clásica. Las posiciones, velocidades y fuerzas son almacenados por periodos que nos permiten calcular las distantes propiedades de los sistemas. A diferencia de la DM clásica, en la DM reactiva los enlaces químicos entre los átomos del sistema se pueden formar y romper como lo hacen sistemas reales.

Trabajos recientes usando DM reactiva han desarrollado un potencial de interacción para el MoS₂ basados en cálculos de Primeros Principios para obtener un conjunto de valores de energía total de diversos sistemas basados en MoS₂ (Ostadossein et al. 2017), el cual describe cuantitativamente las propiedades termodinámicas y estructurales de bicapas de MoS₂, y ha sido aplicado para estudiar las energías de formación de cinco diferentes tipos de vacancias, barreras de migración en vacancias y la barrera de transición entre los politipos 2H semiconductor y 1T metálico. Este potencial reactivo ha sido utilizado también para ajustar las propiedades electrónicas de materiales basados en MoS₂ cuando estos materiales están sujetos a fuerzas de deformación mecánicas (Mortazavi et al. 2016).

Otro potencial de interacción reactivo fue desarrollado recientemente para estudiar los mecanismos de oxidación e hidrogenación de capas de MoS₂, encontrando que la oxidación ocurre a temperaturas elevadas, con un mecanismo de reacción que involucra primero la adsorción de oxígeno molecular seguido de un proceso de disociación (Mao et al. 2022). Cuando las capas de MoS₂ son expuestas a agua, las capas se hidrogenan seguido de procesos de oxidación e

hidroxilación. A temperaturas moderadas y bajas, la presencia de dopantes de titanio mitiga los procesos de oxidación de las capas de MoS₂.

1.2 Justificación

El MoS₂ es un material que juega un rol importante en las áreas de catálisis (Cao 2021; Niu et al. 2021; Singh et al. 2021), optoelectrónica (Gadelha et al. 2021; Jadriško et al. 2022; Zhang et al. 2021), tribología (Liu et al. 2021a; Tonge et al. 2022; Yi et al. 2022) y separación de compuestos orgánicos (Guo et al. 2019). En la revisión de literatura se mencionó la existencia de una gran variedad de técnicas para sintetizar películas de MoS₂ en la escala nanométrica. Además de las técnicas de síntesis, se mencionaron técnicas para crear defectos en la superficie de las películas. La combinación de todas estas metodologías permite controlar la estructura y propiedades de los nanomateriales de MoS₂ con una gran precisión. Sin embargo, existen muy pocos estudios acerca de la estabilidad de las nanopartículas de MoS₂ en función del tamaño y sus defectos, y capas múltiples. Para el caso de nanopartículas metálicas como Mo y W, estudios previos han demostrado tendencias acerca de la energía cohesiva del material en función del tamaño de las nanopartículas y como cambia esta energía a la del material en bulto. En base a esto, se propone usar la metodología de Dinámica Molecular para encontrar tendencias en la energía de nanopartículas de MoS₂ en función del tamaño de la nanopartícula, la cantidad de capas de MoS₂ con o sin un poro central de diferentes tamaños con el fin de obtener información acerca de la estabilidad de las nanopartículas con respecto a la del material en bulto. Las capas sobrepuestas de MoS₂ con un poro central permite la formación de nanotubos de MoS₂. Nanotubos a base de MoS₂ han sido previamente reportados (Chithaiah et al. 2020). Sin embargo, estos nanotubos se crean a partir de una lámina singular de MoS₂ doblada y en este trabajo proponemos estudiar nanotubos compuestos de múltiples capas de MoS₂ poroso acomodadas unas sobre otras para formar un poro mayor. Por lo tanto, también se analizó la estabilidad de los nanotubos propuestos en base al politipo y el número de capas de MoS₂ que forman el nanotubo.

1.3 Hipótesis

El MoS₂ se presenta en forma natural como una bicapa, donde cada una de las capas está constituida por un plano de átomos de molibdeno unidos por dos planos externos de átomos de azufre, donde las fuerzas que mantienen unidas la bicapa son fuerzas de van der Waals entre dos planos de átomos de azufre de diferente capa. Otros estudios han demostrado que la estabilidad creada por la presencia de una segunda capa o en general la interacción entre dos superficies depende del área de las superficies, superficies en la escala nanométrica sufren más de estos efectos. Aunque la temperatura no afecta la fuerza con que se atraen los sitios de dos superficies, los efectos de la composición de los bordes pueden crear estados inestables que también deben considerarse. ¿Dado que no hay una transformación química cuando se forma la bicapa de MoS₂, y que en la literatura existen muy pocos reportes de sistemas con múltiples capas de MoS₂, existe la posibilidad de formar estructuras más complejas y estables, formadas con múltiples capas nanométricas de MoS₂, donde sus propiedades y posibles aplicaciones tecnológicas estén determinadas por el politipo y el número de las capas?

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Estudiar la estabilidad de nuevas estructuras de MoS₂ como monocapas, monocapas perforadas y nanotubos hechos de múltiples monocapas perforadas, los cuales tienen la posibilidad de ser útiles en diferentes procesos de almacenamiento y transporte de compuestos de interés científico y tecnológico.

1.4.2 Objetivos particulares

- Determinar la estabilidad de sistemas con una y dos monocapas de MoS₂ en términos del tamaño de la capa, y predecir el tamaño límite a los que desaparece el efecto del tamaño de la capa.
- Determinar la estabilidad de sistemas de una monocapa de MoS₂ en términos del efecto de la temperatura en un rango amplio de valores, desde 298.15 a 1500 K.
- Determinar la estabilidad de sistemas hechos con múltiples monocapas y averiguar la orientación más estable de dichos sistemas.
- Determinar la estabilidad de sistemas de una monocapa perforada de MoS₂ en términos del área perforada.
- Determinar la estabilidad de nanotubos hechos con múltiples monocapas perforadas de MoS₂ y determinar la orientación más estable de dichos sistemas.

CAPÍTULO 2. METODOLOGIA

El modelamiento y simulación molecular incluye diversos métodos numéricos utilizados para estudiar la estructura y el comportamiento de las moléculas desde la perspectiva de las interacciones físicas, donde el problema de los N-cuerpos se simplifica tomando en cuenta las interacciones significativas entre 2, 3 y 4 cuerpos (Rapaport 2004). Estas técnicas ahora se aplican en diferentes áreas de la investigación, principalmente en materiales avanzados, catálisis, química medicinal y sistemas biológicos. Las simulaciones por DM y las simulaciones por Monte Carlo son los métodos más empleados cuando se estudian las propiedades moleculares, y su diferencia radica en que la primera es un método estocástico y la segunda un método probabilístico. La DM consiste en el estudio del movimiento de los átomos a través del tiempo bajo condiciones controladas, las cuales tratan de reproducir las condiciones experimentales más comunes, pero siempre limitadas al tamaño de los sistemas que se pueden simular, los cuales en tiempos recientes alcanzan los millones en sistemas atómicos modelados con interacciones simples como las modeladas por el potencial de Lennard-Jones (Lu et al. 2021; Smit 1992). Esta técnica permite el análisis de propiedades microscópicas sobre pequeños sistemas atómicos o moleculares, las cuales cuando son extrapoladas a sistemas de tamaño mayor, tratan de reproducir las propiedades macroscópicas. Algunos ejemplos de estos estudios son el estudio de sistemas bajo equilibrio termodinámico o flujo multifásico a diferentes condiciones de presión, temperatura y volumen que permiten calcular las propiedades de las fases, así como las propiedades interfaciales (Asai et al. 2022; Wang et al. 2022; Zhou et al. 2022). En sólidos, aplicaciones en el estudio de la estabilidad de sistemas conocidos y emergentes, han permitido entender y desarrollar nuevos materiales con propiedades mecánicas mejoradas (Shukla et al. 2019; Song et al. 2019). Una gran ventaja del modelamiento molecular es el ahorro de costos y tiempo, lo que permite dirigir de una forma eficiente los experimentos reales (Yao et al. 2013).

Una definición comúnmente utilizada para la energía cohesiva es la energía necesaria para romper todos los enlaces en la estructura. Por lo regular se emplea para compuestos metálicos. A partir de la energía cohesiva de un material es posible calcular diferentes propiedades termodinámicas. Cálculos de la energía de formación de manera experimental para partículas de

Molibdeno con tamaños de 2000 y 10^6 átomos y para partículas de tungsteno con tamaños de 7000 y 10^6 átomos (Lauritsen et al. 2007), encontraron que la energía de formación disminuye a medida que aumenta el tamaño de las nanopartículas y esta tiende al valor de la energía de formación del metal en bulto. Cálculos de la energía cohesiva para nanopartículas de Mo y W en función del tamaño de las nanopartículas (Qi et al. 2003), observaron que la energía cohesiva tiende a disminuir a medida que aumenta el tamaño de estas nanopartículas y esta tiende al valor de la energía cohesiva en bulto, estos resultados fueron similares a los obtenidos en trabajos previos (Lauritsen et al. 2007). Además, Qi y colaboradores calcularon la energía cohesiva para nanopartículas de Mo y W con estructuras cúbicas en función de su tamaño utilizando el potencial Lennard-Jones (Qi et al. 2004). Se encontró que la energía cohesiva relativa tiende al valor del bulto.

En la DM el comportamiento de las partículas se modela utilizando funciones matemáticas que calculan las interacciones físicas significativas entre los átomos que constituyen el sistema de estudio. Este conjunto de ecuaciones se le conoce como el potencial de interacción o un campo de fuerza (Senftle et al. 2016). La primera parte de la metodología se enfoca en los métodos numéricos que permiten mover la simulación de un sistema de átomos a través del tiempo. La segunda parte se enfoca en como tomar datos de la simulación para generar propiedades macroscópicas como la temperatura y la presión. La última parte de la metodología se enfoca en las ecuaciones que describen las interacciones físicas entre los átomos.

2.1 Dinámica Molecular

La dinámica molecular calcula el cambio de posición de los átomos a través del tiempo. Para describir el movimiento de cada átomo individual i se utiliza la 2ª Ley de Newton (McQuarrie 2000):

$$F_i(t) = m_i a_i(t), \quad 2.1$$

esta ecuación se puede reescribir en términos del vector posición del átomo para obtener:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{r}_i(t)}{\partial t^2} = \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}, \quad 2.2$$

donde $\mathbf{r}_i(t)$ es el vector de posición de un átomo i a un tiempo t , m_i es la masa del átomo, y \mathbf{F}_i es el vector de las fuerzas actuando sobre el átomo. La trayectoria para cada átomo i se puede encontrar integrando la ecuación 2.2 simultáneamente para todos los átomos del sistema. Debido a la complejidad del problema, la ecuación se integra numéricamente. El algoritmo más empleado para la integración de esta ecuación es el de Verlet (Verlet 1967).

2.1.1 Algoritmo de Verlet

En el algoritmo de Verlet se discretiza el tiempo en términos de pequeños intervalos Δt (Verlet 1967). Para resolver las ecuaciones de movimiento, se realizan expansiones de Taylor para la posición de los átomos hacia atrás ($t - \Delta t$) y hacia delante en el tiempo ($t + \Delta t$) (Verlet 1967). Las ecuaciones resultantes se pueden truncar hasta el segundo término en Δt debido a que el error por truncamiento es mínimo, para obtener:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \frac{\ddot{\mathbf{r}}_i(t)}{2!} \Delta t^2, \quad 2.3$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \dot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \frac{\ddot{\mathbf{r}}_i(t)}{2!} \Delta t^2. \quad 2.4$$

Sumando las ecuaciones 2.3 y 2.4 y resolviendo para $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$ se obtiene:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t^2. \quad 2.5$$

Sustituyendo 2.2 en 2.5 se obtiene:

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

Con la ecuación 2.6 es posible obtener nuevas posiciones de los átomos del sistema después de un paso de tiempo Δt conociendo el valor de la fuerza, la posición a $t - \Delta t$ y la posición actual del átomo i . Para obtener el valor de las fuerzas que actúan sobre el átomo i , por lo regular se emplea un potencial de interacción que depende de la naturaleza del sistema que se está simulando, es decir hay potenciales de interacción para sistemas polares y no polares bajo condiciones clásicas sin reacción (Rivera & Douglas 2019a; Rivera et al. 2018) y para sistemas bajo condiciones de reacción química (van Duin et al. 2001).

El valor de la velocidad de los átomos se obtiene mediante la resta de la ecuación 2.4 a la 2.3 para obtener:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\dot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t. \quad 2.7$$

Resolviendo la ecuación 2.7 para el vector de la velocidad actual $\dot{\mathbf{r}}_i(t)$ se obtiene:

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

Para obtener el vector del momento actual $\dot{\mathbf{P}}_i(t)$, se emplea la siguiente relación:

$$\dot{\mathbf{P}}_i(t) = \dot{\mathbf{r}}_i(t)m_i. \quad 2.9$$

Dos tipos de errores se pueden presentar a partir del uso de este algoritmo (Haile et al. 1993). El primero proviene de la simplificación de las ecuaciones de Taylor. El segundo tipo de error es por la cantidad de cifras significativas que se utilizan en los cálculos. Estos errores se pueden disminuir empleando un valor de Δt pequeño en la escala de unos cuantos femtosegundos.

2.1.2 Condiciones periódicas

Para trabajar con un sistema que asemeje a la realidad o a uno macroscópico, se propone una cantidad de átomos dentro de una caja de simulación (Katiyar & Jha 2018). Esta caja se repite en condiciones periódicas en todas las direcciones de la caja. Esto está representado en la Figura 2.1. En estos sistemas los átomos se mueven libremente dentro de la caja de simulación. Sus imágenes periódicas en las cajas adyacentes se mueven de la misma manera. De esta forma si una partícula cruza una de las fronteras, vuelve a aparecer del lado opuesto.

La dinámica molecular usa ensambles para definir qué tipo de sistema termodinámico se está trabajando en la simulación (Dove 1993). Hay cuatro tipos de ensambles los cuales son los más utilizados:

Ensamble microcanónico: Un sistema cerrado donde no existe transferencia de masa o de calor entre el sistema y sus alrededores. El sistema mantiene su número de átomos (N), volumen (V), y energía del sistema (E), constantes durante la simulación. El ensamble también es conocido como un ensamble NVE.

Ensamble canónico: Un sistema aislado donde no existe transferencia de masa entre el sistema y sus alrededores, pero sí existe un intercambio de calor. El sistema mantiene su número de átomos (N) y volumen (V) constantes, mientras que su temperatura oscila alrededor de un valor constante (T) durante la simulación. El ensamble también es conocido como un ensamble NVT.

Ensamble isotérmico-isobárico: Un sistema aislado donde no existe una transferencia de masa entre el sistema y sus alrededores, pero sí existe un intercambio de calor. En estos sistemas el número de átomos es constante (N), la temperatura (T) y la presión (P) oscilan alrededor de un valor constante durante la simulación. Este ensamble también es conocido como un ensamble NPT.

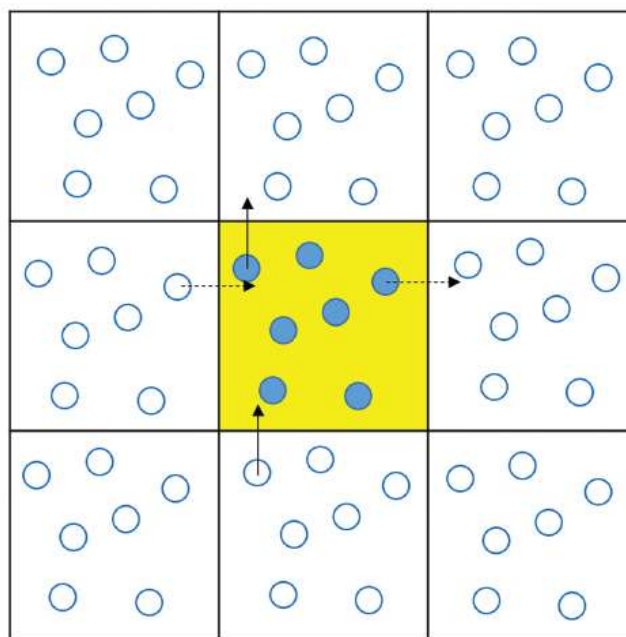


Figura 2.1 Esquema en 2D de las condiciones de frontera. La caja amarilla representa la caja de simulación central del sistema con sus átomos (círculos azules rellenos). Las celdas con los círculos azules vacíos representan las imágenes periódicas que se repiten en todas las dimensiones. Las flechas representan átomos que salen de la caja de simulación y entran por el lado opuesto (Katiyar & Jha 2018).

Ensamble gran canónico: Un sistema abierto donde existe transferencia de masa y transferencia de calor entre el sistema y sus alrededores. En estos sistemas el potencial químico del sistema se mantiene constante (μ), la temperatura (T), y la presión (P) o el volumen (V) oscilan alrededor de un valor constante durante la simulación. Este ensamble también es conocido como un ensamble μ PT o μ VT.

2.2 Propiedades termodinámicas del sistema

A partir de los valores de posición, velocidad y momento del átomo i que se obtienen empleando el algoritmo de Verlet, es posible obtener propiedades del sistema como lo es la energía total, la temperatura y la presión del sistema (Haile et al. 1993).

La magnitud de la energía total del sistema E_T se define como la suma de la magnitud de la energía cinética, E_k , y la energía potencial del sistema, E_p (McQuarrie 2000):

$$E_T = E_k + E_p. \quad 2.10$$

La energía cinética se puede obtener a partir de la siguiente ecuación (Harish & Patra 2021):

$$E_k = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i}. \quad 2.11$$

La energía potencial E_p se calcula mediante el mismo potencial de interacción con el que se calcula la fuerza de los átomos F_i , el cual depende de la naturaleza del sistema (Rivera & Douglas 2019a; Rivera et al. 2018; van Duin et al. 2001).

2.2.1 Temperatura

Para un ensamble NVE la temperatura varía libremente. A partir de la teoría cinética de los gases, la constante de Boltzmann, k_B , relaciona la temperatura con la energía cinética de tal manera que, se obtiene la ecuación 2.9 (Harish & Patra 2021):

$$E_k = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} = \frac{3}{2} N k_B T \quad 2.12$$

donde $k_B = 8.61 \text{ eV/K}$. Resolviendo la ecuación 2.12 para la temperatura proporciona la temperatura instantánea del sistema (Harish & Patra 2021):

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \quad 2.13$$

Para un sistema donde se restringen las interacciones intramoleculares como vibraciones y movimiento angulares de enlace, la ecuación 2.10 se modifica a (Harish & Patra 2021):

$$T = \frac{1}{(3N - N_C) k_B} \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \quad 2.14$$

donde N_C es el número de restricciones independientes aplicado al sistema.

Para un ensamble NVT donde la temperatura se mantiene constante se aplica un algoritmo denominado termostato de temperatura (Harish & Patra 2021). El termostato se encarga de mantener la temperatura promedio alrededor de la temperatura indicada en la simulación mediante la modificación de la velocidad de las partículas en el sistema. Existen diferentes tipos de termostatos de temperatura, entre ellos está el termostato escalar, el termostato de Berendsen y el termostato de Andersen (Harish & Patra 2021).

2.2.2. Termostato escalar

Para este termostato la velocidad actual obtenida para cada una de las partículas v_i se multiplica por un factor λ para obtener una nueva velocidad v_i^c y como resultado una temperatura modificada (Harish & Patra 2021). El factor λ depende de la temperatura actual en la simulación $T_{DM}(t)$ y la temperatura deseada T_d . Si $T_{DM}(t) > T_d$, $\lambda < 1$ y por lo tanto se disminuye la temperatura. Si $T_{DM}(t) < T_d$, $\lambda > 1$ y por lo tanto se aumenta la temperatura. Este procedimiento se repite para cada paso de simulación Δt :

$$v_i^c = \lambda v_i \quad 2.15$$

$$\lambda = \left(\frac{T_d}{T_{DM}(t)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2.16$$

2.2.3 Termostato de Berendsen

El termostato de Berendsen sigue la misma idea que la del termostato escalar, pero es más precisa (Lemak & Balabaev 1994). El termostato de Berendsen intenta asimilar un baño de calor sobre el sistema que se está simulando. En el algoritmo se utiliza la ecuación 2.15 pero se modifica la ecuación 2.16 a la siguiente ecuación:

$$\lambda = 1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_d}{T_{DM}(t)} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2.17$$

Donde τ es el tiempo de acoplamiento del termostato. Entre más grande es el valor de τ , el valor de λ se aproxima a 1 y por lo tanto el cambio de temperatura no es tan drástico. Entre más

pequeño es el valor de τ , mas grande es el valor de λ y el cambio de temperatura es más drástico. Para simulaciones donde $\Delta t = 1 - 2$ fs, por lo regular se utiliza $\tau = 0.1 - 0.4$ ps.

2.2.4 Termostato de Anderson

Para el termostato de Anderson, en cada paso de tiempo se seleccionan átomos al azar para cambiar su velocidad y así modificar la temperatura (Koopman & Lowe 2006). Esto ocurre en cada paso de la simulación. Las nuevas velocidades se toman de la distribución de Boltzman a la temperatura deseada. La representación matemática de la probabilidad de encontrar una velocidad dada en la distribución de Boltzmann se muestra en la ecuación 2.18. La Figura 2.2 muestra una representación gráfica general de la distribución de velocidades de moléculas de CO₂ y su dependencia con la temperatura. El número de veces en la que un átomo se selecciona para cambiar su velocidad durante toda la simulación se le conoce como el factor f .

$$P(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad 2.18$$

donde m es la masa de las partículas del sistema y v una velocidad dada.

2.3 Interacciones entre sitios

Para calcular las fuerzas que actúan sobre cada uno de los sitios que componen al sistema, la energía potencial y el vector de fuerzas se relacionan con la ecuación (Dove 1993):

$$\mathbf{F}_i = -\nabla E_p(\mathbf{r}_i(t)) \quad 2.19$$

donde $\nabla E_p(\mathbf{r}_i(t))$ es el gradiente vectorial de la energía potencial que está actuando sobre el átomo i . Para utilizar la ecuación 2.19 se necesita una expresión para la energía potencial del sistema (Dove 1993).

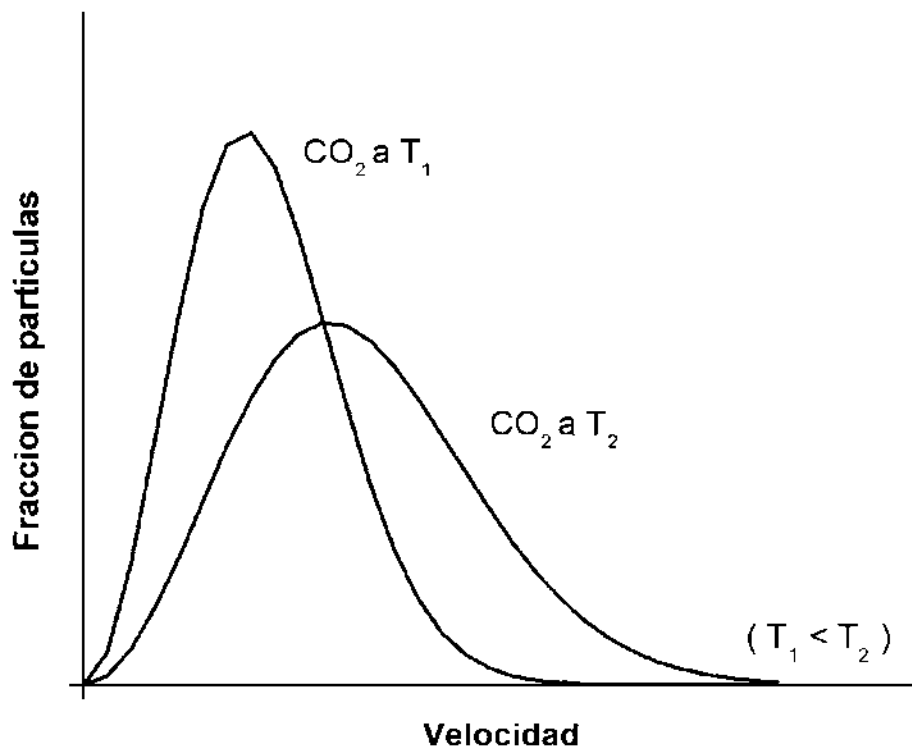


Figura 2.2. Distribución de Boltzmann para la velocidad de las partículas de CO₂ a las temperaturas T_1 y T_2 ($T_1 < T_2$). En el eje-x se muestra la velocidad y en el eje-y la fracción de partículas que tienen esa velocidad. El termostato de Anderson selecciona una velocidad a partir de esta distribución para modificar las velocidades y mantener la temperatura promedio constante (Peckham & McNaught 1992).

