



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
Tese de Doutorado

Mobilidade da água confinada em nanotubos de carbono  
deformados: uma análise via dinâmica molecular

Bruno Henrique da Silva e Mendonça

Porto Alegre (RS)

2021

Bruno Henrique da Silva e Mendonça

**Mobilidade da água confinada em nanotubos de carbono deformados: uma  
análise via dinâmica molecular**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação da Profa. Dra. Marcia Cristina Bernardes Barbosa (IF-UFRGS) e sob coorientação do Prof. Dr. Alan Barros de Oliveira (Defis-UFOP), como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor.

Porto Alegre (RS)

2021

## RESUMO

Devido a sua abundância e versatilidade os nanomateriais de carbono se tornaram objetos de grandes estudos. Dentre estes, os nanotubos de carbono tornaram-se particularmente interessantes do ponto de vista científico e industrial, principalmente no que se refere a sua interação com outras substâncias. Um exemplo é o confinamento de água em nanotubos de carbono. A água se comporta de maneira anormal quando confinada em ambientes de escalas nanométricas e o confinamento da água em nanotubos tem sido um importante meio de estudo para entender esse comportamento. Geralmente os estudos neste sentido focam em nanotubos perfeitos. No entanto, na natureza a chance destes ocorrerem é diminuta, uma vez que moléculas podem ser adsorvidas nos tubos, estes podem estar depositados ou ainda sob a ação de compressão. Todos esses fatores terminam por deformar os nanotubos. Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo principal estudar o comportamento da difusão da água confinada em nanotubos de carbono deformados, com diferentes graus de deformações e submetidos a diferentes faixas de temperatura, utilizando métodos de simulação computacional baseados em dinâmica molecular. Encontramos que tanto a variação estrutural quanto de temperatura podem afetar o coeficiente de difusão das moléculas de água. Além disso, analisamos o impacto das deformações na densidade e nas ligações de hidrogênio, chegando a conclusão de que o grau de deformação dos nanotubos afeta dramaticamente o comportamento da água confinada sob diferentes temperaturas.

Palavras-chave: Água Confinada, Nanotubo de Carbono, Difusão, Temperatura.

## ABSTRACT

Due to their abundance and versatility carbon nanomaterials have gained much interest of scientific community. An important point is that when the material is hollow it is of fundamental importance to know what happens if their interior is filled with some compound. For example, what happens to water when it is confined in carbon nanotubes? Water behaves abnormally when confined in nanoscale environments, and water confined in nanotubes has been an important laboratory to understand this behavior. Generally, studies in this regard focus on perfect nanotubes. However, in nature prevalence of perfect carbon nanotubes is low, since molecules can be adsorbed on the tubes, they may found to be deposited or under compression. All those factors end up deforming the nanotubes. Thus, the present work aims to study the behavior of confined water diffusion in deformed carbon nanotubes with different degrees of deformation and submitted to different temperatures, using molecular dynamics simulation. We found that both structural and temperature variations can affect the diffusion coefficient of water molecules. In addition, we analyzed the impact of deformations on hydrogen density and bonds, concluding that the deformation of nanotubes affects the behavior of confined water under different temperatures.

Keywords: Confined Water, Carbon Nanotube, Diffusion, Temperature.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Média do coeficiente de difusão axial da água em função do diâmetro dos nanotubos de carbono, observado por Farimani <i>et al.</i> [1]. . . . .	2
Figura 2	Nanotubos de carbono observados por Sumio Iijima, em 1991 [2]. . . . .	3
Figura 3	(a) Grafeno, um material 2-D que serve de estrutura básica para alótropos de carbono em todas as dimensões. (b) Pode ser empilhado formando o grafite, (c) ser enrolado na forma de um nanotubo ou (d) formar um fulereno. . . . .	3
Figura 4	Diagrama da formação de um nanotubo de carbono a partir de uma folha de grafeno [3]. . . . .	4
Figura 5	Geometrias dos nanotubos de carbono (a) <i>armchair</i> , (b) quiral e (c) <i>zigzag</i> [4]. . . . .	5
Figura 6	Esquema básico de Dinâmica Molecular [5]. . . . .	9
Figura 7	Esquema bidimensional das condições de contorno periódicas a partir da réplica de uma caixa de simulação básica [5]. . . . .	11
Figura 8	Representação de um potencial de Lennard-Jones [5]. . . . .	16
Figura 9	Relação entre o limite espacial para o cálculo do potencial, $r_c$ , e do limite espacial para a definição da lista das partículas vizinhas, $r_s$ [5]. . . . .	17
Figura 10	Representação do potencial de Coulomb. . . . .	18
Figura 11	Ligações de hidrogênio e a estrutura tetraédrica da água [6–8]. . . . .	20
Figura 12	Arranjos octaédricos das moléculas de água. A maior aproximação dos tetrâmeros resulta na estrutura A, que é mais densa, enquanto que a formação de ligações de hidrogênio resulta na estrutura menos densa, B [6–8]. . . . .	20
Figura 13	Representação dos modelos planos para a molécula de água (a) SPC, SPC/E e TIP3P, (b) PPC e (c) TIP4P e para os modelos tetraédricos (d) TIP5P [6]. . . . .	22
Figura 14	Representação do modelo TIP4P/2005 para a molécula de água [7]. . . . .	23
Figura 15	<i>Snapshot</i> da configuração inicial de um dos sistemas simulado utilizado para confinar as moléculas de água. . . . .	24

Figura 16	<i>Snapshot</i> da configuração após o equilíbrio de um dos sistemas simulado com as moléculas de água já confinadas. ....	25
Figura 17	<i>Snapshot</i> de um dos nanotubos de carbono utilizado para os processos de deformação e para o cálculo das propriedades do sistema.....	25
Figura 18	<i>Snapshot</i> de um dos sistemas utilizado nos processos de deformação dos nanotubos de carbono localizado entre duas placas paralelas. ....	27
Figura 19	Representação para a definição da excentricidade. ....	28
Figura 20	<i>Snapshot</i> do processo de deformação dos nanotubos de carbono amassados $K(n, m)$ . (a) Configuração inicial, (b) estágio de “máxima compressão” e (c) após a retirada das placas para o cálculo das propriedades do sistema.....	28
Figura 21	<i>Snapshot</i> do processo de deformação dos nanotubos de carbono enrugados $W(n, m)$ . (a) Configuração inicial, (b) estágio de “máxima compressão” e (c) após a retirada das placas para o cálculo das propriedades do sistema.....	29
Figura 22	Representação de uma ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água.	32
Figura 23	<i>Snapshot</i> do nanotubo de carbono (9, 9) com excentricidade igual a (a) $e= 0,0$ , (b) $e= 0,2$ , (c) $e= 0,4$ , (d) $e= 0,6$ e (e) $e= 0,8$ . ....	33
Figura 24	As primeiras duas colunas da esquerda: Moléculas de água dentro de nanotubos juntamente com mapas de densidade radial $x-y$ de oxigênio (a) (7, 7), (c) (9, 9), (e) (12, 12) e (g) (16, 16) com excentricidade $e= 0,0$ . As duas últimas colunas da direita mostram os nanotubos correspondentes com $e= 0,8$ . ....	34
Figura 25	Coefficiente de difusão axial em função do diâmetro do nanotubo de carbono para o tubo perfeito $P(n, m)$ . ....	35
Figura 26	Número médio de ligações de hidrogênio por molécula de água em função (a) do diâmetro do nanotubo relativo ao nanotubo com $e= 0,0$ e (b) da excentricidade.....	36
Figura 27	Coefficiente de difusão axial da água em função (a) do diâmetro relativo do nanotubo com $e= 0,0$ e (b) da excentricidade. ....	38
Figura 28	<i>Snapshot</i> do nanotubo de carbono (9, 9) com excentricidade igual à (a) $e= 0,0$ , (b) $e= 0,4$ e (c) $e= 0,8$ . ....	38

Figura 29	Log do coeficiente de difusão em relação à temperatura inversa para a água dentro dos nanotubos (a) <i>armchairs</i> e (b) <i>zigzags</i> . $T_0$ representa a região em que ocorre uma transição de não-Arrhenius para Arrhenius, enquanto $T_1$ é a região onde os nanotubos (a) (7, 7) e (b) (12, 0) apresentam uma energia de ativação constante. ....	40
Figura 30	Log do coeficiente de difusão em relação à temperatura inversa para água dentro dos nanotubos (a) (12, 12) e (b) (21, 0) para diferentes excentricidades. $T_0$ representa a região na qual ocorre uma transição de não-Arrhenius para Arrhenius. ....	41
Figura 31	Log do coeficiente de difusão em relação à temperatura inversa para água dentro dos nanotubos (a) (9, 9) e (b) (16, 0) para diferentes excentricidades. $T_0$ representa a região na qual ocorre uma transição de não-Arrhenius para Arrhenius. ....	42
Figura 32	Log do coeficiente de difusão versus temperatura inversa para água dentro dos nanotubos (a) (7, 7) e (b) (12, 0) para diferentes excentricidades. $T_0$ representa a região na qual ocorre uma transição de não-Arrhenius para Arrhenius, enquanto $T_1$ é a região onde os nanotubos apresentam uma energia de ativação constante. ....	43
Figura 33	<i>Snapshot</i> do nanotubo de carbono (a) <i>zigzag</i> e (b) <i>armchair</i> . A estrutura destacada em vermelho se refere aos anéis de carbono do nanotubo <i>zigzag</i> e à estrutura em espiral do nanotubo <i>armchair</i> . ....	44
Figura 34	<i>Snapshot</i> do nanotubo de carbono perfeito P(9, 9), amassado K(9, 9) e enrugado W(9, 9). ....	44
Figura 35	Imagem da esquerda: Coeficiente de difusão axial em função do diâmetro do nanotubo para nanotubos perfeitos P( $n, m$ ) <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> . Imagem da direita: Os mapas de densidade $x-y$ mostram a densidade de água dentro dos nanotubos de carbono. ....	45
Figura 36	(a) Coeficiente de difusão axial e (b) número médio de ligação de hidrogênio por molécula de água para os nanotubos (9, 9), (12, 12), (16, 0) e (21, 0). Para os casos dos nanotubos de carbono perfeito P( $n, m$ ), enrugado W( $n, m$ ) e amassado K( $n, m$ ). ....	46

- Figura 37 Mapas de densidade nas direções  $x-z$ ,  $y-z$  e  $x-y$  para o nanotubo amassado K(9,9), com  $e=0,8$ . Os mapas de densidade  $x-y$  dependem da região do nanotubo de carbono, cada mapa de densidade  $x-y$  está relacionado a uma região do nanotubo com 25 nm na direção  $z$ . As regiões azul escuro têm baixa probabilidade de encontrar moléculas de água, enquanto as regiões vermelhas têm alta probabilidade de encontrar moléculas de água. .... 48
- Figura 38 Mapas de densidade nas direções  $x-z$ ,  $y-z$  e  $x-y$  para o nanotubo amassado K(16,0), com  $e=0,8$ . Os mapas de densidade  $x-y$  dependem da região do nanotubo de carbono, cada mapa de densidade  $x-y$  está relacionado a uma região do nanotubo com 25 nm na direção  $z$ . As regiões azul escuro têm baixa probabilidade de encontrar moléculas de água, enquanto as regiões vermelhas têm alta probabilidade de encontrar moléculas de água. .... 49
- Figura 39 Mapas de densidade nas direções  $x-z$ ,  $y-z$  e  $x-y$  para o nanotubo enrugado W(9,9). Os mapas de densidade  $x-y$  dependem da região do nanotubo de carbono, cada mapa de densidade  $x-y$  está relacionado a uma região do nanotubo com 25 nm na direção  $z$ . As regiões azul escuro têm baixa probabilidade de encontrar moléculas de água, enquanto as regiões vermelhas têm alta probabilidade de encontrar moléculas de água. 50
- Figura 40 Mapas de densidade nas direções  $x-z$ ,  $y-z$  e  $x-y$  para o nanotubo enrugado W(16,0). Os mapas de densidade  $x-y$  dependem da região do nanotubo de carbono, cada mapa de densidade  $x-y$  está relacionado a uma região do nanotubo com 22,5 nm na direção  $z$ . As regiões azul escuro têm baixa probabilidade de encontrar moléculas de água, enquanto as regiões vermelhas têm alta probabilidade de encontrar moléculas de água. .... 51



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Parâmetros para os nanotubos de carbono perfeitos, <i>armchairs</i> e <i>zigzags</i> .	26
Tabela 2	Parâmetros usados para as velocidades de aproximação das placas paralelas aos nanotubos de carbono.....	27

## ÍNDICE

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
2	<b>BASE TEÓRICA E METODOLOGIA</b> .....	8
2.1	<b>Dinâmica Molecular</b> .....	8
2.1.1	Integração das equações de movimento .....	9
2.2	<b>Condições de Contorno Periódicas</b> .....	11
2.3	<b>Termostato e Barostato</b> .....	12
2.3.1	Equações do movimento para o ensemble NVT .....	12
2.3.2	Equações do movimento para o ensemble NPT .....	13
2.4	<b>Potenciais de Interação</b> .....	14
2.4.1	O potencial de Lennard-Jones .....	15
2.4.2	O potencial de Coulomb .....	17
2.4.3	O potencial AIREBO .....	18
2.5	<b>O Modelo Computacional para a Água</b> .....	19
2.6	<b>Os Modelos de Nanotubos de Carbono Simulados</b> .....	24
2.7	<b>Detalhe das Simulações</b> .....	29
2.8	<b>Difusão da Água e Ligações de Hidrogênio</b> .....	30
3	<b>RESULTADOS</b> .....	33
3.1	<b>Comportamento da difusão da água confinada em nanotubos de carbono amassados <math>K(n, m)</math></b> .....	33
3.2	<b>Influência da temperatura na difusão da água confinada em nanotubos de carbono amassados <math>K(n, m)</math></b> .....	38
3.3	<b>Comportamento da difusão da água confinada em nanotubos de carbono rugosos <math>W(n, m)</math></b> .....	43
4	<b>CONCLUSÕES</b> .....	52
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	55
	<b>APÊNDICE A: Comportamento da difusão da água confinada em nanotubos de carbono deformados</b> .....	64

APÊNDICE B: Difusão da água em nanotubos de carbono: interação entre confinamento, deformação superficial e temperatura	73
APÊNDICE C: Difusão da água em nanotubos de carbono rugosos	81
APÊNDICE D: Difusão da água em nanotubos de carbono sob efeito de campos elétricos direcionais: acoplamento entre mobilidade e ligação de hidrogênio .....	89

## 1 INTRODUÇÃO

Algumas grandezas medidas para fluidos confinados em nanoescala apresentam comportamentos diferentes daquelas quando em estado não confinado (*bulk*) [9, 10]. As propriedades físicas e químicas dos materiais mudam drasticamente, dependendo do tamanho e da geometria confinante [11]. No caso da água, essas propriedades sofrem um impacto ainda maior. Quando confinada em nanotubos de carbono (CNTs), a água exibe comportamento incomum [12–21]. Flui muito mais rápido do que o que as leis da hidrodinâmica predizem e chamamos esse comportamento de anômalo.

A água é incomum mesmo quando não confinada. Várias das suas propriedades termodinâmicas e dinâmicas possuem anomalias. Dentre elas podemos destacar a anomalia na difusão, densidade, calor específico e compressibilidade [12–21]. São mais de 70 comportamentos anômalos quando em confinamento. A água confinada também apresenta difusão não monotônica, fluxo multifásico, transições estruturais e distribuição de ligações de hidrogênio altamente heterogêneas [22–24].

O coeficiente de difusão da água confinada em nanotubos de carbono perfeitos (sem deformação) não diminui monotonicamente com o diâmetro do tubo [1], como esperado. Para tubos menores o bom senso nos diz que ela deveria diminuir. Em vez disso, esta apresenta um comportamento muito mais sofisticado, como vemos na Figura 1. Desta figura vemos que a difusão apresenta um mínimo para o CNT (9,9), um máximo para o CNT (20,20) e aproxima-se do valor do *bulk* para tubos maiores. A água quando confinada forma camadas e moléculas próximas à parede difundem mais rapidamente do que as partículas que estão no meio do tubo. A explicação para isso se deve às ligações de hidrogênio pendentes nas moléculas próximas às paredes do tubo. Menos ligações levam a uma maior mobilidade.

Há uma competição entre a interação das moléculas de água com a parede do nanotubo de carbono e com as outras moléculas de água, levando à formação de camadas de moléculas do fluido. Quando o número de camadas muda, a difusão também muda [1]. A mobilidade da água também é alterada dependendo da temperatura em que o sistema esteja submetido. Porém, o efeito da temperatura no comportamento da difusão da água confinada ainda é pouco conhecido.

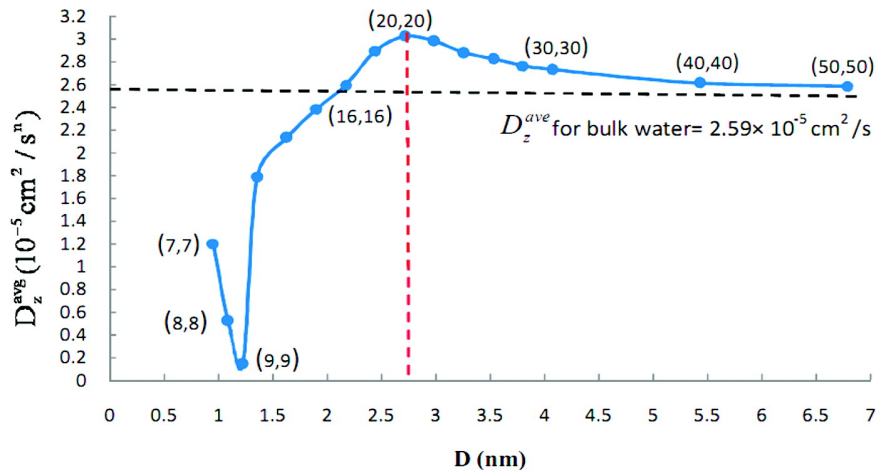


Figura 1: Média do coeficiente de difusão axial da água em função do diâmetro dos nanotubos de carbono, observado por Farimani *et al.* [1].

Apesar dos CNTs sem deformação serem modelos perfeitos para o estudo das propriedades da água confinada [1], experimentalmente é muito comum, durante o processo de fabricação, obter nanotubos com defeitos, vacâncias e distorções estruturais [4, 25]. Além disso, grupos funcionais podem ser adsorvidos na superfície do tubo, depositados na sua estrutura ou mesmo incorporados sob compressão. Todos esses fatores levam a deformações estruturais [26, 27] que, por sua vez, podem afetar as propriedades anômalas da água confinada.

De fato, propriedades dinâmicas da água confinada são profundamente dependentes das características do meio confinante. Por exemplo, a velocidade do fluxo de água e a taxa de fluxo dependem da flexibilidade do tubo [28], enquanto que a tensão de cisalhamento e viscosidade efetiva dependem de deformações locais no tubo [29–31].

Os CNTs podem ser de vários tipos. Os primeiros foram observados por Sumio Iijima, em 1991 [2]. Os nanotubos que foram observados por Iijima são formados por múltiplas camadas de folhas de grafeno enroladas em forma de cilindros concêntricos (nanotubos multicamadas). A Figura 2 mostra os CNTs observados por Iijima. Dois anos depois, em 1993 [32], foi demonstrada a existência de nanotubos de uma única camada.

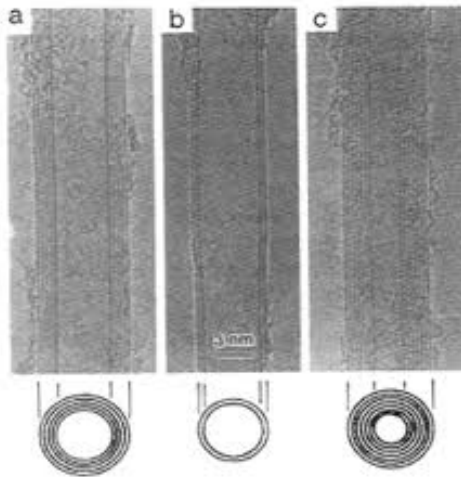


Figura 2: Nanotubos de carbono observados por Sumio Iijima, em 1991 [2].

Os CNTs são classificados em três tipos que se diferem pela direção na qual a folha de grafeno é enrolada. São eles *armchair*, *zigzag* e quiral. A Figura 3 mostra a representação de (a) uma folha de grafeno, (b) que pode ser empilhada formando o grafite, (c) ser enrolada na forma de um nanotubo ou (d) pode formar um fulereno.

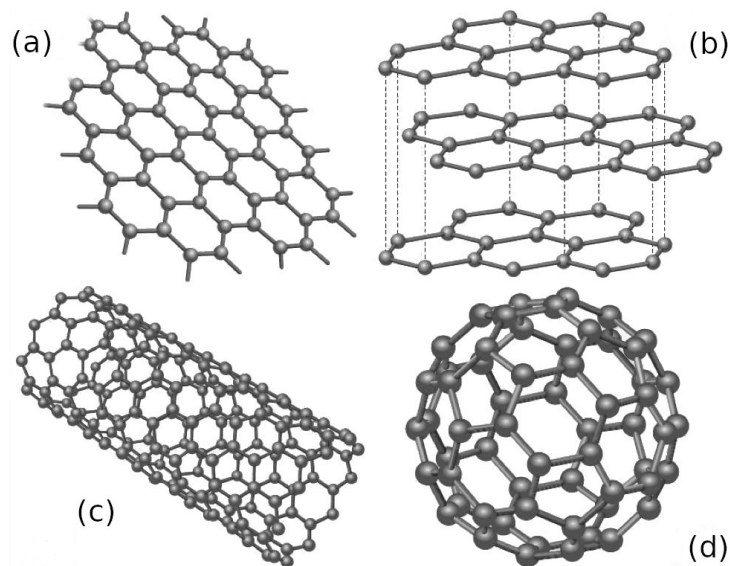


Figura 3: (a) Grafeno, um material 2-D que serve de estrutura básica para alótropos de carbono em todas as dimensões. (b) Pode ser empilhado formando o grafite, (c) ser enrolado na forma de um nanotubo ou (d) formar um fulereno.

A Figura 4 mostra o diagrama da formação da estrutura do nanotubo de carbono a partir de uma folha de grafeno. A maneira que a folha de grafeno é enrolada determina a estrutura dos CNTs e suas propriedades físicas. A estrutura do CNT é definida por um

vetor quiral ( $\vec{C}_h$ ) dado por:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (1.1)$$

onde  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são vetores do espaço real que descrevem a rede de Bravais do grafeno e  $n$  e  $m$  são números inteiros. O tubo  $(n, m)$  é construído a partir da união do ponto  $(n, m)$  ao ponto  $(0, 0)$  a partir do enrolamento da folha de grafeno.

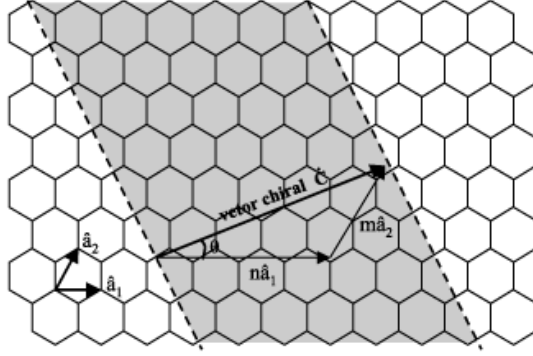


Figura 4: Diagrama da formação de um nanotubo de carbono a partir de uma folha de grafeno [3].

Os CNTs são classificados em dois tipos de simetria, os aquirais (*armchair* ou *zigzag*) e os quirais. O ângulo que o vetor quiral  $\vec{C}_h$  faz em relação ao vetor unitário  $\vec{a}_1$  define o chamado ângulo quiral ( $\theta$ ) e pode variar de  $\theta = 0^\circ$  (CNTs do tipo *zigzags*) a  $\theta = 30^\circ$  (CNTs do tipo *armchairs*).

Os nanotubos *armchairs* são caracterizados por um vetor quiral do tipo  $(n, n)$  e o eixo do tubo é perpendicular a uma ligação C-C enquanto os nanotubos *zigzags*, do tipo  $(n, 0)$ , têm o eixo paralelo a uma ligação C-C; os quirais possuem  $n \neq m$  com uma simetria espiral ao longo do eixo de simetria e  $0 < m < n$ . A Figura 5 mostra os três tipos de nanotubos de carbono.