En sistemas clásicos sin reacción química, la forma más exacta de obtener esta energía potencial para las interacciones entre átomos enlazados químicamente, así como la carga electrónica puntual de los átomos es mediante un cálculo de primeros principios (Iftimie et al. 2005). Estos métodos buscan obtener una solución a la ecuación de onda para obtener información acerca de la configuración óptima de una estructura (Geerlings et al. 2003). Esta estructura óptima representa un mínimo local o global de la energía de la estructura. Sin embargo, una de las desventajas de estos métodos es el costo computacional que se requiere. Por lo regular, se trabajan con hasta unos cuantos cientos de átomos en el sistema a una temperatura de 0 K, y se pueden hacer extrapolaciones a temperaturas más altas con correcciones basadas en cálculos termodinámicos. Por lo general los términos de dispersión se ajustan para reproducir alguna propiedad termodinámica o de transporte, estos términos de dispersión actúan entre átomos de diferentes moléculas y átomos enlazados pero separados por más de 4 enlaces.

2.3.1. Campo de fuerza

Para poder trabajar con un sistema que involucra cientos de átomos se necesita una expresión donde se pueden obtener resultados similares a los obtenidos por métodos de primeros principios pero que no demande un costo computacional alto (van Duin et al. 2001). La DM clásica se basa en la descripción física clásica de la estructura de la molécula donde no existen reacciones químicas ni efectos cuánticos pronunciados que son importantes en átomos ligeros como el hidrógeno (Rappé & Casewit 1997). Es un modelo empírico “bola-resorte” donde los átomos (bolas) están conectados por enlaces (resortes) que se pueden estirar y comprimir debido a fuerzas intra e intermoleculares (Haile et al. 1993). La energía potencial del sistema se calcula en base a las posiciones de los átomos. Una forma de expresar la energía potencial es como la suma de las interacciones de valencia o enlace (intermoleculares) y las interacciones no-enlazantes, a este conjunto de expresiones se le conoce como un campo de fuerza o un potencial de interacción. Estas ecuaciones contienen parámetros que se optimizan para reproducir resultados obtenidos de métodos más precisos como lo son los métodos de primeros principios. Entre más datos se obtienen

a partir de métodos más precisos, se puede obtener un campo de fuerza de mayor confianza, sin embargo, la complejidad para optimizar las ecuaciones aumenta. Además, debido a esta misma complejidad, por lo regular un campo de fuerza solo describe sistemas con una poca cantidad de especies diferentes (Hasanian et al. 2017). El campo de fuerza es más preciso cerca de condiciones de equilibrio termodinámicos y pierde precisión cuando las condiciones se alejan del equilibrio como las que se presentan a temperaturas y presiones altas (van Duin et al. 2001).

2.3.2 Campo de fuerza reactivo

Los campos de fuerza convencionales pueden dar predicciones precisas sobre la geometría, la diferencia de energía conformacional, y el calor de formación en diferentes tipos de estructuras (Haile et al. 1993). Sin embargo, no puede estudiar sistemas cuando se toman en cuenta reacciones químicas debido a que en un campo de fuerza convencional no considera la ruptura y la formación de enlaces químicos (Haile et al. 1993). A diferencia de estos potenciales convencionales, el potencial ReaxFF (campo de fuerza reactivo por sus siglas en inglés) es un campo de fuerza que depende de la distancia y el orden de enlace de los átomos para considerar procesos con reacciones químicas (van Duin et al. 2001). Todos los términos de interacción entre átomos enlazados (interacciones de enlace, ángulo, y torsión) dependen del orden de enlace, el cual se calcula a partir de la distancia entre los átomos. Debido a que ReaxFF puede describir la ruptura y formación de enlaces durante una reacción química, es una buena herramienta para estudiar procesos donde las reacciones químicas juegan un papel importante.

ReaxFF ha sido aplicado para calcular la energía potencial de superficies, la geometría de estructuras y las barreras energéticas de reacciones químicas que involucran hidrocarburos, nitraminas, cerámicos, metales, óxidos de metal, entre otros compuestos (Senftle et al. 2016). Además, ReaxFF se puede aplicar para sistemas complejos, como sistemas de alta temperatura y presión (Senftle et al. 2016).

2.3.3 Energía total del sistema con ReaxFF

En ReaxFF la energía potencial total del sistema está dada por la siguiente ecuación (se han dejado las abreviaciones en inglés para facilitar la comparación en la literatura):

$$E_P = E_{bond} + E_{lp} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{coa} + E_{tors} + E_{conj} + E_{H-bond} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb}, \quad 2.20$$

donde se incluyen las energías de enlace (E_{bond}), de par libres de electrones (E_{lp}), de sobre coordinación (E_{over}), de bajo coordinación (E_{under}), de ángulo de valencia (E_{val}), de penalización (E_{pen}), de enlaces conjugados de tres cuerpos (E_{toa}), de torsión (E_{tors}), de enlaces conjugados entre 4 cuerpos (E_{conj}), de puentes de hidrógeno (E_{H-bond}), de interacciones de van der Waals ($E_{vdWaals}$) y de interacciones coulombicas ($E_{Coulomb}$). En las siguientes secciones se describirá cada uno de los términos de energía (van Duin et al. 2001).

2.3.4 Orden de enlace y energía de enlace

En ReaxFF una suposición importante es que el orden de enlace BO'_{ij} entre un par de átomos se puede obtener directamente a partir de la distancia interatómica r_{ij} (van Duin et al. 2001). El orden de enlace esta dado por la ecuación 2.21. Al calcular los órdenes de enlace, ReaxFF puede distinguir las contribuciones de energía por enlaces- σ , enlaces- π , y enlaces doble- π :

$$BO'_{ij} = BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi} = \exp \left[p_{bo1} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_o^{\sigma}} \right)^{p_{bo2}} \right] + \exp \left[p_{bo3} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_o^{\pi}} \right)^{p_{bo4}} \right] + \exp \left[p_{bo5} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_o^{\pi\pi}} \right)^{p_{bo6}} \right]. \quad 2.21$$

El orden de enlace BO'_{ij} se debe corregir para considerar la valencia del átomo i . A partir de BO'_{ij} se puede obtener un valor de sobrecordinación Δ' (van Duin et al. 2001). Δ' está dado por

la ecuación 2.22 y se define como la diferencia entre la sumatoria de ordenes de enlace alrededor de un átomo (obtenidos por la ecuación 2.21) y el número de electrones disponibles que tiene el átomo para crear un enlace (Val).

$$\Delta'_i = -Val_i + \sum_{j=1}^{vecinos(i)} BO'_{ij} \quad 2.22$$

$$\Delta'^{boc}_i = -Val_i^{boc} + \sum_{j=1}^{vecinos(i)} BO'_{ij} \quad 2.23$$

ReaxFF utiliza los valores de sobrecordinación para corregir los órdenes de enlace BO'_{ij} utilizando el esquema descrito por las ecuaciones 2.24 - 2.29 (van Duin et al. 2001). Un segundo término de sobrecordinación Δ'^{boc} se utiliza para átomos que tienen pares de electrones libres. Δ'^{boc} está dado por la ecuación 2.23 y se utiliza en las ecuaciones 2.28 y 2.29. Las ecuaciones 2.28 y 2.29 consideran si el par de electrones libres se puede separar para formar enlaces.

$$\begin{aligned} BO_{ij} &= BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi} \\ BO_{ij}^{\sigma} &= BO'_{ij}{}^{\sigma} \cdot f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) \cdot f_4(\Delta'_i, BO'_{ij}) \cdot f_5(\Delta'_j, BO'_{ij}) \\ BO_{ij}^{\pi} &= BO'_{ij}{}^{\pi} \cdot f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) \cdot f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) \cdot f_4(\Delta'_i, BO'_{ij}) \cdot f_5(\Delta'_j, BO'_{ij}) \\ BO_{ij}^{\pi\pi} &= BO'_{ij}{}^{\pi\pi} \cdot f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) \cdot f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) \cdot f_4(\Delta'_i, BO'_{ij}) \cdot f_5(\Delta'_j, BO'_{ij}) \end{aligned} \quad 2.24$$

$$\begin{aligned} f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) &= \frac{1}{2} \cdot \frac{Val_i + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j)}{Val_i + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) + f_3(\Delta'_i, \Delta'_j)} \\ &\quad + \frac{Val_j + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j)}{Val_j + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) + f_3(\Delta'_i, \Delta'_j)} \end{aligned} \quad 2.25$$

$$f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) = \exp(-p_{boc1} \cdot \Delta'_i) + \exp(-p_{boc1} \cdot \Delta'_j) \quad 2.26$$

$$f_3(\Delta'_i, \Delta'_j) = -\frac{1}{p_{boc2}} \cdot \ln \left\{ \frac{1}{2} \cdot [\exp(-p_{boc2} \cdot \Delta'_i) + \exp(-p_{boc2} \cdot \Delta'_j)] \right\} \quad 2.27$$

$$f_4(\Delta'_i, BO'_{ij}) = \frac{1}{1 + \exp(-p_{boc3} \cdot (p_{boc4} \cdot BO'_{ij} \cdot BO'_{ij} - \Delta'_i{}^{boc}) + p_{boc5})} \quad 2.28$$

$$f_5(\Delta'_j, BO'_{ij}) = \frac{1}{1 + \exp(-p_{boc3} \cdot (p_{boc5} \cdot BO'_{ij} \cdot BO'_{ij} - \Delta'_j{}^{boc}) + p_{boc5})} \quad 2.29$$

Un valor de sobrecordinación corregido Δ_i se puede obtener utilizando los ordenes de enlace corregidos mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta_i = -Val_i + \sum_{j=1}^{vecinos(i)} BO_{ij} \quad 2.30$$

Para calcular la energía de enlace se utiliza la ecuación 2.31. La ecuación está formulada de tal forma que E_{bond} tiende a 0 cuando los órdenes de enlace tienden a 0:

$$E_{bond} = -D_e^\sigma \cdot BO_{ij}^\sigma \cdot \exp[p_{be1}(1 - (BO_{ij}^\sigma)^{p_{be2}})] - D_e^\pi \cdot BO_{ij}^\pi - D_e^{\pi\pi} \cdot BO_{ij}^{\pi\pi} \quad 2.31$$

2.3.5 Energía de par libres de electrones

La ecuación 2.33 se utiliza para determinar el número de pares de electrones libres alrededor de un átomo (van Duin et al. 2001). Δ_i^e representa la diferencia entre el número total de electrones en la capa de valencia (por ejemplo, 6 para oxígeno, 4 para silicio, 1 para hidrógeno) y la suma de ordenes de enlace alrededor del átomo. Δ_i^e está dado por la ecuación 2.32.

$$\Delta_i^e = -Val_i^e + \sum_{j=1}^{vecinos(i)} BO_{ij} \quad 2.32$$

$$n_{lp,i} = \text{int}\left(\frac{\Delta_i^e}{2}\right) + \exp\left[-p_{lp1} \cdot \left(2 + \Delta_i^e - 2 \cdot \text{int}\left\{\frac{\Delta_i^e}{2}\right\}\right)^2\right] \quad 2.33$$

Para un oxígeno completamente coordinado (orden de enlace total = 2, $\Delta_i^e=4$), la ecuación 2.33 da 2 pares de electrones libres. Si el oxígeno se encuentra sobrecoordinado, se obtendría un valor menor a 2 en la ecuación 2.33, lo cual indica que se lleva a cabo la separación de algún electrón par libre para formar enlaces (van Duin et al. 2001). La ecuación 2.34 calcula la diferencia entre la cantidad de electrones par de un átomo completamente coordinado $n_{lp,opt}$ y el valor de n_{lp} de la ecuación 2.48 (van Duin et al. 2001).

$$\Delta_i^{lp} = n_{lp,opt} - n_{lp,i} \quad 2.34$$

Con Δ_i^{lp} se puede obtener la energía que corresponde a la separación de los pares libres de electrones mediante la ecuación 2.35. Esta energía también se le conoce como energía de penalización de par libre (van Duin et al. 2001).

$$E_{lp} = \frac{p_{lp2} \cdot \Delta_i^{lp}}{1 + \exp(-75 \cdot \Delta_i^{lp})} \quad 2.35$$

2.3.6 Energía de sobrecoordinación

Para un átomo que se encuentra sobrecoordinado, es decir que $\Delta_i > 0$, el siguiente par de ecuaciones calcula una energía de penalización sobre el sistema (van Duin et al. 2001). La ecuación 2.51a toma en cuenta el valor de sobrecoordinación obtenido en la ecuación 2.37 y el número

óptimo de par libres de electrones calculado por la ecuación 2.34. De la misma manera que E_{bond} , E_{over} tiende a 0 a medida que BO_{ij} tiende a cero.

$$E_{over} = \frac{\sum_{j=1}^{enlacesn} p_{ovun1} \cdot D_e^\sigma \cdot BO_{ij}}{\Delta_i^{lpcorr} + Val_i} \cdot \Delta_i^{lpcorr} \cdot \left[\frac{1}{1 + \exp(p_{ovun2} \cdot \Delta_i^{lpcorr})} \right] \quad 2.36$$

$$\begin{aligned} & \Delta_i^{lpcorr} \\ &= \Delta_i - \frac{\Delta_i^{lp}}{1 + p_{ovun3} \cdot \exp\left(p_{ovun4} \cdot \left\{ \sum_{j=1}^{vecinos(i)} (\Delta_j - \Delta_j^{lp}) \cdot (BO_{ij}^\pi + BO_{ij}^{\pi\pi}) \right\}\right)} \end{aligned} \quad 2.37$$

2.3.7 Energía de un átomo de baja coordinación

Para un átomo de baja coordinación, es decir que $\Delta_i < 0$, se debe de tomar en cuenta la contribución de energía por parte de la resonancia de los electrones- π que se encuentra entre los átomos descoordinados (van Duin et al. 2001). La energía de baja coordinación E_{under} esta dada por la ecuación 2.38 donde esta es importante solo en el caso de que los enlaces entre los átomos de baja coordinación i y su vecino de baja coordinación j , tengan un carácter de enlace- π .

$$\begin{aligned} & E_{under} \\ &= -p_{ovun5} \cdot \frac{1 - \exp(p_{ovun6} \cdot \Delta_i^{lpcorr})}{1 + \exp(-p_{ovun2} \cdot \Delta_i^{lpcorr})} \\ & \cdot \frac{1}{1 + p_{ovun7} \cdot \exp\left[p_{ovun8} \cdot \left\{ \sum_{j=1}^{vecinos(i)} (\Delta_j - \Delta_j^{lp}) \cdot (BO_{ij}^\pi + BO_{ij}^{\pi\pi}) \right\}\right]} \end{aligned} \quad 2.38$$

2.3.8 Términos de ángulos de valencia

Energía debida al termino angular

Los términos debidos al ángulo de valencia son aquellos que toman en cuenta las interacciones entre 3 átomos (ijk) (Haile et al. 1993). Al igual que los términos de energía de enlace, en Reaxff es importante que la contribución de energía por los términos de ángulos de valencia tienda a cero a medida que los órdenes de enlace tiendan a cero (van Duin et al. 2001). Las ecuaciones 2.39 – 2.45 se utilizan para calcular la contribución de energía por vibraciones del ángulo de valencia. En la ecuación 2.42, el ángulo de equilibrio θ_0 para θ_{ijk} depende de la suma de ordenes de enlace- π (SBO) alrededor del átomo central j . De este modo, el ángulo de equilibrio cambia de 109.45° para una hibridación sp^3 (enlaces- $\pi = 0$), a 120° para sp^2 (enlaces- $\pi = 1$) y a 180° para sp (enlaces- $\pi = 2$), esto basado en la geometría central del átomo j y sus átomos vecinos. Además, la ecuación 2.42 toma en cuenta los efectos de sobre y baja coordinación en el átomo central j , los cuales se calculan con la ecuación 2.43, sobre el ángulo de equilibrio y también incluye los efectos de los pares libres de electrones. Val^{angle} es la valencia del átomo i que forma parte del ángulo. Val^{angle} tiene el mismo valor que Val^{boc} de la ecuación 2.43 para átomos no metálicos. La forma funcional de la ecuación 2.44 está diseñada para evitar singularidades cuando SBO=0 y SBO=2. Las unidades de los ángulos en las ecuaciones 2.39 a 2.45 están en radianes.

$$E_{val} = f_7(BO_{ij}) \cdot f_7(BO_{jk}) \cdot f_8(\Delta_j) \cdot \left\{ p_{val1} - p_{val1} \exp \left[-p_{val2} (\theta_0(BO) - \theta_{ijk})^2 \right] \right\} \quad 2.39$$

$$f_7(BO_{ij}) = 1 - \exp(-p_{val3} \cdot BO_{ij}^{p_{val4}}) \quad 2.40$$

$$f_8(\Delta_j) = p_{val5} - (p_{val5} - 1) \cdot \frac{1 + \exp(p_{val6} \cdot \Delta_j^{angulo})}{1 + \exp(p_{val6} \cdot \Delta_j^{angulo}) + \exp(-p_{val7} \cdot \Delta_j^{angulo})} \quad 2.41$$

$$SBO = \sum_{n=1}^{vecinos(j)} (BO_{jn}^{\pi} + BO_{jn}^{\pi\pi}) + \left[1 - \prod_{n=1}^{vecinos(j)} \exp(-BO_{jn}^{\delta}) \right] \cdot (-\Delta_j^{angulo} - p_{val8} \cdot n_{lp,j}) \quad 2.42$$

$$\Delta_j^{angulo} = -Val_j^{angulo} + \sum_{n=1}^{vecinos(j)} BO_{jn} \quad 2.43$$

$$\begin{aligned} SBO2 &= 0 \text{ si } SBO \leq 0 \\ SBO2 &= SBO^{p_{val9}} \text{ si } 0 < SBO < 1 \\ SBO2 &= 2 - (2 - SBO)^{p_{val9}} \text{ si } 1 < SBO < 2 \\ SBO2 &= 2 \text{ si } SBO > 2 \end{aligned} \quad 2.44$$

$$\theta_0(BO) = \pi - \theta_{0,0} \cdot \{1 - \exp[-p_{val10} \cdot (2 - SBO2)]\} \quad 2.45$$

Energía de penalización

La energía de penalización E_{pen} está dada por la ecuación 2.46 – 2.47 y es empleada para reproducir la estabilidad de sistemas con dos dobles enlaces compartiendo un átomo en un ángulo de valencia (van Duin et al. 2001). Las ecuaciones 2.36 – 2.37 calculan los efectos de sobre/baja coordinación en el átomo central j del ángulo formado por los átomos ijk .

$$E_{pen} = p_{pen1} \cdot f_9(\Delta_j) \cdot \exp\left[-p_{pen2} \cdot (BO_{ij} - 2)^2\right] \cdot \exp\left[-p_{pen2} \cdot (BO_{jk} - 2)^2\right] \quad 2.46$$

$$f_9(\Delta_j) = \frac{2 + \exp(-p_{pen3} \cdot \Delta_j)}{1 + \exp(-p_{pen3} \cdot \Delta_j) + \exp(-p_{pen4} \cdot \Delta_j)} \quad 2.47$$

Energía de tres cuerpos conjugados

En el caso de 3 átomos con enlaces conjugados, como por ejemplo el grupo -NO₂, se calcula una energía de tres cuerpos conjugados (van Duin et al. 2001). Esta energía está dada por la siguiente ecuación:

$$E_{coa} = p_{coa1} \cdot \frac{1}{1 + \exp(p_{coa2} \cdot \Delta_j^{val})} \cdot \exp \left[-p_{coa3} \left(-BO_{ij} + \sum_{n=1}^{neighbors(i)} BO_{in} \right)^2 \right] \cdot \exp \left[-p_{coa3} \cdot \left(-BO_{jk} + \sum_{n=1}^{neighbors(i)} BO_{kn} \right)^2 \right] \cdot \exp \left[-p_{coa4} \cdot (BO_{ij} - 1.5)^2 \right] \cdot \exp \left[-p_{coa4} \cdot (BO_{jk} - 1.5)^2 \right] \quad 2.48$$

2.3.9 Términos de ángulos de torsión

Energía de ángulo de torsión

Los términos de ángulos de torsión calculan la energía de interacción entre 4 átomos (ijkl) que se encuentran enlazados en la misma molécula (van Duin et al. 2001). Similar a los términos de ángulos de valencia, es importante que la contribución de energía por ángulos de torsión tienda a 0 cuando la suma de ordenes de enlace tienda a 0. Además, la energía de contribución por un ángulo de torsión debe ser 0 para cuando se obtenga un orden de enlace mayor a 1 (van Duin et al. 2001). Las ecuaciones 2.49 – 2.51 calculan la energía de ángulo de torsión.

$$\begin{aligned}
E_{tors} = & f_{10}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) \cdot \sin\theta_{ijk} \cdot \sin\theta_{jkl} \\
& \cdot \left[\frac{1}{2} V_2 \cdot \exp \left\{ p_{tor1} \cdot \left(BO_{jk}^\pi - 1 + f_{11}(\Delta_j, \Delta_k) \right)^2 \right\} \right. \\
& \left. \cdot \left(1 - \cos(2\omega_{ijkl}) \right) + \frac{1}{2} V_3 \cdot \left(1 + \cos(3\omega_{ijkl}) \right) \right]
\end{aligned} \tag{2.49}$$

$$\begin{aligned}
& f_{10}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) \\
& = [1 - \exp(-p_{tor2} \cdot BO_{ij})] \cdot [1 - \exp(-p_{tor2} \cdot BO_{jk})] \\
& \cdot [1 - \exp(-p_{tor2} \cdot BO_{kl})]
\end{aligned} \tag{2.50}$$

$$\begin{aligned}
& f_{11}(\Delta_j, \Delta_k) \\
& = \frac{1 + \exp[-p_{tor3} \cdot (\Delta_j^{angle} + \Delta_k^{angle})]}{1 + \exp[-p_{tor3} \cdot (\Delta_j^{angle} + \Delta_k^{angle})] + \exp[-p_{tor4} \cdot (\Delta_j^{angle} + \Delta_k^{angle})]}
\end{aligned} \tag{2.51}$$

Energía de enlaces conjugados en 4 cuerpos

Las ecuaciones 2.52 – 2.53 calculan la contribución de energía de los efectos de enlaces conjugados entre los átomos ijk y l que se encuentran dentro de la misma molécula (van Duin et al. 2001). La contribución máxima de energía de enlaces conjugados se obtiene cuando enlaces sucesivos tienen el valor de orden de enlace de 1.5, como por ejemplo en benceno y otros compuestos aromáticos.

$$E_{conj} = f_{12}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) \cdot p_{cot1} \cdot [1 + (\cos^2\omega_{ijkl} - 1) \cdot \sin\theta_{ijk} \cdot \sin\theta_{jkl}] \tag{2.52}$$

$$\begin{aligned}
& f_{12}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) \\
& = \exp \left[p_{\text{cot}2} \cdot \left(BO_{ij} - 1 \frac{1}{2} \right)^2 \right] \cdot \exp \left[-p_{\text{cot}2} \cdot \left(BO_{jk} - 1 \frac{1}{2} \right)^2 \right] \\
& \cdot \exp \left[-p_{\text{cot}2} \cdot \left(BO_{kl} - 1 \frac{1}{2} \right)^2 \right]
\end{aligned} \tag{2.53}$$

2.3.10 Interacciones por puentes de hidrógeno

Las interacciones por puentes de hidrógeno reciben un trato específico en los potenciales ReaxFF, estas interacciones dependen del orden de enlace y son específicas para átomos en conformaciones del tipo X-H --- Z.

$$\begin{aligned}
E_{Hbond} = p_{hb1} \cdot [1 - \exp(p_{hb2} \cdot BO_{XH})] \cdot \exp \left[p_{hb3} \left(\frac{r_{hb}^0}{r_{HZ}} + \frac{r_{HZ}}{r_{hb}^0} - 2 \right) \right] \\
\cdot \sin^8 \left(\frac{\Theta_{XHZ}}{2} \right)
\end{aligned} \tag{2.54}$$

2.3.11 Interacciones no enlazantes

Además de las interacciones debidas a vibraciones, en ReaxFF se consideran interacciones de repulsión a distancias cortas e interacciones de atracción a distancias largas (van Duin et al. 2001). Estas interacciones, calculadas a partir de las fuerzas van der Waals y fuerzas de Coulomb, se incluyen para todos los pares de interacción de átomos.