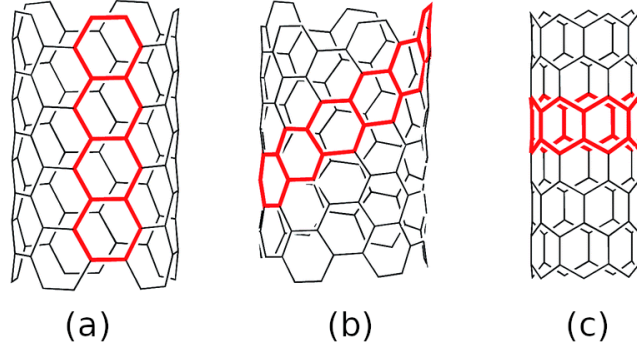


Figura 5: Geometrias dos nanotubos de carbono (a) *armchair*, (b) quiral e (c) *zigzag* [4].

O ângulo quiral está relacionado com os índices de Hamada através da equação:

$$\theta = \tan^{-1} \sqrt{\frac{3m}{m+2n}} \quad (1.2)$$

O vetor de translação ( $\vec{T}$ ) também é importante para definir a célula unitária de um nanotubo de carbono. Este vetor é paralelo ao eixo do nanotubo e perpendicular ao vetor quiral unindo o átomo de origem (0,0) até o primeiro átomo cristalograficamente idêntico a ele. A estrutura mecânica do tubo pode afetar as suas propriedades eletrônicas. Sendo assim, é possível mostrar que, geometricamente, 2/3 dos CNTs são semicondutores e 1/3 são metálicos, através da função dos índices de Hamada que estabelecem a condição para um CNT ser metálico, dada por:

$$2n + m = 3p \quad (1.3)$$

ou

$$n - m = 3p \quad (1.4)$$

onde  $p$  é um número inteiro. Todos os CNTs *armchair* ( $n, n$ ) são metálicos se a Equação (1.3) é obedecida, caso contrário são semicondutores, os CNTs do tipo *zigzag* e quiral também são metálicos. Esta definição é exata para nanotubos com diâmetros grandes. Para CNTs com diâmetro muito pequeno ( $d_t < 1,2$  nm), efeitos de curvatura podem gerar modificações em sua estrutura.

A partir do módulo do vetor  $\vec{C}_h$ , o diâmetro de um nanotubo de carbono ( $n, m$ ) pode ser calculado através da relação:



$$d_t = \frac{a\sqrt{3}}{\pi}(m^2 + n^2 + mn)^{1/2} \quad (1.5)$$

sendo  $a$  o tamanho da ligação C-C que, para os nanotubos de carbono, é de 1,42 Å.

Além das deformações, a quiralidade dos CNTs também afeta a dinâmica da água confinada. Alguns estudos indicam que os CNTs *armchairs* têm maior difusividade quando comparados com os CNTs *zigzags* [33,34]. Esses estudos, no entanto, foram feitos com tubos muito pequenos e a difusão foi calculada por períodos curtos, o que poderia ter afetado esses resultados. Outro aspecto, como o comprimento do tubo, parece produzir um grande impacto na mobilidade da água [35,36], o que sugere que a comparação entre diferentes quiralidades deve ser realizada para tubos mais compridos. Como a difusão da água depende fortemente do diâmetro do nanotubo, defeitos que produzem uma diminuição do raio podem afetar a mobilidade da água. Esses defeitos são esperados naturalmente na produção dos nanotubos [26].

Especula-se que os nanotubos de carbono estejam presentes em praticamente todas as áreas da vida e das ciências físicas em um futuro próximo. Desde a administração de medicamentos até a dessalinização da água, a literatura existente é bem vasta. Mais especificamente, várias aplicações em nanofluidicos já foram exploradas. Exemplos incluem nanotubos de carbono sendo usados como nanoseringas [37] e nanotermômetros [38]. Estudos focando no transporte de fluidos em nanotubos de carbono são encontrados em vários lugares, com o interesse em possíveis aplicações práticas e também nas próprias propriedades da água, quando confinados em um meio tão peculiar como nanotubos de carbono [12,39–41].

No mundo real, os CNTs podem interagir com outras substâncias, não apenas em seus arredores, mas preenchidos com elas. O contato entre nanotubos de carbono com substratos e/ou adsorbatos certamente alteram sua estrutura. Nesse sentido, o objetivo do nosso trabalho é entender como as deformações nos nanotubos de carbono alteram a difusão da água confinada. Esta análise será realizada implementando simulações de Dinâmica Molecular e todo o seu poder de descrição de fenômenos físicos em nível atômico. Iremos estudar o coeficiente de difusão da água confinada em dois tipos de nanotubos de carbono, *armchair* e *zigzag*, com dois mecanismos de deformação estrutural, nanotubos de carbono amassados e enrugados. Além disso, o efeito da temperatura sob a mobilidade da água confinada será abordado.

O trabalho segue da seguinte forma. No capítulo 2 apresentamos a metodologia usada nesta análise e os modelos simulados são definidos, no capítulo 3 os resultados são expostos e no capítulo 4 apresentamos as conclusões gerais. Os apêndices A, B e C contêm os artigos resultantes deste trabalho e no apêndice D temos o artigo resultante da colaboração com o grupo de pesquisadores *The Nanoscale Physics Group* da Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP onde estudamos o impacto do campo elétrico na mobilidade da água confinada em nanotubos de carbono com diferentes diâmetros.

## 2 BASE TEÓRICA E METODOLOGIA

A reprodução de sistemas reais através de modelos usados em computadores é o objetivo principal da simulação computacional. Dentre as várias técnicas de simulação computacional existentes, podemos destacar o Método de Monte Carlo [42], Autômatos Celulares e Dinâmica Molecular [43, 44]. Neste trabalho, realizamos o estudo da difusividade da água confinada em nanotubos de carbono com diferentes graus de deformação via Dinâmica Molecular (DM).

A DM é uma técnica baseada na resolução da segunda Lei de Newton. Por isso, reproduz a dinâmica dos sistemas com fidedignidade, em oposição, por exemplo, à técnica de Monte Carlo (MC), cuja concepção é probabilística (ou seja, a dinâmica do sistema não necessariamente é real). Enquanto na DM um sistema simulado sai de um estado A para um estado B através dos movimentos das partículas que o compõem, num dado intervalo de tempo  $\Delta t$ , na técnica de MC o caminho entre dois estados não segue as leis de movimento de Newton. A “transição”  $A \rightarrow B$  é feita por meio de regras probabilísticas e o conceito de tempo não faz sentido.

### 2.1 Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular é muito utilizada no estudo de sistemas físicos, químicos, biológicos e áreas afins. Essa técnica foi desenvolvida por Alder e Wainwright ao longo da década de 1950 [43, 44], para o estudo de esferas duras, e aperfeiçoada por Rahman na década de 1960 [45], que foi o primeiro a realizar uma simulação para o líquido de argônio utilizando um potencial realístico. Rahman e Stillinger foram os pioneiros a fazerem uma simulação de DM para uma sistema real, a água, em 1974 [46]. Com essa técnica é possível obter as posições e velocidades das partículas a partir da resolução das equações clássicas do movimento. Para obter as propriedades do sistema, utilizamos a mecânica estatística para calcular a média das propriedades das partículas deste sistema.



As equações do movimento são resolvidas levando em consideração todas as partículas que interagem no sistema e as equações básicas do movimento são:

$$\vec{F}_A(t) = m\vec{a}_A(t) \quad (2.1)$$

$$\vec{a}_A(t) = \frac{d\vec{v}_A(t)}{dt} \quad (2.2)$$

$$\vec{v}_A(t) = \frac{d\vec{r}_A(t)}{dt} \quad (2.3)$$

onde os vetores  $\vec{r}_A(t)$ ,  $\vec{v}_A(t)$ ,  $\vec{a}_A(t)$ ,  $\vec{F}_A(t)$ , representam, respectivamente, a posição, velocidade, aceleração e força resultante sobre uma partícula A, num certo instante  $t$ .

Através do potencial de interação podemos obter a força sobre as partículas do sistema. É possível determinar a posição, a velocidade e a aceleração de cada partícula após obtermos as forças de interação entre elas. Em resumo, um algoritmo básico que descreve uma simulação em DM segue os seguintes passos: (1) escolhemos o modelo a ser simulado e colocamos todos os parâmetros necessários (por exemplo, temperatura, densidade, pressão, volume, condições de contorno, número de átomos e de passos, entre outros), a quantidade de parâmetros define o custo computacional das simulações; (2) inicializar o sistema, ou seja, é gerada uma pré-configuração para as posições dos átomos; (3) calcular a força entre os átomos; (4) integrar as equações de movimento; (5) calcular as médias das quantidades de interesse e, por fim, (6) finalizar o processo. A evolução dinâmica temporal do sistema modelado é definida pela repetição deste processo. Podemos observar na Figura 6 um esquema básico de DM.

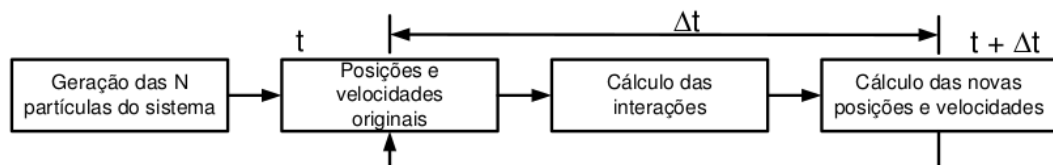


Figura 6: Esquema básico de Dinâmica Molecular [5].

### 2.1.1 Integração das equações de movimento

Realizamos a integração das equações de movimento através de algoritmos baseados nos métodos das diferenças finitas, onde a integração é dividida em pequenos intervalos de tempo,  $\Delta t$  (passos de integração). Com isso, podemos simular os movimentos de maior frequência do sistema, sendo muitas vezes as vibrações das ligações [47, 48]. O algoritmo de Verlet [48] é um dos métodos mais utilizados em DM para a integração das equações

do movimento. Apesar dele ser bastante usado, ele não é indicado para aplicação em sistemas onde a temperatura necessita ser controlada, pois ele não mantém a temperatura constante. Para mantermos a temperatura do sistema constante, utilizamos o algoritmo de integração de Nosé-Hoover e discutiremos a sua definição nas seções seguintes.

Obtemos o algoritmo de Verlet através do desenvolvimento da série de Taylor das coordenadas das partículas no tempo  $t$  [49]:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t) \Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m} \Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{\mathbf{r}} + O(\Delta t^4) \quad (2.4)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t) \Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m} \Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{\mathbf{r}} + O(\Delta t^4) \quad (2.5)$$

Somando a Equação 2.4 com a Equação 2.5, temos a relação correspondente ao algoritmo de Verlet:

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

Com isso, obtemos as posições atômicas seguintes com erro da ordem de  $\Delta t^4$  e quanto menor o  $\Delta t$ , menor será o erro. Utilizamos as posições atuais, as posições anteriores e as forças que atuam sobre os átomos. Neste algoritmo a velocidade não é utilizada para o obtermos as posições dos átomos a  $(t + \Delta t)$ . As velocidades podem ser obtidas subtraindo a Equação 2.4 da Equação 2.5, sendo assim, teremos:

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

Vale lembrar que, o erro no cálculo das velocidades é maior que o erro no cálculo das posições. O algoritmo de Verlet apresenta, apesar das suas vantagens, algumas falhas. Pelo fato de somarmos na Equação 2.6 alguns termos com precisões diferentes, isso pode levar à problemas de precisão numérica. Uma outra questão é que, o algoritmo de Verlet é de difícil aplicação a sistemas onde a temperatura e/ou a pressão têm que se manter constantes e, também, nos cálculos de DM fora do equilíbrio [49]. Além do algoritmo de Verlet, existem outros algoritmos de integração confiáveis como o algoritmo de Beeman [50] e o método *leap-frog* [51], mas não entraremos em detalhes.



## 2.2 Condições de Contorno Periódicas

Nas simulações de DM é comum se usar condições de contorno periódicas, não incluindo efeitos de borda. A fim de se simular um sistema infinito, estas condições de contorno fazem com que haja uma repetição da caixa de simulação nas três direções espaciais. As partículas se movem identicamente às da caixa original nas caixas de simulação replicadas. Desse modo, ao cruzar o limite da caixa de simulação, a partícula entra num sistema idêntico ao qual ela estava. O processo de entrada e saída cria um fluxo constante de partículas fazendo com que a densidade na caixa permaneça fixa. A Figura 7 representa um esquema bidimensional das condições de contorno periódicas.

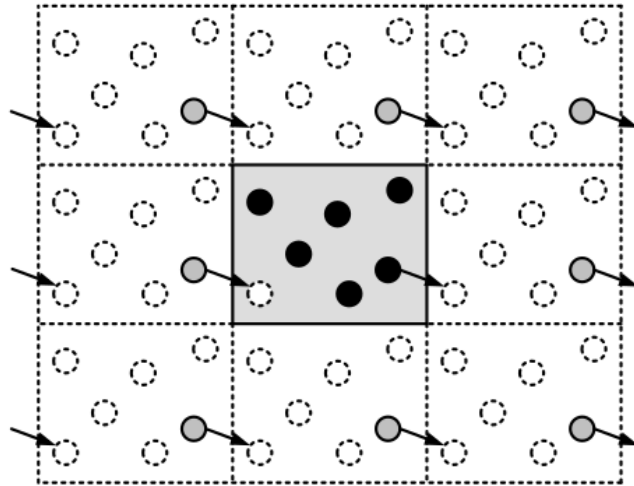


Figura 7: Esquema bidimensional das condições de contorno periódicas a partir da réplica de uma caixa de simulação básica [5].

A repetição das caixas de simulação causa um efeito de artificialidade que não é característica de sistemas fluidos. Usam-se, então, duas abordagens para reduzir essa artificialidade. Primeiro, estabelecemos uma regra onde há um limite das interações das cópias com o sistema original. Essa regra, denominada convenção de imagem mínima, estabelece que cada partícula do sistema original só pode interagir com uma única réplica mais próxima de cada partícula da caixa central. Essa restrição resulta numa restrição do tamanho da caixa de simulação em função do raio de corte (do inglês, *cutoff*), onde o tamanho da caixa de simulação tem que ser muito maior que o raio de corte estabelecido. E, segundo, descobre-se o tamanho mínimo da caixa de simulação para o qual a propriedade que se deseja calcular se torna insensível a tal variável [5].

## 2.3 Termostato e Barostato

Para incluir os efeitos de controle de temperatura e de pressão, modificamos o algoritmo de integração sem contradizer as leis básicas da física, aplicando ensembles para o cálculo das propriedades. Chamamos este controle de termostatização e barostatização.

### 2.3.1 Equações do movimento para o ensemble NVT

Um dos esquemas mais utilizados para gerar uma distribuição canônica, NVT, é o de Nosé-Hoover [52, 53]. O esquema de Nosé-Hoover adiciona às equações de movimento variáveis dinâmicas artificiais de posição e velocidade ligadas às velocidades das partículas, permitindo o controle da temperatura. Mesmo gerando um ensemble canônico adequado, ele falha em algumas circunstâncias muito especiais [5, 49].

Adota-se, então, uma forma generalizada do esquema de Nosé-Hoover, a fim de superar estas falhas, na forma de equações acopladas. Desta forma, adicionamos ao espaço de fases uma série de variáveis associadas ao banho térmico, que ordenam as flutuações da energia cinética de modo que na média o valor esperado seja alcançado. Quanto maior o número de termostatos maior o custo computacional [5, 49].

Reescrevemos as equações de movimento como [49]:

$$\dot{\mathbf{r}}_A = \frac{\mathbf{p}_A}{m_A} \quad (2.8)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_A = \mathbf{F}_A - \frac{p_{\theta_1}}{Q_1} \mathbf{p}_A \quad (2.9)$$

$$\dot{\theta}_s = \frac{p_{\theta_s}}{Q_s} \quad s = 1, \dots, \mathcal{N} \quad (2.10)$$

$$\dot{p}_{\theta_1} = \left[ \sum_A \frac{p_A^2}{m_A} - 3Nk_B T \right] - p_{\theta_1} \dot{\theta}_2 \quad (2.11)$$

$$\dot{p}_{\theta_s} = \left[ \frac{p_{\theta_{s-1}}^2}{Q_{s-1}} - k_B T \right] - p_{\theta_s} \dot{\theta}_{s+1} \quad (2.12)$$

$$\dot{p}_{\theta_{\mathcal{N}}} = \frac{p_{\theta_{\mathcal{N}-1}}^2}{Q_{\mathcal{N}-1}} - k_B T \quad (2.13)$$

onde  $p_{\theta_s}$  é o momento associado aos  $\mathcal{N}$  termostatos e  $Q_s$  uma espécie de inércia de cada termostato  $s$  com dimensão de massa, chamado de massa de Nosé. E, quanto maior o número de termostatos maior o custo computacional.

### 2.3.2 Equações do movimento para o ensemble NPT

Para reproduzir o comportamento de um ensemble NPT, as equações integradas devem permitir um controle da temperatura e da pressão do sistema. O controle da pressão está associado à possibilidade do volume da caixa de simulação evoluir dinamicamente e, associado a este volume temos um momento e um parâmetro inercial igual ao que foi apresentado para o ensemble NVT [54]. Uma vez que há dois controladores acoplados, de temperatura e de pressão, esse ensemble é conhecido como o mais difícil [5, 49].

As equações acopladas para a evolução do sistema são [49]:

$$\dot{\mathbf{r}}_A = \frac{\mathbf{p}_A}{m_A} + \frac{p_\omega}{W} \mathbf{r}_A \quad (2.14)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_A = \mathbf{F}_A - 1 + \frac{1}{N} \frac{p_\omega}{W} \mathbf{p}_A - \frac{p_{\theta_1}}{Q_1} \mathbf{p}_A \quad (2.15)$$

e introduzimos o barostato por meio das variáveis  $\omega$ ,  $p_\omega$  e  $W$ , onde:

$$\omega = \ln \left( \frac{V}{V(0)} \right) \quad (2.16)$$

$p_\omega$  é uma espécie de momento linear associado ao volume  $V$ ,  $V(0)$  é o volume inicial e  $W$  é um tipo de inércia do sistema. Complementamos as Equações (2.14) e (2.15) como:

$$\dot{V} = \frac{3Vp_\omega}{W} \quad (2.17)$$

$$\dot{p}_\omega = 3V(P_{int} - P_{ext}) + \frac{1}{N} \sum_{A=1}^N \frac{\mathbf{p}_A^2}{m_A} - \frac{p_{\theta_1}}{Q_1} p_\omega \quad (2.18)$$

onde temos  $P_{ext}$  como sendo a pressão externa imposta e  $P_{int}$ , a pressão interna calculada durante a simulação. A  $P_{int}$  pode ser definida como:

$$P_{int} = \frac{1}{3V} \left[ \sum_{A=1}^N \left( \frac{\mathbf{p}_A^2}{m_A} + \mathbf{r}_A \cdot \mathbf{F}_A \right) - 3V \frac{\partial U(V)}{\partial V} \right] \quad (2.19)$$



Escrevemos as equações dos termostatos encadeados como [49]:

$$\dot{\theta}_s = \frac{p_{\theta_s}}{Q_s} \quad s = 1, \dots, \mathcal{N} \quad (2.20)$$

$$\dot{p}_{\theta_1} = \sum_{A=1}^N \frac{\mathbf{p}_A^2}{m_A} + \frac{p_\omega^2}{\mathcal{W}} - (3N + 1)k_B T - p_{\theta_1} \dot{\theta}_2 \quad (2.21)$$

$$\dot{p}_{\theta_s} = \frac{p_{\theta_{s-1}}^2}{Q_{\theta_{s-1}}} - k_b T - p_{\theta_s} \dot{\theta}_{s+1} \quad s = 2, \dots, \mathcal{N} - 1 \quad (2.22)$$

$$\dot{p}_{\theta_{\mathcal{N}}} = \frac{p_{\theta_{\mathcal{N}-1}}^2}{Q_{\theta_{\mathcal{N}-1}}} - k_B T \quad (2.23)$$

A Equação (2.21) abrange os momentos dos termostatos, do volume e das partículas permitindo o controle conjunto da temperatura e da pressão [5, 49].

## 2.4 Potenciais de Interação

Na DM clássica, podemos tratar as moléculas como conjuntos de átomos que interagem entre si por meio forças newtonianas. O campo de força existente entre as partículas é caracterizado pelo conjunto completo dos potenciais de interação entre elas. Podemos calcular a energia potencial total do sistema, a partir da sua estrutura tridimensional. A energia potencial pode ser descrita como a soma de vários termos de energia, englobando os termos para os átomos ligantes e não-ligantes. Os termos para os átomos ligantes envolvem comprimentos e ângulos de ligações e ângulos diedros. Já os termos para os átomos não-ligantes envolvem interações de van der Waals e de Coulomb.

A energia potencial  $V$  pode ser descrita como:

$$V = \sum V_l + \sum V_\theta + \sum V_{vdW} + \sum V_{elec} \quad (2.24)$$

onde  $V_l$  representa a energia de estiramento da ligação em relação a seu valor de equilíbrio,  $V_\theta$  é a energia de deformação do ângulo de ligação em relação a seu valor de equilíbrio,  $V_{vdW}$  é a energia das interações de van der Waals e  $V_{elec}$  representa as energias de atração ou repulsão eletrostática entre duas cargas.

Existem diversos tipos de potenciais, que foram desenvolvidos de maneira independente, envolvendo conjuntos de parâmetros específicos. Alguns destes potenciais foram

desenvolvidos para descrever, por exemplo, as ligações de hidrogênio, para acoplar oscilações entre ângulos e comprimentos de ligação, com o intuito de obter uma melhor concordância com os espectros vibracionais. A elaboração de um potencial com parâmetros bem definidos potencializa uma melhoria nos resultados aumentando a sua credibilidade. O tipo de sistema a ser estudado e as propriedades que serão investigadas são fatores importantes na escolha do potencial. Para os sistemas estudados neste trabalho, foram utilizados os potenciais de Lennard-Jones, de Coulomb e o potencial AIREBO.

#### 2.4.1 O potencial de Lennard-Jones

O potencial de interação de Lennard-Jones foi proposto por Sir John Edward Lennard-Jones e é constituído de duas partes, uma parte atrativa e outra repulsiva [55]. A parte atrativa é caracterizada por forças de van der Waals que, devido a um momento dipolar não nulo resultante do movimento dos elétrons ao redor do núcleo, descreve uma fraca atração de longo alcance. Já a parte repulsiva se dá devido ao princípio de exclusão de Pauli que, por consequência de orbitais eletrônicos que não se sobrepõem, produz um efeito de forças de curto alcance [5, 55].

Se considerarmos duas espécies A e B distantes  $r_{AB}$  entre si, podemos expressar o potencial de Lennard-Jones por:

$$U_{AB}(r_{AB}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{AB}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{AB}} \right)^6 \right] \quad (2.25)$$

onde  $\sigma$  tem dimensão de comprimento e, representa a distância finita onde o potencial é nulo tendo uma relação com o diâmetro molecular,  $\epsilon$  tem dimensão de energia representando a profundidade do poço de potencial associado à interação. Encontramos uma grande variedade de valores referentes aos parâmetros  $\sigma$  e  $\epsilon$  na literatura, isso se dá, pois eles são obtidos indiretamente por ajustes experimentais. O termo  $r^{-12}$  abrange a repulsão entre os dois átomos que interagem a distâncias pequenas e o termo  $r^{-6}$  abrange a atração resultante das interações dipolo induzido - dipolo induzido, de baixa intensidade mas suficiente para manter o fluido coeso, entre os átomos [5, 55].

Na Figura 8 temos a representação de um potencial de Lennard-Jones com a indicação dos parâmetros de atração e repulsão.

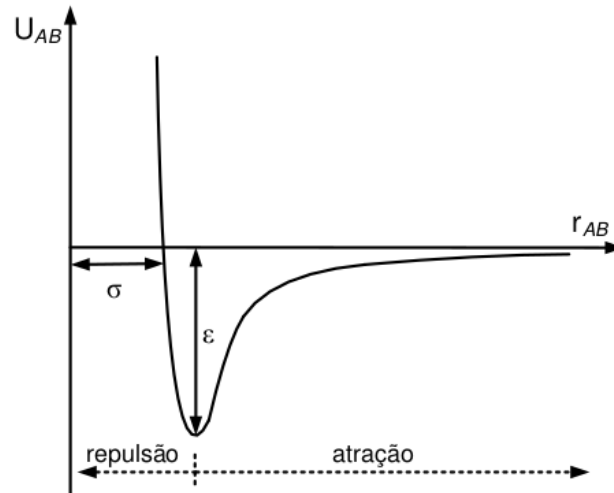


Figura 8: Representação de um potencial de Lennard-Jones [5].