Corrección Taper

ReaxFF emplea la corrección Taper: un polinomio de orden 7 que está dado por la ecuación 2.55 (van Duin et al. 2001). Cada distancia r_{ij} entre dos pares de átomos en la expresión se multiplica por un término de Taper.

$$\begin{aligned} Tap = Tap_7 \cdot r_{ij}^7 + Tap_6 \cdot r_{ij}^6 + Tap_5 \cdot r_{ij}^5 + Tap_4 \cdot r_{ij}^4 + Tap_3 \cdot r_{ij}^3 + Tap_2 \cdot r_{ij}^2 \\ + Tap_1 \cdot r_{ij} + Tap_0 \end{aligned} \quad 2.55$$

Los términos en el polinomio aseguran que la primera, segunda y tercera derivada de las interacciones no enlazantes sean continuas y se igualen a 0 en el radio de corte. Los valores de Tap_0 a Tap_7 están dados en el esquema 2.56, donde R_{cut} es el radio de corte.

$$\begin{aligned} Tap_7 &= 20/R_{cut}^7 \\ Tap_6 &= -70/R_{cut}^6 \\ Tap_5 &= 84/R_{cut}^5 \\ Tap_4 &= -35/R_{cut}^4 \\ Tap_3 &= 0 \\ Tap_2 &= 0 \\ Tap_1 &= 0 \\ Tap_0 &= 1 \end{aligned} \quad 2.56$$

Energía por interacciones van der Waals

Para calcular la energía por interacciones van der Waals se utiliza el potencial Morse corregido por la separación (van Duin et al. 2001). El potencial Morse está dado por las ecuaciones

2.57 a 2.58 (van Duin et al. 2001). Con la ecuación 2.58 se incluye una barrera para repulsiones excesivamente altas entre dos átomos enlazados y átomos que comparten un ángulo de valencia.

$$E_{vdWaalts} = Tap \cdot D_{ij} \cdot \left\{ \exp \left[\alpha_{ij} \cdot \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}} \right) \right] - 2 \cdot \exp \left[\frac{1}{2} \cdot \alpha_{ij} \cdot \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}} \right) \right] \right\} \quad 2.57$$

$$f_{13}(r_{ij}) = \left[r_{ij}^{P_{vdW1}} + \left(\frac{1}{\gamma_w} \right)^{P_{vdW1}} \right]^{\frac{1}{P_{vdW1}}} \quad 2.58$$

Energía por interacciones Coulomb

Al igual que las interacciones van der Waals, las interacciones de Coulomb se toman en cuenta para todos los pares de átomos (van Duin et al. 2001). Este potencial de interacción está dado por la ecuación 2.59. La corrección de Taper también se utiliza también en esta ecuación. La ecuación está formulada de tal forma que evita una energía excesiva entre átomos a distancias cercanas.

$$E_{coulomb} = Tap \cdot C \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{\left[r_{ij}^3 + (1/\gamma_{ij})^3 \right]^{1/3}} \quad 2.59$$

2.4 Campo de fuerzas reactivo para estructuras de MoS₂

Los valores de los parámetros empleados en este trabajo se obtuvieron a partir del potencial de interacción desarrollado por Ostadhossein y colaboradores para sistemas incluyendo los átomos H/Mo/S, el cual se optimizó para estudiar propiedades como las energías de formación de cinco

diferentes tipos de vacancias, diversas barreras para la migración de vacancias y la barrera de transición entre las fases semiconductor 2H y la fase metálica 1T del MoS₂ (Ostadhossein et al. 2017) Este potencial de interacción ha sido utilizado para entender diversos fenómenos que ocurren en materiales basados en MoS₂, como son los mecanismos de formación de cristales de MoS₂, los cuales pueden llegar a cubrir áreas grandes en 2D cuando se usan polvos vaporizados en la reacción de sulfuración de trióxido de molibdeno a temperaturas entre 1000 y 1100 K (Tsafack et al. 2021). Chen y colaboradores también emplearon este potencial para estudiar el efecto estequiométrico del oxígeno en la formación de MoS₂ cristalino a partir de su estado amorfo (Chen et al. 2020), el cual inhibe el crecimiento del grano cristalino cuando precursores ricos en azufre u oxígeno son empleados. Noori y colaboradores usaron este potencial para estudiar la formación de nanoporos en monocapas de MoS₂ mediante el impacto de diferentes nanopartículas, estudiaron monocapas con fases 1T y 2H, encontrando que las monocapas de MoS₂ son más resistentes que el grafeno a ser perforadas con proyectiles hechos de carbono rígido y esférico a velocidades entre 2 y 23 km/s (Noori et al. 2021). Se ha empleado este potencial para reproducir la evolución estructural de capas de MoS₂ verticalmente alineadas a temperaturas hasta 1,000 °C, encontrando que estas se descomponen a temperaturas ~950 °C, la cual es una temperatura más baja que la temperatura de fusión de MoS₂ en bulto (Wang et al. 2019). Usando este potencial Zhu y colaboradores estudiaron la rotación de nanocopos de MoS₂ sobre superficies y encontraron que agregando estrés mecánico a la superficie puede ajustar la forma en que rotan los nanocopos (Zhu et al. 2019).

2.5 Radio de corte y lista de vecinos

Cuando se calcula la interacción entre dos átomos utilizando un potencial, es posible que esta interacción tenga un efecto muy diminuto debido a la distancia que se tiene entre los dos átomos (Chialvo & Debenedetti 1990). En base a esto, para ahorrar tiempo de simulación se trunca el potencial de interacción para un radio de corte de R_{cut} . La fuerza de la interacción calculada para separaciones entre 2 átomos por arriba de R_{cut} se considera 0 y solo se toman en cuenta las interacciones entre átomos dentro de una distancia igual o menor a la de R_{cut} .

Es posible reducir el tiempo de simulación aún más mediante la implementación de una lista de vecinos (Chialvo & Debenedetti 1990). Considerando que los átomos que tienen una distancia menor a $R_{vecinos}$ (la cual es mayor a R_{cut}) se mantienen dentro de esa distancia por un tiempo corto (varios pasos de simulación), se crea una lista de esos átomos que caen dentro de $R_{vecinos}$. Así por una serie de pasos, que en la práctica están en el rango de decenas de pasos, solamente se tomarán en cuenta los que se encuentran en la lista de vecinos y esta lista se actualizará cada cierto número de pasos fijos.

2.6 Condiciones de simulación

Los algoritmos empleados están implementados en el código abierto para el simulador paralelo, masivo, atómico / molecular a gran escala (LAMMPS por sus siglas en inglés) desarrollado por Plimpton y colaboradores (Thompson et al. 2022). La interacción entre las cargas electrónicas de los átomos fue calculada usando el algoritmo de partícula- partícula, partícula – mesh (PPPM) (Beckers et al. 1998). Las simulaciones de DM se realizaron a condiciones de vacío utilizando el termostato de Berendsen (Lemak & Balabaev 1994). El volumen de caja de simulación y el número de átomos se mantuvo constante (NVT). Para investigar que el termostato no afectara las propiedades obtenidas algunas simulaciones se realizaron sin el termostato, pero manteniendo la energía total del sistema constante (NVE). Las condiciones iniciales para estas simulaciones fueron las conformaciones y el momento de los átomos que se obtuvieron en las simulaciones NVT una vez que se alcanzó el equilibrio. El momento angular y lineal de todos los sistemas se ajustó a un valor de cero durante las simulaciones para evitar que parte de la energía cinética se convirtiera en movimientos lineales o angulares. El paso de tiempo utilizado para todas las simulaciones fue de 0.1 fs, el cual es requerido para evitar que las cargas puntuales fluctúen dentro de un rango de valores razonables de $\pm 10\%$ (Senftle et al. 2016).

2.7 Conformaciones iniciales de las estructuras de MoS₂

Las conformaciones de MoS₂ que se estudiaron tienen una estructura hexagonal con tamaños entre una estructura de Mo₁₂S₂₄ y una estructura de Mo₂₄₃S₄₈₆, con diámetros externos entre 8.64 y 47.80 Å (Figura 2.3). Realizar simulaciones para conformaciones más grandes a la de Mo₂₄₃S₄₈₆ no fue factible debido a los recursos computacionales disponibles. La conformación inicial de la estructura de Mo₁₂S₂₄, que se utilizó para modelar la conformación inicial (distancias de enlace y ángulos) del resto de las estructuras mayores, correspondió a la conformación de la energía mínima a 0 K, que utilizó la Teoría del Funcional de Densidad (DFT), la correlación funcional de intercambio híbrido B3P86 y los potenciales de interacción efectivos de LANL1 (Mo) y LANL2 (S), realizados previamente por Zakharov et al. (Zakharov et al. 2006). Se codificó un algoritmo en lenguaje fortran para obtener las estructuras a tamaños mayores partiendo de la estructura base Mo₁₂S₂₄. La conformación de cada estructura de MoS₂ se construyó como un conjunto de anillos de unidades de MoS₂ concéntricos y contiguos. Por ejemplo, la estructura Mo₁₂S₂₄ se construyó a partir de 2 anillos concéntricos: 1 anillo central de 3 unidades de MoS₂ en el centro y 1 anillo exterior de 6 unidades de MoS₂. La estructura Mo₂₇S₅₄ fue construida a partir de los anillos del Mo₁₂S₂₄, pero agregando un anillo exterior de 15 unidades de MoS₂. Este procedimiento se repitió hasta obtener la conformación de la estructura Mo₂₄₃S₄₈₆. Para obtener las conformaciones de las estructuras con una perforación central, se eliminaron unidades de MoS₂ equivalentes a la cantidad de unidades de MoS₂ que tienen estructuras de menor tamaño. Por ejemplo, eliminando los átomos que corresponden a la estructura Mo₇₅S₁₅₀ del centro de una estructura Mo₂₄₃S₄₈₆. Estas estructuras se nombraron como la conformación completa y el nombre de la conformación eliminada separada de un guion. Mo₂₄₃S₄₈₆ - Mo₇₅S₁₅₀ correspondería a la estructura de Mo₂₄₃S₄₈₆ con un poro central del tamaño de una estructura Mo₇₅S₁₅₀. Para las conformaciones en multicapa, se tomó la conformación de la estructura deseada en equilibrio y se replicó en la dirección normal a la superficie de las capas atómicas con orientaciones que corresponden a una orientación 2H o 3R. Esto se repitió hasta obtener la cantidad de capas deseadas en la estructura.

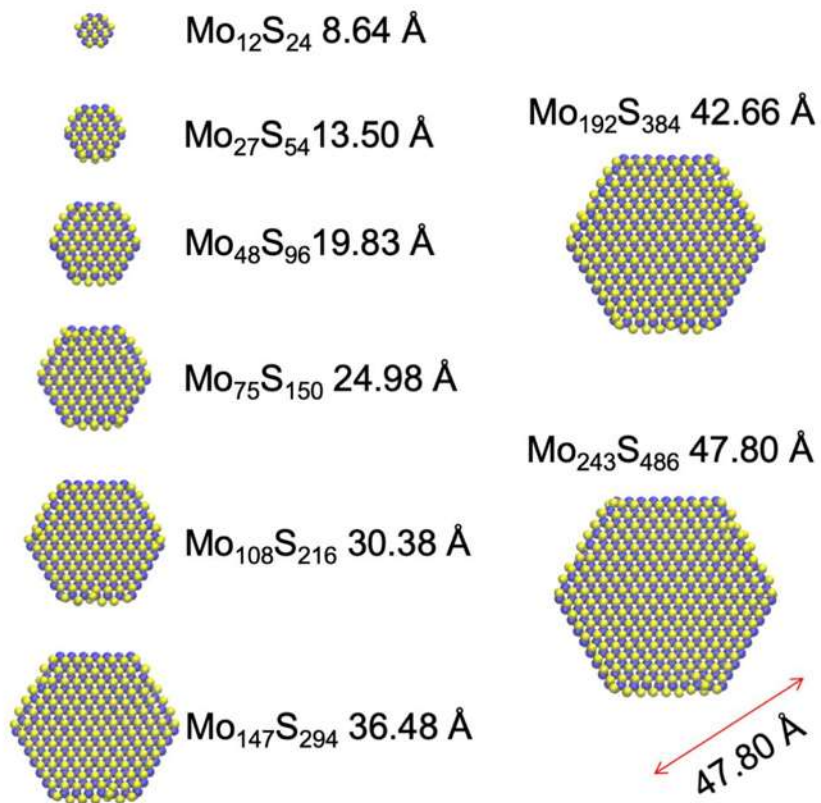


Figura 2.3 Monocapas de MoS_2 simuladas en este trabajo conteniendo estructuras entre $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ y $\text{Mo}_{243}\text{S}_{486}$. La monocapa más pequeña está compuesta por dos anillos hexagonales y concéntricos de MoS_2 , mientras que la mayor por 9 anillos. Las esferas en amarillo representan átomos de azufre, mientras que las azules representan átomos de molibdeno.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

Se presentan estructuras hexagonales nuevas basadas en MoS₂ formando monocapas, bicapas, multicapas y sus correspondientes contrapartes conteniendo poros, así como análisis de la estabilidad de dichas estructuras en términos de la energía total del sistema, bajo condiciones isotérmicas y de energía constante.

3.1 Simulaciones de las monocapas de MoS₂

Las monocapas de MoS₂ sin poro central fueron las primeras estructuras simuladas. La estructura de menor tamaño simulada fue la de Mo₁₂S₂₄ y la de mayor tamaño fue la de Mo₂₄₃S₄₈₆. Se utilizó el potencial ReaxFF a condiciones NVT con una temperatura de 298.15 K a condiciones de vacío. Las monocapas de MoS₂ tienen una estructura hexagonal con 2 tipos de bordes: 3 bordes con átomos de molibdeno expuestos y 3 bordes con átomos de azufre expuestos. En literatura se menciona que los bordes de Mo pueden alcanzar una mayor estabilidad cuando están cubiertos parcialmente por átomos de S (Lauritsen et al. 2007; Ni & Wang 2015). En este trabajo, se mantuvo la estructura de MoS₂ en su forma hexagonal sin átomos de azufre adicionales para estabilizar los bordes de molibdeno debido a que no se simularon interacciones entre los bordes y otras estructuras, además de que siendo estructuras tan pequeñas se perdería la estequiometría naturalmente presente en estructuras macroscópicas de MoS₂. Los diámetros de las estructuras de MoS₂ se encuentran entre 0.86 nm (Mo₁₂S₂₄) y 4.78 nm (Mo₂₄₃S₄₈₆). La evolución de la conformación de la monocapa de Mo₂₄₃S₄₈₆ se muestra en la Figura 3.1 en términos de la energía total del sistema dividido entre el número de unidades de MoS₂ de la estructura (243 unidades para Mo₂₄₃S₄₈₆), $E_{\#MoS_2}$, lo cual se hizo para poder comparar la estabilidad del sistema con otras estructuras de diferente tamaño o diferente forma. La monocapa Mo₂₄₃S₄₈₆ alcanza el equilibrio en un tiempo de aproximadamente 300 ps, lo cual es un tiempo relativamente corto, entre más grandes los sistemas, mayor es el tiempo que requiere para estabilizarse (Rivera & Douglas 2019b).

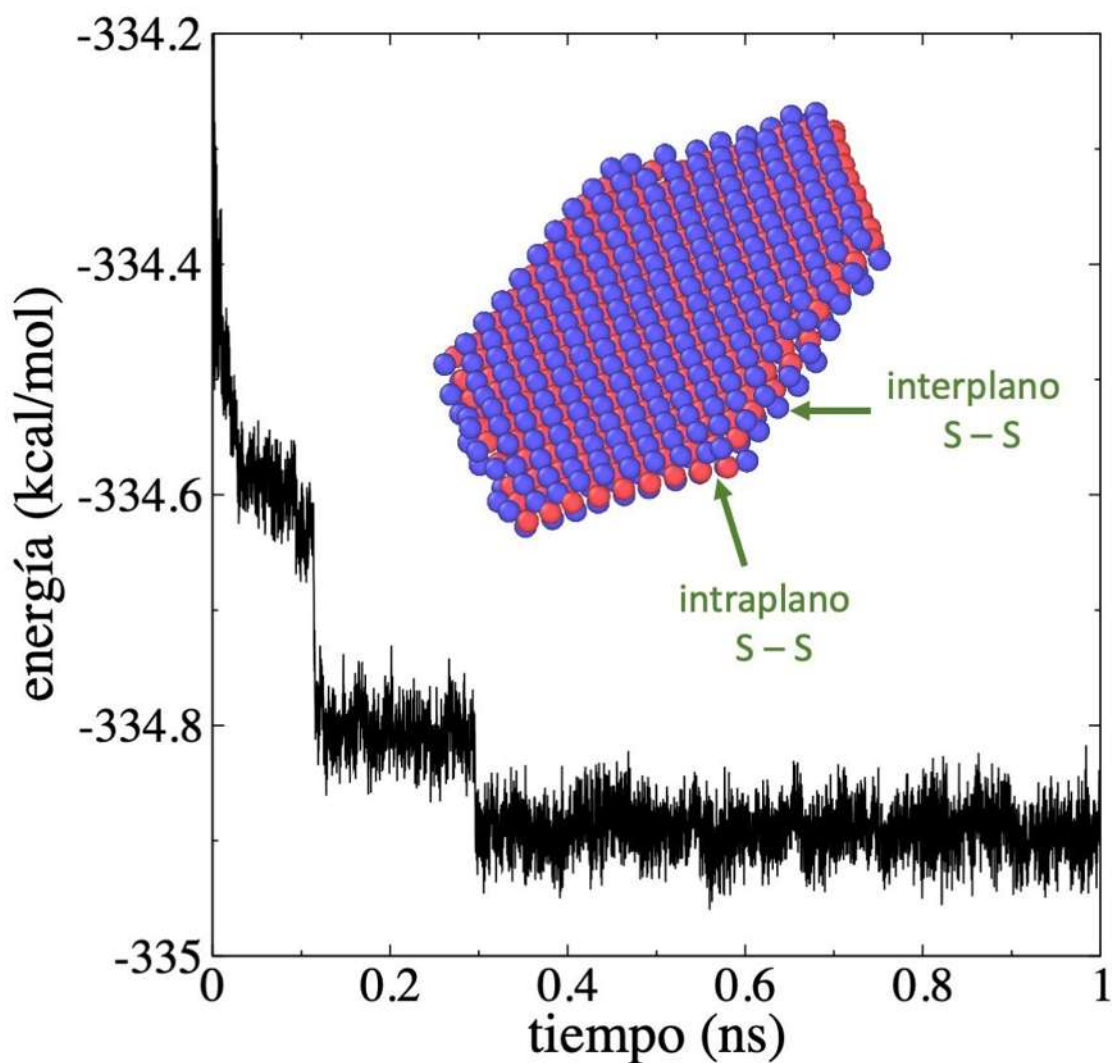


Figura 3.1 Cambio en la $E_{\#MoS_2}$ en función del tiempo de simulación para la monocapa $Mo_{243}S_{486}$. La simulación se llevó a cabo a condiciones NVT con una temperatura de 298.15 K. La captura en la figura corresponde a la conformación en equilibrio y señala los tipos de enlaces S – S que se pueden formar en la estructura. Las esferas rojas y azules representan los átomos de Mo y S respectivamente.

A partir de los 300 ps, la energía fluctúa alrededor de un valor constante, el cual para este sistema es de -334.9 kcal/mol, partiendo de la estructura sin equilibrar, cada una de las unidades de MoS₂ que componen el sistema alcanzan una energía de estabilización promedio que es ~0.7 kcal/mol más negativa que el valor inicial sin equilibrar, entre más grande y negativa sea la energía de las partículas, mayor será su estabilidad. Las estructuras de menor tamaño alcanzaron el equilibrio en menos tiempo. La monocapa de Mo₁₂S₂₄ alcanzó el equilibrio en solo un par de picosegundos. El valor obtenido de $E_{\#MoS_2}$ es un valor promedio, y se espera que las unidades localizadas en el centro de la estructura sean más estables que las localizadas cerca de los bordes por el hecho de que están rodeadas por un mayor número de unidades que crean estabilidad adicional.

En la Figura 3.1, se observan caídas drásticas en $E_{\#MoS_2}$ que corresponden a cambios químicos en la estructura de la nanopartícula Mo₂₄₃S₄₈₆. Estos cambios químicos ocurren en los bordes de la estructura y conllevan la formación de enlaces S – S, los cuales comúnmente no se enlazan entre sí a través de enlaces químicos, ellos enlazan dos átomos de molibdeno y forman dos planos de azufre formando una estructura en forma de sándwich con el plano central de molibdenos. Este proceso no muestra tener una barrera energética y se observa para todas las monocapas simuladas, inclusive se presentan en las más pequeñas como en el Mo₁₂S₃₆. En la mayoría de las reacciones químicas hay una barrera energética que tienen que vencer los reactivos para llegar a un estado estacionario y de ahí estabilizarse a energías más negativas que las presente en el estado estacionario. En los cambios observados en este sistema no parece presentarse ninguna barrera energética, la reacción solo se da espontáneamente sin esa barrera. Cambios energéticos similares se han observado durante simulaciones de desplegamientos de proteínas (S. et al. 2008).

La conformación en equilibrio de la estructura Mo₂₄₃S₄₈₆ se muestra en el recuadro de la Figura 3.1 donde se señalan los enlaces de S – S que se formaron. Se observa la formación de dos tipos de enlaces S – S en los bordes de la estructura. El primer tipo de enlace se forma entre los planos atómicos de azufre, inferior y superior de la estructura (enlace S – S interplanar). El segundo tipo de enlace S – S se forma entre dos átomos de azufre que son parte del mismo plano de azufres (enlace S – S intraplanar). La formación de enlaces S – S intraplanar se observaron con menor

frecuencia durante las simulaciones. Se ha reportado en la literatura que la formación de enlaces S – S ayuda con la estabilización de los bordes de la estructuras de MoS₂ (Gao et al. 2017; Lobos et al. 2003). La formación de enlaces S – S también se puede realizar mediante la aplicación de una carga mecánica sobre la estructura (Mortazavi et al. 2016). Los cambios de energía durante la formación de enlaces S – S no muestra tener un valor único, lo cual indica que su formación ocurre a través de diferentes mecanismos, los cuales serían eventos raros.

La $E_{\#MoS_2}$ calculada a 298.15 K para cada una de las ocho estructuras estudiadas entre Mo₁₂S₃₆ y Mo₂₄₃S₄₈₆ se graficó en función del número de unidades de MoS₂ y se muestra en la Figura 3.2. El conjunto de valores de $E_{\#MoS_2}$ muestra un decaimiento exponencial a valores más negativos a medida que aumenta la cantidad de unidades de MoS₂ para las monocapas y esta tendencia converge a un valor de -342.3 kcal/mol, el cual está señalado por la línea azul que se muestra en la gráfica, se esperaría que sistemas macroscópicos presentaran este valor en promedio. La diferencia entre el valor de convergencia a un valor muy grande de unidades de MoS₂ y el valor de la monocapa más grande estudiada en este trabajo (Mo₂₄₃S₄₈₆) es de aproximadamente 7.41 kcal/mol (0.32 eV). Esto indica que, en promedio, la energía de cada unidad de MoS₂ en la monocapa (Mo₂₄₃S₄₈₆) es aproximadamente 0.32 eV mayor (más positivo) cuando lo comparamos con las unidades presentes en monocapas macroscópicas y por lo tanto las monocapas Mo₂₄₃S₄₈₆ son menos estables y reaccionan más fácilmente. La monocapa más pequeña estudiada en este trabajo (Mo₁₂S₂₄) muestra una diferencia de 36.13 kcal/mol (1.56 eV) comparado con el valor macroscópico.

Realizando una extrapolación utilizando la tendencia de los valores de $E_{\#MoS_2}$ en la Figura 3.2 se predice que para obtener monocapas que son 0.1 eV menos estables que los valores promedio presentes en las monocapas macroscópicas se necesita una monocapa con una estructura de Mo₂₁₈₇S₄₃₇₄, mientras que para obtener una diferencia menor a 0.01 eV se necesita una monocapa con una estructura de Mo_{155,552}S_{311,104}. Estas monocapas tendrían un diámetro de 29 y 80 nm respectivamente, los cuales son diámetros entre 6 y 20 veces más grandes que el diámetro de la monocapa simulada más grande en este trabajo (Mo₂₄₃S₄₈₆).

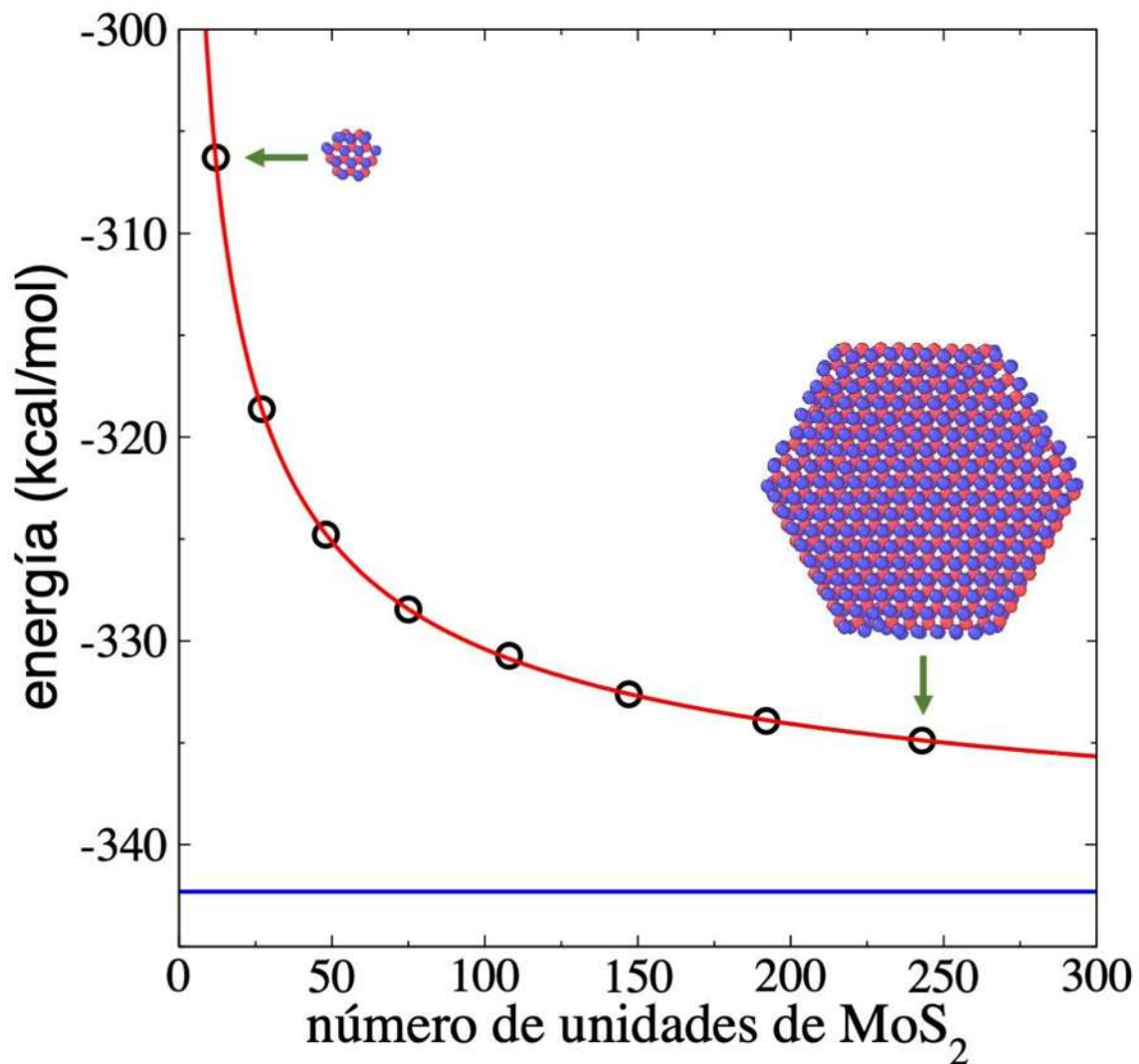


Figura 3.2 $E_{\#MoS_2}$ de equilibrio de las monocapas de MoS₂ en función del número de unidades de MoS₂ que compone la monocapa. Las simulaciones se llevaron a cabo a condiciones NVT con una temperatura de 298.15 K. La línea roja representa un ajuste de decaimiento exponencial y la línea azul el valor de tendencia del ajuste a valores grandes. Los esquemas de las monocapas corresponden a las conformaciones de la monocapa de menor tamaño (Mo₁₂S₂₄) y la monocapa de mayor tamaño (Mo₂₄₃S₄₈₆). Las esferas rojas y azules en las capturas representan los átomos de molibdeno y azufre respectivamente.

Los valores obtenidos para el tamaño límite que se considera macroscópico en monocapas de MoS₂ están prácticamente en la escala de los micrómetros (0.08 μm), no se encontró ningún otro estudio de referencia similar con monocapas de otro material, pero en fases fluidas, bajo condiciones periódicas que simulan amplias interfases de sistemas en equilibrio líquido / vapor de sistemas modelo, interaccionando solo con fuerzas de van der Waals como aquellas presentes en los gases nobles o el metano (Rivera & Douglas 2019a,b), se encontró que el valor límite al que ya no existen efectos del tamaño del sistema también corresponden a valores en la escala micrométrica ($\sim 0.27 \mu\text{m}$), por lo que la escala micrométrica parecería el valor límite que divide la escala macrométrica de aquellos sistemas más pequeños, influenciados por el tamaño del sistema.

Las contribuciones a la energía total, E_p y E_k , por unidad de MoS₂ son mostradas en las Figuras 3.3 como función del número de unidades que compone cada una de las monocapas de MoS₂ a 298.15 K. La energía potencial se muestra en la Figura 3.3a junto con la energía total del sistema para comparación, sigue la misma tendencia que la energía total, solo que los valores de E_p son ligeramente más negativos, la diferencia entre ellos corresponde a la energía cinética del sistema y es mostrada en la Figura 3.3b. La tendencia observada de la comparación de la energía total y la energía potencial es esperada ya que la energía cinética siempre tiene valores positivos, ya que las contribuciones a la energía siempre son positivas dado que se toma el cuadrado de las velocidades para calcular la energía cinética, por lo que no importa si estas son positivas o negativas, su cuadrado siempre es positivo.

La tendencia observada en la energía cinética para las estructuras de MoS₂ más pequeñas es interesante, ya que el valor promedio de la energía cinética es más pequeño en las estructuras más pequeñas y este crece hasta alcanzar un valor asintótico en estructuras más grandes, estructuras más grandes que Mo₁₀₈S₂₁₆ presentan un valor promedio de energía cinéticas más o menos constante. Dado que todos los sistemas se simulaban a la misma temperatura (298.15 K), se esperaría tener un valor constante de energía cinética para todos los sistemas, pero las ligeras diferencias, menos de 0.08 kcal/mol se pueden atribuir a las distribuciones que toma el sistema, en sistemas más pequeños las diferencias entre el comportamiento de los átomos del borde y los del centro probablemente son más marcadas, lo que produciría un valor promedio ligeramente inferior.

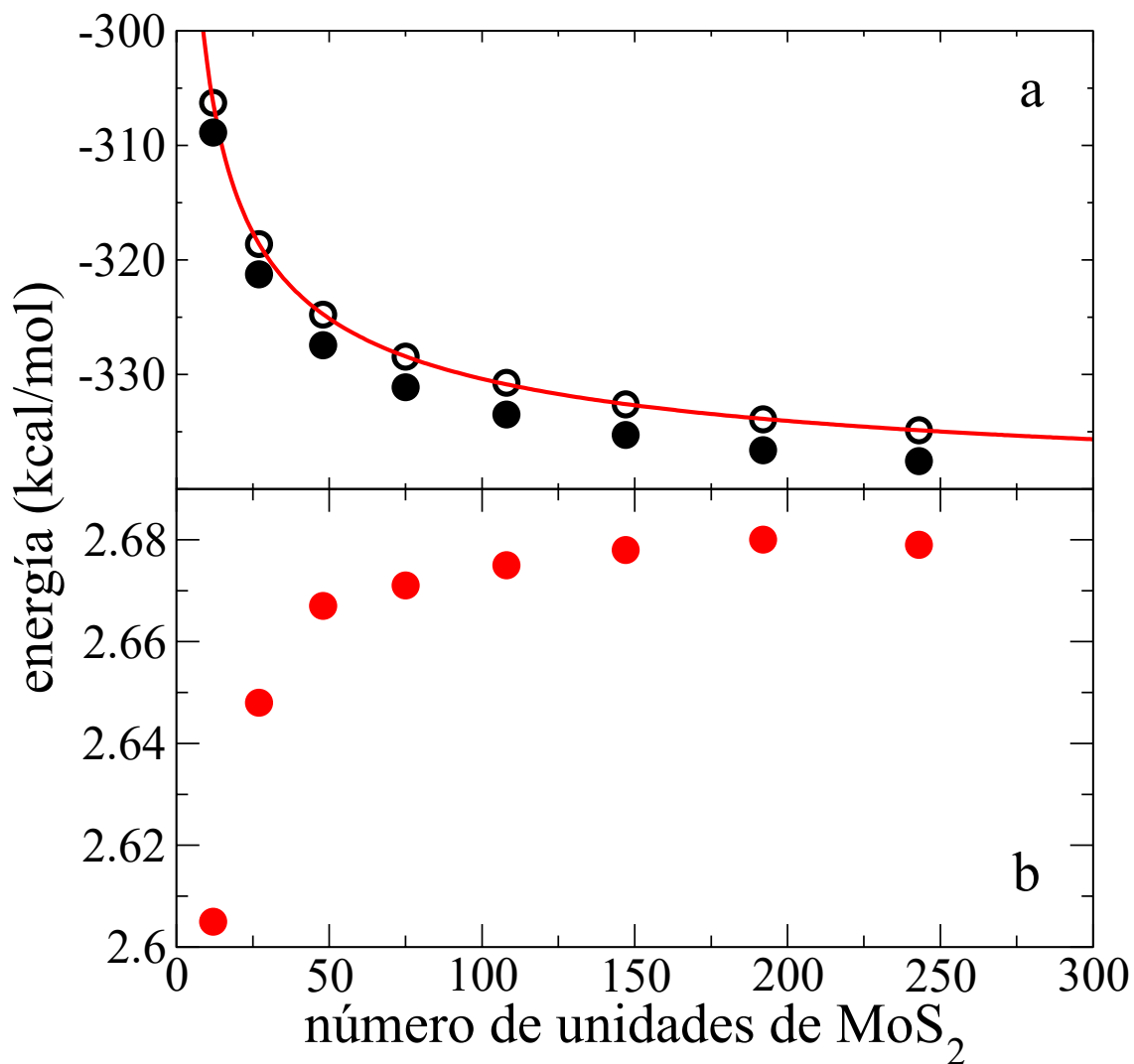


Figura 3.3 a) E_p (círculos negros) y b) E_k por unidad de MoS₂ de equilibrio de las monocapas de MoS₂ en función del número de unidades de MoS₂ que compone la monocapa. Las simulaciones se llevaron a cabo a condiciones NVT con una temperatura de 298.15 K. Los círculos abiertos representan el valor de la energía total y la línea roja el ajuste de los datos a una expresión de crecimiento exponencial.

3.2 Efecto de la temperatura en monocapas de MoS₂

Se estudio el efecto de la temperatura sobre una monocapa de Mo₂₄₃S₄₈₆ variando la temperatura linealmente, elevándola 100 K cada 300 ps, desde 298.15 K hasta llegar a los 1100 K. Se eligió la temperatura límite superior de 1100 K porque análisis termo gravimétricos experimentales, han mostrado que el MoS₂ en bulto bajo atmosfera de nitrógeno empieza a descomponerse alrededor de 400 °C (673.15 K), con pérdidas de peso pronunciadas que comienzan alrededor de los 800 °C (1073.15 K) y perdida del 90% de la masa alrededor de los 1000 °C (1273.15 K) (Pandey et al. 2016). Las conformaciones obtenidas a través de este análisis probablemente no representan conformaciones de estados estacionarios ya que la temperatura no se mantiene constante, pero deberán estar cercanas a esos estados estacionarios. La Figura 3.4 muestra capturas de la conformación de la estructura a diferentes temperaturas entre 298.15 y 1100 K, junto con el esquema de calentamiento y los diferentes análisis posteriores para la estructura a 1100 K. Inicialmente, se alcanza a ver un aumento en las vibraciones de la estructura debido al aumento en la energía cinética por la temperatura.

Al principio, la energía cinética adicional aumentó las vibraciones en el plano de la monocapa, pero entre 300 y 400 K, las capas comenzaron a doblarse y desdoblarse periódicamente fuera del plano de la monocapa de MoS₂. Conforme aumento la temperatura el comportamiento de doblamiento / desdoblamiento fue más pronunciado. A 1100 K, un poco más allá del límite experimental de estabilidad térmica, donde se observa una pérdida considerable de masa en análisis termogravimétricos en capas de MoS₂ en bulto (Pandey et al. 2016), el comportamiento de flexión fue más pronunciado. Se mantuvo la temperatura a 1100 K en el ensamble NVT y el comportamiento observado, se puede describir como un doblamiento y desdoblamiento periódicos de la monocapa, con los bordes opuestos llegando a estar casi en contacto y volviéndose a separar. Los bordes doblados cambiaban periódicamente, se turnaban y formaban un poro en el centro de la capa, como el proceso de hacer limonada y aplastar un limón a mano. Se mantuvo la temperatura en 1100 K durante varios nanosegundos y la flexión periódica también mantuvo su comportamiento.

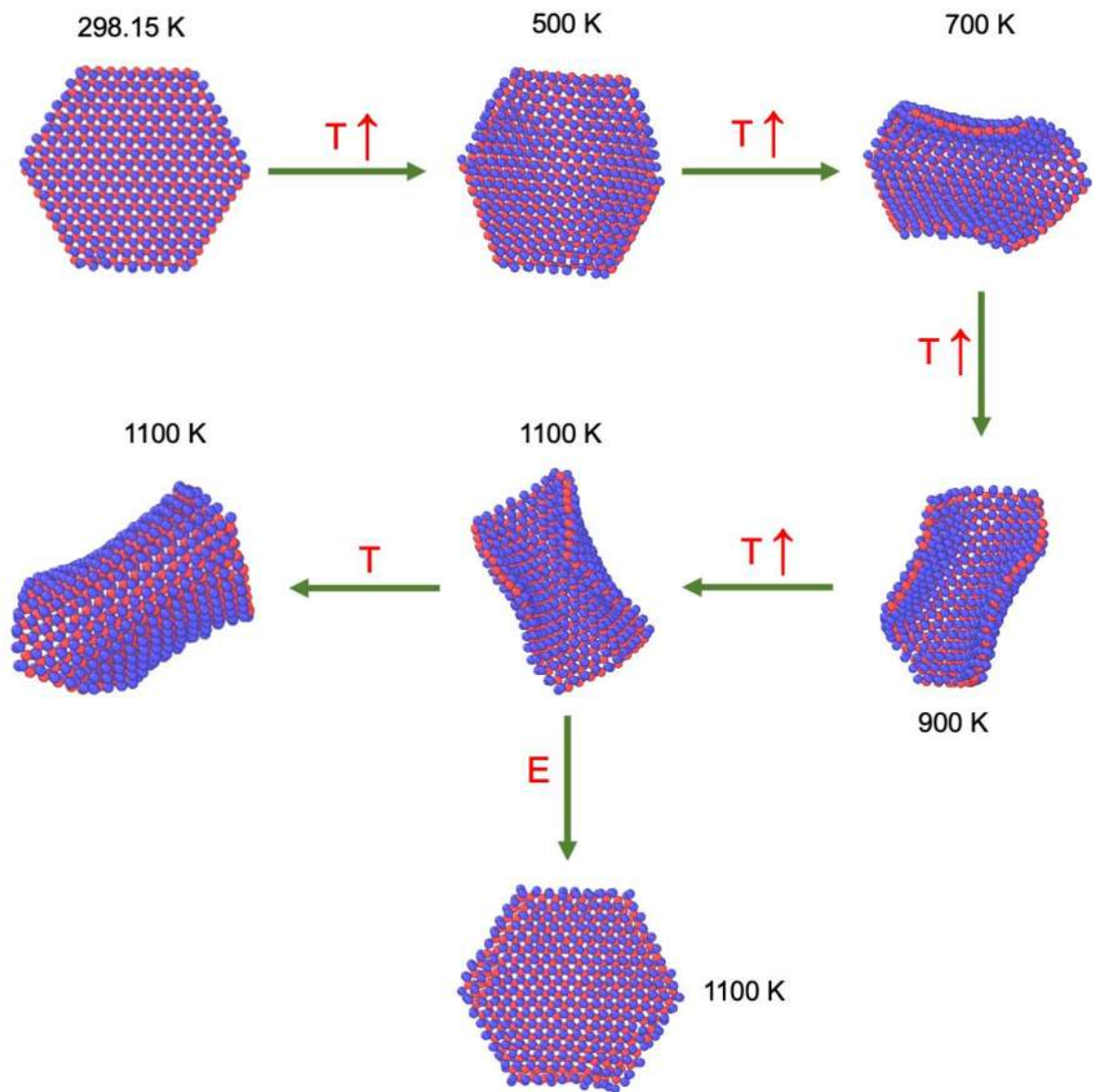


Figura 3.4 Capturas de las estructuras de las monocapas de Mo₂₄₃S₄₈₆ en vacío a diferentes etapas de calentamiento. De 298.15 a 1100 K se aumentó la temperatura de la monocapa a razón de 100 K cada 300 ps. A 1100 K, la monocapa se mantuvo a temperatura (T) constante durante varios nanosegundos. En una simulación paralela, la escama también se simuló en condiciones de energía (E) constante durante varios nanosegundos. Las esferas rojas y azules representan átomos de molibdeno y azufre, respectivamente.

Una estructura como la de la monocapa de $\text{Mo}_{243}\text{S}_{486}$ a 1100 K sería de mucha utilidad como actuador en sistemas donde se quisiera tener un control en función de la temperatura, ya que en el centro de ella se podrían almacenar compuestos que se liberarían cuando la monocapa alcanzó temperaturas más bajas.

Para verificar la causa del efecto ondulatorio en los bordes de la monocapa de $\text{Mo}_{243}\text{S}_{486}$ a temperaturas mayores a 400 K, se realizó una simulación adicional a condiciones de energía constante (NVE). Para iniciar la simulación a energía constante, se tomó la última configuración de la monocapa a la temperatura de 1100 K (posiciones y momentos) de la simulación que se realizó a condiciones de temperatura constante (NVT). Los resultados de la simulación a condiciones NVE muestran que, después de un par de ns, la monocapa dejó de doblarse fuera del plano y recuperó el comportamiento de vibración en el plano que forma la monocapa. Inicialmente, durante la simulación NVE, la temperatura de la monocapa cayó 50 K en 0.4 ns y, después de eso, aumentó lentamente hasta alcanzar la T original de 1100 K (Figura 3.5). En condiciones NVE, el termostato detiene el comportamiento de doblamiento inducido en los bordes, y la energía cinética adicional en los bordes (ganada durante el proceso a condiciones NVT) se transforma en energía potencial, lo que probablemente contribuye a interacciones más cohesivas en el plano, lo que lentamente se reduce, y se transforma nuevamente en energía cinética en el plano hasta que el sistema recupera su temperatura original. Por lo tanto, el comportamiento de flexión observado de las monocapas flexibles en condiciones NVT es un artefacto creado por el termostato. La aplicación continua de un termostato en la monocapa flexible indujo un comportamiento acumulativo de energía cinética en los bordes, lo que induce el proceso de doblamiento, y una vez que el doblamiento alcanza una deformación máxima de la monocapa, las fuerzas de restauración creadas por los átomos estresados a conformaciones no naturalmente presente en ellos, especialmente en el centro de la monocapa donde los átomos son más cohesivos, hacen que se retraigan los bordes doblados, pero el desdoblamiento crea un momento inercial que hace que otra parte de la monocapa se doble. La recuperación de la temperatura en condiciones NVE indica que el valor de la energía total es el mismo en las capas de flexión y no flexión y la diferencia entre ambos estados (flexión y no flexión) probablemente se origina en cómo se distribuye la energía total entre sus dos contribuciones (energía cinética y potencial).

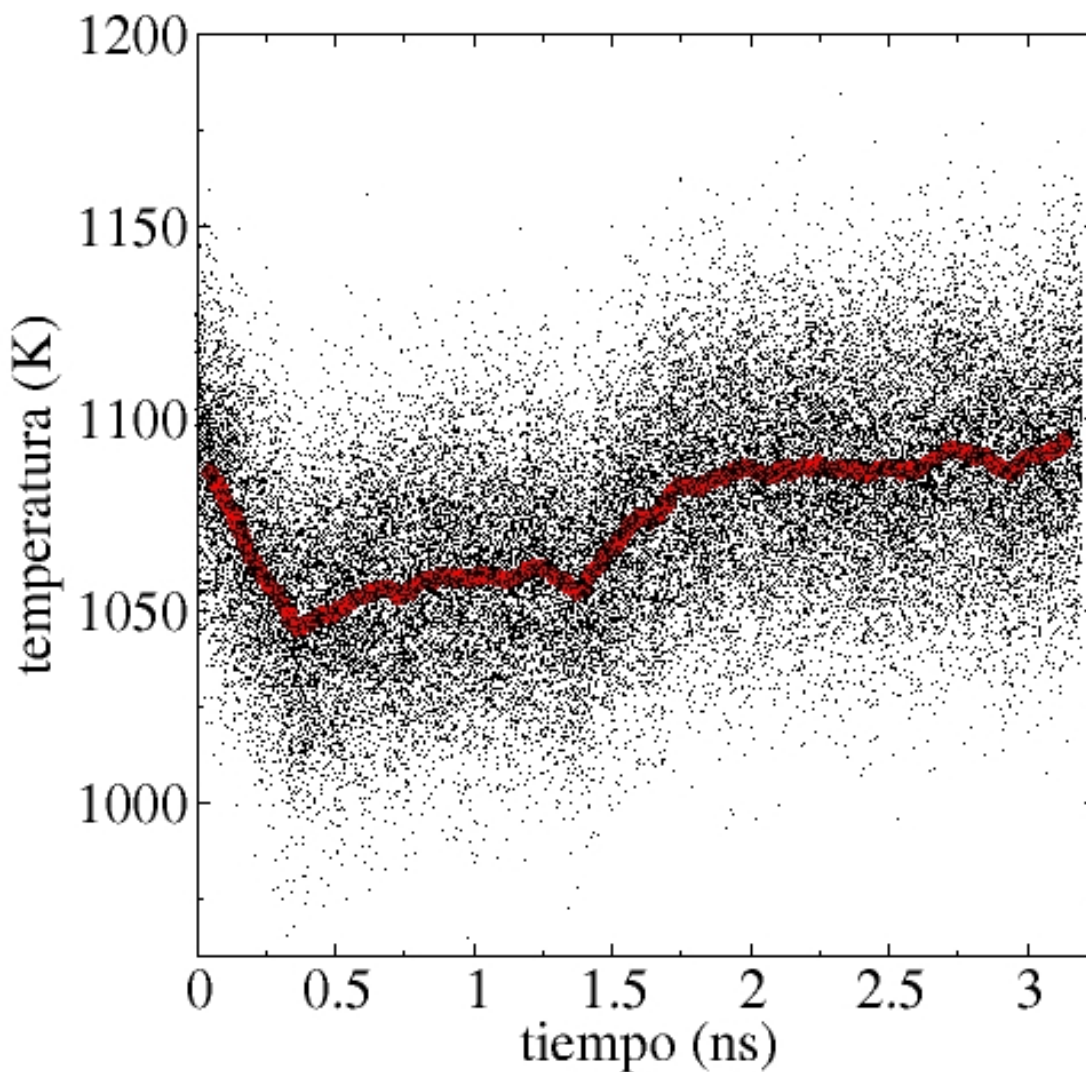


Figura 3.5 Cambio de la temperatura de la monocapa $\text{Mo}_{243}\text{S}_{486}$ en función del tiempo de simulación. La simulación corresponde a la transición de las condiciones NVT a NVE y se llevó a cabo a las condiciones NVE. Para la conformación inicial se tomó la monocapa de $\text{Mo}_{243}\text{S}_{486}$ en equilibrio a 1100 K a partir de una simulación a condiciones NVT mostrando los efectos de doblamiento de la monocapa. Cada punto representa un promedio de las últimas 100 configuraciones. La línea roja representa el valor promedio para cada 1000 configuraciones.