Normalmente, em técnicas de simulação computacional onde o potencial de Lennard-Jones é utilizado, usa-se um raio de corte, a fim de economizar tempo computacional. Sabe-se que a contribuição para o potencial, em geral, truncado na distância  $r_C = 2,5\sigma$ , é quase nula para distâncias superiores ao raio de corte [56].

Podemos também aumentar a eficiência computacional definindo a lista de partículas vizinhas com as quais o potencial de interação será calculado. Em resumo, definimos uma partícula de referência onde a sua distância até cada uma das suas partículas vizinhas seja menor que o raio de corte. Realizamos essa busca em cada passo temporal estabelecendo uma lista de vizinhos. Esse procedimento, de busca ou verificação, pode ser evitado, pois demanda um grande esforço computacional. Com isso, a lista de partículas vizinhas não precisa ser atualizada a cada passo [5].

A Figura 9 mostra o limite espacial para o cálculo do potencial,  $r_c$ , e do limite espacial para a definição da lista das partículas vizinhas,  $r_s$ .

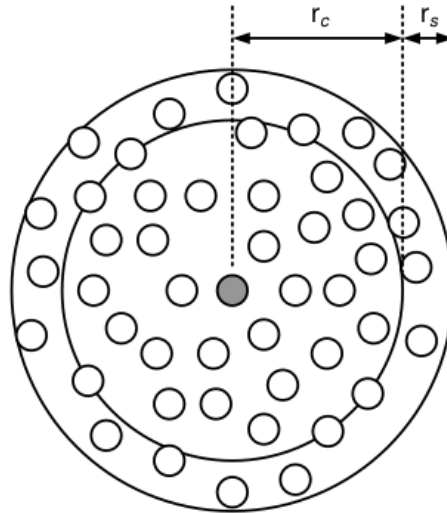


Figura 9: Relação entre o limite espacial para o cálculo do potencial,  $r_c$ , e do limite espacial para a definição da lista das partículas vizinhas,  $r_s$  [5].

O cálculo das interações entre partículas vizinhas é feito, a cada passo temporal, até uma distância  $r_c$ . As partículas vizinhas ficam numa distância  $r_c + r_s$ , onde  $r_s$  é a largura da casca. Atualizamos a lista de vizinhos, com uma maior frequência, diminuindo a largura da casca. Se aumentarmos a distância  $r_s$ , a lista de vizinhos demora para ser atualizada e o cálculo da distância ente os átomos é feito sem necessidade [5].

O potencial de Lennard-Jones representa de maneira satisfatória muitas características de fluidos reais simples. É o modelo de potencial contínuo mais simples com derivada contínua para a distância, permitindo determinar as forças de interação entre os átomos sem grandes dificuldades. Este potencial apresenta as características de um potencial real para moléculas apolares com simetria esférica, mas interações entre moléculas que não sejam perfeitamente simétricas também podem ser tratadas. Neste caso, se considerarmos médias estatísticas sobre todas as orientações das moléculas, assumimos que os efeitos referentes a pequenas assimetrias não sejam relevantes [5, 55].

#### 2.4.2 O potencial de Coulomb

O físico francês Charles Augustin de Coulomb formulou, em 1783, o potencial de Coulomb que tem sua origem da Lei de Coulomb que foi validada por ele em 1785, através de um aparato experimental denominado balança de torção de Coulomb. A Lei de Coulomb expressa que a força elétrica entre duas cargas  $q_1$  e  $q_2$  é proporcional ao produto

entre elas, e inversamente proporcional ao quadrado da distância entre as cargas.

Definimos assim, a Lei de Coulomb como:

$$\vec{F}_{el} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \hat{r} \quad (2.26)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo e  $\hat{r}$  é o vetor que indica a direção da força elétrica  $\vec{F}_{el}$ . Interpretamos fisicamente a Lei de Coulomb da seguinte maneira: cargas de sinais opostos se atraem, e cargas de mesmo sinal se repelem. As cargas  $q_1$  e  $q_2$  podem ser positivas ou negativas, e quanto menor for a distância entre elas, maior será a força de atração ou repulsão; por consequência, quanto maior for a distância entre elas menor será a força de atração ou repulsão.

A força elétrica é uma força conservativa, pois depende apenas da distância entre as duas cargas e o seu trabalho é independente da trajetória, logo podemos definir um potencial, denominado Potencial de Coulomb, usando a seguinte equação:

$$U_{Coul}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r} \quad (2.27)$$

Na Figura 10 temos a representação de um potencial de Coulomb com os parâmetros de atração, repulsão e distância entre as cargas.

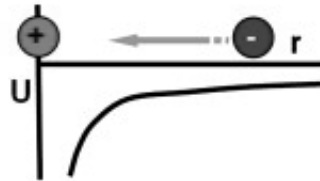


Figura 10: Representação do potencial de Coulomb.

### 2.4.3 O potencial AIREBO

O potencial de interação AIREBO (do inglês, *Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order*), foi desenvolvido para tratar ligações covalentes em sistemas de carbono e hidrocarbonetos [57]. Esse potencial foi desenvolvido por Stuart, Tutein e Harrison [57], a partir do potencial REBO (do inglês, *Reactive Empirical Bond Order*), que foi elaborado, por Brenner [58], para modelar deposição química a vapor de hidrogênio em filmes de diamante, sendo usado após para diversos sistemas de hidrogênio e modelagem

de reações químicas em vários ambientes e interações entre moléculas em diversas fases da matéria condensada [59].

Os dois potenciais, AIREBO e REBO, são baseados em um modelo desenvolvido por Tersoff [60]. O AIREBO permite a formação e a quebra de ligações covalentes durante a simulação que conserva as propriedades de formação e dissociação de ligações covalentes e inclui um tratamento adaptativo para interações de longo alcance e de ângulo diedral [57]. Neste potencial os átomos individuais não são forçados a permanecer ligados com nenhum átomo vizinho específico ou manter um estado de hibridização. Este caráter dinâmico fornece uma descrição realista da ligação covalente [59].

O AIREBO é representado por uma soma entre as interações de pares de átomos, que inclui interações entre ligações covalentes, Lennard-Jones e interações de torção. O potencial AIREBO é determinado pela seguinte equação [57]:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[ E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i,j} \sum_{l \neq i,j,k} E_{kijl}^{TORSION} \right] \quad (2.28)$$

onde cada par de átomos ligados covalentemente interage via o termo REBO. O valor do termo  $E_{ij}^{REBO}$  depende da posição e da identidade química dos átomos perto da ligação  $i$ - $j$ ; os termos  $E_{ij}^{LJ}$  e  $E_{kijl}^{TORSION}$  representam as interações de Lennard-Jones e de torção, respectivamente [57].

## 2.5 O Modelo Computacional para a Água

A água é uma substância essencial para a existência da vida e tem um papel fundamental em processos químicos e biológicos. É uma das substâncias mais abundantes do planeta Terra, representando cerca de 71% dele, sendo que a maior parte se encontra presente em oceanos (água salgada). A água doce, conhecida por ser incolor, inodora, ubíqua e própria para o consumo humano não chega a representar 3% desse total. Quando associamos sua abundância com essas características, criamos a ideia de que a água é uma substância simples, mas isso é um equívoco. Se comparada a outros líquidos, a água apresenta comportamentos inesperados [61–64].

A água apresenta uma das menores moléculas encontradas na natureza, formada por dois átomos de hidrogênio ligados a um átomo de oxigênio por uma ligação covalente, que apresentam distância e ângulos específicos [6,61,62]. As moléculas de água se arranjam

em tetrâmeros, como forma de otimizar as ligações de hidrogênio, ilustrado pela Figura 11 [6-8].

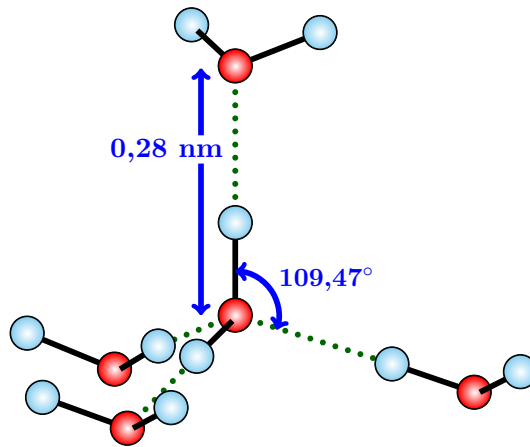


Figura 11: Ligações de hidrogênio e a estrutura tetraédrica da água [6-8].

Uma estrutura mais densa é formada quando as ligações de hidrogênio são quebradas, permitindo a aproximação de dois tetrâmeros, quando a água é exposta a pressões e temperaturas mais altas, como mostra a estrutura A da Figura 12. A formação de ligações de hidrogênio entre os tetrâmeros é facilitada para pressões e temperaturas mais baixas, resultando num arranjo octaédrico menos denso, como mostra a estrutura B da Figura 12 [6-8, 61, 62].

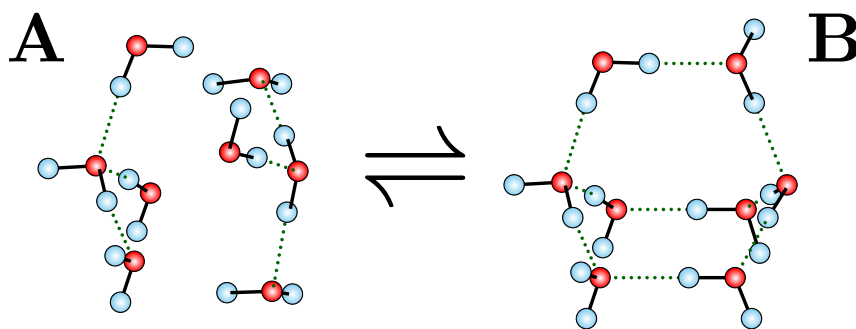


Figura 12: Arranjos octaédricos das moléculas de água. A maior aproximação dos tetrâmeros resulta na estrutura A, que é mais densa, enquanto que a formação de ligações de hidrogênio resulta na estrutura menos densa, B [6-8].

A maior parte da complexidade encontrada no comportamento da água está associada à interação entre as suas moléculas. Cada molécula tende a interagir com quatro moléculas vizinhas, através de ligações de hidrogênio formando uma extensa rede de ligações. Além disso, as moléculas de água possuem interações eletrônicas entre elas,

representadas por uma energia do tipo van der Waals [61, 62].

Os comportamentos inesperados da água são conhecidos como anomalias da água. Atualmente são conhecidas cerca de 70 anomalias, como já mencionamos, e uma das principais é a anomalia na densidade, que é a expansão da água líquida quando resfriada de 4° C até 0° C. Uma explicação para este fenômeno se baseia nas ligações de hidrogênio. Com isso, no estado sólido as ligações de hidrogênio ficam mais espaçadas e organizadas levando a um arranjo hexagonal e fazendo com que as moléculas ocupem um espaço maior do que no estado líquido, o que diminui a densidade [61–64].

Simulações de dinâmica molecular prevêem que a baixas temperaturas e sob tensão de estiramento, a água apresenta um coeficiente de difusão que aumenta com o aumento da densidade, caracterizando uma anomalia na difusão. De todos os comportamentos anômalos detectados na água, as anomalias na difusão e as anomalias de fluxo fazem com que a água se comporte de maneira diferenciada quando confinada dentro de um nanotubo de carbono. Espera-se que, quando confinada, a difusão da água diminui com a diminuição do diâmetro do CNT, o que, na prática, não ocorre. Podemos destacar também a presença de anomalias da água, dependendo das suas condições físico-químicas, quando analisamos sua compressibilidade isotérmica, o seu calor específico à pressão constante e o seu coeficiente de expansão térmica [62, 63].

Modelos de simulação para água são muito limitados. Por conta disso, apesar de algumas propriedades serem bem descritas, muitas outras têm seus valores distantes daqueles obtidos experimentalmente [6]. Vários modelos computacionais foram propostos para entender a estrutura da água. Em sua grande maioria, esses modelos apresentam parâmetros ajustados conforme a faixa de temperatura que se deseja estudar. São baseados em resultados experimentais e cálculos de primeiros princípios que levam em consideração a ligação de hidrogênio, introduzida através de um potencial de interação que considera que a ligação de hidrogênio é formada por uma competitividade entre a energia potencial de interação atrativa e a energia de repulsão eletrônica [6, 65].

Como exemplo, temos os modelos planares, SPC (do inglês, *Simple Point Charge*), SPC/E (do inglês, *Simple Point Charge/Extended*) e TIP3P (do inglês, *Transferable Intermolecular Potencial with 3 Points*) que apresentam três sítios com cargas pontuais nos dois átomos de hidrogênio e no átomo de oxigênio, além de um potencial de interação entre os átomos de oxigênio. A diferença do modelo SPC e SPC/E está na mudança de carga do



oxigênio. O modelo PPC (do inglês, *Polarizable Point-Charge*) possui as cargas positivas nos átomos de hidrogênio e a carga negativa mais próxima aos átomos de oxigênio, na bissetriz do ângulo H-O-H. O modelo TIP4P descreve um sistema de moléculas com quatro sítios que apresentam uma carga negativa deslocada do átomo de oxigênio, na bissetriz do ângulo H-O-H. Há também modelos tetraédricos, como o TIP5P no qual os átomos de hidrogênio apresentam cargas positivas e nas outras pontas do tetraedro encontram-se duas cargas positivas. Neste modelo, o átomo de oxigênio interage através do potencial de Lennard-Jones com os outros átomos de oxigênio [6, 65].

O potencial de Lennard-Jones é um potencial constituído de duas partes, uma parte atrativa e outra repulsiva. A parte atrativa é caracterizada por forças de van der Waals e a parte repulsiva se dá devido ao princípio de exclusão de Pauli. Todos estes modelos podem ser divididos dependendo da quantidade de sítios, onde são colocadas cargas pontuais, necessários para a descrição da molécula de água [6, 65].

A Figura 13 representa alguns modelos planos e tetraédricos para a molécula de água [6].

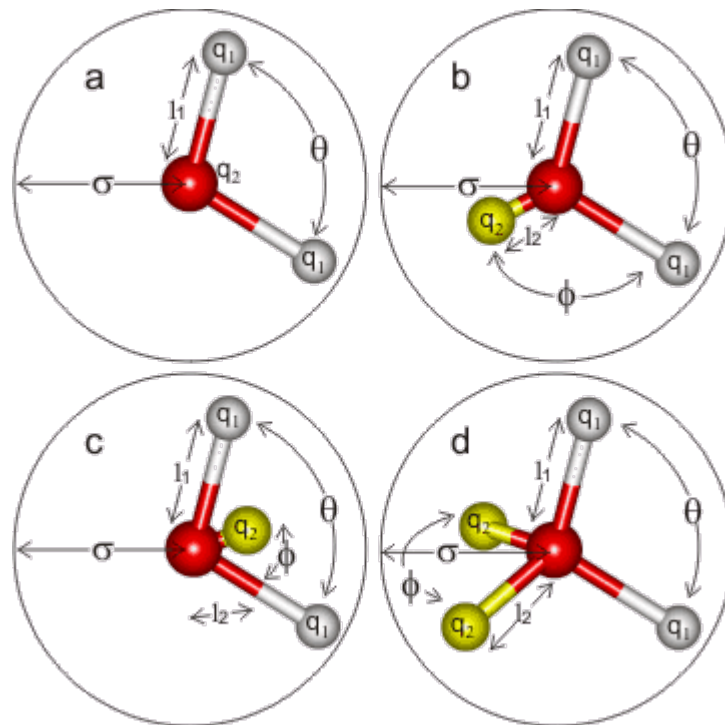


Figura 13: Representação dos modelos planos para a molécula de água (a) SPC, SPC/E e TIP3P, (b) PPC e (c) TIP4P e para os modelos tetraédricos (d) TIP5P [6].

Neste trabalho a água foi modelada utilizando-se os potenciais de Lennard-Jones e

de Coulomb, como descrito nas subseções 2.4.1 e 2.4.2. Os detalhes são vistos à seguir.

O estudo do diagrama de fases da água levou a algumas parametrizações do modelo TIP4P [66], dando origem ao modelo TIP4P/2005 [67], que têm apresentado grande precisão na determinação de várias propriedades à diferentes condições termodinâmicas. Utilizamos o modelo TIP4P/2005 para a água e a escolha do modelo TIP4P/2005 se deu ao fato de que, após revisarmos a literatura, concluímos que este modelo apresenta uma grande precisão na determinação da difusão da água.

O TIP4P/2005 é um modelo de quatro sítios (veja a Figura 14), onde os hidrogênios tem carga positiva e a carga negativa é localizada na posição M (quarto sítio, de massa nula), a uma distância de  $r_{OM} = 0,1546 \text{ \AA}$  abaixo do átomo de oxigênio sobre o eixo de simetria da molécula. Todos os átomos encontram-se no mesmo plano (esse modelo é dito planar). A distância entre os sítios do oxigênio e do hidrogênio é  $r_{OH} = 0,9572 \text{ \AA}$ , o ângulo formado entre H-O-H é de  $\angle_{HOH} = 104,52^\circ$  e as cargas do oxigênio e hidrogênio assumem os valores iguais a  $q_O = -1,1128e$  e  $q_H = 0,5564e$ .

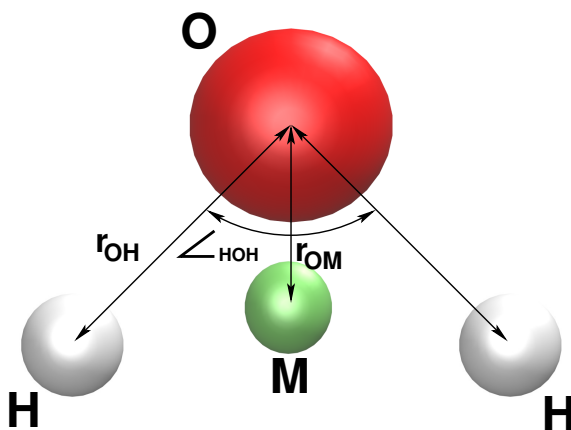


Figura 14: Representação do modelo TIP4P/2005 para a molécula de água [7].

As variáveis  $\sigma$  e  $\epsilon$  são os parâmetros de Lennard-Jones para a interação O-O com valores iguais a  $3,1589 \text{ \AA}$  e  $0,1852 \text{ kcal/mol}$ , respectivamente. Para as interações O-H e H-H temos  $\epsilon = 0$ , ou seja, desconsideramos a interação de Lennard-Jones entre os átomos de H e os outros sítios.

As distâncias entre O, H e M são mantidas fixas via o algoritmo SHAKE [68], ou seja, não há graus de liberdade internos, com uma tolerância de precisão de  $1 \times 10^{-4}$ . Por meio do algoritmo SHAKE, a cada intervalo de tempo, as ligações e ângulos especificados são redefinidos para seus comprimentos de equilíbrio e valores angulares. Isso é feito

aplicando uma força de restrição adicional para que as novas posições preservem as separações de átomos desejadas. As equações para a força adicional são resolvidas por meio de um método iterativo que normalmente converge para uma solução precisa em algumas iterações [68,69]. Utilizamos o esquema PPPM [70] (do inglês, *Particle-Particle Particle-Mesh*) para computar as interações de longo alcance, ou seja, interações de Coulomb, entre átomos. Este método trata as interações de longo alcance e o campo colombiano de cargas reais de uma forma que pode interferir em suas próprias imagens. Contornamos esse problema criando uma caixa de simulação  $x$ - $y$  em torno de 100 nm para todos os nanotubos, não deixando que o nanotubo de carbono interaja com suas próprias imagens e evitando a sobreposição de imagens virtuais com imagens reais, minimizando possíveis erros na aplicação do método.

## 2.6 Os Modelos de Nanotubos de Carbono Simulados

Os nanotubos de carbono, do tipo *armchair* e *zigzag*, utilizados neste trabalho foram gerados pelo *software* TubeASP [71]. Como há uma variação na quiralidade dos CNTs, a quantidade de água confinada em cada tubo é diferente. A quantidade de moléculas de água confinadas dentro de cada tubo foi escolhida de tal forma que, a uma temperatura de 300 K, a pressão nos reservatórios conectados nas extremidades dos nanotubos fosse mantida a 1 atm (veja a Figura 15). Após o equilíbrio (veja a Figura 16), os reservatórios são removidos e o tubo é feito periódico na sua direção axial (veja a Figura 17).

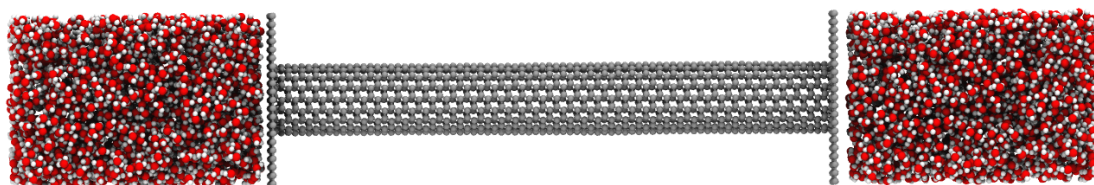


Figura 15: *Snapshot* da configuração inicial de um dos sistemas simulado utilizado para confinar as moléculas de água.

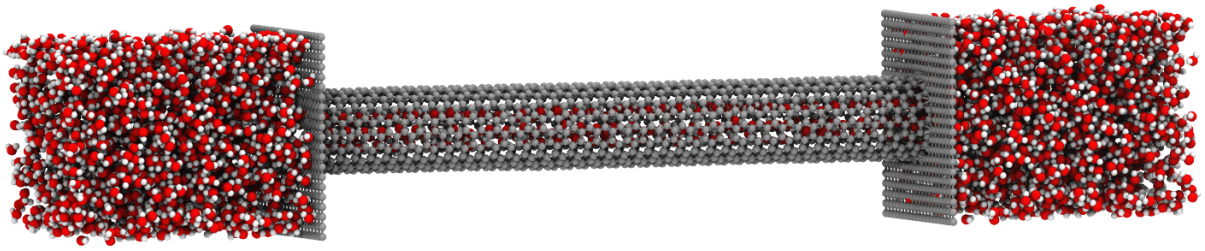


Figura 16: *Snapshot* da configuração após o equilíbrio de um dos sistemas simulado com as moléculas de água já confinadas.

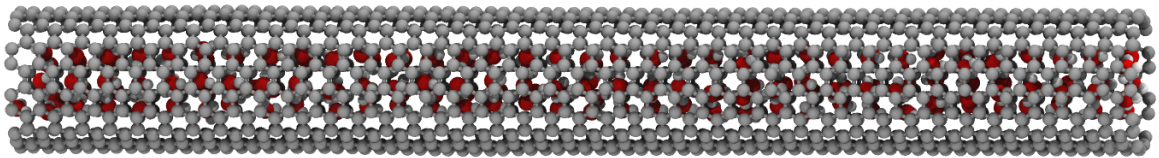


Figura 17: *Snapshot* de um dos nanotubos de carbono utilizado para os processos de deformação e para o cálculo das propriedades do sistema.

Os diâmetros  $d_t$  dos CNTs variam de 0,95 nm até 5,42 nm, os comprimentos  $L_z$  variam de 7,87 nm a 123,4 nm e a quantidade de água confinada em cada nanotubo varia entre 901 à 5221 moléculas, como mostra a Tabela 1.

A densidade da água foi determinada considerando o volume excluído devido à interação de Lennard-Jones entre os átomos de carbono e oxigênio  $\sigma_{CO}$ . Assim, a densidade é determinada por [72]:

$$\rho = 4M/[\pi(d_t - \sigma_{CO})^2 L_z] \quad (2.29)$$

onde  $M$  é a massa total de água dentro dos nanotubos,  $L_z$  é o comprimento e  $d_t$  é o diâmetro do nanotubo (ver Tabela 1).

Tabela 1: Parâmetros para os nanotubos de carbono perfeitos, *armchairs* e *zigzags*.