Bajo el esquema reportado anteriormente, se investigó como se distribuían los valores de la energía total de la monocapa a las diferentes temperaturas en el experimento del escaneo de las conformaciones entre 298.15 y 1100 K. Una distribución más amplia de valores en la energía total del sistema a una temperatura dada indicaría que es posible que las monocapas tenderán a cambiar de fase a esa temperatura, ya que una energía total ampliamente distribuida indica que se están alcanzando conformaciones muy estresadas que serían más propicias a cambiar de fase. En la Figura 3.6 se muestra el perfil de la energía total por unidad de MoS₂ de la monocapa Mo₂₄₃S₄₈₆ en función de la temperatura entre 298.15 y 1500 K, mucho más allá del rango de temperaturas a la que el MoS₂ en bulto se descompone experimentalmente (Pandey et al. 2016).

Para temperaturas menores a 1138 K, la magnitud de la energía total en la Figura 3.6 decrece linealmente (los valores se hacen menos negativos) conforme aumenta la temperatura, indicando que la monocapa se vuelve menos estable a medida que la temperatura aumenta. Curiosamente, el cambio en la energía total es de un poco más de la mitad de un eV de 298.15 a 1138 K, lo que indicaría que probablemente no ocurrieron cambios químicos (rotura o reordenamiento de enlaces) durante este proceso de calentamiento, en concordancia con las conformaciones que se observaron hasta 1100 K (Figura 3.4). Cuando el sistema llega a 1138 K en las simulaciones de escaneo de temperaturas, se alcanza un valor máximo en el perfil de la energía total, experimentalmente este valor límite se encuentra en la región límite de estabilidad térmica para MoS₂ en bulto (Pandey et al. 2016), y el valor máximo probable indica que esta es la temperatura más alta a la que la monocapa permanece cohesiva. Más allá de 1138 K y hasta 1258 K, la energía total disminuye cuando se incrementó la temperatura. En esta región, el sistema detuvo su comportamiento de flexión, recuperó espontáneamente el comportamiento de vibraciones en el plano, pero empezó a mostrar pérdida de masa a través de la liberación de algunos dímeros de azufre originados en los bordes, los cuales eran enlaces S – S de los bordes que se separaron de la monocapa como se observa en la Figura 3.7. En el rango de valores de 1258 a 1500 K, el sistema comenzó nuevamente a reducir su estabilidad a medida que aumentaba la temperatura, lo cual se manifiesta por una reducción en la magnitud de la energía total conforme aumenta la temperatura. El valor de la energía total corresponde no solo a la monocapa de MoS₂ sino también a las contribuciones debidas a los dímeros de azufre liberados.

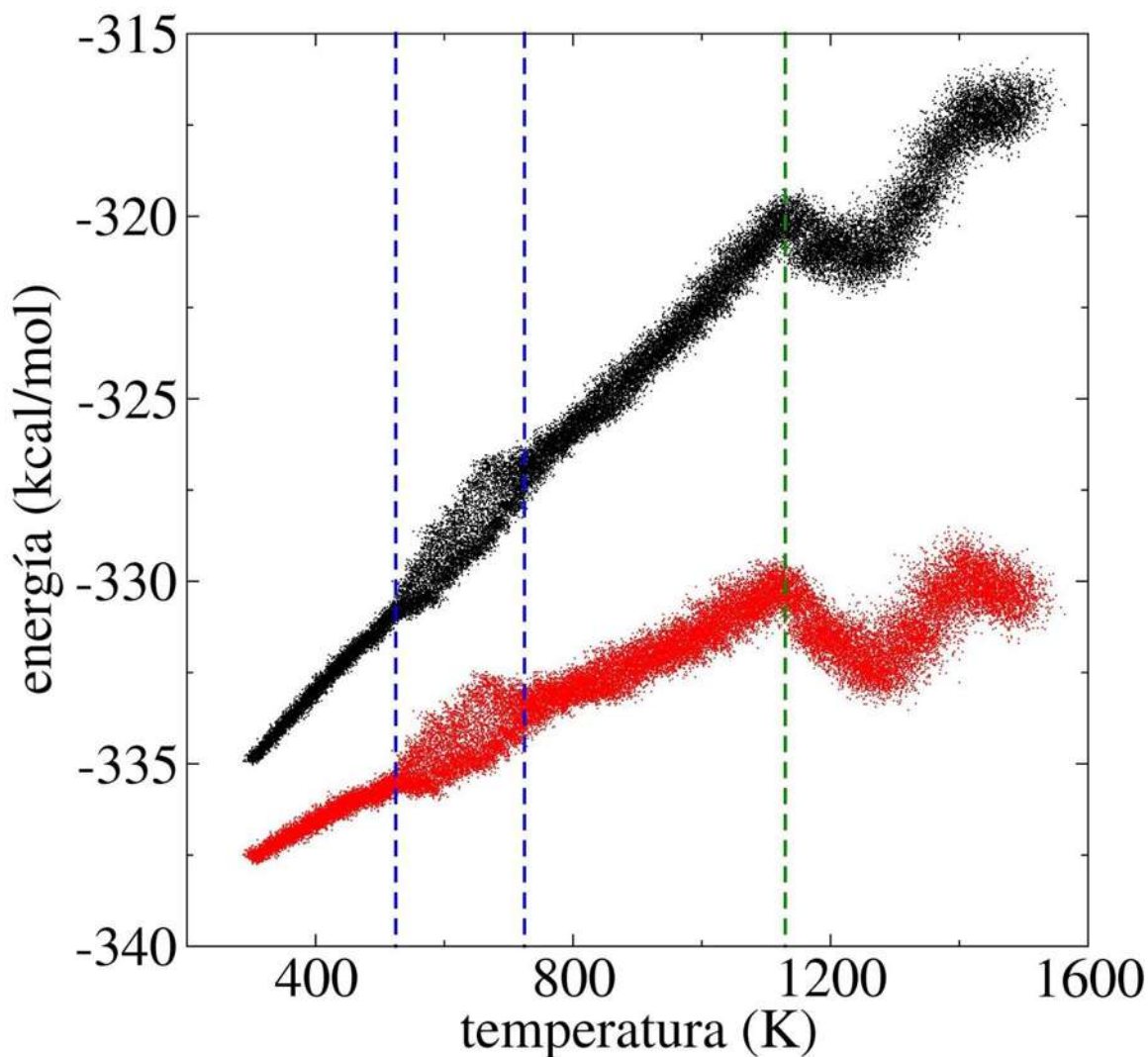


Figura 3.6 Escaneo de $E_{\#MoS_2}$ de monocapas de $Mo_{243}S_{486}$ (puntos negros) en función de la temperatura instantánea, en condiciones de vacío y bajo el ensamble NVT. Los puntos rojos representan los valores de la energía potencial divididos por el número de unidades de MoS_2 . La temperatura fue aumentada de 298.15 a 1500 K a una velocidad de 100 K cada 300 ps. Las líneas en azul discontinuas delimitan la región de altas fluctuaciones en los valores de la energía entre 525 y 725 K. La línea roja discontinua delimita la región de dependencia lineal de $E_{\#MoS_2}$ con la temperatura.

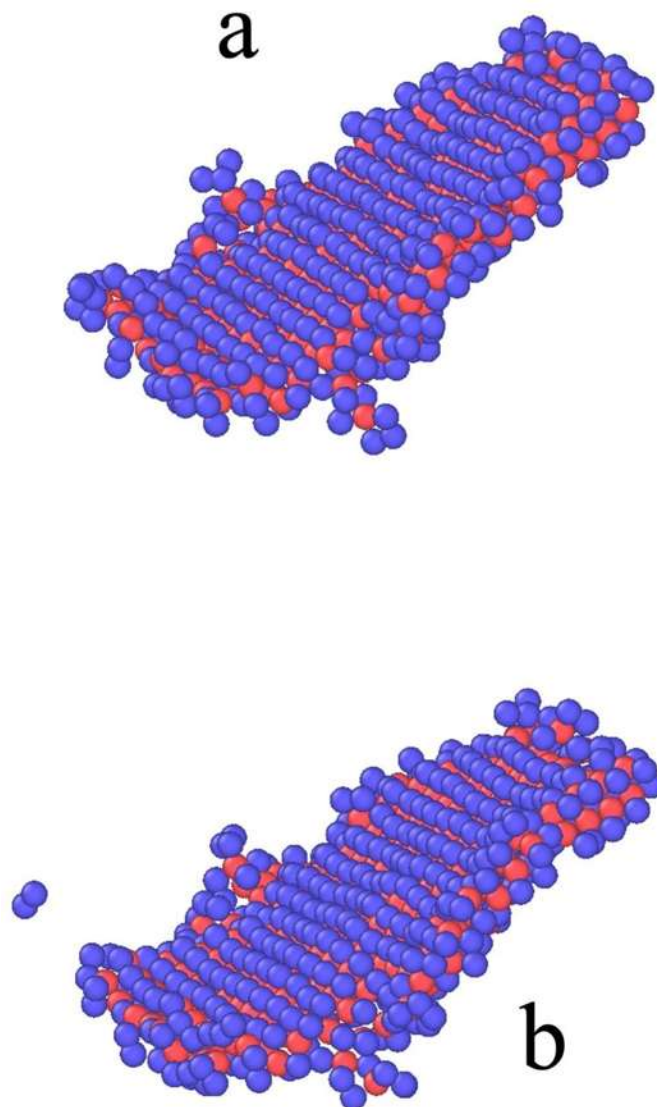


Figura 3.7 Capturas de las estructuras de las monocapas de $\text{Mo}_{243}\text{S}_{486}$ en vacío a 1480 K, antes (a) y después (b) de liberar un dimero de azufre. Conforme aumenta la temperatura, aumenta el número de dímeros que se encuentran adsorbidos sobre los bordes de molibdeno. También se observa la formación de trímeros de azufre. Las esferas rojas y azules representan átomos de molibdeno y azufre, respectivamente.

De 525 a 725 K, el sistema mostró una región de grandes fluctuaciones para $E_{\#MoS_2}$, no presente en temperaturas más bajas o grandes (hasta 1138 K), donde las fluctuaciones de $E_{\#MoS_2}$ fueron menos pronunciadas. El comportamiento de doblamiento de la monocapa comenzó a temperaturas más bajas (300–400 K), mientras que la zona de altas fluctuaciones comenzó a una temperatura mayor (525 K). La región de altas fluctuaciones (525–725 K) puede ser una región donde los cambios estructurales pueden facilitarse debido a la inestabilidad del sistema, lo que podría ayudar a la transición a la fase 1T, como Yin y colaboradores han encontrado en los estudios de transición de fase de MoS_2 sobre superficies de Au en este rango de temperaturas (Yin et al. 2017).

En términos de la energía potencial, cuyo perfil como función de la temperatura también se muestra en la Figura 3.6, se presentó el mismo comportamiento observado en la energía total. Las diferencias crecientes que se observan conforme aumentan la temperatura, se deben a que, a mayores temperaturas, la contribución cinética se hace más grande, y este crecimiento es lineal con la temperatura. En la zona de 525 a 725 K, las fluctuaciones son más pronunciadas en la gráfica de la energía potencial, lo que nos indicaría que estas fluctuaciones no son debidas a un control deficiente de la temperatura en esta región, ya que la gráfica correspondiente al comportamiento de la energía cinética, es como esperábamos completamente lineal (Ec. 2.12), por lo que las fluctuaciones observadas en la energía total se deben a fluctuaciones en la energía potencial, y estas fluctuaciones en la energía potencial se deben a que en este rango de temperaturas, las conformaciones que toma el sistema corresponden a sistemas con cohesividad fluctuante, lo cual puede facilitar su transformación a sistemas con conformaciones correspondientes a otras fases de MoS_2 . En el rango de temperaturas de 1258 a 1418 K, se observa una clara disminución de la energía potencial conforme aumenta la temperatura, pero a diferencia de lo que observamos en la energía total, más allá de 1418 K la energía potencial vuelve a crecer probablemente debido a la reacción de descomposición de la monocapa de MoS_2 debido a la liberación de dímeros de azufre.

3.3 Estructuras de bicapas de MoS₂

En este apartado se reporta el efecto del soporte mecánico que dan las bicapas de MoS₂. Para lo cual, se probó la orientación más estable entre dos monocapas de Mo₂₇S₅₄, que tenían la conformación de una monocapa equilibrada en el vacío a 298.15 K al comienzo de la simulación. Se reprodujo la capa en la dirección normal a la superficie de la monocapa, con la misma orientación, y se simuló el sistema en condiciones de temperatura constante (NVT). Al inicio (tiempo = 0.02 ns), el sistema muestra fuertes repulsiones entre las capas, y una de las capas se desplaza lateralmente a una conformación intermedia, alcanzando la energía total por unidad de MoS₂ el valor de -319 kcal/mol (Figura 3.8). La conformación desplazada lateralmente es más adecuada, ya que tiene una menor área de contacto, por lo que se puede transformar más fácilmente, y una de las capas gira 60° hasta la conformación de un politipo 2H, alcanzando la energía total un valor de -319.75 kcal/mol. El proceso tomó alrededor de 0.04 ns, y una vez que la bicapa toma su conformación rotada, esta permanece así. Además de los cambios mencionados, existen otros pequeños cambios que indican la existencia de otras estructuras antes de la conformación final, las cuales involucran la formación de dímeros de azufre en los bordes de molibdeno de las monocapas que forman la bicapa. La conformación intermedia, antes de rotar, mantuvo la orientación opuesta, como la que presenta la fase 3R de MoS₂, la cual duró por alrededor de 0.01 ns. La diferencia entre la orientación similar a 3R (metaestable, conformación intermedia) y la conformación 2H (conformación final, equilibrada) es muy pequeña (menos de 0.75 kcal/mol). De acuerdo con los cálculos usando la Teoría del funcional de la densidad, empleados por Yan y colaboradores, quienes encontraron muy pocas diferencias entre las energías de ambos politipos, 2H y 3R (Yan et al. 2016). Yan y colaboradores utilizaron el enfoque de proyector de onda aumentada (PAW por sus siglas en inglés), la aproximación de gradiente generalizado (GGA por sus siglas en inglés) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Kresse & Furthmüller 1996) y el esquema de corrección de Grimme para las interacciones entre capas de van der Waals (Grimme 2006). El $E_{\#MoS_2}$ en la bicapa es de -319.75 kcal/mol, el cual es 1.13 kcal/mol más estable que el $E_{\#MoS_2}$ de las monocapas correspondientes. Se realizaron varias simulaciones con diferentes condiciones iniciales y todas resultaron en conformaciones con orientaciones rotadas (60°) entre las dos monocapas.

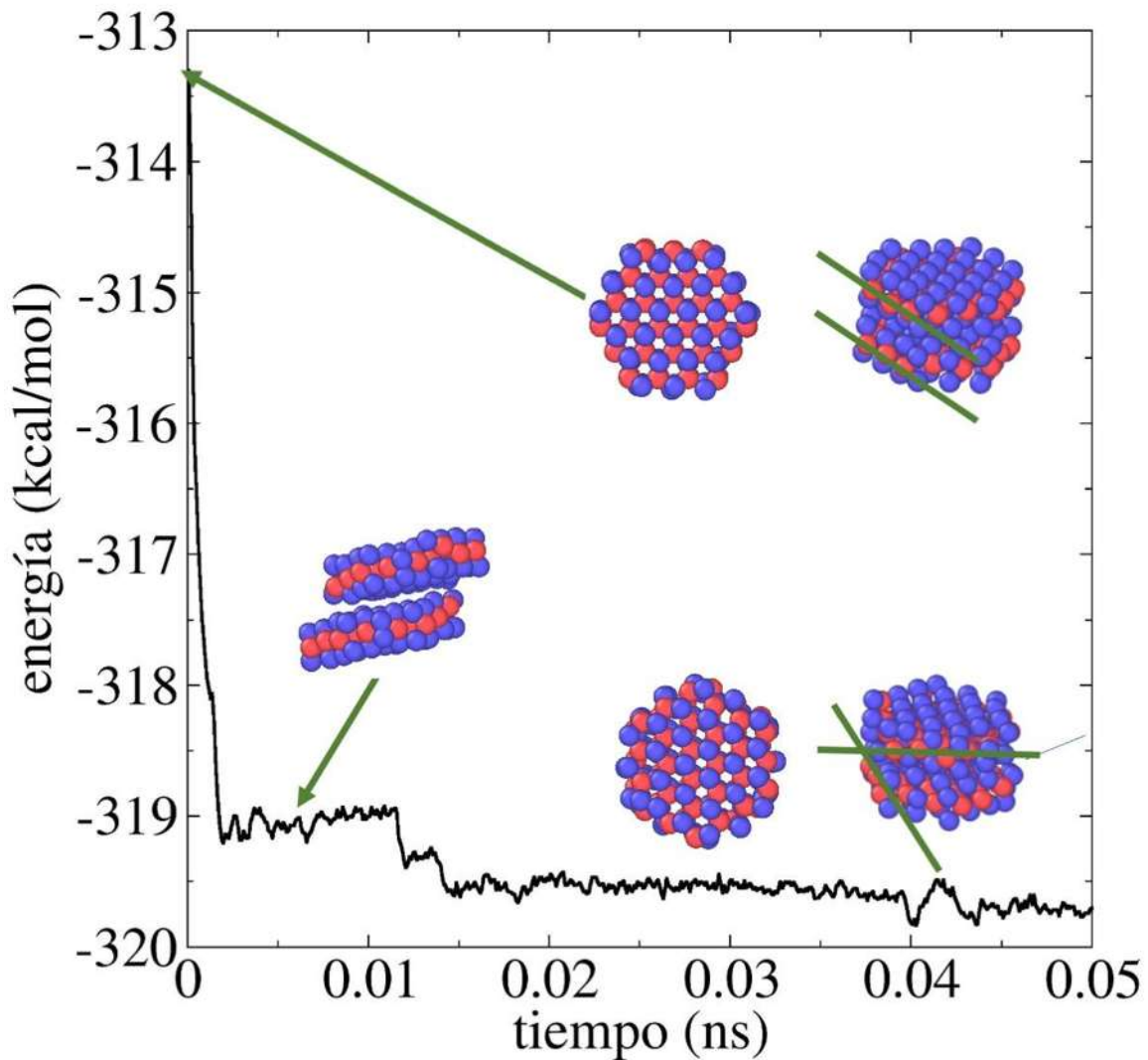


Figura 3.8 $E_{\#MoS_2}$ de la estructura $Mo_{27}S_{54}$ con dos capas en función del tiempo de simulación. La simulación se llevó a cabo a condiciones NVT con una temperatura de 298.15 K. Las capturas corresponden a la conformación inicial, una intermedia y la conformación equilibrada al tiempo 0.05 ns. Las esferas rojas y azules representan los átomos de molibdeno y azufre, respectivamente.

Posteriormente, se estudió el efecto del tamaño de las estructuras de MoS₂ con dos capas sobre la energía total de dichas estructuras. Para agilizar los cálculos, el resto de las estructuras con dos capas, con áreas más pequeñas y más grandes se simularon utilizando conformaciones con orientaciones rotadas de 60° entre las dos capas. Los resultados de E_{#MoS₂} se resumen en la Figura 3.9, en función del número de unidades de MoS₂ que componen cada una de las monocapas sencillas. Todos los sistemas se equilibraron en condiciones de temperatura constante (NVT) a 298.15 K. El comportamiento es similar al observado en monocapas, donde los valores de E_{#MoS₂} crecieron exponencialmente con el número de unidades de MoS₂, a valores más negativos, que indican estructuras más estables. La tendencia parece finalizar en un comportamiento asintótico más estable que el obtenido para las monocapas, lo cual implica que las bicapas son más estables que las monocapas, y tal vez por eso el MoS₂ en bulto es común encontrarlo en forma de bicapa. A medida que crece el área de las capas, el valor de E_{#MoS₂} para las capas dobles creció ligeramente cuando lo comparamos con las monocapas correspondientes, pero nunca alcanzó diferencias de más de 1.5 kcal/mol en las monocapas estudiadas. La estabilidad adicional observada en la Figura 3.9, es debida al área de contacto creada entre las dos capas, esta área de contacto crea estabilidad adicional debido a interacción no polares de van der Waals. A 298,15 K ninguna de las estructuras de dos capas mostró algún comportamiento de doblamiento, aunque no simulamos que ocurre a temperaturas más altas. Usando extrapolaciones del ajuste, el cual usó los resultados de las estructuras conteniendo hasta dos monocapas de Mo₂₄₃S₄₈₆, se encontró que, para áreas muy grandes, probablemente de diámetros tan grandes como decenas de nanómetros, la diferencia entre las estructuras de una capa y las de dos capas, mostraron una diferencia de energía total de casi 2 kcal/mol. Similar al comportamiento de las monocapas sencillas, en las estructuras con dos monocapas, la energía potencial de las estructuras sigue la misma tendencia que la energía total de las mismas, con diferencias pequeñas que corresponden a la energía cinética de los sistemas (Figura 3.10). La energía cinética presenta un comportamiento más uniforme, empezando en la estructura de 2-Mo₄₈S₉₆ el valor de la energía cinética permanece más o menos constante, mientras que para las estructuras más pequeñas los valores son ligeramente menores, pero más cercanos que los observada en la gráfica de las monocapas (Figura 3.3). La distribución más uniforme de valores de la energía cinética para los sistemas con dos monocapas refleja la rigidez de las superficies.

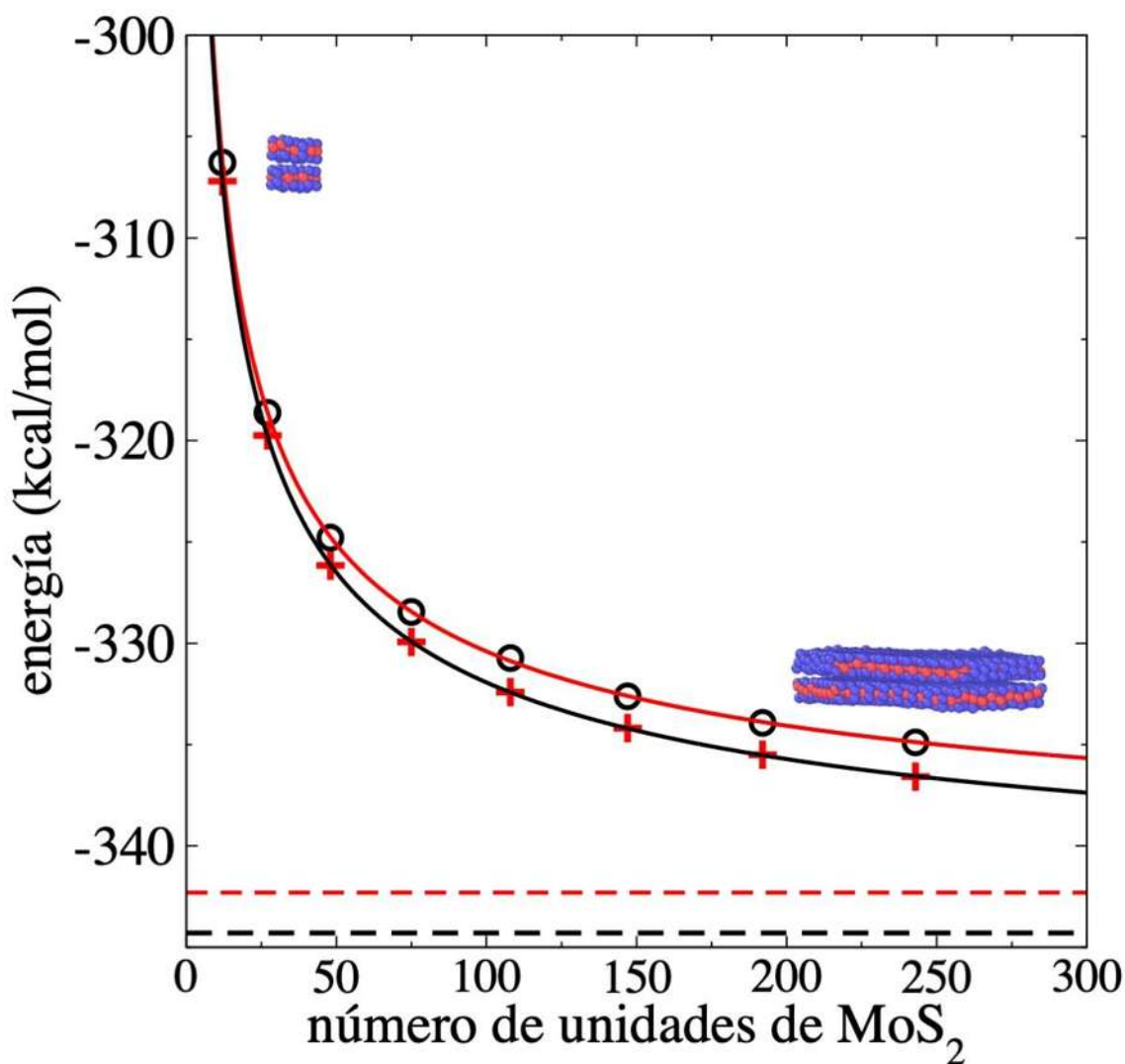


Figura 3.9 $E_{\#MoS_2}$ de monocapas dobles (cruces rojas) en función del número de unidades de MoS₂, en condiciones de vacío y NVT a 298,15 K. La línea negra representa un ajuste a una expresión de crecimiento exponencial con la línea negra discontinua que representa el valor asintótico. Los círculos negros y las líneas rojas representan los valores y los ajustes para las estructuras de una monocapa que se muestran en la Figura 3.2. Las estructuras insertadas corresponden a las conformaciones equilibradas de las monocapas dobles 2-Mo₁₂S₂₄ y 2-Mo₂₄₃S₄₈₆. Las esferas rojas y azules representan átomos de molibdeno y azufre, respectivamente.

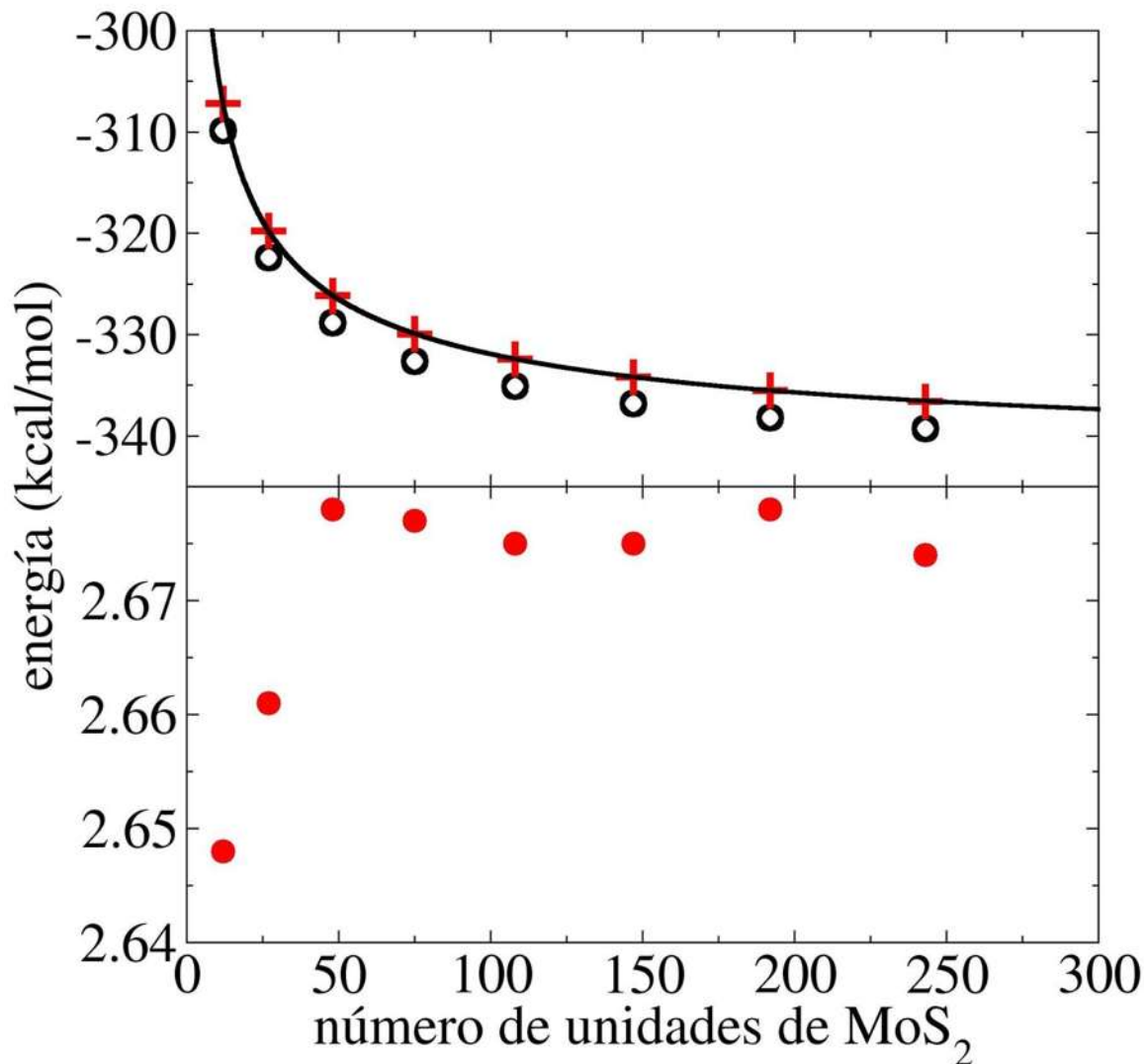


Figura 3.10 a) E_p (círculos negros) y b) E_k por unidad de MoS₂ de equilibrio de las bicapas de MoS₂ en función del número de unidades de MoS₂ que componen cada una de las monocapas. Las cruces representan el valor de la energía total y la línea negra el ajuste de los datos a una expresión de crecimiento exponencial. Las simulaciones se llevaron a cabo a condiciones NVT con una temperatura de 298.15 K.

3.4 Simulación de estructuras de 3 capas y multicapa

Se simularon estructuras de MoS₂ con 3 capas y multicapas bajo condiciones NVT a una temperatura de 298.15 K con el fin de obtener las configuraciones óptimas y estudiar la estabilidad de las estructuras en función del número de capas. Se estudió la energía de equilibrio en función del número de capas utilizando capas de un tamaño pequeño debido a limitaciones computacionales. Primero se realizó una simulación para una estructura de Mo₂₇S₅₄ con tres capas. Para crear la conformación inicial de la estructura Mo₂₇S₅₄ con tres capas se tomó la conformación de la monocapa de MoS₂ en equilibrio a 298.15 K y se replicó en la dirección normal a las láminas atómicas para formar una estructura similar a la fase 3R.

La Figura 3.11 muestra el cambio de $E_{\text{#MoS}_2}$ con respecto al tiempo y dos capturas instantáneas de las conformaciones, al inicio y final de la simulación, también se muestran líneas en las capturas de las conformaciones para indicar como se alinean las 3 capas. Se observa que el sistema alcanza el equilibrio muy rápidamente, a los 0.005 ns. De manera similar a la simulación de la estructura de MoS₂ con dos capas, se alcanza a observar un desplazamiento lateral en las capas de MoS₂. Además, se observó una rotación de 60° en la capa inferior formando una fase mixta, mientras que dos de las capas mantienen la misma orientación, lo que parece una combinación de fases 2H y 3R. Yan y col. han simulado estructuras de MoS₂ de fase mixtas 2H/3R por cálculos DFT a partir de MoS₂ y encontraron que aunque estas estructuras son estables, las estructuras con fase 2H y 3R puras tienen una mayor estabilidad (Yan et al. 2016).

Las estructuras mixtas como las encontradas en este trabajo poseen propiedades ópticas no lineales intermedias entre aquellas que se observan en las estructuras con configuración 2H y las observadas en las configuraciones 3R, las cuales de acuerdo a la configuración mixta que se obtenga se pueden ajustar y producir las señales ópticas deseadas lo cual coincide por lo reportado por (Shinde et al. 2018).

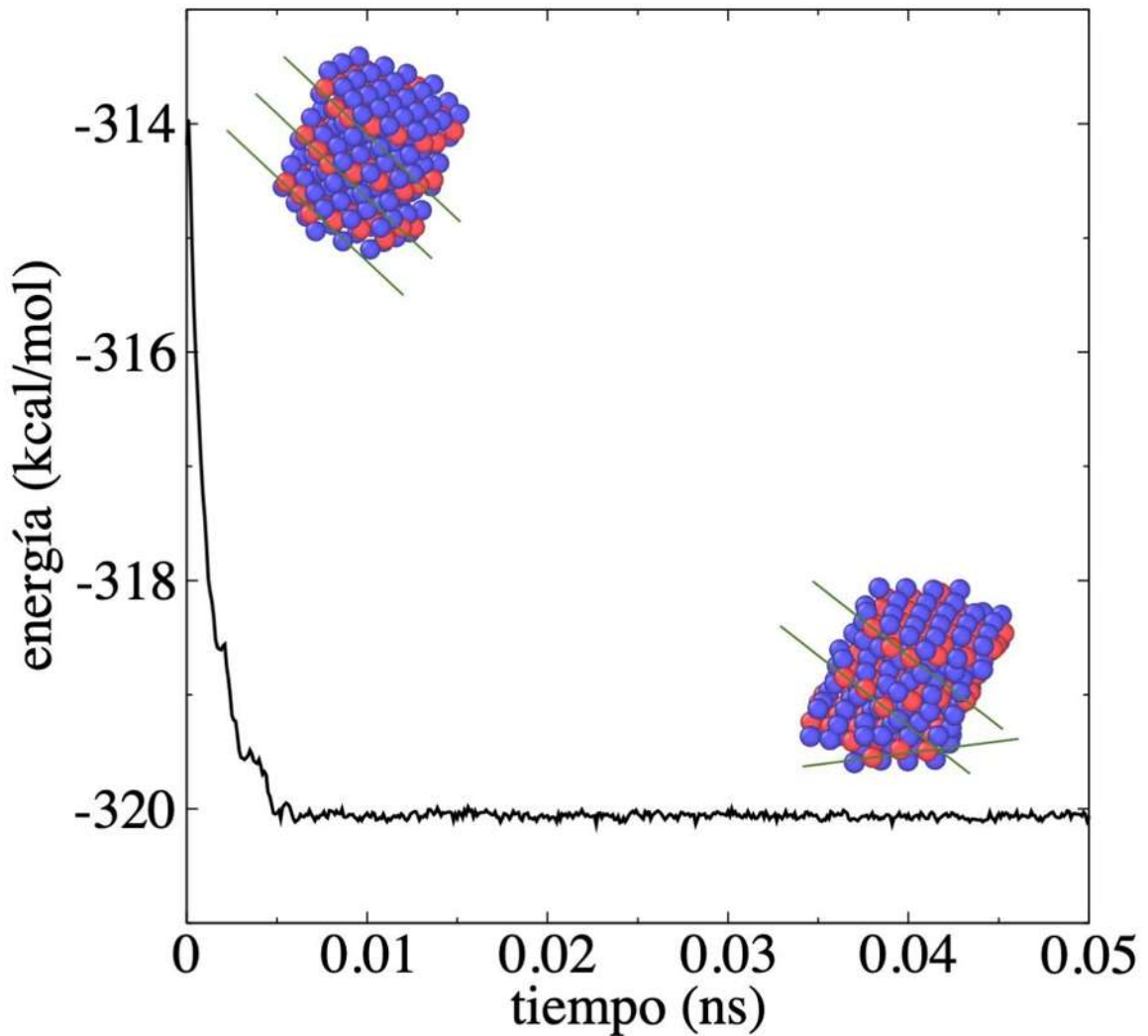


Figura 3.11. $E_{\#MoS2}$ de $Mo_{27}S_{54}$ con tres capas en función del tiempo de simulación. Las condiciones de simulación se llevaron a cabo bajo condiciones NVT con una temperatura de 298.15 K. Las capturas de las conformaciones corresponden a la conformación inicial y final de equilibrio. En la conformación inicial las 3 monocapas tienen la misma orientación. Las esferas rojas y azules representan los átomos de molibdeno y azufre respectivamente.

Por otra parte, se estudió el efecto del número de capas con respecto a la $E_{\#MoS_2}$ para multicapas construidos con la monocapa de $Mo_{27}S_{54}$. La simulación se llevó a cabo en condiciones de temperatura constante (NVT) y a una temperatura de 298.15 K. De forma similar al procedimiento de construcción de las estructuras con dos y tres capas, las conformaciones de los sistemas multicapa se obtuvieron replicando la conformación equilibrada de una monocapa de $Mo_{27}S_{54}$ en la dirección perpendicular a la superficie que forma la monocapa. Todas las capas se simularon en una conformación similar a la fase 2H y durante las simulaciones no se encontraron cambios en las orientaciones de las capas, solo se alcanzó a observar un pequeño desplazamiento lateral en las capas de las estructuras simuladas, similar al que se presentan en estructuras 3R (Zhao et al. 2016). Este desplazamiento hace que toda la estructura siga un ángulo superior a 90° con respecto a las superficies que forman las monocapas (Figura 3.12).

El comportamiento de $E_{\#MoS_2}$ para estructuras multicapa de $Mo_{27}S_{64}$ desde 1 a 6 monocapas se presenta en la figura 3.12 como función del número de capas. El valor negativo de la energía total crece conforme aumenta el número de capas, es decir que la adición de monocapas hace que el sistema sea más cohesivo, aunque la diferencia entre tener una monocapa y 6 monocapas hace que cada unidad de MoS_2 gane menos de 2 kcal/mol en su energía total. Los valores de energía total siguen una tendencia de crecimiento exponencial en valores negativos, el cual ajusta bien los datos y llega a un valor asintótico. El valor asintótico para muchas capas no es muy alejado del valor que presentaría una monocapa, la diferencia es de 2.3 kcal/mol, es decir la energía total por MoS_2 de sistemas con muchas capas es 2.3 kcal/mol más estable que una monocapa de $Mo_{27}S_{54}$. Por lo tanto, agregando más capas a una estructura de MoS_2 se obtiene una estructura más estable pero la diferencia de energía es muy pequeña. Extrapolando la curva ajustada con una expresión de crecimiento exponencial con valores negativo, se observó que se necesitaría una estructura de $Mo_{27}S_{24}$ con tan solo 25 capas para alcanzar una diferencia de $E_{\#MoS_2}$ de aproximadamente 0.1 kcal/mol comparado con la monocapa $Mo_{27}S_{64}$. Se esperarían valores de $E_{\#MoS_2}$ menores cuando se utilizan capas de MoS_2 de mayor tamaño.

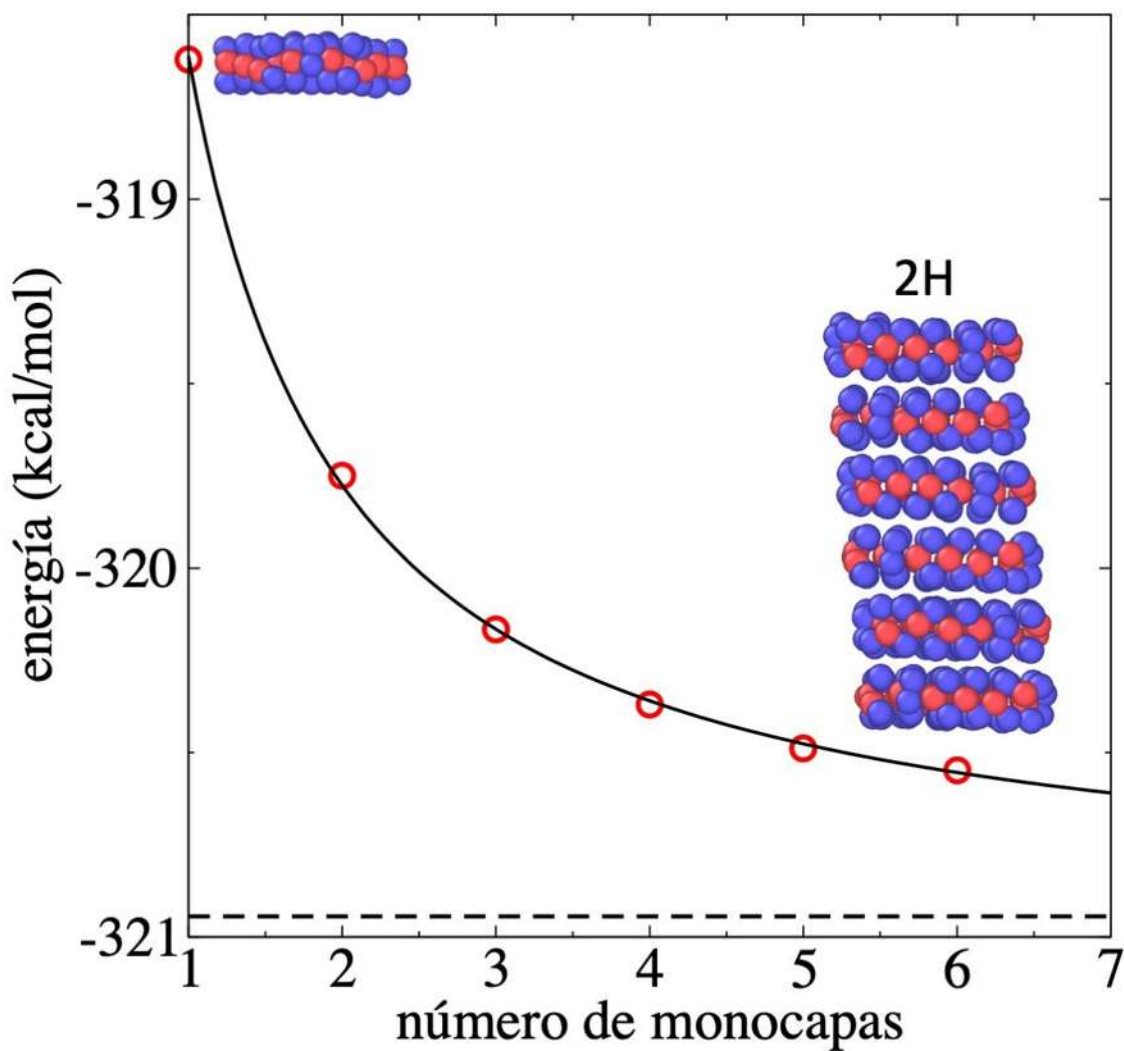


Figura 3.12 $E_{\#MoS_2}$ de equilibrio para estructuras basadas en $Mo_{27}S_{54}$ con creciente número de capas en función del número de capas. Las simulaciones se realizaron a condiciones NVT con una temperatura de 298.15 K. La línea negra sólida representa un ajuste a un crecimiento exponencial en valores negativos de los resultados. La línea rayada corresponde a el valor asintótico del ajuste. Las capturas representan las conformaciones en equilibrio de la monocapa de $Mo_{27}S_{54}$ y la estructura basada en $Mo_{27}S_{54}$ con 6 monocapas. Las esferas rojas y azules representan los átomos de molibdeno y azufre, respectivamente.

3.5 Estructuras de MoS₂ con forma de anillos

Nanopartículas con espacios interiores abiertos pueden almacenar especies químicas problemáticas como sales durante el proceso de desalinización de agua o algún otro contaminante como la eliminación de metales pesados de efluentes contaminados (Sapkota et al. 2020). En especial, partículas con poros han mostrado eficiencia en la desalinización de agua; nanopartículas hechas de anillos polimerizados de órgano-sulfuros forman canales que inhiben la formación de clústeres de agua, por lo que el agua pasa a través de ellos en forma de una sola línea molecular que previene el paso de iones más grandes, rechazándolos en la entrada del canal (Itoh et al. 2022). En la literatura hay reportes de nanofiltros de MoS₂ compuestos de membranas con pocas monocapas de MoS₂ perforadas mediante métodos como irradiación electrónica (Wang et al. 2017), pero no se encontraron reportes de canales construidos con múltiples nanopartículas perforadas.

En base a esto, se realizaron inicialmente simulaciones por DM para la monocapa de MoS₂ más grande estudiada en este trabajo, variando el tamaño de una perforación central de forma hexagonal. Como conformación inicial se tomó la conformación equilibrada de la monocapa Mo₂₄₃S₄₈₆ a condiciones NVT y a una temperatura de 298.15 K. Para formar los anillos de MoS₂, se eliminaron unidades centrales de MoS₂ de tamaño creciente para hacer perforaciones con superficies hexagonales equivalentes a 3, 12, 27, 48, 108 y 147 unidades de MoS₂, pero manteniendo el diámetro externo constante. Estos anillos de MoS₂ están compuestos por superficies conteniendo entre 2 a 7 anillos concéntricos de unidades de MoS₂. La Figura 3.13 muestra el cambio en $E_{\#MoS_2}$ para las diferentes monocapas con perforaciones centrales de diámetro creciente en función del número de unidades de MoS₂ de las diferentes estructuras (cruces azules). Además, se presenta imágenes de las conformaciones de las estructuras en equilibrio para dos monocapas; una corresponde a la monocapa de Mo₂₄₃S₄₈₆ perforada, y que fue la estructura más delgada que permaneció estable, a la que se le ha quitado una estructura central correspondiente a Mo₁₄₇S₂₉₄., y resulta en un espesor de la monocapa correspondiente a dos unidades de MoS₂. La otra estructura perforada, es una estructura intermedia, más gruesa que la de dos anillos, ya que solo se le ha quitado una estructura central correspondiente a Mo₄₈S₉₆. También se presentan los resultados de las monocapas de MoS₂ sin perforación (círculos negros) para efectos de comparación.

No fue posible simular monocapas perforadas con un solo anillo concéntrico, ya que tienden a ser muy inestables, experimentalmente se ha observado algo similar, ya que como se puede observar en imágenes de microscopía electrónica de nano-cables de MoS₂, se necesitan como mínimo espesores conteniendo 2 unidades de MoS₂ para que estos existan (Lin et al. 2014a). Las monocapas se mantuvieron estables durante varios nanosegundos de simulación. Los valores mostraron que $E_{\#MoS_2}$ disminuyó con el número total de unidades de MoS₂ que componen la estructura, pero los valores no se ajustaron a una función de decaimiento o crecimiento exponencial en valores negativos. En cambio, se ajustó bien a una función de potencia basada en el número total de unidades de MoS₂. La cohesión de estas monocapas perforadas fue menor que la cohesividad de las capas sin perforación conteniendo el mismo número total de unidades de MoS₂, conforme se van eliminando áreas más grandes, menos cohesivos son las estructuras remanentes.

Si comparamos estructuras equivalentes, los valores de $E_{\#MoS_2}$ fueron similares cuando los comparamos en términos del número de anillos concéntricos que contienen cada una de las monocapas. Por ejemplo, la monocapa sin perforar más pequeña estudiada en este trabajo contiene dos anillos concéntricos de unidades MoS₂ (un anillo central con tres unidades MoS₂ y el anillo del borde que contiene nueve unidades MoS₂) y una $E_{\#MoS_2}$ de -306.28 kcal/mol, mientras que la monocapa perforada más delgada estudiada en este trabajo, con una estructura de Mo₉₆S₁₉₂ (Mo₂₄₃S₄₈₆ - Mo₁₄₇S₂₉₄), también está formada por dos anillos concéntricos (que contienen 51 y 45 unidades de MoS₂) y tienen un valor de $E_{\#MoS_2}$ de -309.72 kcal/mol (una diferencia de 3.44 kcal/mol en cada unidad de MoS₂). La diferencia se redujo cuando se compararon monocapas perforadas correspondientes a áreas más pequeñas; la diferencia entre la monocapa completamente cubierta Mo₁₉₂S₃₈₄ conteniendo ocho anillos de MoS₂, y la monocapa perforada Mo₂₄₀S₄₈₀ (Mo₂₄₃S₄₈₆ - Mo₃S₆), que también contiene ocho anillos, fue de solo 0.09 kcal/mol.