CNT	$d_t$ (nm)	$L_z$ (nm)	H <sub>2</sub> O
(7,7)	0,95	123,4	901
(12,0)	0,94	123,0	901
(9,9)	1,22	50,5	908
(16,0)	1,25	50,5	908
(12,12)	1,63	22,5	901
(21,0)	1,64	22,9	901
(16,16)	2,17	11,06	911
(20,20)	2,71	10,33	1440
(40,40)	5,42	7,87	5221

Para obtermos as deformações estruturais desejadas, colocamos os nanotubos de carbono entre placas paralelas (veja a Figura 18) e aproximamos essas placas com velocidades constantes para cada nanotubo. As velocidades usadas para cada CNT estão representadas na Tabela 2 e o número de passos usados comprimir os CNTs foi de 50000. Durante o processo de deformação dos CNTs, as ligações C-C podem vibrar e foram modeladas via potencial AIREBO [57]. Após atingir o grau de deformação desejado, os nanotubos entram em outro regime de simulação, sendo tratados como corpos rígidos. As ligações C-C perdem o grau de liberdade interno e não há mais vibração na rede, ou seja, os átomos de carbono não interagem e nem se movem uns em relação aos outros. A interação entre os CNTs e as placas foi dada pela parte repulsiva do potencial de Lennard-Jones com parâmetro de energia  $\epsilon = 0,184 \text{ kcal/mol}$  e parâmetro de distância de  $\sigma = 3,0 \text{ \AA}$ . As interações entre as placas e a água são nulas para o modelo usado. A interação carbono-água se dá unicamente pela interação C-O, por meio do potencial de Lennard-Jones, com energia  $\epsilon_{CO} = 0,11831 \text{ kcal/mol}$  e diâmetro efetivo da ligação de  $\sigma_{CO} = 3,28 \text{ \AA}$ . A interação H-C é nula. O raio de corte (*cutoff*) usado foi de  $3,0 \text{ \AA}$ .

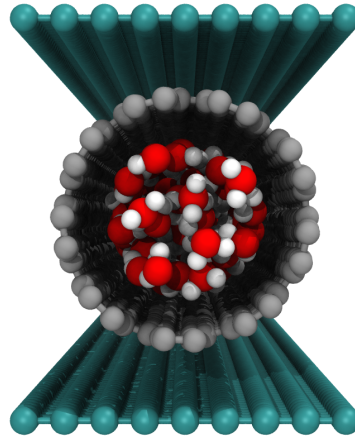


Figura 18: *Snapshot* de um dos sistemas utilizado nos processos de deformação dos nanotubos de carbono localizado entre duas placas paralelas.

Tabela 2: Parâmetros usados para as velocidades de aproximação das placas paralelas aos nanotubos de carbono.

CNT	$d$ (nm)
(7,7)	0,25
(12,0)	0,22
(9,9)	0,18
(16,0)	0,17
(12,12)	0,18
(21,0)	0,18
(16,16)	0,20
(20,20)	0,30
(40,40)	0,66

Seguindo essa metodologia, criamos dois tipos de deformações estruturais nos nanotubos: os CNTs amassados  $K(n, m)$  e os CNTs enrugados  $W(n, m)$ . As deformações sofridas pelos nanotubos podem ser caracterizadas pela excentricidade, que é dada por:

$$e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}} \quad (2.30)$$

onde  $b$  é o semieixo menor e  $a$  o semieixo maior, conforme mostra a Figura 19.

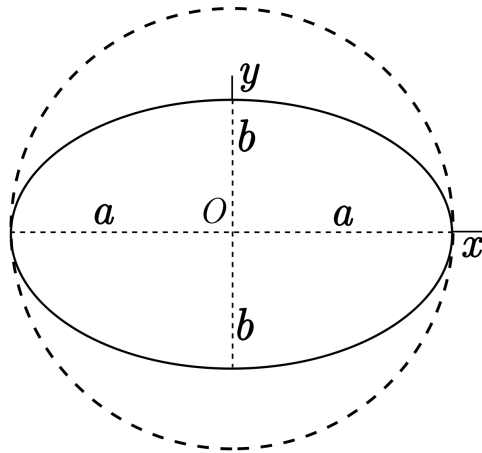


Figura 19: Representação para a definição da excentricidade.

Os CNTs amassados  $K(n, m)$  foram comprimidos com valores de excentricidades acima de  $e= 0,8$ . Após este estágio de “máxima compressão”, selecionamos, a partir das trajetórias, as estruturas de interesse com excentricidades que variam desde 0,2 até 0,8. Denominamos esse processo de deformação dos nanotubos  $K(n, m)$ , como podemos observar na Figura 20.

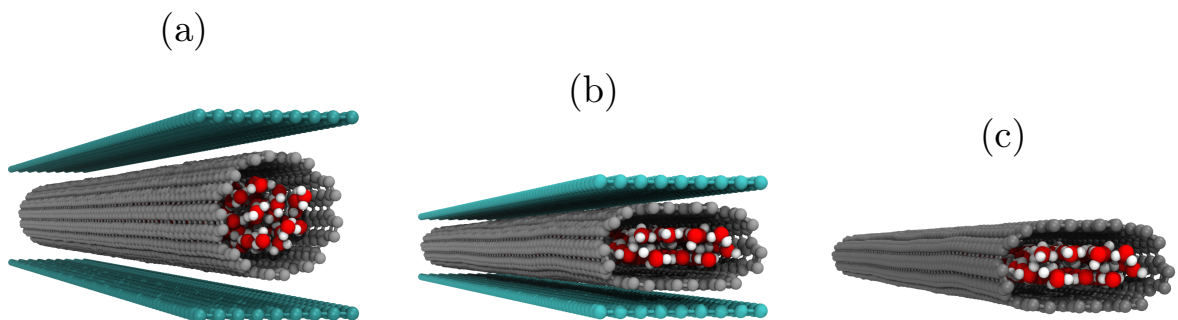


Figura 20: *Snapshot* do processo de deformação dos nanotubos de carbono amassados  $K(n, m)$ . (a) Configuração inicial, (b) estágio de “máxima compressão” e (c) após a retirada das placas para o cálculo das propriedades do sistema.

Os CNTs enrugados  $W(n, m)$  foram obtidos seguindo a mesma metodologia dos tubos amassados  $K(n, m)$ . A diferença está nas placas que comprimiram os CNTs (veja a Figura 21). Elas consistem em grupos de placas espaçadas entre si, causando tensões localizadas nas estruturas dos CNTs  $W(n, m)$ . Os CNTs foram comprimidos desordenadamente na direção  $y$  até formar rugas não uniformes, conforme mostra a Figura 21(b). As rugas nos sistemas foram criadas de maneira desordenada, mas como o número de rugas era pequeno, a distribuição de tamanho dos segmentos entre duas rugas era a mesma

para nanotubos de mesmo diâmetro. Em média, cada nanotubo foi comprimido em 5 posições diferentes na direção  $z$ , com valores de excentricidade variando de  $e=0,0$  a  $e=0,8$ . Após o processo de deformação, as placas paralelas ao CNT  $W(n, m)$  são removidas e o tubo é feito periódico na sua direção axial, como mostra a Figura 21(c).

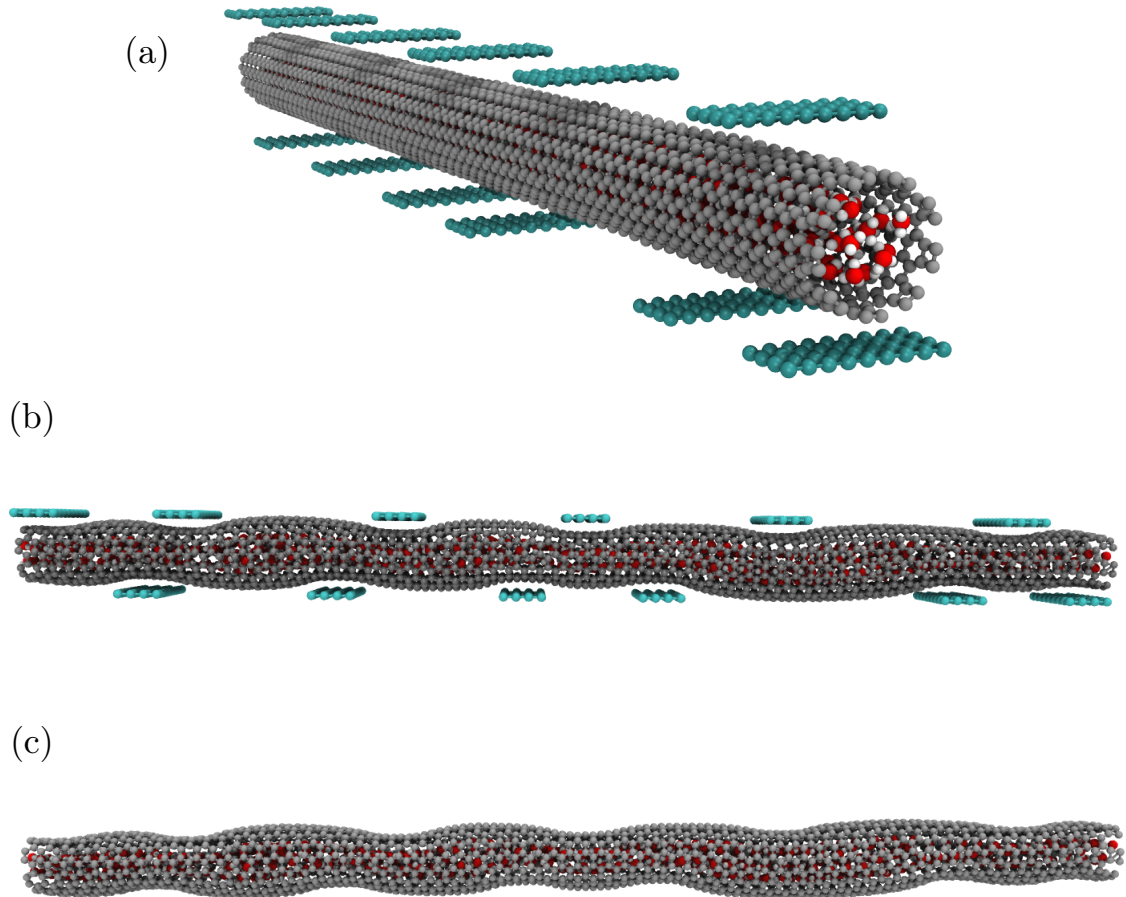


Figura 21: *Snapshot* do processo de deformação dos nanotubos de carbono enrugados  $W(n, m)$ . (a) Configuração inicial, (b) estágio de “máxima compressão” e (c) após a retirada das placas para o cálculo das propriedades do sistema.

## 2.7 Detalhe das Simulações

Realizamos as simulações de Dinâmica Molecular através do pacote de simulação LAMMPS (do inglês, *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) [69], desenvolvido para permitir simulações de dinâmica molecular clássica de sistemas com um grande número de partículas. O LAMMPS é um *software* livre que permite desenvolver cálculos com processamento paralelo, pois empregam sistema MPI (do inglês,



*Message Passing Interface*) e as últimas versões são construídas em linguagem C++. O LAMMPS possui a capacidade de suportar vários tipos de potenciais interatômicos, podendo ser aplicados a átomos, sistemas granulares, proteínas, sistemas mesoscópicos, DNA, polímeros, metais, a aglomerados de partículas e várias combinações diversas entre eles [5, 69]. O LAMMPS não possui interface gráfica e requer um arquivo de entrada que pode ser escrito num editor de texto convencional. Por não possuir, também, operações de pós-processamento, utilizamos *softwares* extras para as análises de dados [5].

Para cada sistema estudado, tivemos parâmetros particulares e eles estão detalhados nos apêndices A, B e C. De modo geral, dependendo do sistema analisado, as geometrias foram relaxadas e termalizadas no *ensemble* NVT ou NPT, controladas por termostatos e barostatos de Nosé-Hoover. Os efeitos de borda foram minimizados com as condições de contorno periódicas, impostas em todas as simulações. As interações regidas pelos potenciais de Lennard-Jones, de Coulomb e AIREBO foram truncadas com um raio de corte variante de acordo com cada sistema. As equações de movimento foram integradas através do algoritmo de Verlet com passo de tempo de 1 fs.

## 2.8 Difusão da Água e Ligações de Hidrogênio

O movimento molecular das partículas em um fluido provoca o fenômeno que chamamos de difusão. A Lei de Fick é a lei macroscópica que descreve a difusão, em que um fluxo  $j$  das espécies sendo difundidas, é proporcional ao negativo do gradiente da concentração de espécies [73–75]:

$$\mathbf{j} = -D\nabla c \quad (2.31)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão.

Assumindo  $t=0$  e determinando que as partículas estão na origem do sistema de coordenadas, podemos encontrar o perfil de concentração. O fluxo de difusão de partículas  $j$  e a concentração de espécies  $c$  satisfazem a seguinte equação de continuidade, que expressa a conservação da quantidade total do material em análise [73–75]:

$$\frac{\partial}{\partial t}c(\mathbf{r}, t) - \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.32)$$

Combinando a Equação 2.32 com a Lei de Fick, ao computar a evolução temporal

do perfil de concentração, obtemos:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} c(\mathbf{r}, t) - D \nabla^2 c(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.33)$$

Usando a condição de contorno  $c(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r})$ , sendo  $\delta$  a função delta de Dirac, temos:



$$c(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi Dt} \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{4Dt}\right) \quad (2.34)$$

sendo  $d$  a dimensionalidade do sistema. Como estamos interessados na dependência temporal da expressão  $c(\mathbf{r}, t)$  de seu segundo momento:

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = \int c(\mathbf{r}, t) \mathbf{r}^2 d\mathbf{r} \quad (2.35)$$

Assumimos que:

$$\int c(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = 1 \quad (2.36)$$

Multiplicando a Equação 2.33 por  $\mathbf{r}^2$  e integrando sobre todo o espaço, obtemos a evolução temporal de  $\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle$ :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \mathbf{r}^2 c(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = D \int \mathbf{r}^2 \nabla^2 c(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (2.37)$$

onde o lado esquerdo é:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \mathbf{r}^2 c(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{r}^2(t) \rangle \quad (2.38)$$

Integrando o lado direito da Equação 2.37, temos que:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = 2dD \quad (2.39)$$

Tomando a integral no tempo para os dois lados da Equação 2.39, sendo os limites de integração de 0 a  $t$ , chegamos na seguinte relação:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle}{2dt} \quad (2.40)$$

A Equação 2.40 relaciona o coeficiente de difusão  $D$  com a amplitude do perfil de

concentração. Trabalhamos com o limite termodinâmico, ou seja, o limite quando  $t \rightarrow \infty$  garante que o valor do coeficiente de difusão seja representativo estatisticamente. Apesar do coeficiente de difusão  $D$  ser um coeficiente de transporte macroscópico,  $\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle$  carrega uma interpretação microscópica que é a distância quadrática média que uma determinada molécula percorreu num dado intervalo de tempo  $t$ . Essa é, também, uma relação característica para um caminho aleatório que a molécula percorre, onde o deslocamento médio quadrático, conhecido como MSD (do inglês, *Mean-Square Displacement*) da molécula, torna-se uma função linear no tempo após um número de passos aleatórios suficientemente grandes [73–75].

Em relação às ligações de hidrogênio, usamos o critério geométrico como se segue (veja a Figura 22). Uma ligação de hidrogênio “perfeita”, no sentido de não-distorcida ou não-deformada, possui o ângulo  $\alpha = 0$  e a distância entre os oxigênios de  $|\vec{r}_{OO}| = 2,82 \text{ \AA}$ . Devido à temperatura, ângulos e distâncias ficam alterados, mas ainda formando ligações de hidrogênio. Desse modo, consideramos que uma ligação é feita se (i)  $\alpha < 30^\circ$  e se (ii)  $|\vec{r}_{OO}| \leq 3,50 \text{ \AA}$  [76].

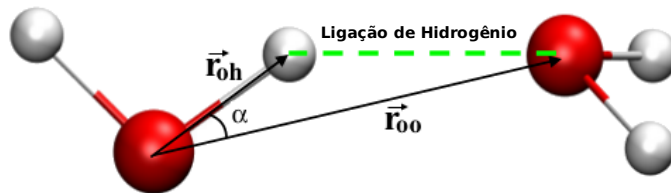


Figura 22: Representação de uma ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água.

### 3 RESULTADOS

Neste capítulo apresentaremos os resultados das nossas simulações para o estudo da difusão da água confinada em nanotubos de carbono sem nenhuma deformação estrutural  $P(n, m)$  e sob o efeito de dois tipos de deformações, nanotubos amassados  $K(n, m)$  e nanotubos enrugados  $W(n, m)$ . Analisamos a influência da deformação, das ligações de hidrogênio e da temperatura na difusão como função das deformações impostas nos nanotubos. Os nanotubos amassados  $K(n, m)$  possuem excentricidades uniformes de  $e=0,0$  (sem deformação),  $e=0,2$ ,  $e=0,4$ ,  $e=0,6$  e  $e=0,8$ .

#### 3.1 Comportamento da difusão da água confinada em nanotubos de carbono amassados $K(n, m)$

Nesta seção abordaremos o comportamento estrutural e dinâmico da água confinada em nanotubos de carbono do tipo *armchair* com diferentes tipos de diâmetros,  $(7, 7)$ ,  $(9, 9)$ ,  $(12, 12)$ ,  $(16, 16)$ ,  $(20, 20)$  e  $(40, 40)$ , e com excentricidades uniformes com  $e=0,0$ ,  $e=0,2$ ,  $e=0,4$ ,  $e=0,6$  e  $e=0,8$ , como ilustrado na Figura 23. Os CNTs com excentricidade igual a  $e=0,0$  são chamados de  $P(n, m)$ , pois não apresentam nenhuma deformação. Denominamos os nanotubos amassados, com excentricidade iguais a  $e=0,2$ ,  $e=0,4$ ,  $e=0,6$  e  $e=0,8$ , como sendo  $K(n, m)$ .

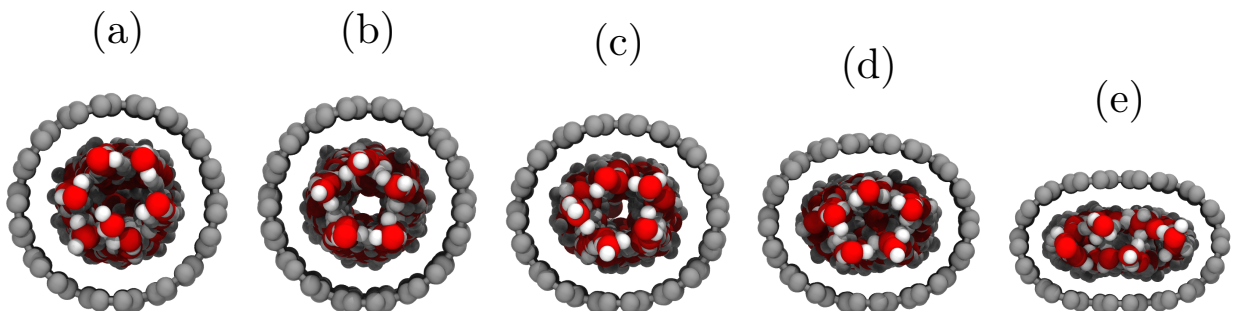


Figura 23: *Snapshot* do nanotubo de carbono  $(9, 9)$  com excentricidade igual a (a)  $e=0,0$ , (b)  $e=0,2$ , (c)  $e=0,4$ , (d)  $e=0,6$  e (e)  $e=0,8$ .

A Figura 24 mostra os *snapshots* das últimas etapas da simulação e os mapas de densidade radial  $x-y$  para os nanotubos com  $e=0,0$  (esquerda) e  $e=0,8$  (direita). A densidade radial representa a probabilidade de encontrarmos uma molécula numa dada região do sistema. Os mapas de densidade foram produzidos dividindo a direção radial dos

nanotubos em pequenas caixas concêntricas e calculando a média do número de átomos de oxigênio em cada caixa. As regiões vermelhas representam alta probabilidade de encontrar uma molécula de água, enquanto o azul escuro representa baixa probabilidade. A Figura 24 mostra que a água organiza-se em camadas e que a medida que o diâmetro diminui o número de camadas também diminui.

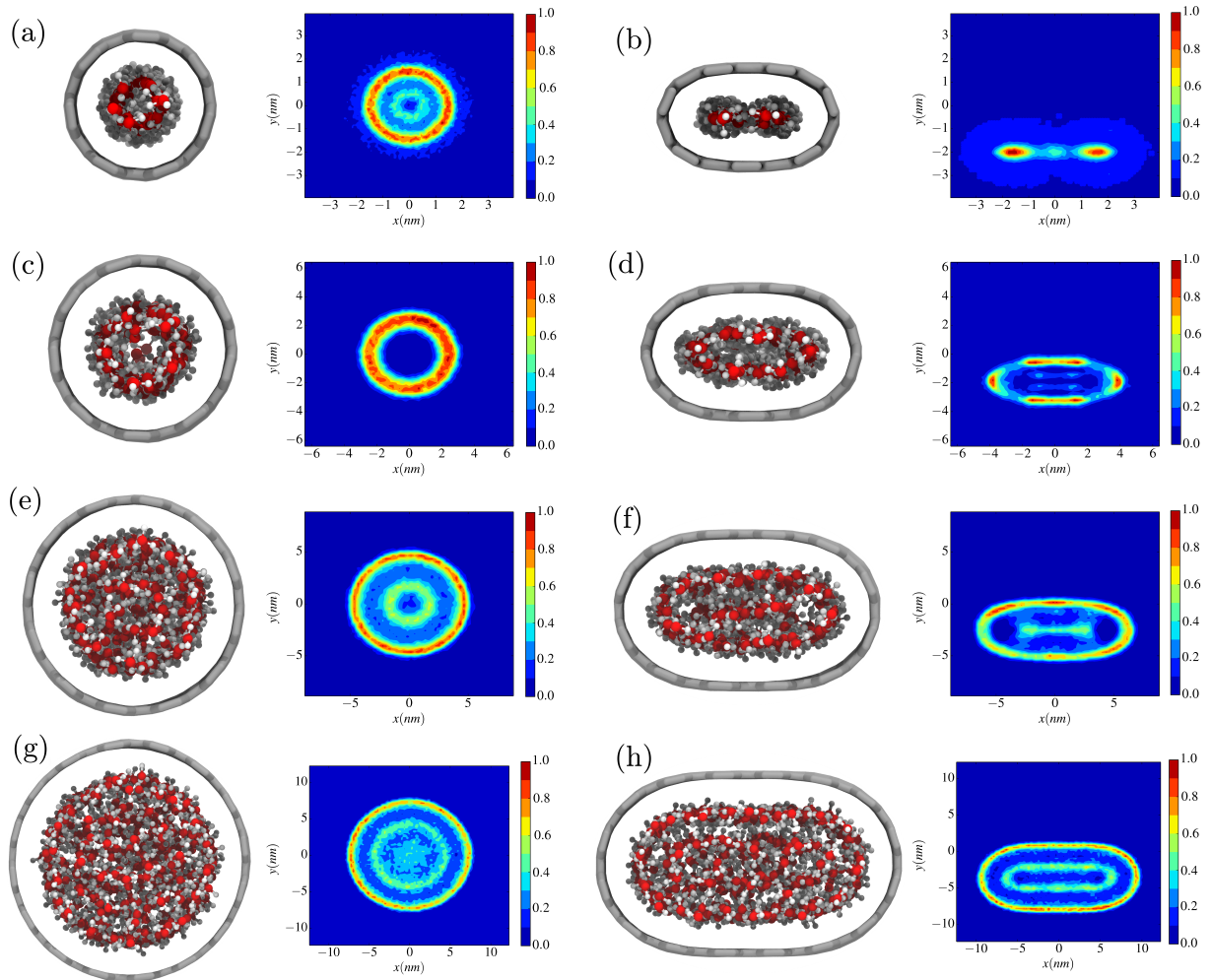


Figura 24: As primeiras duas colunas da esquerda: Moléculas de água dentro de nanotubos juntamente com mapas de densidade radial  $x$ - $y$  de oxigênio (a) (7,7), (c) (9,9), (e) (12,12) e (g) (16,16) com excentricidade  $e=0,0$ . As duas últimas colunas da direita mostram os nanotubos correspondentes com  $e=0,8$ .

Na Figura 25, mostramos o coeficiente de difusão da água em função do diâmetro do nanotubo  $P(n,m)$ ,  $e=0,0$ , para o modelo de água TIP4P/2005 (deste trabalho e de Köhler *et al.* [77]) e para o modelo de água SPC/E estudado por Farimani *et al.* [1]. Para os dois modelos, o coeficiente de difusão apresenta um mínimo global a 1 nm de diâmetro que corresponde a um nanotubo com diâmetro igual ao CNT (9,9). Neste caso, a mobilidade das moléculas é praticamente zero. A baixa dinâmica observada na água

confinada no CNT (9,9) se deve à comensurabilidade com a distância das ligações de hidrogênio e o seu diâmetro, o que favorece a formação de uma rede organizada como mostra a Figura 24(c). Estudos experimentais relataram que o valor do coeficiente de difusão da água *bulk* é de aproximadamente  $2,3 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  [78]. Simulações de dinâmica molecular sugerem valores bem próximos e nossos cálculos, por exemplo, resultaram no valor de  $2,5 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  (conforme mostra a Figura 25).

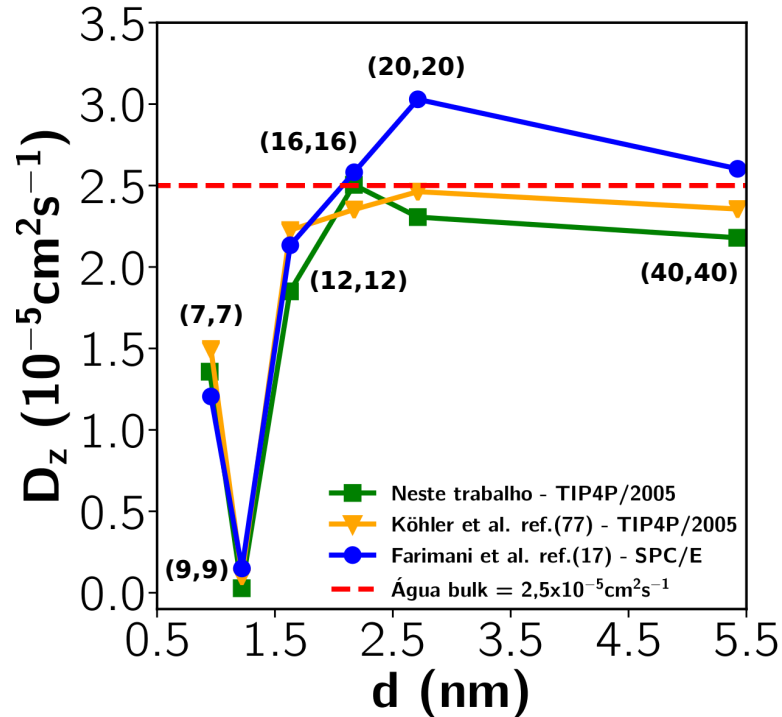


Figura 25: Coeficiente de difusão axial em função do diâmetro do nanotubo de carbono para o tubo perfeito  $P(n, m)$ .

As moléculas de água são congeladas dentro do nanotubo assumindo uma estrutura sólida em forma de anel, como pode ser visto na Figura 24(c). Este anel é imóvel e cada molécula produz um grande número de ligações de hidrogênio, como mostrado na Figura 26. A interação entre o coeficiente de difusão e da rede de ligações de hidrogênio é o mecanismo por trás do comportamento anômalo da água confinada [1, 77].

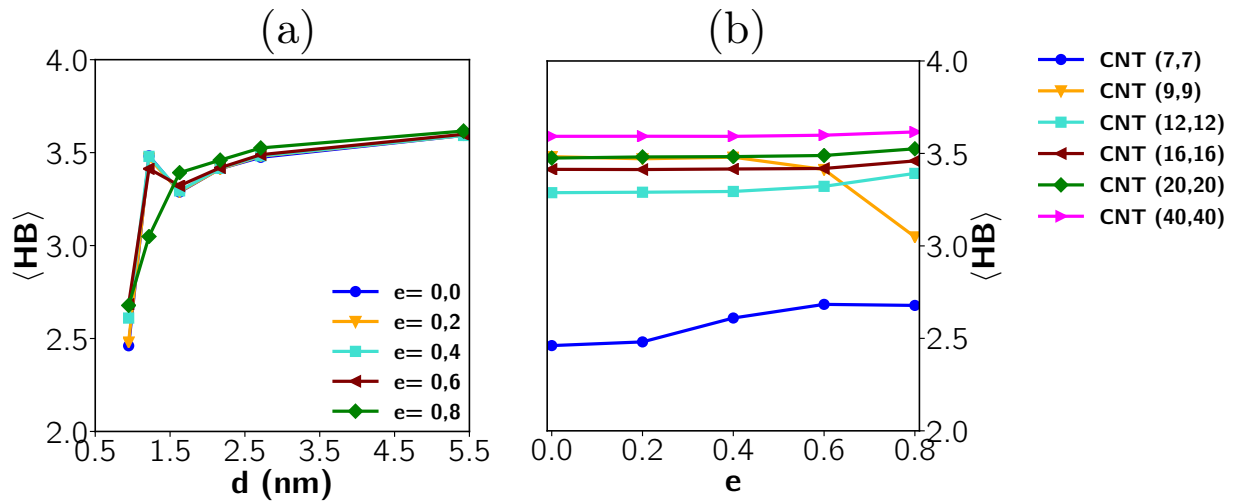


Figura 26: Número médio de ligações de hidrogênio por molécula de água em função (a) do diâmetro do nanotubo relativo ao nanotubo com  $e=0,0$  e (b) da excentricidade.

Para entender a relação entre a dinâmica e a estrutura assumida pela água confinada, calculamos o número médio de ligações de hidrogênio de cada molécula para os diferentes sistemas estudados. A Figura 26(a) mostra que esse número é altamente dependente do tamanho dos nanotubos e tende ao valor *bulk* encontrado para os nanotubos maiores. Para  $e < 0,8$  um máximo local no número de ligações de hidrogênio ocorre no caso do CNT (9,9) coincidindo com o mínimo de difusão. Para  $e=0,8$  não se observa um máximo no número de ligações de hidrogênio, o que está de acordo com a difusão diferente de zero e com a nossa sugestão de que o CNT (9,9) não derreta pela alta deformação. Para o CNT (7,7), a água mostra aumento monotônico de ligações de hidrogênio, o que apoia a ideia de que a diminuição da mobilidade com a deformação é seguida pela formação de um sistema mais ligado. Para o CNT (9,9), a redução do número de ligações de hidrogênio ocorre em  $e=0,8$  o que reforça a ausência de difusão neste caso.

Para grandes diâmetros, o coeficiente de difusão se aproxima do valor da água *bulk* (em torno de  $2,5 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) [78]. Para diâmetros intermediários (em torno de 2-3 nm), há um máximo no coeficiente de difusão. Áreas de superfície maiores induzem mais ligações de hidrogênio pendentes, enquanto grandes volumes centrais favorecem a formação de ligações. O mínimo e o máximo observados no coeficiente de difusão estão relacionados a essa competição entre a área da parede de contato e o volume ocupado pelo fluido [1].

Para o CNT (7,7) [Figura 24(a) e (b)], o aumento na deformação faz com que as moléculas de água passem por uma transição estrutural: de uma organização cilíndrica

para duas estruturas em *single-file*. As moléculas em *single-file* tendem a se ligar a partículas que estão na outra camada em *single-file*. Então, a deformação no CNT (7, 7) leva a uma transição de alta mobilidade para baixa mobilidade devido ao aumento no número de ligações de hidrogênio. Para o CNT (9, 9) [Figura 24(c) e (d)] conforme a deformação é imposta, observamos uma transição de uma camada uniforme de água congelada para uma estrutura em camadas de água líquida não uniforme. Para  $e=0,8$ , grupos de água fluida na parede substituem a camada congelada em  $e=0,0$ . A deformação no caso do CNT (9, 9) leva a baixa mobilidade para uma transição de alta mobilidade. Para os tubos maiores, CNTs (12, 12) e (16, 16) [Figura 24(e) a (h)], os sistemas formam camadas líquidas que, apesar de deformadas, são preservadas sob tensão. Para os CNTs (20, 20) e (40, 40), nenhuma transformação representativa é observada à medida que aumentamos a excentricidade (deformação) do nanotubo.

A Figura 27(a) mostra o coeficiente de difusão da água em função do diâmetro  $d$  do nanotubo para excentricidades diferentes ( $0 \leq e \leq 0,8$ ). Para as maiores deformações ( $e=0,6$  e  $e=0,8$ ), não houve um aumento na difusão para diâmetros abaixo de 1,5 nm, como observado no caso não deformado. Isso sugere que a deformação suprime a alta difusão anômala, e talvez o fluxo, observado em águas confinadas. A Figura 27(b) ilustra a mudança no coeficiente de difusão da água com a deformação  $e$ . Para o CNT (7, 7), o aumento da excentricidade leva a uma diminuição do coeficiente de difusão, que está relacionado à mudança estrutural observada na Figura 24. Este resultado indica que qualquer quantidade de deformação destrói a superdifusão observada em águas confinadas. Para o CNT (9, 9), acontece o contrário. À medida que a deformação ultrapassa um certo limite, a água congelada na parede derrete. No entanto, neste caso, a transição requer uma enorme deformação.



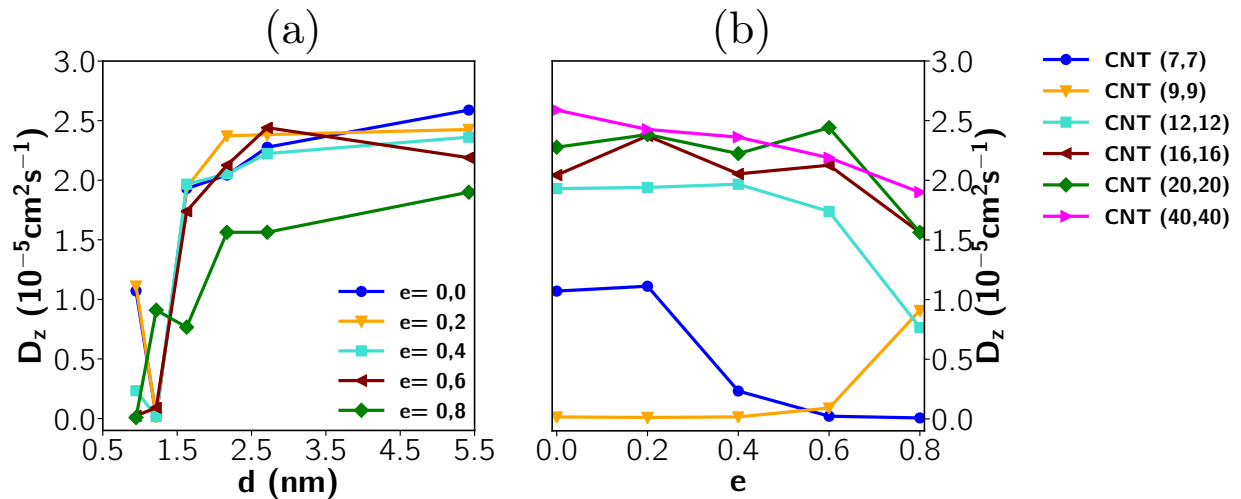


Figura 27: Coeficiente de difusão axial da água em função (a) do diâmetro relativo do nanotubo com  $e=0,0$  e (b) da excentricidade.

Os resultados relacionados a esta seção foram publicados na referência [79] e são apresentados no apêndice A.

### 3.2 Influência da temperatura na difusão da água confinada em nanotubos de carbono amassados $K(n, m)$

Nesta seção abordaremos o comportamento estrutural e dinâmico da água confinada em nanotubos de carbono do tipo *armchair* e *zigzag* com diferentes tipos de excentricidades  $e=0,0$ ,  $e=0,4$  e  $e=0,8$ , como ilustrado na Figura 28, submetidos a uma faixa de temperatura variando de 210 K a 380 K.

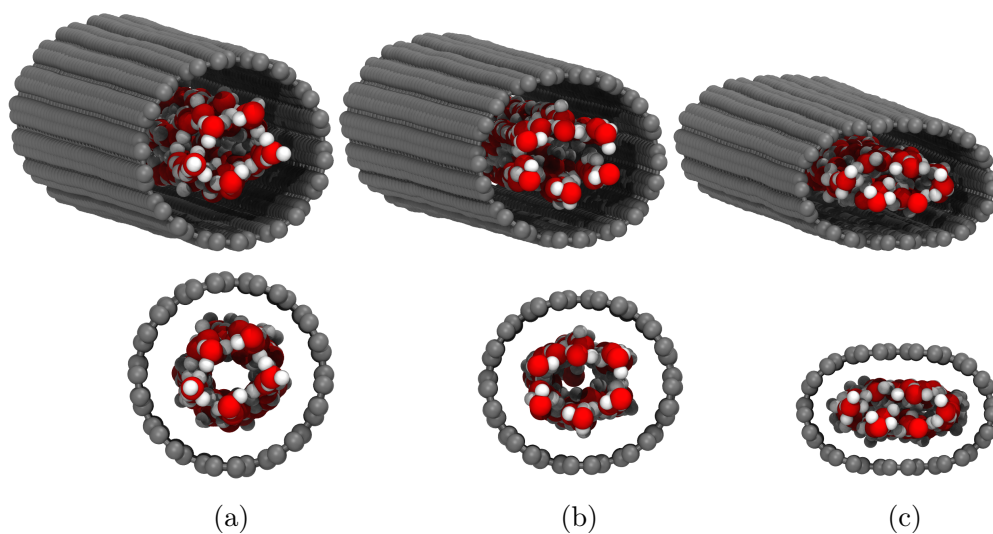


Figura 28: *Snapshot* do nanotubo de carbono (9,9) com excentricidade igual à (a)  $e=0,0$ , (b)  $e=0,4$  e (c)  $e=0,8$ .

Primeiro, analisamos a mobilidade da água dentro de nanotubos perfeitos,  $P(n, m)$ , para diferentes temperaturas e diâmetros. A Figura 29 mostra a difusão de água em relação à temperatura inversa para diferentes nanotubos *armchairs* e *zigzags*. Para os nanotubos *zigzags* com os maiores diâmetros analisados, a difusão se aproxima do valor em *bulk* para altas temperaturas. Para uma temperatura constante, a difusão diminui com a diminuição do diâmetro do nanotubo, como já esperávamos. Dois processos podem ser observados sob o resfriamento do sistema. Primeiro, uma transição típica *fragile-to-strong* ocorre em  $T = T_0$ . Em segundo lugar, a energia de ativação torna-se constante para nanotubos com diâmetro crítico (entre 0,9 e 1,0 nm) em  $T = T_1$ .

Para líquidos *strong*, a difusão em relação à dependência da temperatura segue a equação de Arrhenius,

$$D = D_0 e^{-\Delta E/k_B T} \quad (3.1)$$

onde  $\Delta E$  é a energia de ativação para a difusão e  $D_0$  é uma difusão pré-exponencial. À medida que o sistema se aproxima de  $T_0$ , ocorre o cruzamento estrutural do comportamento não-Arrhenius para o Arrhenius. Esta temperatura de *crossover* depende da rede de ligações de hidrogênio e, embora seja menor que a temperatura observada para a água bruta, não depende fortemente do diâmetro do nanotubo ou da quiralidade.

Para  $T = T_1$ , as moléculas de água nos CNTs (12,0) e (7,7) mostram o comportamento peculiar da mobilidade da água permanecendo constante com a mudança de temperatura. As moléculas de água dentro desses nanotubos assumem uma configuração de linha única, com a formação de todas as ligações de hidrogênio possíveis para uma estrutura linear e fluindo como uma estrutura única. A mobilidade neste regime parece ser independente da estrutura da parede e as mudanças na temperatura não contribuem com nenhuma energia de ativação e  $\Delta E \approx 0$ . A razão por trás dessa difusão não acionada por energia de ativação pode ser devido ao arranjo da camada em *single-file* da água dentro dos CNTs (12,0) e (7,7), que torna a mobilidade quase unidimensional.

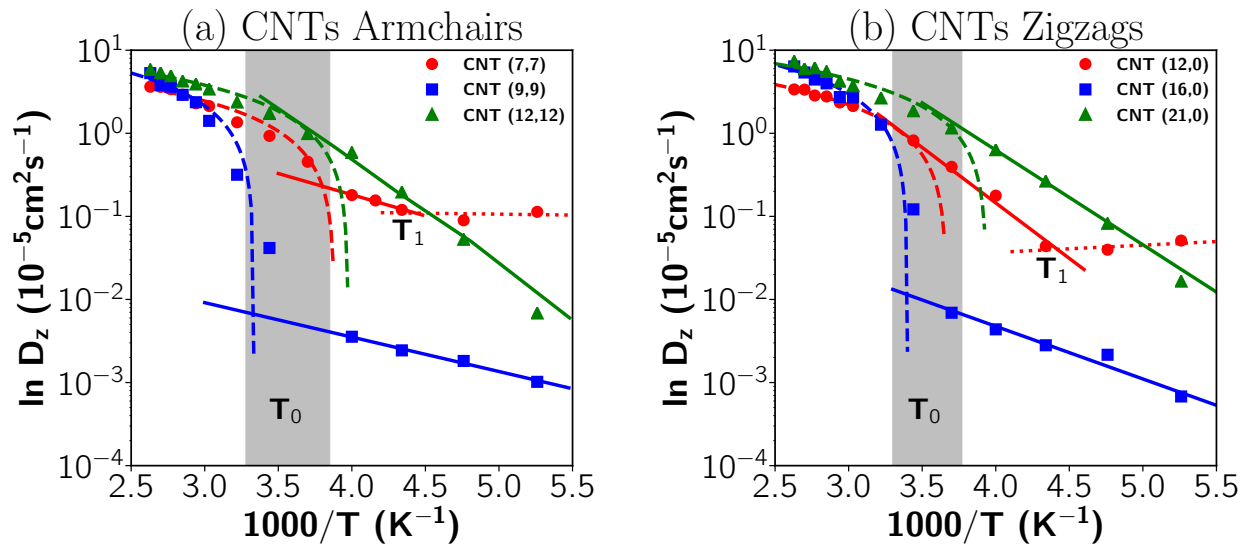


Figura 29: Log do coeficiente de difusão em relação à temperatura inversa para a água dentro dos nanotubos (a) *armchairs* e (b) *zigzags*.  $T_0$  representa a região em que ocorre uma transição de não-Arrhenius para Arrhenius, enquanto  $T_1$  é a região onde os nanotubos (a) (7, 7) e (b) (12, 0) apresentam uma energia de ativação constante.

A seguir, verificamos como esses regimes de temperatura são afetados pelas deformações no nanotubo, ou seja, como o coeficiente de difusão em relação à temperatura inversa da água é afetado por diferentes graus do parâmetro de excentricidade  $e$ . Para diâmetros maiores, conforme ilustrado na Figura 30, a deformação diminui o coeficiente de difusão de água apenas para deformações muito grandes. Mesmo sob deformação, o cruzamento de não-Arrhenius para Arrhenius é observado a uma temperatura  $T_0$ , e é maior que o valor em *bulk*, que está entre 222 K e 200 K [80]. O baixo impacto de  $T_0$  confirma que o *crossover* dinâmico não é muito dependente dos efeitos de incompatibilidade de superfície.

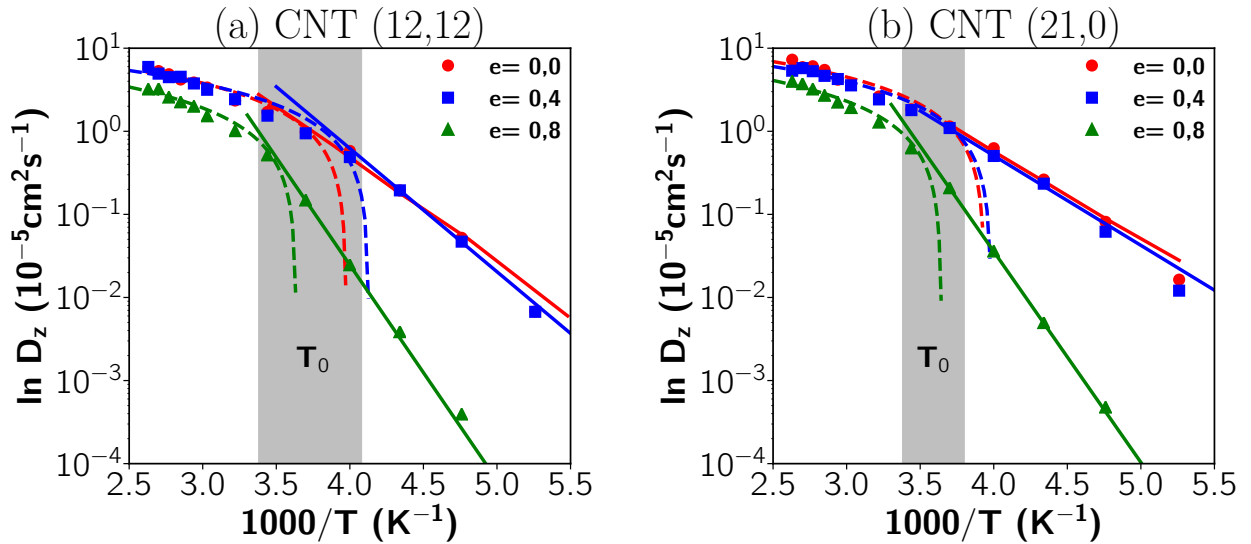


Figura 30: Log do coeficiente de difusão em relação à temperatura inversa para água dentro dos nanotubos (a) (12,12) e (b) (21,0) para diferentes excentricidades.  $T_0$  representa a região na qual ocorre uma transição de não-Arrhenius para Arrhenius.

A Figura 31 mostra o coeficiente de difusão para os nanotubos perfeitos  $P(n, m)$  e amassados  $K(n, m)$  em relação à temperatura inversa para os CNTs (16,0) e (9,9). Para todos os três casos de deformação, há uma transição dinâmica de comportamento não-Arrhenius para Arrhenius para temperaturas mais altas do que o valor em *bulk*, mas que parece não ser afetado pela quiralidade do nanotubo [80]. O comportamento não-Arrhenius para o nanotubo perfeito e  $e = 0,4$ , entretanto, exibem um comportamento bastante incomum com mudança na simetria, conforme mostrado na Figura 29. Essa mudança se deve à estrutura semelhante ao gelo formada por esses sistemas que não foi observada para mais deformado com  $e = 0,8$ . Uma vez que os sistemas mais deformados não são semelhantes ao gelo, a difusão da água é aumentada pela deformação imposta.

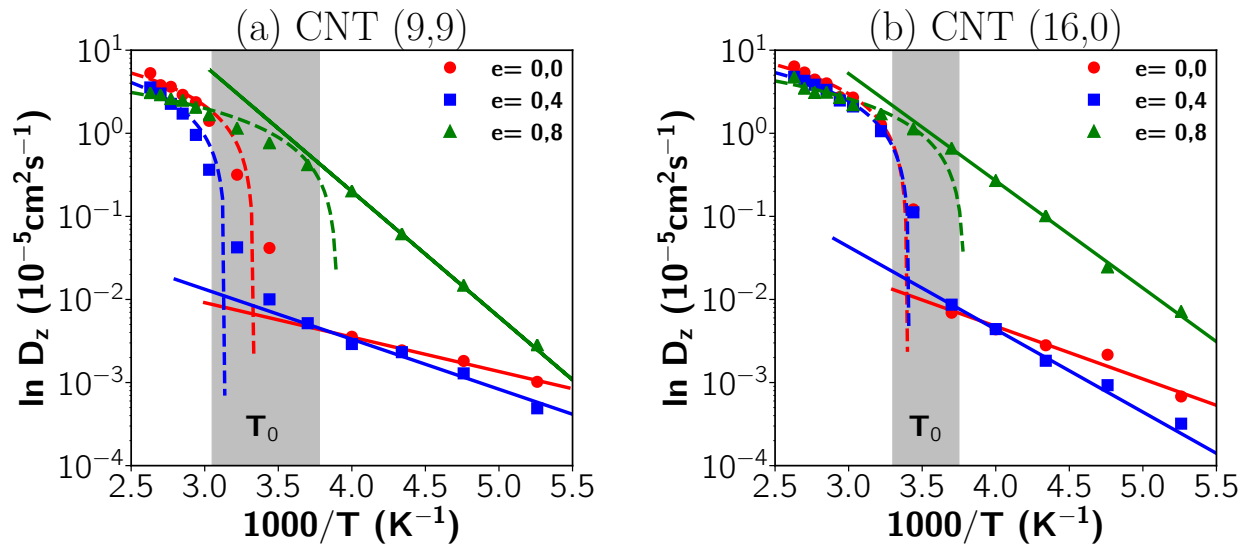


Figura 31: Log do coeficiente de difusão em relação à temperatura inversa para água dentro dos nanotubos (a) (9,9) e (b) (16,0) para diferentes excentricidades.  $T_0$  representa a região na qual ocorre uma transição de não-Arrhenius para Arrhenius.