La estabilidad de estos sistemas basados en el número de anillos en lugar de la masa total que contienen las monocapas, puede ayudar a construir sistemas más estables, los cuales emplean menos cantidad de material, creando a la vez área superficial interior útil para la adsorción y eliminación de compuestos problemáticos.

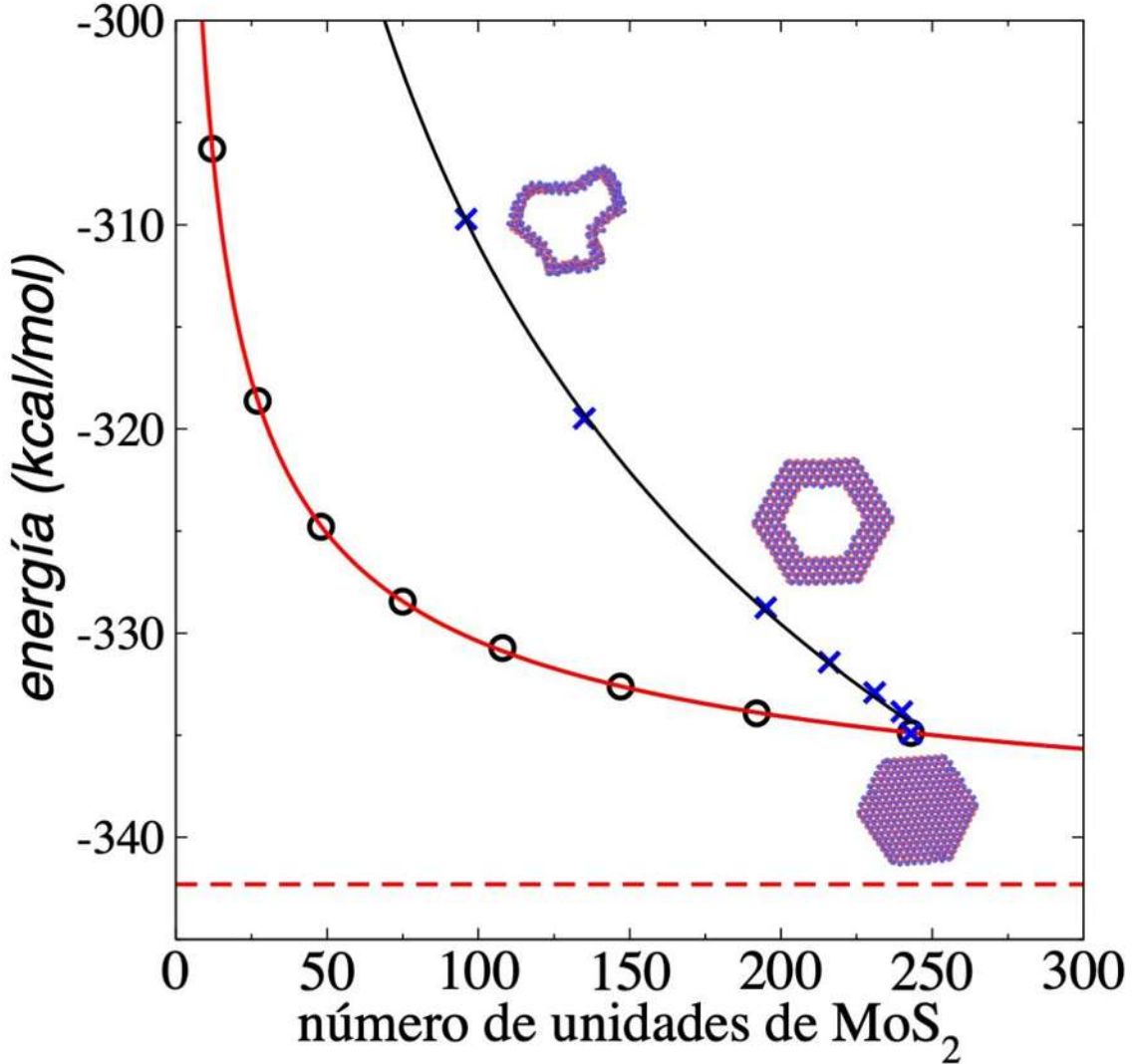


Figura 3.13 $E_{\#MoS_2}$ de equilibrio para monocapas perforadas de MoS₂ (cruces azules) en función del número de unidades que componen la estructura. Las simulaciones se llevaron a cabo en condiciones NVT a una temperatura de 298.15 K. La línea negra representa un ajuste de la tendencia de los valores a una función de potencia. Los círculos negros representan la $E_{\#MoS_2}$ de equilibrio de las monocapas de MoS₂ sin perforar y la línea roja un ajuste de la tendencia. Las capturas representan las conformaciones en equilibrio de las monocapas perforadas Mo₉₆S₁₉₂ (superior) y Mo₁₄₇S₂₉₄ (central), y la monocapa sin perforar Mo₂₄₃S₄₈₆ (inferior). Las esferas rojas y azules en las conformaciones representan los átomos de molibdeno y azufre respectivamente.

3.6 Nanotubos de MoS₂ en fase 2H y 3R

Por último, se estudió la posibilidad de formar nanotubos de MoS₂ hechos a partir de múltiples capas de MoS₂ con una perforación central unidas mediante interacciones van der Waals entre las capas, de forma similar a lo que naturalmente ocurre en bicapas de MoS₂. Los nanotubos hechos de monocapas perforadas de MoS₂ se construyeron con la orientación 2H entre las capas (Figura 3.14), las cuales también se mantienen unidas mediante interacciones de van der Waals entre los átomos de azufre de las múltiples capas superficiales. El nanotubo se construyó a partir de la configuración de un monocapa de Mo₁₀₈S₂₁₆ y eliminando los átomos que corresponden a una monocapa de Mo₂₇S₅₄ (Mo₁₀₈S₂₁₆ - Mo₂₇S₅₄). La conformación se replicó 10 veces con separaciones entre capas de 6.4 Å y la orientación entre capas adyacentes tiene un giro de 60°, correspondiente a la orientación 2H. El nanotubo se simuló dentro de una celda de simulación lo suficientemente grande como para ser considerado en el vacío en condiciones NVT a 298,15 K. La Figura 3.14 muestra una vista lateral del nanotubo y el poro que se desarrolla dentro de las monocapas. La conformación inicial propuesta fue estructuralmente muy similar a la conformación correspondiente a la energía que se obtiene después de minimizar el sistema, y las monocapas solo se movían ligeramente en la dirección que forma el poro. Después de 3 nanosegundos de simulación (Figura 3.14), el sistema se estabilizó con una $E_{\#MoS_2}$ de -321.59 kcal/mol por unidad de MoS₂, formando una estructura en la que cada unidad de MoS₂ es en promedio 20.71 kcal/mol menos cohesiva que la $E_{\#MoS_2}$ estimada para superficies macroscópicas de monocapas de MoS₂. La estabilidad probablemente es menor debido a la presencia de los poros interno, y al tamaño pequeño de la monocapa, mientras que la estabilidad puede aumentar ligeramente debido al contacto que existen entre las monocapas para formar el nanotubo.

En equilibrio, la separación promedio entre capas permaneció en 6.4 Å, y se utilizó esta separación para simular un nanotubo infinito al reducir la dimensión de la celda de simulación en la dirección normal al valor exacto de 64 Å (10 separaciones de 6.4 Å entre monocapas). La separación de capas obtenida en este trabajo, es similar a la observada en experimentos con superficies con múltiples capas de MoS₂, las cuales a través de microscopia de transmisión electrónica se ha mostrado que tienen en promedio una separación de 6.5 Å (Nayak et al. 2014).

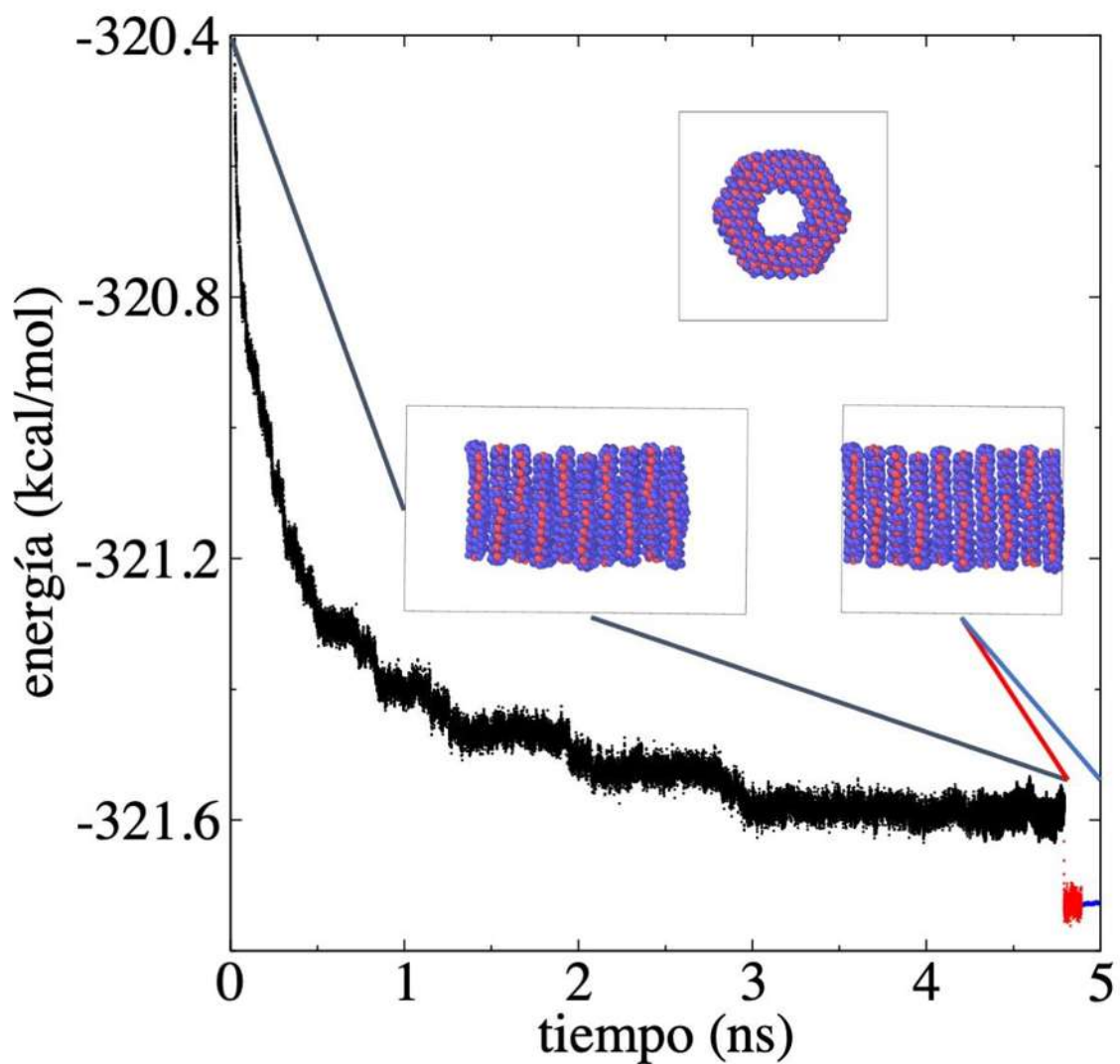


Figura 3.14 $E_{\#MoS_2}$ del nanotubo de MoS₂ con orientación 2H compuesto de capas de Mo₁₀₈S₂₁₆ - Mo₂₇S₅₄ en función del tiempo de simulación. Los puntos negros representan la simulación que se llevó a cabo en condiciones NVT a una temperatura de 298.15 K en condiciones de vacío. Los puntos rojos representan la simulación para un nanotubo continuo. Los puntos azules representan la simulación a condiciones NVE para el nanotubo continuo. Las capturas corresponden a vista superior y lateral del nanotubo una vez que se alcanza el equilibrio energético. Los bordes de las capturas corresponden a los límites de la caja de simulación. Las esferas azules y rojas representan átomos de azufre y molibdeno respectivamente.

El valor reportado en la literatura para MoS₂ en bulto comercial es de 6.2 Å (Li et al. 2022), y este valor se ha atribuido a fuertes interacciones entre capas azufre – azufre. Experimentalmente, el control de la temperatura de síntesis hace que surjan diferentes fases de MoS₂, y la separación entre capas puede alcanzar valores en el rango de 6.2 a 6.8 Å (Liu et al. 2020). Se optimizó la separación entre capas aumentando el tamaño de la celda de simulación en la dirección normal, pero esto solo dio como resultado sistemas menos cohesivos, es decir su energía total decreció conforme aumentábamos el tamaño de la celda, y las reducciones de tamaño de celda, dieron como resultado cambios conformacionales, lo que podría conducir a la expulsión de una capa después de largos períodos de tiempo de simulación. La celda de simulación ajustada a 64 Å, nos permitió imitar un nanotubo continuo con un $E_{\#MoS_2}$ ligeramente mayor (-321.79 kcal/mol), que se debe al contacto adicional entre las capas externas en el nanotubo en el vacío que ahora entran en contacto en el nanotubo simulado continuamente.

Para verificar que el termostato empleado no creara ningún artefacto, tomamos una de las conformaciones (incluyendo sus momentos instantáneos) en equilibrio del nanotubo simulada a temperatura constante de 298.15 K, y la simulamos bajo condiciones de energía constante, encontrando que el sistema mantuvo su geometría conformacional, así también el sistema conservo la temperatura de 298.15 K, probablemente el termostato no tiene ningún efecto artificial sobre el sistema ya que las monocapas no están libres para doblarse debido a las interacciones de van der Waals con las otras monocapas.

Internamente el nanotubo, tiene un poro en forma hexagonal, resultado del área inicial que le fue perforada, estas forman 6 caras internas que debido al arreglo 3R de las monocapas, forman paredes continuas conteniendo o bien molibdenos expuestos o bien azufres expuestos, la mayoría de los poros están compuestos por superficies homogéneas del mismo material, por lo que los poros creados en estas monocapas de MoS₂ se espera tengan propiedades novedosas para almacenar y conducir compuestos en diversos procesos de almacenamiento de compuestos como el hidrógeno molecular útil en la industria del hidrogeno verde, o bien para separar como en el proceso de la desalinización, donde las paredes pueden funcionar como sitios activos para adsorber los iones disueltos en agua, mientras esta es transportada en el centro del canal.

Por último, se realizó una simulación para un nanotubo de MoS₂ donde el acomodo de las capas asemeja la fase 3R del MoS₂. La conformación del nanotubo se creó a partir de la conformación en equilibrio de la monocapa hexagonal Mo₁₀₈S₂₁₆ con una perforación central del tamaño de la monocapa hexagonal Mo₂₇S₅₄ simulada a condiciones NVT con una temperatura de 298.15 K. La conformación se repitió 10 veces en la dirección normal a las láminas atómicas y una distancia de 6.4 Å entre cada capa para obtener el nanotubo de MoS₂. Esta estructura se simuló como un nanotubo continuo, con el fin de evitar la rotación de algunas de las capas de MoS₂ en la estructura, como ocurrió en las simulaciones de 3 capas en una celda de simulación grande, donde 2 de las monocapas mantuvieron la orientación, pero la tercera (una de las más externas) rotó 60°.

La Figura 3.15 muestra el cambio de $E_{\#MoS_2}$ con respecto al tiempo, así como una captura de la conformación del sistema una vez que este alcanzó el equilibrio. Al sistema le tomó un ns para alcanzar el equilibrio, un tiempo menor comparado con el nanotubo con orientaciones similares a la fase 2H. Por otra parte, se encontró que el nanotubo de MoS₂ con una configuración 3R es menos estable que el nanotubo de MoS₂ con una configuración 2H, esto porque la energía total por unidad MoS₂ es 0.18 kcal/mol menos negativa que el nanotubo 2H. De forma similar, resultados publicados en la literatura de Yan y colaboradores, quienes compararon estructuras de MoS₂ de tres monocapas en diferentes fases, encontraron que las estructuras de MoS₂ en su fase 2H tienen una mayor estabilidad que las de 3R (Yan et al. 2016). Además, comparando las conformaciones en equilibrio del nanotubo de MoS₂ con fase 2H y la del nanotubo con fase 3R, las monocapas de MoS₂ del nanotubo con fase 2H muestran estar más ordenadas, ya que el espacio interior que se forma dentro de los nanotubos es más amplio en los nanotubos 2H, esto probablemente es el resultado del pequeño ángulo que toma el nanotubo en la dirección que crece con respecto a la superficie que forman las monocapas. Esto genera un espacio más abierto dentro del nanotubo 2H lo cual podría beneficiar el movimiento de especies de mayor tamaño a través del nanotubo comparado con el nanotubo con fase 3R.

Los nanotubos 3R tendrán un poro interior con una superficie interior homogénea en comparación con los nanotubos 2H de MoS₂, lo que le permitirá ser empleado en nuevas aplicaciones tecnológicas.

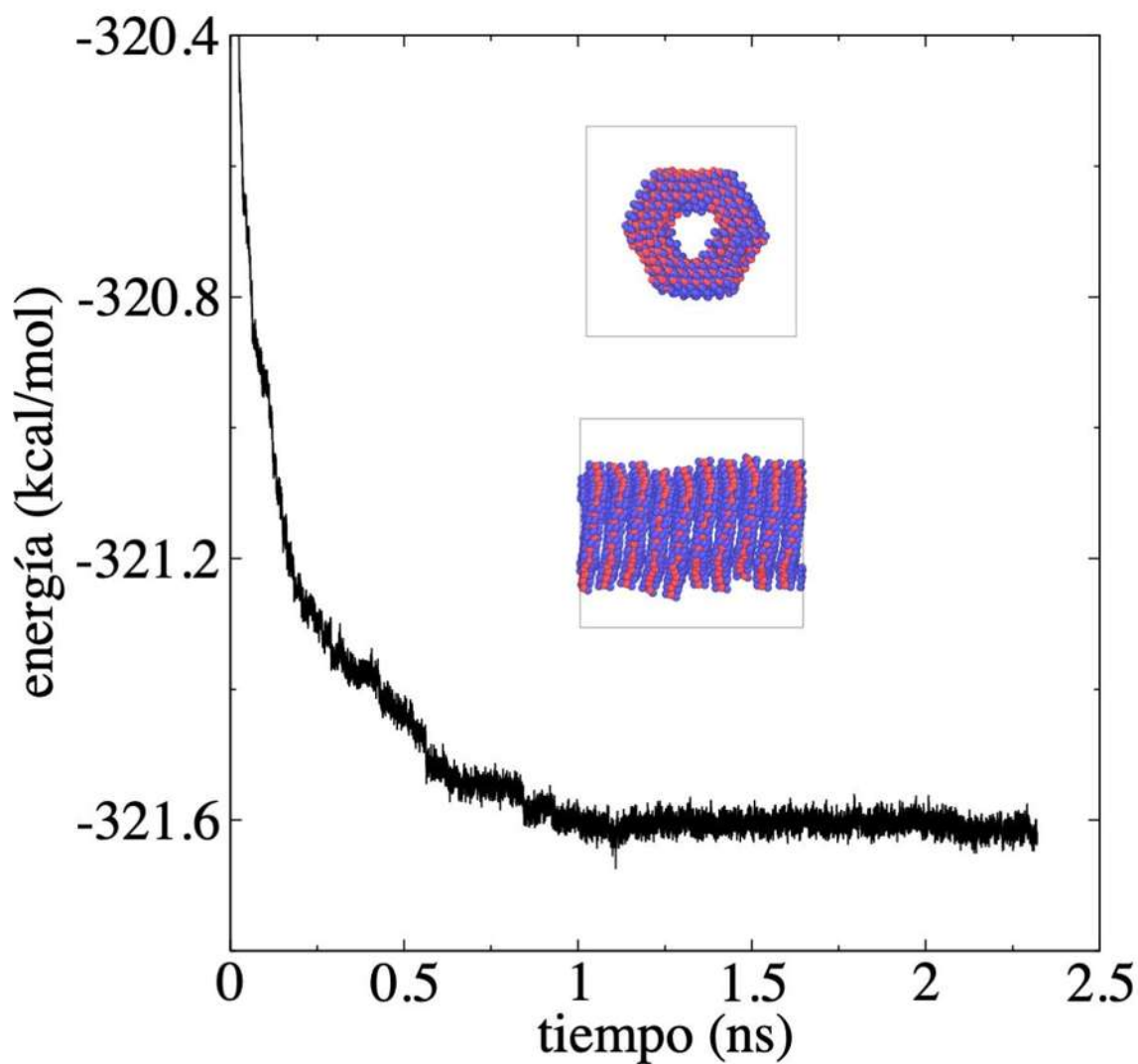


Figura 3.15 $E_{\#MoS_2}$ del nanotubo de MoS_2 con orientación 3R compuesto de capas de $Mo_{108}S_{216}$ - $Mo_{27}S_{54}$ en función del tiempo de simulación. Los puntos negros representan la simulación que se llevó a cabo en condiciones NVT a una temperatura de 298.15 K en condiciones de vacío. Las capturas corresponden a vista superior y lateral del nanotubo una vez que se alcanza el equilibrio energético. Los bordes negros de las capturas corresponden a los límites de la caja de simulación. Las esferas azules y rojas representan átomos de azufre y molibdeno respectivamente.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

Para este trabajo, se realizaron estudios de Dinámica Molecular utilizando un potencial reactivo para estudiar la estabilidad de diferentes estructuras en la escala nanométrica que se pueden construir con monocapas de MoS₂, un material muy versátil y muy estudiado en la literatura. Se estudió la estabilidad de los sistemas propuestos en base a variables como el tamaño de las estructuras y la temperatura del sistema. La mayoría de las simulaciones se realizaron a condiciones de número de átomos, volumen y temperatura oscilante alrededor de un valor constante, y algunas simulaciones se llevaron a cabo a número de átomos, volumen y energía constantes para verificar que el termostato no creara efectos artificiales en los sistemas.

Se encontró que para capas de MoS₂ hexagonal en forma de monocapa y bicapa, aumentar el tamaño del área superficial incrementa la cohesividad del sistema, lo cual se manifiesta por una energía total (energía cinética + energía potencial) mayor por unidad de MoS₂. Aunque estos resultados eran esperados, los datos obtenidos nos permitieron hacer estimaciones acerca del tamaño crítico al cual la cohesividad del sistema ya no es afectada por el tamaño del sistema, lo cual es un punto de división entre el comportamiento de sistema macroscópicos y el de sistemas micro y nanoscópicos; encontramos que ese tamaño es de alrededor de 80 nm (0.08 μ m), es decir capas con diámetros mayores de 80 nm se pueden considerar macroscópicas porque ya no sufren cambios en la cohesividad debido al tamaño de la capa. También, como se esperaba la presencia de una segunda monocapa en sistemas bicapa hizo al sistema más cohesivo, aun así, los cambios en cohesividad debido al tamaño (diámetro) de las monocapas son mayores, especialmente en monocapas muy pequeñas, por lo que el efecto de una segunda monocapa es mínimo en comparación con el tamaño de la monocapa. Para sistemas macroscópicos la diferencia en cohesividad entre sistemas de una monocapa y dos capas es de ~ 2 kcal/mol, donde este valor de cohesividad es para cada MoS₂ que compone la estructura. Al comparar el valor de la energía cinética en sistemas con áreas muy pequeñas bajo condiciones de control de temperatura, se encontró diferencias con valores para capas de mayor área, por lo que se puede sugerir que la distribución de valores de los momentos de las velocidades presenta distribuciones no normales.