Finalmente, mostramos na Figura 32 o coeficiente de difusão da água dentro dos CNTs (12,0) e (7,7). Para o nanotubo perfeito  $P(n,m)$ , a água apresenta três regimes distintos, não-Arrhenius para  $T > T_0$ , Arrhenius para  $T_1 < T < T_0$  e uma difusão constante para  $T < T_1$ . À medida que o nanotubo é amassado, o regime de não-Arrhenius para Arrhenius persiste, mas a difusão constante observada para o nanotubo  $P(n,m)$  para  $T < T_1$  desaparece. Novamente, não é surpreendente que o comportamento da camada de água em *single-file* dentro dos nanotubos perfeitos (12,0) e (7,7) seja interrompido pela deformação. A água se move em um comportamento não-linear. O nanotubo deformado também apresenta em baixas temperaturas uma menor mobilidade.

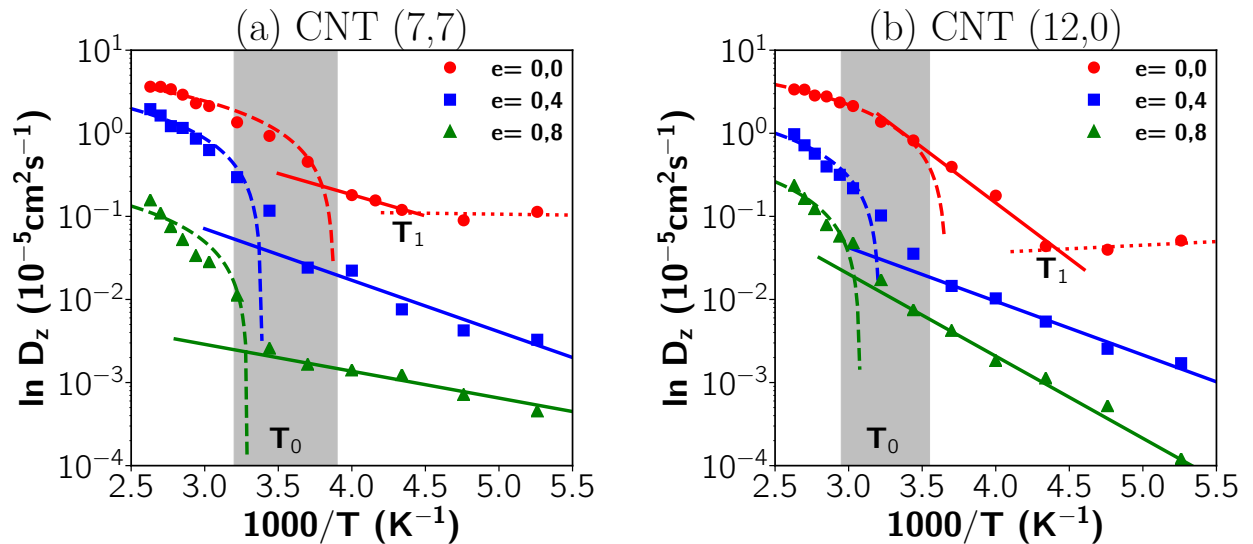


Figura 32: Log do coeficiente de difusão versus temperatura inversa para água dentro dos nanotubos (a) (7,7) e (b) (12,0) para diferentes excentricidades.  $T_0$  representa a região na qual ocorre uma transição de não-Arrhenius para Arrhenius, enquanto  $T_1$  é a região onde os nanotubos apresentam uma energia de ativação constante.

Os resultados relacionados a esta seção foram publicados na referência [81] e são apresentados no apêndice B.

### 3.3 Comportamento da difusão da água confinada em nanotubos de carbono rugosos $W(n,m)$

Nesta seção abordaremos o comportamento estrutural e dinâmico da água confinada em nanotubos de carbono com dois tipos diferentes de deformação, amassados (estudados na 3.1) e enrugados  $W(n,m)$ . Comparamos os efeitos da deformação para dois tipos de quiralidades, *armchair* e *zigzag*, como ilustrado na Figura 33. Para fins de separação, vamos salientarmos novamente que, iremos chamar os nanotubos perfeitos de  $P(n,m)$ , os amassados com excentricidade  $e=0,8$  de  $K(n,m)$  e os enrugados de  $W(n,m)$ . A comparação entre os tipos de deformações estão ilustradas na Figura 34.

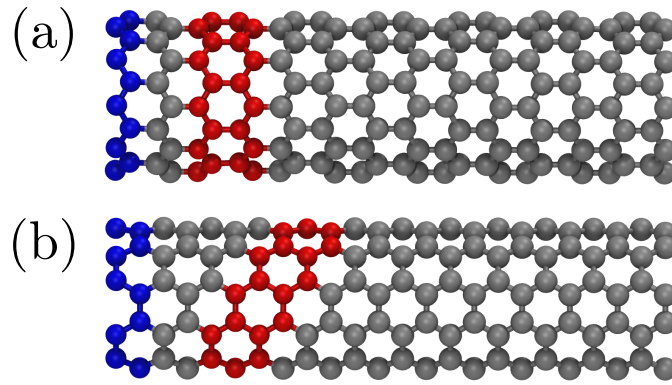


Figura 33: *Snapshot* do nanotubo de carbono (a) *zigzag* e (b) *armchair*. A estrutura destacada em vermelho se refere aos anéis de carbono do nanotubo *zigzag* e à estrutura em espiral do nanotubo *armchair*.

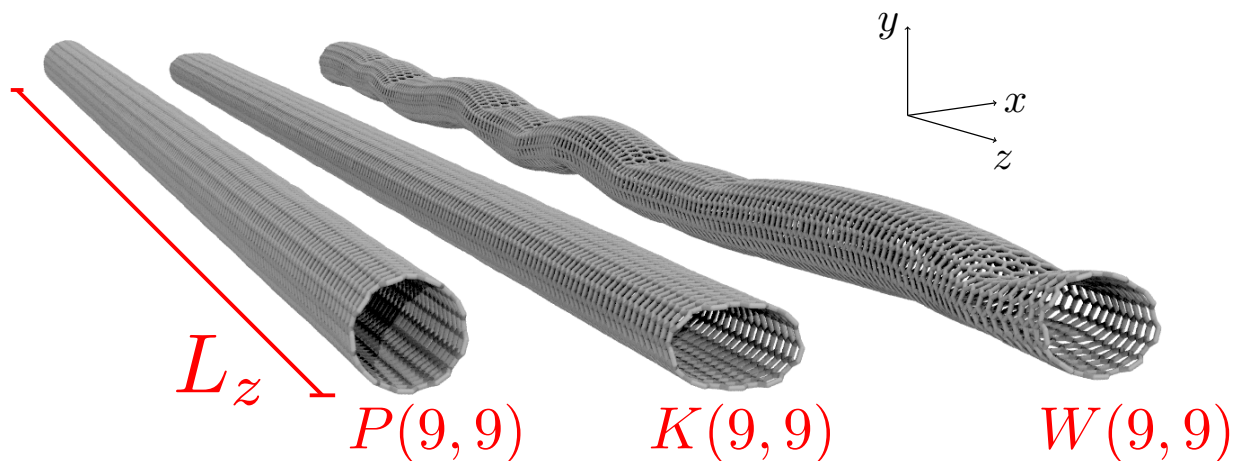


Figura 34: *Snapshot* do nanotubo de carbono perfeito  $P(9,9)$ , amassado  $K(9,9)$  e enrugado  $W(9,9)$ .

Primeiro, comparamos a mobilidade da água nos nanotubos  $P(n,m)$  *armchair* e *zigzag* para diferentes diâmetros. A Figura 35 mostra que a mobilidade da água não é fortemente afetada pela quiralidade do CNT para diferentes diâmetros, com exceção dos CNTs  $(9,9)$  e  $(16,0)$ . Esse diâmetro é bastante distinto quando comparado com nanotubos menores e maiores, porque apenas uma camada de água próxima à parede é formada. Essa camada de água se comporta de maneira bem diferente, dependendo da quiralidade. Enquanto a água é congelada dentro do CNT *armchair*, uma difusão diferente de zero é observada no caso do CNT *zigzag*.

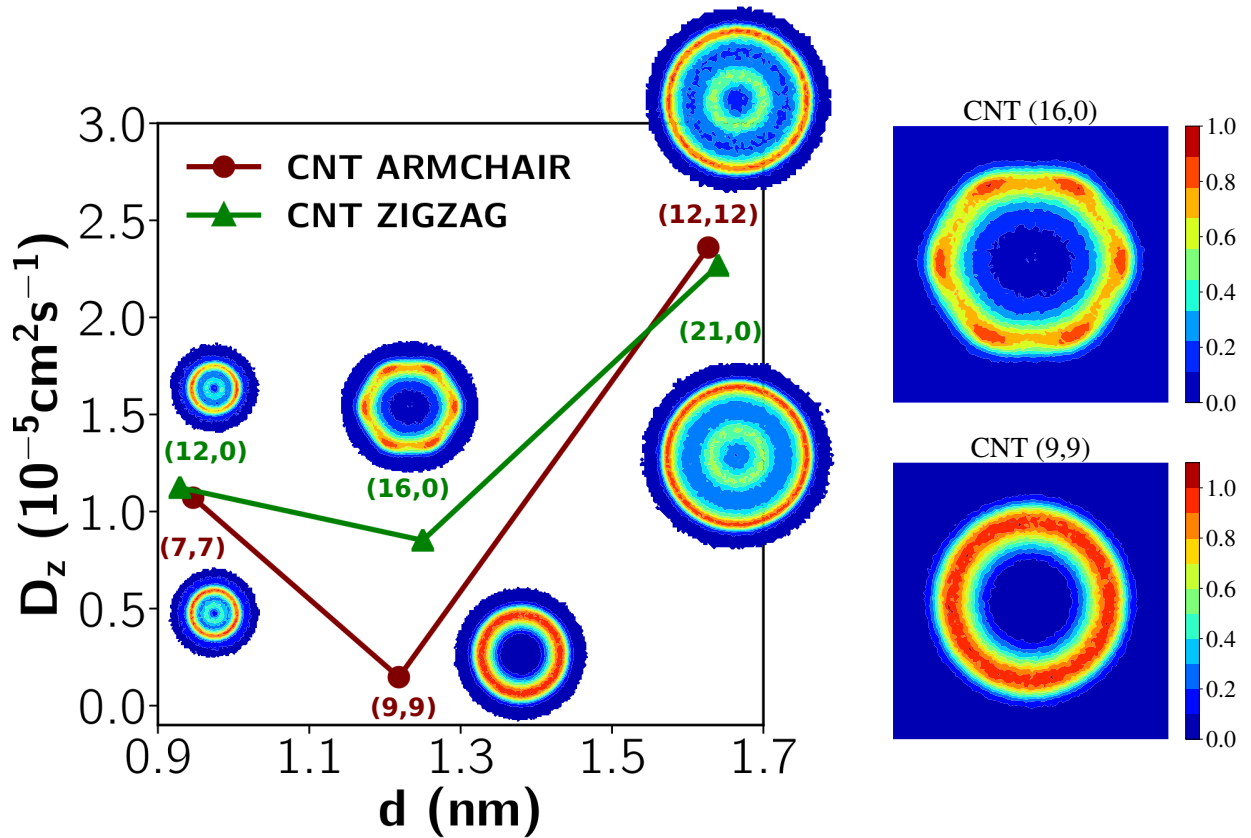


Figura 35: Imagem da esquerda: Coeficiente de difusão axial em função do diâmetro do nanotubo para nanotubos perfeitos  $P(n, m)$  *armchair* e *zigzag*. Imagem da direita: Os mapas de densidade  $x$ - $y$  mostram a densidade de água dentro dos nanotubos de carbono.

O mapa de densidade na Figura 35 mostra para o CNT (9,9) que as moléculas de água estão distribuídas uniformemente nas proximidades da parede do tubo. Para o CNT (16,0), as moléculas de água assumem uma distribuição hexagonal no limite da parede. A diferença na distribuição de água nos dois tipos de CNTs é devida às diferenças nas estruturas das paredes, como mostra a Figura 33, combinadas com a natureza hidrofóbica da interação carbono-água. As moléculas de água formam ligações de hidrogênio, mas evitam ficar próximas das moléculas de carbono.

Para o CNT *zigzag*, uma ligação de hidrogênio pode ser formada entre duas moléculas de água localizadas no meio de dois anéis de carbono vizinhos na mesma coordenada  $z$ , formando um anel. Para o CNT *armchair*, a ligação de hidrogênio liga a água no meio de dois anéis de carbono vizinhos, mas localizados em diferentes coordenadas  $z$ , formando uma espiral. A estrutura em espiral do CNT *armchair* produz uma rede de ligações de hidrogênio mais conectada quando comparada à estrutura em anel do CNT *zigzag*.

A seguir, abordamos a questão de como as deformações dos CNTs afetam o co-



eficiente de difusão da água. Em particular, analisamos a diferença na difusão de água para os CNTs *armchair* e *zigzag* quando eles mudam a estrutura de perfeito  $P(n, m)$  para enrugado  $W(n, m)$  e amassado  $K(n, m)$ . Analisamos dois diâmetros de CNTs para cada quiralidade, (9, 9) e (12, 12), para os *armchairs*, e (16, 0) e (21, 0), para os *zigzags*. A seleção do diâmetro foi feita para testar como a compressão afeta o número de camadas e a mobilidade distinta entre as duas quiralidades.

A Figura 36 mostra que para a deformação do CNT (12, 12) houve uma diminuição na difusão axial aumentando o número de ligações de hidrogênio, conforme confirmado por descobertas anteriores [1, 79]. O mesmo comportamento é observado no CNT (21, 0). As deformações não-uniformes, como nos CNTs  $W(n, m)$ , aproximam as moléculas de água, favorecendo a formação de ligações de hidrogênio, como se pode ver na Figura 36(b). Esse efeito é ainda maior nos CNTs  $K(n, m)$ , nos quais a deformação e a diminuição da distância entre as moléculas são mais uniformes. Alterações na difusão de água devido a deformações nos nanotubos (12, 12) e (21, 0) são muito semelhantes e a quiralidade parece desempenhar um papel menor nesse caso.

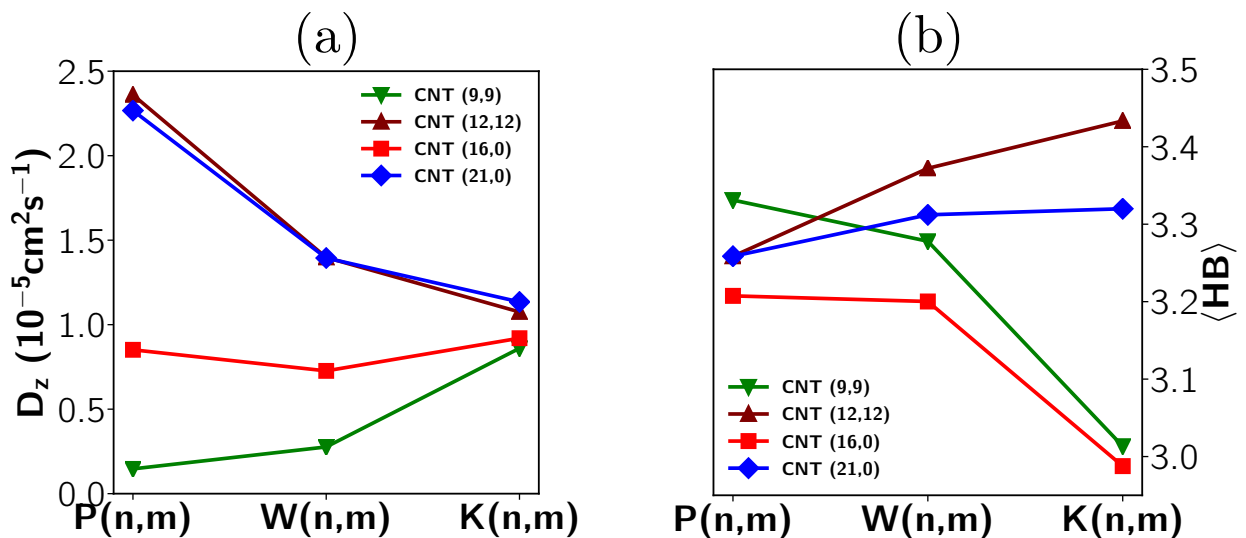


Figura 36: (a) Coeficiente de difusão axial e (b) número médio de ligação de hidrogênio por molécula de água para os nanotubos (9, 9), (12, 12), (16, 0) e (21, 0). Para os casos dos nanotubos de carbono perfeito  $P(n, m)$ , enrugado  $W(n, m)$  e amassado  $K(n, m)$ .

Para o CNT (9, 9), é encontrado um cenário diverso. A mobilidade da água aumenta com a deformação, que quebra as redes de ligações de hidrogênio levando ao derretimento da água, como pode ser observado na Figura 36. Para o CNT (16, 0), a difusão da água e o número de ligações de hidrogênio não são afetadas pela mudança do CNT

$P(n, m)$  para o  $W(n, m)$ . Quando o nanotubo é amassado  $K(n, m)$ , no entanto, o número de ligações de hidrogênio é reduzido e é observado uma dissociação clara entre a mobilidade e a ruptura da rede de ligações. O comportamento do coeficiente de difusão e das ligações de hidrogênio da água confinada nos nanotubos  $P(n, m)$  e  $W(n, m)$  dos CNTs  $(9, 9)$  e  $(16, 0)$  é bastante distinto, o que indica que, para esse pequeno diâmetro, os efeitos da superfície são realmente relevantes. No entanto, para a difusão de água do nanotubo  $K(n, m)$  e para o número de ligações de hidrogênio para os CNTs  $(9, 9)$  e  $(16, 0)$  são quase os mesmos, indicando que a forte deformação mostra maior impacto na mobilidade do que a quiralidade.

Para entender a origem estrutural da diferença de mobilidade e número de ligações de hidrogênio entre os CNTs  $W(n, m)$   $(9, 9)$  e  $(16, 0)$ , analisamos os mapas de densidade nas direções  $x$ - $y$ ,  $x$ - $z$  e  $y$ - $z$  para este tipo de deformação e comparamos com o CNT  $K(n, m)$ , onde  $K(9, 9)$  e  $K(16, 0)$  são semelhantes. A Figura 37 mostra esses mapas de densidade para a água dentro do CNT  $K(9, 9)$ .

Comparando a Figura 37, para o nanotubo  $K(9, 9)$ , com a Figura 38, para o nanotubo  $K(16, 0)$ , nota-se que a estrutura é muito similar. Enquanto para CNTs  $P(n, m)$  (Ver Figura 35) as estruturas diferem, os CNTs  $K(n, m)$  tornam-se iguais. Para o caso dos nanotubos  $W(n, m)$ , ilustrados na Figura 39 e Figura 40, o enrugamento produz segmentos perfeitos, onde a dinâmica do CNT  $W(9, 9)$  e  $W(16, 0)$  é muito distinta, seguidos de seguimentos amassados onde a dinâmica se aproxima, fazendo com que o coeficiente de difusão final seja diferente se compararmos os dois casos.

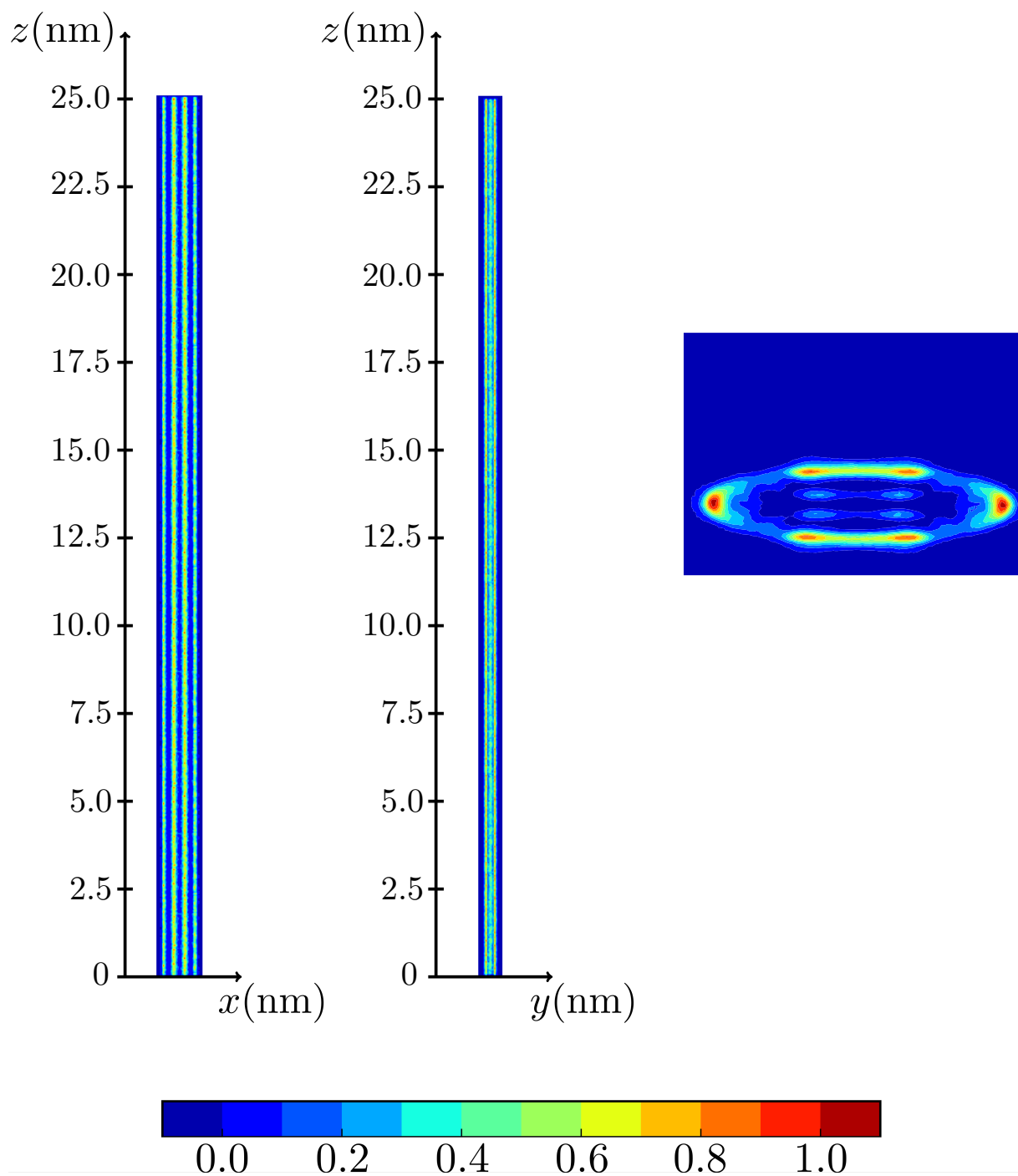


Figura 37: Mapas de densidade nas direções  $x$ - $z$ ,  $y$ - $z$  e  $x$ - $y$  para o nanotubo amassado K(9,9), com  $e=0,8$ . Os mapas de densidade  $x$ - $y$  dependem da região do nanotubo de carbono, cada mapa de densidade  $x$ - $y$  está relacionado a uma região do nanotubo com 25 nm na direção  $z$ . As regiões azul escuro têm baixa probabilidade de encontrar moléculas de água, enquanto as regiões vermelhas têm alta probabilidade de encontrar moléculas de água.

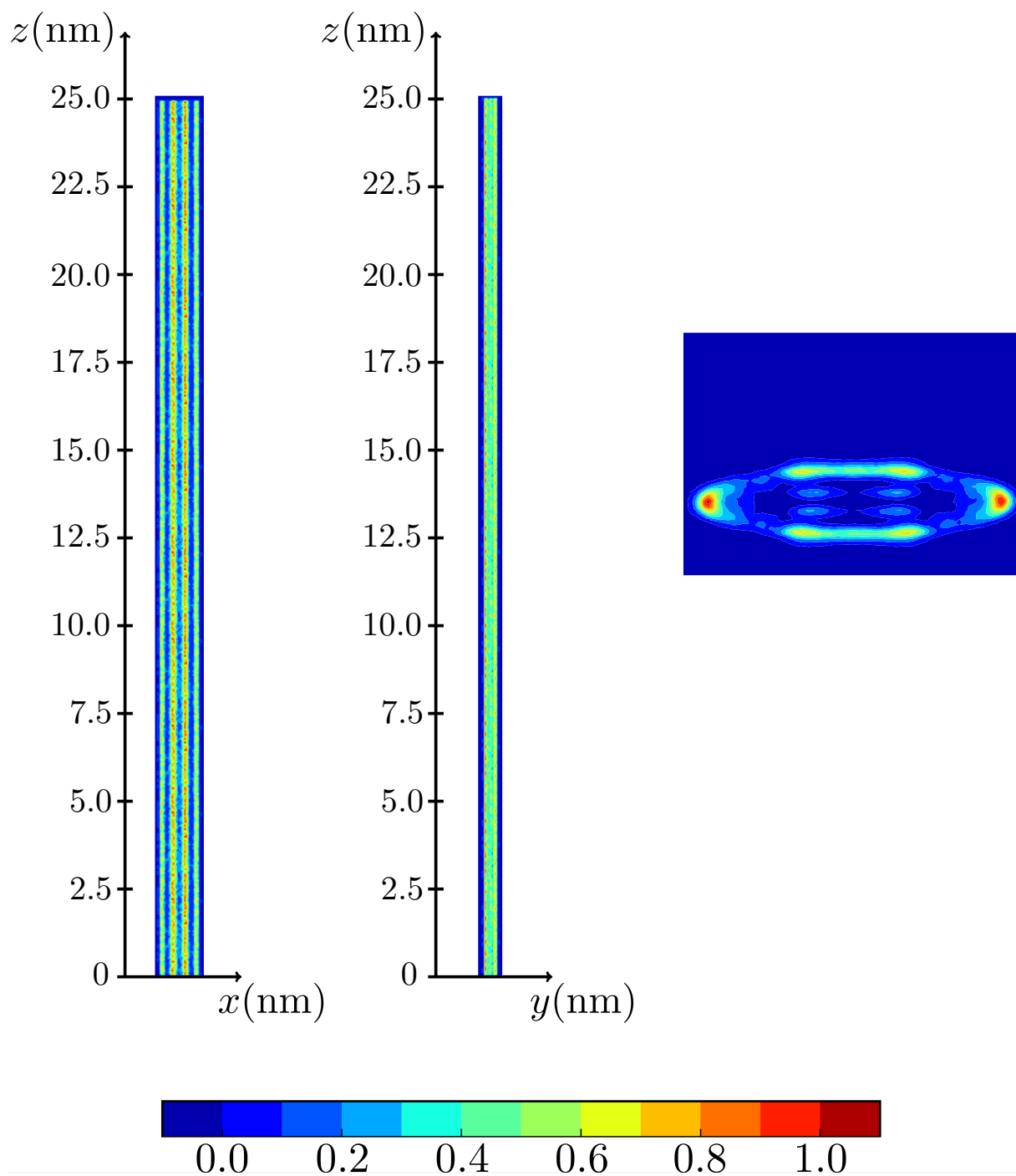


Figura 38: Mapas de densidade nas direções  $x$ - $z$ ,  $y$ - $z$  e  $x$ - $y$  para o nanotubo amassado  $K(16,0)$ , com  $e=0,8$ . Os mapas de densidade  $x$ - $y$  dependem da região do nanotubo de carbono, cada mapa de densidade  $x$ - $y$  está relacionado a uma região do nanotubo com 25 nm na direção  $z$ . As regiões azul escuro têm baixa probabilidade de encontrar moléculas de água, enquanto as regiões vermelhas têm alta probabilidade de encontrar moléculas de água.

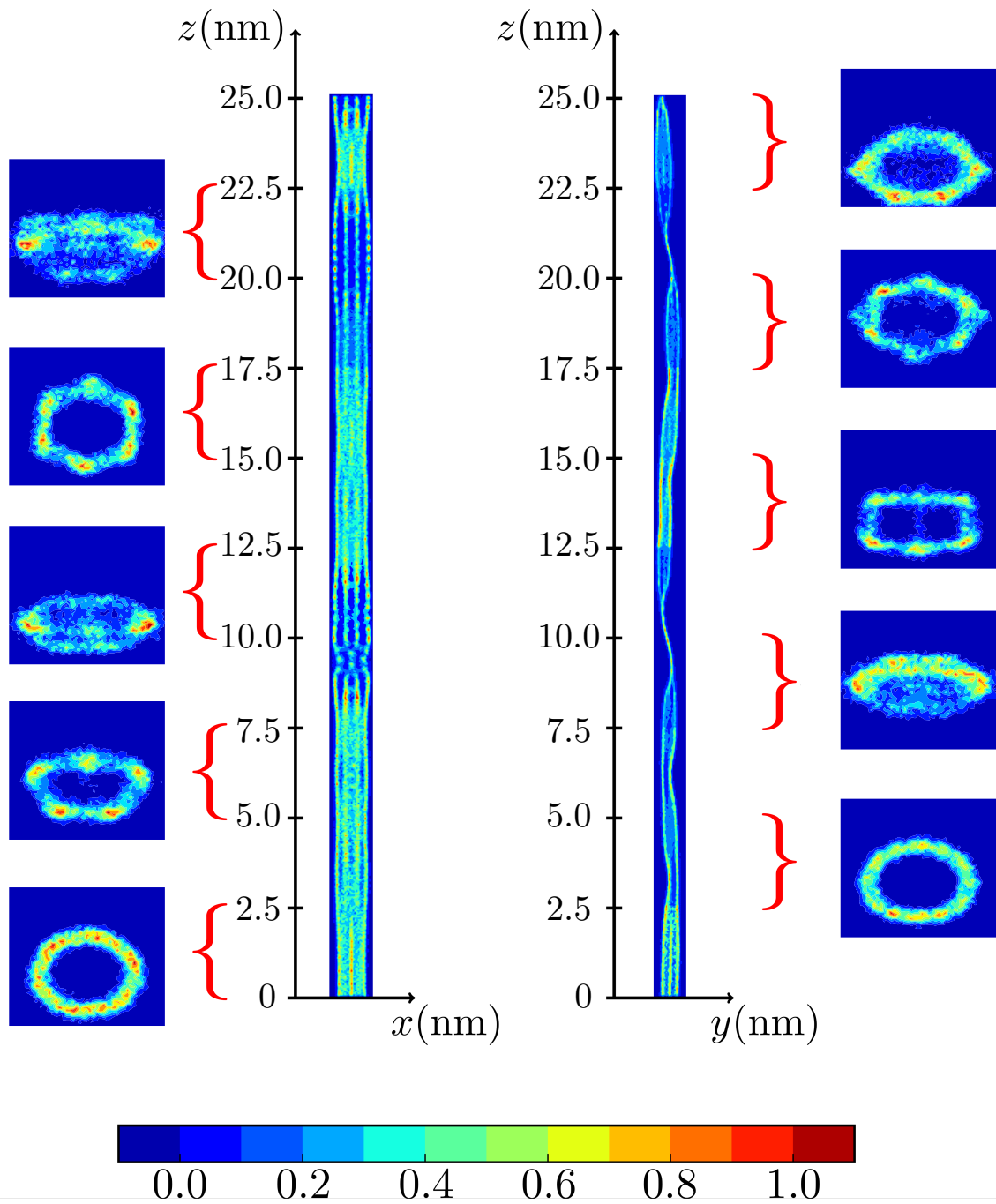


Figura 39: Mapas de densidade nas direções  $x$ - $z$ ,  $y$ - $z$  e  $x$ - $y$  para o nanotubo enrugado W(9,9). Os mapas de densidade  $x$ - $y$  dependem da região do nanotubo de carbono, cada mapa de densidade  $x$ - $y$  está relacionado a uma região do nanotubo com 25 nm na direção  $z$ . As regiões azul escuro têm baixa probabilidade de encontrar moléculas de água, enquanto as regiões vermelhas têm alta probabilidade de encontrar moléculas de água.

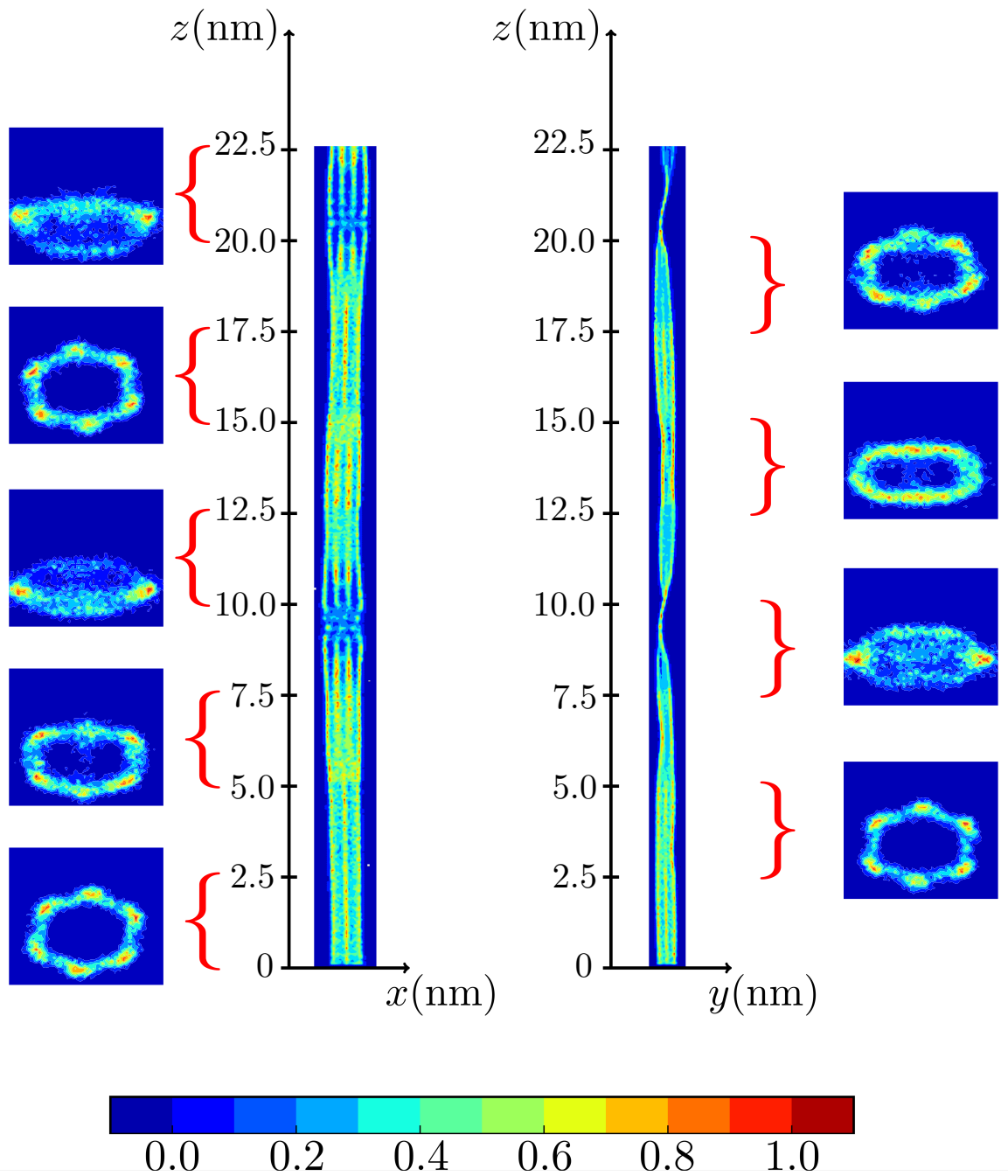


Figura 40: Mapas de densidade nas direções  $x$ - $z$ ,  $y$ - $z$  e  $x$ - $y$  para o nanotubo enrugado  $W(16,0)$ . Os mapas de densidade  $x$ - $y$  dependem da região do nanotubo de carbono, cada mapa de densidade  $x$ - $y$  está relacionado a uma região do nanotubo com 22,5 nm na direção  $z$ . As regiões azul escuro têm baixa probabilidade de encontrar moléculas de água, enquanto as regiões vermelhas têm alta probabilidade de encontrar moléculas de água.

Os resultados relacionados a esta seção foram publicados na referência [82] e são apresentados no apêndice C.

## 4 CONCLUSÕES

Investigamos o efeito da deformação dos nanotubos de carbono *armchairs* e *zigzags* e a influência da temperatura na estrutura e difusão da água confinada. Este tema é importante porque na natureza dificilmente haverá nanotubos perfeitos, devido a deposição destes em substratos, a defeitos ou ligação de moléculas ou átomos em sua estrutura.

Primeiro, analisamos o efeito da deformação para os nanotubos *armchairs* perfeitos  $P(n, m)$  e amassados  $K(n, m)$  com as seguintes quiralidades  $(7, 7)$ ,  $(9, 9)$ ,  $(12, 12)$ ,  $(16, 16)$ ,  $(20, 20)$  e  $(40, 40)$ , com excentricidades iguais a  $e= 0,0$ ,  $e= 0,2$ ,  $e= 0,4$ ,  $e= 0,6$  e  $e= 0,8$ . Podemos dizer que há um diâmetro crítico para nanotubos perfeitos em que a água congela em seu interior, cujo valor está entre 0,95 e 1,22 nm. Amassando os nanotubos sob o controle da excentricidade, mostramos que as ligações de hidrogênio se quebram e a estrutura cristalina não é mais favorável, levando a difusão da água. Para nanotubos mais finos do que o “tubo crítico”, CNT  $(9, 9)$ , existe difusão (contudo, menor do que o valor encontrado para a água no estado *bulk*). Para nanotubos com diâmetros maiores, a difusão possui um máximo (com valor maior do que no *bulk*), para depois diminuir, se aproximando do valor do estado *bulk*, como esperado, para nanotubos com diâmetros maiores. A competição entre área e volume gera esse máximo, onde a área interna dos tubos favorece a quebra de ligações de hidrogênio (gerando o que se chamam de “ligações pendentes” ou, do inglês, *dangling bonds*) enquanto que o volume favorece a formação destas. Moléculas ligadas terminam sendo mais lentas enquanto que aquelas com ligações pendentes (em contato com grandes áreas internas dos nanotubos) são mais difusivas. Esse máximo na difusão aparece para nanotubos com diâmetros entre 2 e 3 nm. Observamos que, por via de regra, grandes deformações favorecem a formação de ligações de hidrogênio, o que diminui (muitas vezes, drasticamente) a difusão. A exceção é o “tubo crítico” CNT  $(9, 9)$ . Nele o efeito da deformação é exatamente o contrário, onde o tubo perfeito apresenta água congelada no seu interior, enquanto que a deformação induz uma difusão não nula.

Para o caso da influência da temperatura, analisamos a mobilidade da água sob confinamento nos nanotubos *armchairs*  $(7, 7)$ ,  $(9, 9)$ , e  $(12, 12)$  e nos nanotubos *zigzags*  $(12, 0)$ ,  $(16, 0)$  e  $(21, 0)$ . Os CNTs analisados foram amassados  $K(n, m)$  e suas excentricidades igual a  $e= 0,0$  (sem deformação),  $e= 0,4$  e  $e= 0,8$ . Cada sistema foi submetido a

diferentes temperaturas variando de 190 K a 380 K. Para os nanotubos perfeitos  $P(n, m)$ , observamos dois mecanismos de difusão. Em  $T = T_0$ , a água apresenta um cruzamento não-Arrhenius para Arrhenius. Nossos resultados indicam que esse comportamento é definido pela rede de ligações de hidrogênio, enquanto o confinamento desloca esse comportamento para temperaturas mais baixas (quando comparado ao estado *bulk*). Esta transição mostra pouca dependência com a natureza da parede ou grau de confinamento do nanotubo. Nos CNTs  $(12, 0)$  e  $(7, 7)$  em  $T < T_1$  outra região em que a difusão é independente da temperatura aparece. Uma vez que, isso está presente apenas para este diâmetro específico em que a água forma uma única linha, esse coeficiente de difusão constante surge da incompatibilidade de fluido-superfície. A deformação do nanotubo produz dois efeitos. Para a água dentro dos CNTs  $K(16, 0)$  e  $K(9, 9)$ , a deformação em baixas temperaturas “derrete” a estrutura semelhante ao gelo presente no nanotubo perfeito (sem deformação). No caso da estrutura de água *single-file* formada nos CNTs  $P(12, 0)$  e  $P(7, 7)$ , a deformação diminui a mobilidade e a água não apresenta a difusão constante para  $T < T_1$ . A distinção entre o coeficiente de difusão da água devido à mudança na quiralidade do nanotubo só aparece em baixas temperaturas, onde o nanotubo *armchair* induz a água a formar uma estrutura semelhante ao gelo.

Por fim, analisamos o efeito da deformação estrutural na difusão da água confinada em nanotubos do tipo *armchairs*  $(9, 9)$  e  $(12, 12)$  e para os nanotubos *zigzags*  $(16, 0)$  e  $(21, 0)$ , amassados  $K(n, m)$  com excentricidade igual a  $e = 0,8$  e enrugados  $W(n, m)$ . Para o caso dos nanotubos, *armchairs* e *zigzags*, perfeitos  $P(n, m)$  a mobilidade da água é muito semelhante, com exceção dos CNTs  $(9, 9)$  e  $(16, 0)$ . A água é congelada no CNT  $P(9, 9)$  mas no CNT  $P(16, 0)$  ainda há uma certa mobilidade, apesar de ambos terem o mesmo diâmetro que é atribuído à estrutura em espiral e em forma de anel dos tubos, respectivamente. Para os nanotubos rugosos  $W(n, m)$ , à medida que o nanotubo é enrugado, há uma diminuição da difusão da água e um aumento no número de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água nos casos dos tubos maiores CNTs  $W(12, 12)$  e  $W(21, 0)$ . Para os tubos menores, CNTs  $W(9, 9)$  e  $W(16, 0)$ , o comportamento é mais complexo, pois eles formam uma única camada de água e as interações entre a superfície do nanotubo e a água se tornam relevantes. Para o CNT  $W(9, 9)$ , a deformação “derrete” a água, criando uma estrutura semelhante à observada no CNT  $W(16, 0)$ . As moléculas de água confinadas dentro dos nanotubos deformados, enrugados  $W(n, m)$  e amassados



$K(n, m)$ , mostram uma diminuição na mobilidade e um aumento na rede de ligações de hidrogênio. Para a mobilidade da água confinada, a topologia do nanotubo é relevante apenas para um diâmetro específico (cerca de 1,22 nm para o CNT *armchair* e 1,24 nm para o CNT *zigzag*) para o qual o CNT *armchair* sem deformação congela a água. Nesse caso, a deformação derrete a água e leva a um comportamento semelhante ao observado nos CNTs *zigzags*.

Portanto, de modo geral, podemos concluir que devido à natureza hidrofóbica dos nanotubos de carbono, as moléculas de água tendem a evitar a superfície. Esse fato desempenha um papel central na difusão da água, principalmente em nanotubos estreitos. Além disso, as moléculas também tentam minimizar a energia formando redes de ligações de hidrogênio. Esses dois processos governam a mobilidade de águas confinadas de uma maneira não trivial.

Adicionalmente aos sistemas foco desta tese, colaboramos o grupo de pesquisadores *The Nanoscale Physics Group* da Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP e estudamos o impacto do campo elétrico na mobilidade da água confinada em nanotubos de carbono com diferentes diâmetros. Os resultados relacionados a este trabalho foram publicados na referência [83] e são apresentados no apêndice D.

## REFERÊNCIAS

- [1] FARIMANI, A. B.; ALURU, N. R. Spatial diffusion of water in carbon nanotubes: from fickian to ballistic motion. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 115, n. 42, p. 12145–12149, 2011. Citado 7 vezes nas páginas 4, 1, 2, 34, 35, 36 e 46.
- [2] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991. Citado 3 vezes nas páginas 4, 2 e 3.
- [3] HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 27, n. 6, p. 986–992, 2004. Citado na página 4.
- [4] SISTO, T. J. et al. Towards pi-extended cycloparaphenylenes as seeds for cnt growth: investigating strain relieving ring-openings and rearrangements. *Chemical Science*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 6, p. 3681–3688, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 4, 2 e 5.
- [5] NUNES, J. N. *Dinâmica molecular de fluidos supercríticos*. Dissertação (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia (IME), 2013. Citado 10 vezes nas páginas 4, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 e 30.
- [6] CHAPLIN, M. *Water structure and science: Anomalous properties of water*. 2019. Available at: <<http://www1.lsbu.ac.uk/water/index.html>>. Citado 5 vezes nas páginas 4, 19, 20, 21 e 22.
- [7] GAVAZZONI, C. *Estrutura e mobilidade de água confinada em nanotubos de fosfato de alumínio e de líquidos anômalos em nanoconfinamento*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 4, 20 e 23.
- [8] DALLAGNOLLO, P. T. *Escoamento de um fluido tipo-água nanoconfinado*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 20.

- [9] HOLT, J. K. et al. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 312, n. 5776, p. 1034–1037, 2006. Citado na página 1.
- [10] BRADLEY-SHAW, J. L. et al. Molecular dynamics simulations of glycerol monooleate confined between mica surfaces. *Langmuir*, ACS Publications, v. 32, n. 31, p. 7707–7718, 2016. Citado na página 1.
- [11] RATNER, M. A.; RATNER, D. *Nanotechnology: A gentle introduction to the next big idea*. [S.l.]: Prentice Hall Professional, 2003. Citado na página 1.
- [12] MAJUMDER, M. et al. Enhanced flow in carbon nanotubes. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 438, n. 7064, p. 44–44, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 6.
- [13] TORRIE, G.; LAKATOS, G.; PATEY, G. Structure and adsorption of water in nonuniform cylindrical nanopores. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 133, n. 22, p. 224703, 2010. Citado na página 1.
- [14] NICHOLLS, W. et al. Water transport through carbon nanotubes with defects. *Molecular Simulation*, Taylor & Francis, v. 38, n. 10, p. 781–785, 2012. Citado na página 1.
- [15] RITOS, K. et al. Flow enhancement in nanotubes of different materials and lengths. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 140, n. 1, p. 014702, 2014. Citado na página 1.
- [16] LIU, L.; PATEY, G. Simulations of water transport through carbon nanotubes: how different water models influence the conduction rate. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 141, n. 18, p. 18C518, 2014. Citado na página 1.
- [17] HOLLAND, D. M. et al. Molecular dynamics pre-simulations for nanoscale computational fluid dynamics. *Microfluidics and Nanofluidics*, Springer, v. 18, n. 3, p. 461–474, 2015. Citado na página 1.
- [18] RITOS, K. et al. Electric fields can control the transport of water in carbon nanotubes. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society Publishing, v. 374, n. 2060, p. 20150025, 2016. Citado na página 1.

- [19] LIU, L.; PATEY, G. Simulated conduction rates of water through a (6, 6) carbon nanotube strongly depend on bulk properties of the model employed. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing LLC, v. 144, n. 18, p. 184502, 2016. Citado na página 1.
- [20] BORG, M. K.; REESE, J. M. Multiscale simulation of enhanced water flow in nanotubes. *Mrs Bulletin*, Springer, v. 42, n. 4, p. 294–299, 2017. Citado na página 1.
- [21] RITOS, K. et al. Hybrid molecular-continuum simulations of water flow through carbon nanotube membranes of realistic thickness. *Microfluidics and Nanofluidics*, Springer, v. 19, n. 5, p. 997–1010, 2015. Citado na página 1.
- [22] NOMURA, K. et al. Evidence of low-density and high-density liquid phases and isochore end point for water confined to carbon nanotube. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 114, n. 16, p. 4066–4071, 2017. Citado na página 1.
- [23] FARIMANI, A. B.; ALURU, N. R. Existence of multiple phases of water at nanotube interfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 120, n. 41, p. 23763–23771, 2016. Citado na página 1.
- [24] CHAPLIN, M. F. Water: its importance to life. *Biochemistry and Molecular Biology Education*, Wiley Online Library, v. 29, n. 2, p. 54–59, 2001. Citado na página 1.
- [25] KROES, J. M. et al. Atom vacancies on a carbon nanotube: to what extent can we simulate their effects? *Journal of Chemical Theory and Computation*, ACS Publications, v. 11, n. 7, p. 3393–3400, 2015. Citado na página 2.
- [26] OLIVEIRA, A. B. de et al. Vibrational g peak splitting in laterally functionalized single wall carbon nanotubes: Theory and molecular dynamics simulations. *Carbon*, Elsevier, v. 96, p. 616–621, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 6.
- [27] UMENO, Y.; KITAMURA, T.; KUSHIMA, A. Theoretical analysis on electronic properties of zigzag-type single-walled carbon nanotubes under radial deformation. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 30, n. 3-4, p. 283–287, 2004. Citado na página 2.