Para bicapas de MoS₂ pequeñas, las bicapas solo pueden presentarse en orientación correspondiente a la 2H. En las simulaciones con bicapas se partió de una conformación similar a la 3R donde la orientación de los bordes es la misma en ambas capas, después de unos cuantos picosegundos el sistema se equilibra a través de un desplazamiento lateral seguido de una rotación de una de las monocapas. Al final la energía total se minimiza obteniéndose una conformación correspondiente a la 2H. La diferencia en energía total entre la conformación desplazada sin rotar y la conformación desplazada y rotada, es menor a 0.75 kcal/mol. Esta diferencia tan pequeña en energía total entre una conformación similar a la 3R y una conformación 2H está de acuerdo con estudios de primeros principios reportados en la literatura.

Al estudiar el efecto de la temperatura se encontró un efecto artificial creado por la aplicación de un termostato, donde a partir de 400 K, la monocapa más grande estudiada en este trabajo (Mo₂₄₃S₄₈₆) comenzó a doblarse y desdoblarse en un movimiento periódico, este efecto se calificó como un artefacto, debido a que cuando el sistema es llevado a condiciones de energía constante (sin un termostato), el efecto de doblamiento y desdoblamiento desaparecen, y el sistema solo presenta vibraciones normales radiales. Debido a que muchos estudios no solo de MoS₂ sino de otros materiales como grafeno u óxido de silicio son estudiados bajo estas mismas condiciones usando un termostato, entonces se debe analizar si algún efecto parecido es creado por un artefacto del termostato.

Un escaneo de la energía total en la monocapa más grande estudiada en este trabajo (Mo₂₄₃S₄₈₆) como función de la temperatura del sistema en el rango de valores de 298.15 a 1500 K, permitió establecer puntos característicos en la cohesividad de las monocapas. Entre 298.15 y 1138 K, la magnitud de la energía total decrece linealmente conforme aumenta la temperatura, y a 1138 K la energía total empieza a crecer como si existiera un cambio de estado en este punto. Esta temperatura límite de 1138 K está cerca del valor reportado en la literatura para la temperatura de descomposición térmica del MoS₂ en estudios de análisis termogravimétricos, y experimentalmente se espera que más del 90% de masa se pierda a esta temperatura. Mas allá de esta temperatura las simulaciones mostraron que las primeras especies en desprenderse de las monocapas son dímeros de azufre que se forman espontáneamente en los bordes de molibdeno,

donde a altas temperaturas también se presenta la presencia de trímeros de azufre anclados a átomos de molibdeno de los bordes. Entre 525 y 725 K hay una región de inestabilidad manifestada por la dispersión de los valores que presenta la energía total, la cual puede estar asociada a cambios de fase.

Al estudiar el efecto de múltiples monocapas (más de 2) sobre la energía total del sistema, encontramos que el efecto es mínimo, el incremento en cohesividad es más pronunciado cuando agregamos la segunda monocapa que cuando agregamos una sexta monocapa. En extrapolaciones para un mayor número de monocapas encontramos que se necesitan 25 monocapas para que el valor de la energía total llegue muy cerca del valor asintótico. Para sistemas compuestos de múltiples monocapas de $\text{Mo}_{27}\text{S}_{54}$ encuentra que la diferencia en cohesividad de una monocapa y más de 25 monocapas se obtiene una cohesividad adicional de 2.3 kcal/mol por unidad de MoS_2 .

Se estudio la estabilidad de monocapas perforadas de MoS_2 , similares a las creadas por impacto de electrones e iones a alta velocidad, encontrando que estas son estables aunque su estabilidad por unidad de MoS_2 es menor a la que presentan las monocapas sin perforar. Las monocapas completas se construyeron adicionando anillos hexagonales a un primer anillo hexagonal de Mo_3S_6 y las perforaciones también tienen esta forma hexagonal. Encontramos que los sistemas son estables hasta el límite cuando la monocapa perforada forma una sección anular compuesta por dos anillos de MoS_2 , en concordancia con resultados experimentales para la creación de nano-cables de MoS_2 , observados a través de microscopia electrónica y reportados en la literatura.

Nanotubos hechos con múltiples monocapas perforadas de MoS_2 son estables y pueden ser construidos en conformaciones 2H y 3R, permanecen unidos debido a las fuerzas de van der Waals entre las superficies de contacto formadas por los átomos de azufre. Contienen poros interiores de 6 caras, donde las caras de los nanotubos 3R son uniformes y presentan átomos superficiales (internamente) de molibdeno y azufre. Los correspondientes al nanotubo 2H presentan 3 caras con átomos de molibdeno superficiales y 3 caras con átomos de azufre superficiales. Estas

características hacen que estos sistemas puedan ser aplicados en almacenamiento y transporte de compuestos en diferentes procesos.

Se demostró que estructuras construidas con múltiples capas de MoS_2 son estructuras estables, no solo cuando la capa es completa, sino que también cuando las capas contienen poros, los cuales pueden formar poros largos unidimensionales, útiles para nuevas aplicaciones tecnológicas en separación de fluidos.

Trabajo futuro debe estudiar estos sistemas en aplicaciones como la desalinización de agua o la eliminación de componentes para retener internamente especies problemáticas como la sal marina o metales pesados de difícil separación.

Bibliografía

- Asai P, Jin J, Deo M, Miller JD, Butt D. 2022. Non-equilibrium molecular dynamics simulation to evaluate the effect of confinement on fluid flow in silica nanopores. *Fuel*. 317:123373
- Beckers JVL, Lowe CP, Leeuw SW De. 1998. An Iterative PPPM Method for Simulating Coulombic Systems on Distributed Memory Parallel Computers. *Mol. Simul.* 20(6):369–83
- Bertolazzi S, Brivio J, Kis A. 2011. Stretching and Breaking of Ultrathin MoS₂. *ACS Nano*. 5(12):9703–9
- Cao Y. 2021. Roadmap and Direction toward High-Performance MoS₂ Hydrogen Evolution Catalysts. *ACS Nano*. 15(7):11014–39
- Chen R, Konicek AR, Jusufi A, Kliewer CE, Jaishankar A, et al. 2020. Limiting Domain Size of MoS₂: Effects of Stoichiometry and Oxygen. *J. Phys. Chem. C*. 124(50):27571–79
- Chialvo AA, Debenedetti PG. 1990. On the use of the Verlet neighbor list in molecular dynamics. *Comput. Phys. Commun.* 60(2):215–24
- Chithaiah P, Ghosh S, Idelevich A, Rovinsky L, Livneh T, Zak A. 2020. Solving the “moS₂ Nanotubes” Synthetic Enigma and Elucidating the Route for Their Catalyst-Free and Scalable Production. *ACS Nano*. 14(3):3004–16
- Choudhary N, Park J, Hwang JY, Choi W. 2014. Growth of Large-Scale and Thickness-Modulated MoS₂ Nanosheets. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6(23):21215–22
- Dove MT. 1993. *Introduction to Lattice Dynamics*. Cambridge University Press
- Gadelha AC, Vasconcelos TL, Cañado LG, Jorio A. 2021. Nano-optical Imaging of In-Plane Homojunctions in Graphene and MoS₂ van der Waals Heterostructures on Talc and SiO₂. *J. Phys. Chem. Lett.* 12(31):7625–31
- Gao N, Guo Y, Zhou S, Bai Y, Zhao J. 2017. Structures and Magnetic Properties of MoS₂ Grain Boundaries with Antisite Defects. *J. Phys. Chem. C*. 121(22):12261–69
- Geerlings P, De Proft F, Langenaeker W. 2003. Conceptual Density Functional Theory. *Chem. Rev.* 103(5):1793–1874
- Grimme S. 2006. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.* 27(15):1787–99
- Guo BY, Jiang SD, Tang MJ, Li K, Sun S, et al. 2019. MoS₂ Membranes for Organic Solvent Nanofiltration: Stability and Structural Control. *J. Phys. Chem. Lett.* 10(16):4609–17

- Haile JM, Johnston I, Mallinckrodt AJ, McKay S. 1993. Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods. *Comput. Phys.* 7(6):625
- Harish MS, Patra PK. 2021. Temperature and its control in molecular dynamics simulations. *Mol. Simul.* 47(9):701–29
- Hasanian M, Mortazavi B, Ostadhossein A, Rabczuk T, Van Duin ACT, et al. 2017. ReaxFF Reactive Force-Field Study of Molybdenum Disulfide (MoS₂). *Nano Lett.* 17(5):3182–86
- Hayashi K, Kataoka M, Jippo H, Yamaguchi J, Ohfuchi M, Sato S. 2022. Highly Sensitive NO₂ Detection by TVS-Grown Multilayer MoS₂ Films. *ACS Omega.* 7(2):1851–60
- Heiranian M, Farimani AB, Aluru NR. 2015. Water desalination with a single-layer MoS₂ nanopore. *Nat. Commun.* 6(1):8616
- Hoenig E, Strong SE, Wang M, Radhakrishnan JM, Zaluzec NJ, et al. 2020. Controlling the Structure of MoS₂ Membranes via Covalent Functionalization with Molecular Spacers. *Nano Lett.* 20(11):7844–51
- Hwang DY, Choi KH, Park JE, Suh DH. 2017. Highly thermal-stable paramagnetism by rolling up MoS₂ nanosheets. *Nanoscale.* 9(2):503–8
- Iftimie R, Minary P, Tuckerman ME. 2005. *Ab initio* molecular dynamics: Concepts, recent developments, and future trends. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 102(19):6654–59
- Itoh Y, Chen S, Hirahara R, Konda T, Aoki T, et al. 2022. Ultrafast water permeation through nanochannels with a densely fluorinated interior surface. *Science.* 376(6594):738–43
- Jadriško V, Radatović B, Pelić B, Gadermaier C, Kralj M, Vujičić N. 2022. Structural and optical characterization of nanometer sized MoS₂/graphene heterostructures for potential use in optoelectronic devices. *FlatChem.* 34:100397
- Joensen P, Frindt RF, Morrison SR. 1986. Single-layer MoS₂. *Mater. Res. Bull.* 21(4):457–61
- Katiyar RS, Jha PK. 2018. Molecular simulations in drug delivery: Opportunities and challenges. *WIREs Comput. Mol. Sci.* 8(4):e1358
- Koopman EA, Lowe CP. 2006. Advantages of a Lowe-Andersen thermostat in molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.* 124(20):204103
- Kou J, Yao J, Wu L, Zhou X, Lu H, et al. 2016. Nanoporous two-dimensional MoS₂ membranes for fast saline solution purification. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18(32):22210–16
- Kresse G, Furthmüller J. 1996. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations

- using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B.* 54(16):11169–86
- Lauritsen J V, Kibsgaard J, Helveg S, Topsøe H, Clausen BS, et al. 2007. Size-dependent structure of MoS₂ nanocrystals. *Nat. Nanotechnol.* 2(1):53–58
- Lee S, Hong D, Kim JY, Nam DH, Kang S, et al. 2021. Density Functional Theory Study of Edge-Induced Atomic-Scale Structural Phase Transitions of MoS₂ Nanocrystals: Implications for a High-Performance Catalyst. *ACS Appl. Nano Mater.* 4(5):5496–5502
- Lemak AS, Balabaev NK. 1994. On The Berendsen Thermostat. *Mol. Simul.* 13(3):177–87
- Li T, Li H, Yuan J, Xia Y, Liu Y, Sun A. 2022. Recent Advance and Modification Strategies of Transition Metal Dichalcogenides (TMDs) in Aqueous Zinc Ion Batteries. *Materials (Basel).* 15(7):2654
- Li W, Zhang Y, Long X, Cao J, Xin X, et al. 2019. Gas Sensors Based on Mechanically Exfoliated MoS₂ Nanosheets for Room-Temperature NO₂ Detection. *Sensors.* 19(9):2123
- Lin J, Cretu O, Zhou W, Suenaga K, Prasai D, et al. 2014a. Flexible metallic nanowires with self-adaptive contacts to semiconducting transition-metal dichalcogenide monolayers. *Nat. Nanotechnol.* 9(6):436–42
- Lin YC, Dumcenco DO, Huang YS, Suenaga K. 2014b. Atomic mechanism of the semiconducting-to-metallic phase transition in single-layered MoS₂. *Nat. Nanotechnol.* 9(5):391–96
- Liu C, Yin Y, Tong B, Zhang G. 2021a. Tribological properties of MoS₂ powder-lubricated interface. *Ind. Lubr. Tribol.* 73(6):839–45
- Liu J, Xu P, Liang J, Liu H, Peng W, et al. 2020. Boosting aqueous zinc-ion storage in MoS₂ via controllable phase. *Chem. Eng. J.* 389:124405
- Liu Y, Zhao Y, Zhang X, Huang X, Liao W, Zhao Y. 2021b. MoS₂-based membranes in water treatment and purification. *Chem. Eng. J.* 422:130082
- Lobos S, Sierraalta A, Ruetter F, Rodríguez-Arias EN. 2003. Modeling MoS₂ catalytic surface with simple clusters. *J. Mol. Catal. A Chem.* 192(1–2):203–16
- Lu D, Wang H, Chen M, Lin L, Car R, et al. 2021. 86 PFLOPS Deep Potential Molecular Dynamics simulation of 100 million atoms with ab initio accuracy. *Comput. Phys. Commun.* 259:107624
- Mao Q, Zhang Y, Kowalik M, Nayir N, Chandross M, van Duin ACT. 2022. Oxidation and hydrogenation of monolayer MoS₂ with compositing agent under environmental exposure: The ReaxFF Mo/Ti/Au/O/S/H force field development and applications. *Front. Nanotechnol.*

4:1034795

- McQuarrie DA. 2000. *Statistical Mechanics*. Sausalito, CA: University Science Books. 2nd ed.
- Mortazavi B, Ostadhossein A, Rabczuk T, van Duin ACT. 2016. Mechanical response of all-MoS₂ single-layer heterostructures: a ReaxFF investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18(34):23695–701
- Najmaei S, Liu Z, Zhou W, Zou X, Shi G, et al. 2013. Vapour phase growth and grain boundary structure of molybdenum disulphide atomic layers. *Nat. Mater.* 12(8):754–59
- Nayak AP, Bhattacharyya S, Zhu J, Liu J, Wu X, et al. 2014. Pressure-induced semiconducting to metallic transition in multilayered molybdenum disulphide. *Nat. Commun.* 5(1):3731
- Ni B, Wang X. 2015. Face the Edges: Catalytic Active Sites of Nanomaterials. *Adv. Sci.* 2(7):1500085
- Niu S, Cai J, Wang G. 2021. Two-dimensional MoS₂ for hydrogen evolution reaction catalysis: The electronic structure regulation. *Nano Res.* 14(6):1985–2002
- Noori H, Mortazavi B, Keshtkari L, Zhuang X, Rabczuk T. 2021. Nanopore creation in MoS₂ and graphene monolayers by nanoparticles impact: a reactive molecular dynamics study. *Appl. Phys. A 2021 1277*. 127(7):1–13
- Ostadhossein A, Rahnamoun A, Wang Y, Zhao P, Zhang S, et al. 2017. ReaxFF Reactive Force-Field Study of Molybdenum Disulfide (MoS₂). *J. Phys. Chem. Lett.* 8(3):631–40
- Pandey A, Dutta S, Kumar A, Raman R, K. Kapoor A, Muralidhran R. 2016. Structural And Optical Properties Of Bulk MoS₂ For 2D Layer Growth. *Adv. Mater. Lett.* 7(10):777–82
- Peckham GD, McNaught IJ. 1992. Applications of Maxwell-Boltzmann distribution diagrams. *J. Chem. Educ.* 69(7):554
- Qi WH, Wang MP, Hu WY. 2004. Calculation of the cohesive energy of metallic nanoparticles by the Lennard–Jones potential. *Mater. Lett.* 58(11):1745–49
- Qi WH, Wang MP, Xu GY. 2003. The particle size dependence of cohesive energy of metallic nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.* 372(5):632–34
- Rapaport DC. 2004. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge, United Kingdom: Cambridge university press. 2nd. ed.
- Rappé AK, Casewit CJ. 1997. *Molecular Mechanics across Chemistry*. Sausalito, Calif.: University Science Books

- Rivera JL, Douglas JF. 2019a. Influence of film thickness on the stability of free-standing Lennard-Jones fluid films. *J. Chem. Phys.* 150(14):144705
- Rivera JL, Douglas JF. 2019b. Reducing uncertainty in simulation estimates of the surface tension through a two-scale finite-size analysis: thicker is better. *RSC Adv.* 9(61):35803–12
- Rivera JL, Molina-Rodríguez L, Ramos-Estrada M, Navarro-Santos P, Lima E. 2018. Interfacial properties of the ionic liquid [bmim][triflate] over a wide range of temperatures. *RSC Adv.* 8(18):10115–23
- Ryu GH, Lee J, Kim NY, Lee Y, Kim Y, et al. 2016. Line-defect mediated formation of hole and Mo clusters in monolayer molybdenum disulfide. *2D Mater.* 3(1):14002
- S. CS, Patrick W, G. WP. 2008. Origins of barriers and barrierless folding in BBL. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105(1):118–23
- Sapkota B, Liang W, VahidMohammadi A, Karnik R, Noy A, Wanunu M. 2020. High permeability sub-nanometre sieve composite MoS₂ membranes. *Nat. Commun.* 11(1):1–9
- Senftle TP, Hong S, Islam MM, Kylasa SB, Zheng Y, et al. 2016. The ReaxFF reactive force-field: Development, applications and future directions. *npj Comput. Mater.* 2:15011
- Shinde SM, Dhakal KP, Chen X, Yun WS, Lee J, et al. 2018. Stacking-controllable interlayer coupling and symmetric configuration of multilayered MoS₂. *NPG Asia Mater.* 10(2):e468–e468
- Shukla MK, Kumar A, Yadav A, Sharma K. 2019. Improved Mechanical Properties of Graphene Oxide Reinforced Cross-linked Epoxy Nanocomposites: A Molecular Dynamics Approach. *Mater. Today Proc.* 11:679–85
- Singh S, Modak A, Pant KK, Sinhamahapatra A, Biswas P. 2021. MoS₂-Nanosheets-Based Catalysts for Photocatalytic CO₂ Reduction: A Review. *ACS Appl. Nano Mater.* 4(9):8644–67
- Smit B. 1992. Phase diagrams of Lennard-Jones fluids. *J. Chem. Phys.* 96(11):8639–40
- Song I, Park C, Choi HC. 2015. Synthesis and properties of molybdenum disulphide: from bulk to atomic layers. *RSC Adv.* 5(10):7495–7514
- Song J, Lei H, Zhao G. 2019. Improved mechanical and tribological properties of polytetrafluoroethylene reinforced by carbon nanotubes: A molecular dynamics study. *Comput. Mater. Sci.* 168:131–36

- Strachan J, Masters AF, Maschmeyer T. 2021. 3R-MoS₂ in Review: History, Status, and Outlook. *ACS Appl. Energy Mater.* 4(8):7405–18
- Thompson AP, Aktulga HM, Berger R, Bolintineanu DS, Brown WM, et al. 2022. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comput. Phys. Commun.* 271:108171
- Tonge P, Roy A, Patel P, Beall CJ, Stoyanov P. 2022. Tribological Evaluation of Lead-Free MoS₂-Based Solid Film Lubricants as Environmentally Friendly Replacements for Aerospace Applications. *Lubricants.* 10(1):7
- Tsafack T, Bartolucci SF, Maurer JA. 2021. Elucidation of Molybdenum Trioxide Sulfurization: Mechanistic Insights into Two-Dimensional Molybdenum Disulfide Growth. *J. Phys. Chem. A.* 125(9):1809–15
- van der Zande AM, Huang PY, Chenet DA, Berkelbach TC, You Y, et al. 2013. Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide. *Nat. Mater.* 12(6):554–61
- van Duin ACT, Dasgupta S, Lorant F, Goddard WA. 2001. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A.* 105(41):9396–9409
- Verlet L. 1967. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.* 159(1):98–103
- Wang B, Zhang SY, Ye LH, Zhang XF, Zhang YF, Chen WJ. 2020. Exploring the Reaction Mechanism of H₂S Decomposition with MS₃ (M = Mo, W) Clusters. *ACS Omega.* 5(22):13324–32
- Wang M, Kim JH, Han SS, Je M, Gil J, et al. 2019. Structural Evolutions of Vertically Aligned Two-Dimensional MoS₂ Layers Revealed by in Situ Heating Transmission Electron Microscopy. *J. Phys. Chem. C.* 123(45):27843–53
- Wang S, Lee GD, Lee S, Yoon E, Warner JH. 2016. Detailed Atomic Reconstruction of Extended Line Defects in Monolayer MoS₂. *ACS Nano.* 10(5):5419–30
- Wang S, Li H, Sawada H, Allen CS, Kirkland AI, et al. 2017. Atomic structure and formation mechanism of sub-nanometer pores in 2D monolayer MoS₂. *Nanoscale.* 9(19):6417–26
- Wang X, Limpouchová Z, Procházka K, Raya RK, Min Y. 2022. Modeling the Phase Equilibria of Associating Polymers in Porous Media with Respect to Chromatographic Applications.

Polymers (Basel). 14(15):3182

- Wu C, Luo S, Luo X, Weng J, Shang C, et al. 2022. Exploring the photoelectric properties of 2D MoS₂ thin films grown by CVD. *J. Mater. Res.* 37(20):3470–80
- Xu G-R, Xu J-M, Su H-C, Liu X-Y, Lu-Li, et al. 2019. Two-dimensional (2D) nanoporous membranes with sub-nanopores in reverse osmosis desalination: Latest developments and future directions. *Desalination*. 451:18–34
- Yan A, Chen W, Ophus C, Ciston J, Lin Y, et al. 2016. Identifying different stacking sequences in few-layer CVD-grown MoS₂ by low-energy atomic-resolution scanning transmission electron microscopy. *Phys. Rev. B*. 93(4):41420
- Yao X-Q, Kimura N, Murakami S, Takada S. 2013. Drug Uptake Pathways of Multidrug Transporter AcrB Studied by Molecular Simulations and Site-Directed Mutagenesis Experiments. *J. Am. Chem. Soc.* 135(20):7474–85
- Yao Y, Ao K, Lv P, Wei Q. 2019. MoS₂ Coexisting in 1T and 2H Phases Synthesized by Common Hydrothermal Method for Hydrogen Evolution Reaction. *Nanomaterials*. 9(6):844
- Yi M, Qiu J, Xu W. 2022. Tribological performance of ultrathin MoS₂ nanosheets in formulated engine oil and possible friction mechanism at elevated temperatures. *Tribol. Int.* 167:107426
- Yin X, Wang Q, Cao L, Tang CS, Luo X, et al. 2017. Tunable inverted gap in monolayer quasi-metallic MoS₂ induced by strong charge-lattice coupling. *Nat. Commun.* 8(1):486
- Yu Y, Li C, Liu Y, Su L, Zhang Y, Cao L. 2013. Controlled Scalable Synthesis of Uniform, High-Quality Monolayer and Few-layer MoS₂ Films. *Sci. Rep.* 3(1):1866
- Zakharov II, Voroshina OV, Startsev AN. 2006. The molecular and electronic structure of the Mo₁₂S₂₄ macromolecule as a model of the active component of a hydrodesulfurization catalyst. *Russ. J. Phys. Chem.* 80(7):1083–87
- Zhang Q, Ying H, Li X, Xiang R, Zheng Y, et al. 2021. Controlled Doping Engineering in 2D MoS₂ Crystals toward Performance Augmentation of Optoelectronic Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 13(27):31861–69
- Zhao M, Ye Z, Suzuki R, Ye Y, Zhu H, et al. 2016. Atomically phase-matched second-harmonic generation in a 2D crystal. *Light Sci. Appl.* 5(8):e16131–e16131
- Zhou G, Rajak P, Susarla S, Ajayan PM, Kalia RK, et al. 2018. Molecular Simulation of MoS₂ Exfoliation. *Sci. Rep.* 8(1):16761

- Zhou W, Jiang L, Liu X, Hu Y, Yan Y. 2022. Molecular insights into the effect of anionic-nonionic and cationic surfactant mixtures on interfacial properties of oil-water interface. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 637:128259
- Zhou W, Zou X, Najmaei S, Liu Z, Shi Y, et al. 2013. Intrinsic structural defects in monolayer molybdenum disulfide. *Nano Lett.* 13(6):2615–22
- Zhu S, Pochet P, Johnson HT. 2019. Controlling Rotation of Two-Dimensional Material Flakes. *ACS Nano.* 13(6):6925–31