- [28] SAM, A. et al. Water flow in carbon nanotubes: The effect of tube flexibility and thermostat. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing LLC, v. 146, n. 23, p. 234701, 2017. Citado na página 2.
- [29] XU, B. et al. Effect of wall roughness on fluid transport resistance in nanopores. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 135, n. 14, p. 144703, 2011. Citado na página 2.
- [30] SECCHI, E. et al. Massive radius-dependent flow slippage in carbon nanotubes. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 537, n. 7619, p. 210–213, 2016. Citado na página 2.
- [31] BELIN, C.; JOLY, L.; DETCHEVERRY, F. Optimal shape of entrances for a frictionless nanochannel. *Physical Review Fluids*, APS, v. 1, n. 5, p. 054103, 2016. Citado na página 2.
- [32] IIJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 363, n. 6430, p. 603–605, 1993. Citado na página 2.
- [33] LIU, Y. et al. Dynamics and density profile of water in nanotubes as one-dimensional fluid. *Langmuir*, ACS Publications, v. 21, n. 25, p. 12025–12030, 2005. Citado na página 6.
- [34] LIU, Y.-C. et al. Diffusion dynamics of water controlled by topology of potential energy surface inside carbon nanotubes. *Physical Review B*, APS, v. 77, n. 12, p. 125438, 2008. Citado na página 6.
- [35] WANG, J. et al. Diameter and helicity effects on static properties of water molecules confined in carbon nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 4, p. 829–835, 2004. Citado na página 6.
- [36] ALEXIADIS, A.; KASSINOS, S. Molecular simulation of water in carbon nanotubes. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 108, n. 12, p. 5014–5034, 2008. Citado na página 6.
- [37] HOLT, J. K. et al. Fabrication of a carbon nanotube-embedded silicon nitride membrane for studies of nanometer-scale mass transport. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 4, n. 11, p. 2245–2250, 2004. Citado na página 6.

- [38] GAO, Y.; BANDO, Y. Carbon nanothermometer containing gallium. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 415, n. 6872, p. 599–599, 2002. Citado na página 6.
- [39] HUMMER, G.; RASAIHAH, J. C.; NOWORYTA, J. P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 414, n. 6860, p. 188–190, 2001. Citado na página 6.
- [40] BROVCHENKO, I.; GEIGER, A.; OLEINIKOVA, A. Phase equilibria of water in cylindrical nanopores. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 9, p. 1567–1569, 2001. Citado na página 6.
- [41] WHITBY, M.; QUIRKE, N. Fluid flow in carbon nanotubes and nanopipes. *Nature Nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 2, p. 87–94, 2007. Citado na página 6.
- [42] METROPOLIS, N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 21, n. 6, p. 1087–1092, 1953. Citado na página 8.
- [43] ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Phase transition for a hard sphere system. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 27, n. 5, p. 1208–1209, 1957. Citado na página 8.
- [44] ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Studies in molecular dynamics. i. general method. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 31, n. 2, p. 459–466, 1959. Citado na página 8.
- [45] RAHMAN, A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Physical Review*, APS, v. 136, n. 2A, p. A405, 1964. Citado na página 8.
- [46] STILLINGER, F. H.; RAHMAN, A. Improved simulation of liquid water by molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 60, n. 4, p. 1545–1557, 1974. Citado na página 8.
- [47] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. [S.l.]: Oxford University Press, 1987. 625 p. Citado na página 9.

- [48] VERLET, L. Computer”experiments” on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical Review*, APS, v. 159, n. 1, p. 98, 1967. Citado na página 9.
- [49] FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. [S.l.]: Elsevier, 2001. Citado 4 vezes nas páginas 10, 12, 13 e 14.
- [50] BEEMAN, D. Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations. *Journal of Computational Physics*, Elsevier, v. 20, n. 2, p. 130–139, 1976. Citado na página 10.
- [51] HOCKNEY, R. W. The potential calculation and some applications. *Methods in Computational Physics*, v. 9, p. 136, 1970. Citado na página 10.
- [52] NOSE, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 81, n. 1, p. 511–519, 1984. Citado na página 12.
- [53] HOOVER, W.; STOKES, S. Balancing carbohydrates and proteins for optimum rumen microbial yield. *Journal of Dairy Science*, Elsevier, v. 74, n. 10, p. 3630–3644, 1991. Citado na página 12.
- [54] TUCKERMAN, M. E. et al. A liouville-operator derived measure-preserving integrator for molecular dynamics simulations in the isothermal–isobaric ensemble. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, IOP Publishing, v. 39, n. 19, p. 5629, 2006. Citado na página 13.
- [55] JONES, J. On the determination of molecular fields. iii.—from crystal measurements and kinetic theory data. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, The Royal Society London, v. 106, n. 740, p. 709–718, 1924. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 17.
- [56] SMIT, B. Phase diagrams of lennard-jones fluids. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 96, n. 11, p. 8639–8640, 1992. Citado na página 16.
- [57] STUART, S. J.; TUTEIN, A. B.; HARRISON, J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 112, n. 14, p. 6472–6486, 2000. Citado 3 vezes nas páginas 18, 19 e 26.

- [58] BRENNER, D. W. et al. A second-generation reactive empirical bond order (rebo) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 4, p. 783, 2002. Citado na página 18.
- [59] LIMA, A. L. d. *Simulações de dinâmica molecular de dobras de grafeno*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Ouro Preto, 2013. Citado na página 19.
- [60] TERSOFF, J. New empirical model for the structural properties of silicon. *Physical Review Letters*, APS, v. 56, n. 6, p. 632, 1986. Citado na página 19.
- [61] KROTT, L. B. *Um modelo de duas escalas (tipo água) sob confinamento*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 19, 20 e 21.
- [62] BALLADARES, A. L. *Anomalia na densidade em um modelo para a água em duas e três dimensões*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 19, 20 e 21.
- [63] CHAVES, F. M. *Propriedades dinâmica, termodinâmica e estrutural da água e do metanol por simulações de dinâmica molecular*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Ouro Preto, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 21.
- [64] OLIVEIRA, A. B. de. *Anomalias Termodinâmicas, Dinâmicas e Estruturais em Modelos Contínuos de Duas Escalas para a Água*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 21.
- [65] BERTOLAZZO, A. A. *Anomalias dinâmicas e termodinâmicas em um modelo puramente repulsivo de gás de rede*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.
- [66] MAHONEY, M. W.; JORGENSEN, W. L. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 112, n. 20, p. 8910–8922, 2000. Citado na página 23.
- [67] ABASCAL, J. L.; VEGA, C. A general purpose model for the condensed phases of water: Tip4p/2005. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 123, n. 23, p. 234505, 2005. Citado na página 23.



- [68] RYCKAERT, J.-P.; CICCOTTI, G.; BERENDSEN, H. J. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. *Journal of Computational Physics*, Elsevier, v. 23, n. 3, p. 327–341, 1977. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- [69] PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, Elsevier, v. 117, n. 1, p. 1–19, 1995. Citado 3 vezes nas páginas 24, 29 e 30.
- [70] OSTLER, D. et al. Electropumping of water in functionalized carbon nanotubes using rotating electric fields. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 121, n. 50, p. 28158–28165, 2017. Citado na página 24.
- [71] VEIGA, R.; TOMANEK, D.; FREDERICK, N. *TubeASP: Carbon nanotube generation applet*. 2018. Available at: <<http://www.nanotube.msu.edu/tubeASP/>>. Citado na página 24.
- [72] BORDIN, J. R. et al. Diffusion enhancement in core-softened fluid confined in nanotubes. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 137, n. 8, p. 084504, 2012. Citado na página 25.
- [73] HANSEN, J.-P.; MCDONALD, I. R. *Theory of simple liquids*. [S.l.]: Elsevier, 1990. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 32.
- [74] KÖHLER, M. H. *Estudo computacional da viscosidade da água confinada em nanotubos de carbono*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Maria, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 32.
- [75] KÖHLER, M. H. *Water structure and dynamics through functionalized surfaces*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 32.
- [76] JOSEPH, S.; ALURU, N. Why are carbon nanotubes fast transporters of water? *Nano Letters*, ACS Publications, v. 8, n. 2, p. 452–458, 2008. Citado na página 32.
- [77] KÖHLER, M. H.; SILVA, L. B. da. Size effects and the role of density on the viscosity of water confined in carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 645, p. 38–41, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 35.

- [78] HARRIS, K. R.; WOOLF, L. A. Pressure and temperature dependence of the self diffusion coefficient of water and oxygen-18 water. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, Royal Society of Chemistry, v. 76, p. 377–385, 1980. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 36.
- [79] MENDONÇA, B. H. et al. Diffusion behaviour of water confined in deformed carbon nanotubes. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Elsevier, v. 517, p. 491–498, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 46.
- [80] MARZIO, M. D. et al. Mode coupling theory and fragile to strong transition in supercooled tip4p/2005 water. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing LLC, v. 144, n. 7, p. 074503, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 41.
- [81] MENDONÇA, B. H. et al. Water diffusion in carbon nanotubes: Interplay between confinement, surface deformation, and temperature. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing LLC, v. 153, n. 24, p. 244504, 2020. Citado na página 43.
- [82] MENDONÇA, B. H. et al. Water diffusion in rough carbon nanotubes. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing LLC, v. 152, n. 2, p. 024708, 2020. Citado na página 51.
- [83] FREITAS, D. N. de et al. Water diffusion in carbon nanotubes under directional electric fields: Coupling between mobility and hydrogen bonding. *Chemical Physics*, Elsevier, v. 537, p. 110849, 2020. Citado na página 54.

## APÊNDICE A

Comportamento da difusão da água  
confinada em nanotubos de carbono  
deformados



# Diffusion behaviour of water confined in deformed carbon nanotubes

Bruno H.S. Mendonça<sup>a,b,\*</sup>, Débora N. de Freitas<sup>b,c</sup>,  
Mateus H. Köhler<sup>a</sup>, Ronaldo J.C. Batista<sup>b</sup>, Marcia C. Barbosa<sup>a</sup>,  
Alan B. de Oliveira<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS 91501-970, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG 35400-000, Brazil

<sup>c</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG 36036-330, Brazil

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 7 March 2018

Received in revised form 11 October 2018

Available online 23 November 2018

### Keywords:

Confined water

Mobility

Carbon nanotube

Diffusion

## ABSTRACT

We use molecular dynamics simulations to study the diffusion of water inside deformed carbon nanotubes with different degrees of eccentricity at 300 K. We found a water structural transition between tubular-like to single-file for (7,7) nanotubes associated with change from a high to low mobility regimes. Water is frozen when confined in a perfect (9,9) nanotube and it becomes liquid if such a nanotube is deformed above a certain threshold. Water diffusion enhancement (suppression) is related to a reduction (increase) in the number of hydrogen bonds. This suggests that the shape of the nanotube is an important ingredient when considering the dynamical and structural properties of confined water.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

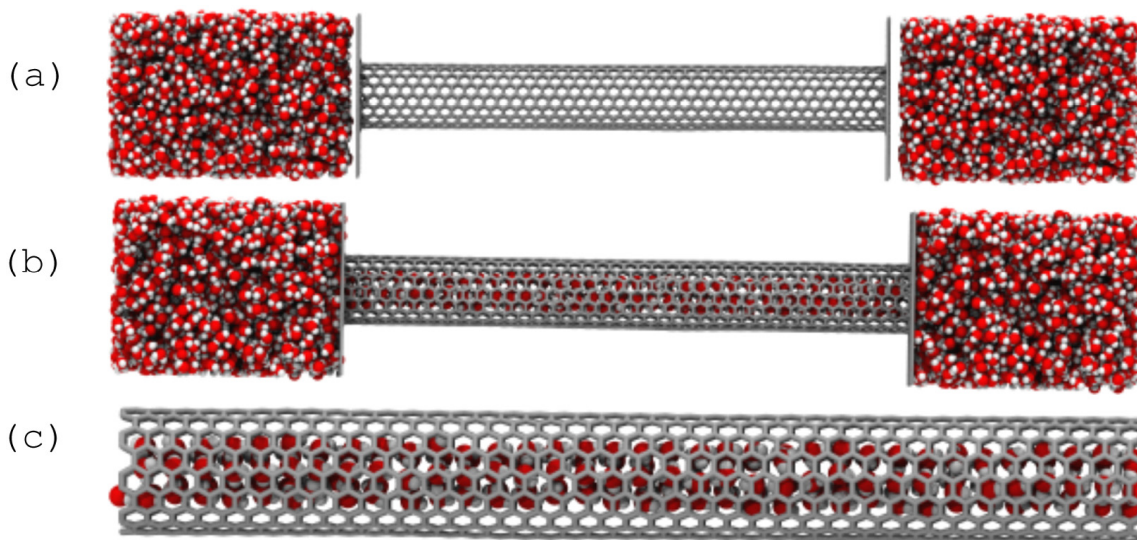
Fluids under nanoscale confinement exhibit properties not observed in the bulk [1,2]. In the case of water this shows an even larger impact. When confined in carbon nanotubes (CNTs) water exhibits flow rates which exceeds by three orders of magnitude the values predicted by the continuum hydrodynamic theory [3–12]. The superflow is not the only anomalous behaviour observed in nanoconfined water. It also presents multi-phase flow, structural transitions and highly heterogeneous hydrogen bonds distribution [13–15].

For instance, the water diffusion coefficient in pristine carbon nanotubes does not decrease monotonically with the diameter of the tube [16]. Instead, it has a minimum for the (9,9) CNT, a maximum for the (20,20) nanotube and it approaches the bulk value for larger tubes. The nanoconfined water forms layers and molecules near the wall diffuse faster than the particles in the middle of the tube. This higher mobility is caused by dangling hydrogen bonds at the water-wall interface.

Although pristine nanotubes pose as perfect models for studying the confined water superflux [16], experimentally it is common to obtain nanotubes with defects, vacancies and structural distortions [17,18]. In addition functional groups may be adsorbed onto tube's surface, deposited at its entrance or even incorporated under compression. All these factors lead to structural deformations [19,20], which in turn can affect the anomalous properties of the confined water. For example, the water streaming velocity and flow rate depend on the tube flexibility [21] and the effective shear stress and viscosity depend on the nanotube roughness, which affects more smaller tubes [22]. These observations were also supported by experiments revealing radius-dependent on the surface slippage in carbon nanotubes [23], and by simulations relating the shape of the nanotube with the dynamics of confined water with high influence on its flow and structure [24].

\* Corresponding author at: Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS 91501-970, Brazil.

E-mail address: [brunnohenrique13@gmail.com](mailto:brunnohenrique13@gmail.com) (B.H.S. Mendonça).



**Fig. 1.** The three main steps for filling nanotubes with water are as follows. (a) Undeformed carbon nanotubes are placed between water reservoirs at 300 K and 1 atm. (b) After a few nanoseconds they become completely filled with water. (c) The reservoirs are removed and the nanotubes are made periodic in the axial direction.

Carbon nanotubes have been speculated to be present in virtually all areas of life and physical sciences in a near future. From drug delivery to water desalination, the existent literature is vast. More specifically, several applications in nanofluidics have been explored. Examples include carbon nanotubes as nanosyringes [25] and nanothermometers [26]. Studies focusing fluid transport in carbon nanotubes are ubiquitous, with interest in possible practical applications and also in water properties itself, when confined in such a peculiar media [27–30].

In the real world carbon nanotubes are in the presence of substances, not only in its surroundings but filled with them. The contact between carbon nanotubes and substrates and/or surrounding adsorbates certainly change their structure. In this sense, the purpose of our work is to understand how deformations in carbon nanotubes change the diffusion of the confined water. Considering the majority of literature regarding water diffusion in carbon nanotubes approach the problem using perfect nanotubes, we believe our work may fill a small piece of this important puzzle.

Here we explore in a systematic way by computer simulations the effect of the change in the eccentricity of the nanotube on the behaviour of the diffusion coefficient for different nanotube diameters. The idea behind this work is to explore if there is a threshold distortion limit beyond which the diffusion is non anomalous. This means that it would decrease with the diameter of the nanotube as in normal, non water-like fluids.

The paper is organised as follows. We present details of simulations in Section 2, in Section 3 we discuss the results and Section 4 ends the paper with our conclusions.

## 2. Computational details and methods

We performed molecular dynamics (MD) simulations for the TIP4P/2005 water model [31] using the LAMMPS package [32]. The SHAKE algorithm [33] was used to keep water molecules structure. The choice of TIP4P/2005 over many other models available in literature was due to its accuracy in calculating water transport properties at ambient conditions [34]. We represented the non-bonded interactions (carbon–oxygen) by the Lennard-Jones (LJ) potential with parameters  $\epsilon_{CO} = 0.11831$  kcal/mol and  $\sigma_{CO} = 3.28$  Å [27]. Interaction between carbon and hydrogen was set to zero. LJ cutoff distance was 12 Å and long-range Coulomb interactions were treated using the particle–particle particle-mesh method. [35] The time step used was 1 fs. The nanotubes considered were armchair with index  $n = 7, 9, 12, 16, 20$ , and 40.

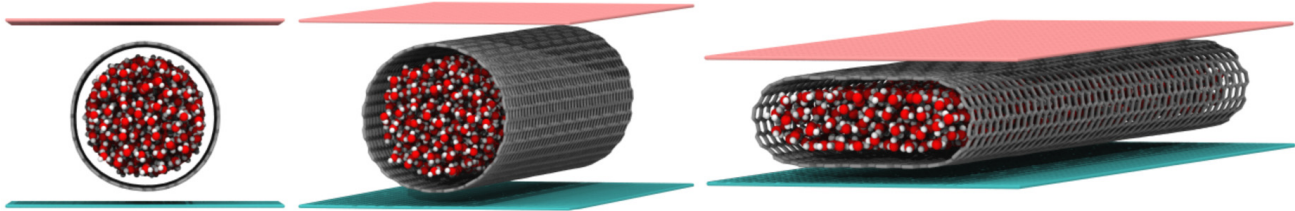
During carbon nanotubes deformation process, carbon–carbon interaction was modelled via AIREBO potential [36,37]. After reaching the desired degree of deformation, nanotubes were frozen, i.e., carbon atoms neither interact nor move relative to each other.

Nanotubes filling process goes as follows. First, water reservoirs containing a total of 8.000 water molecules were connected to both nanotubes ends as shown in Fig. 1(a). Pressure and temperature of reservoirs were kept at 1 atm and 300 K, respectively, by means of Nosé-Hoover barostat and thermostat. After a few nanoseconds the equilibrium configuration in which nanotubes are filled with water is reached as depicted in Fig. 1(b). Next, the reservoirs are removed and the simulation box size is adjusted to fit the nanotubes length as shown in Fig. 1(c). Boundary conditions were periodic in all directions during all stages. The number of water molecules enclosed depend on nanotubes dimensions. This information can be found in Table 1.

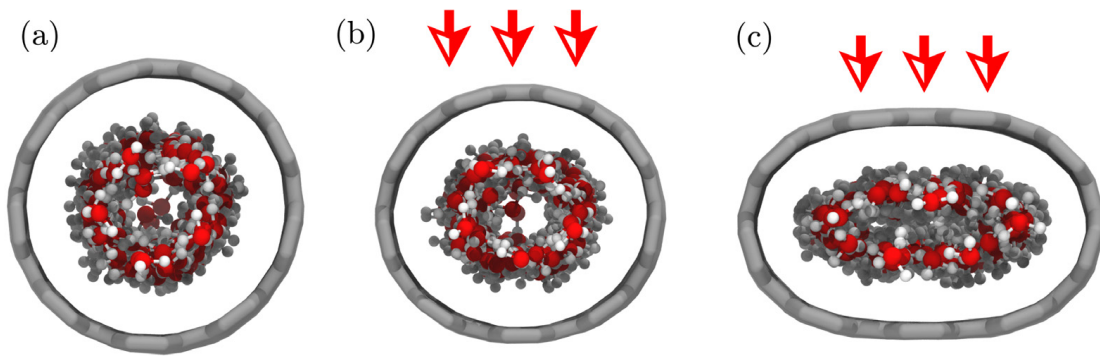
After perfect nanotubes are filled with water, they are compressed to different degrees of deformation by loading them with plates made of frozen atoms (see Fig. 2). The interaction between CNTs and plates was given by the repulsive part of

**Table 1**  
Carbon nanotubes diameter  $d$ , length  $L_z$ , and number of water molecules inside.

CNT (n,n)	$d$ (nm)	$L_z$ (nm)	Number of $H_2O$
(7,7)	0.95	123.4	901
(9,9)	1.22	50.66	908
(12,12)	1.62	22.62	901
(16,16)	2.17	11.06	911
(20,20)	2.71	10.33	1440
(40,40)	5.42	7.87	5221



**Fig. 2.** Carbon nanotube between parallel plates.



**Fig. 3.** Snapshots of the (9,9) CNT at (a)  $e = 0.0$ , (b)  $e = 0.4$ , and (c)  $e = 0.8$ .

LJ potential with energy parameter  $\epsilon = 0.184$  kcal/mol and distance parameter  $\sigma = 3.0$  Å. The cutoff used was  $3.0$  Å. For compressing the nanotubes plates are approached to each other at constant speed until the nanotube reaches the desired deformation. Speeds were in the range from  $0.2$  to  $0.6$  Å/ps.

Nanotubes deformation are characterised by eccentricity after compression, which reads

$$e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}, \quad (1)$$

where  $b$  and  $a$  being the smaller and larger semi-axis, respectively. We approached nanotubes with eccentricities ranging from  $0.0$  (perfect) to  $0.8$  (highly deformed) as shown in Fig. 3.

Then, long simulations of water inside deformed carbon nanotubes were carried out for nanotubes with different diameters. The production part was conducted in the canonical ensemble, with temperature fixed at  $300$  K using the Nosé-Hoover thermostat [38] with a time constant of  $0.1$  ps. After filling and deforming nanotubes, the system was allowed to equilibrate for  $5$  ns before data collection.

To study the mobility we employed the mean squared displacement (MSD) given by: [39]

$$\langle \Delta \vec{r}(t)^2 \rangle = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle \quad (2)$$

where  $\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle$  is referred as the MSD,  $\langle \rangle$  denotes an average over all molecules and  $\vec{r}(t)$  is the displacement of a molecule during the time interval  $t$ . Diffusion constant  $D$  is related to MSD and time through the relation

$$\langle \Delta \vec{r}(t)^2 \rangle \propto Dt^\alpha, \quad (3)$$

where  $\alpha$  is a signature of which type of diffusive regime the system is following namely  $\alpha = 1$  is the Fickian diffusion,  $\alpha > 1$  indicates the superdiffusive regime and  $\alpha < 1$  refers to the sub-diffusive regime. In the bulk phase, water molecules obey Fickian diffusion. When confined in CNTs the diffusion of water molecules becomes more involving due to the nanoscale confinement. [39]

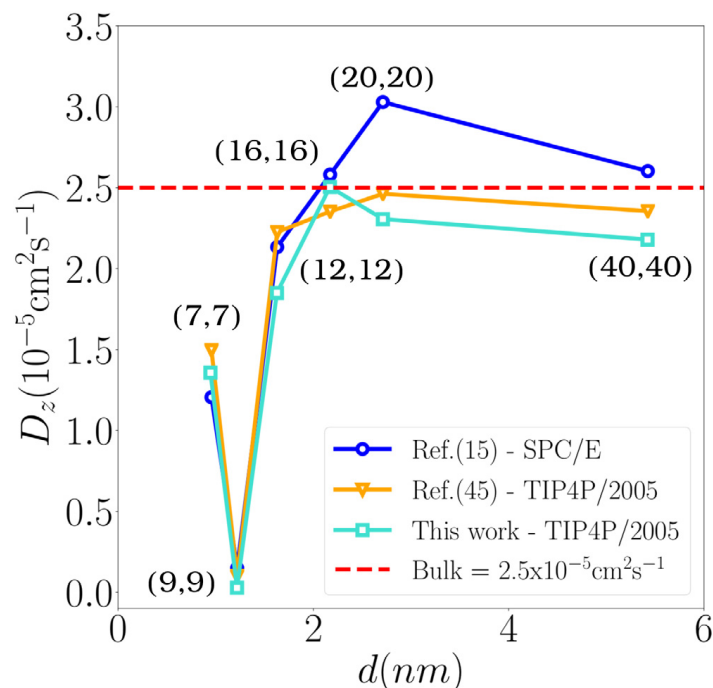


Fig. 4. Diffusion coefficient versus diameter of the carbon nanotube for the perfect  $e = 0$  tube.

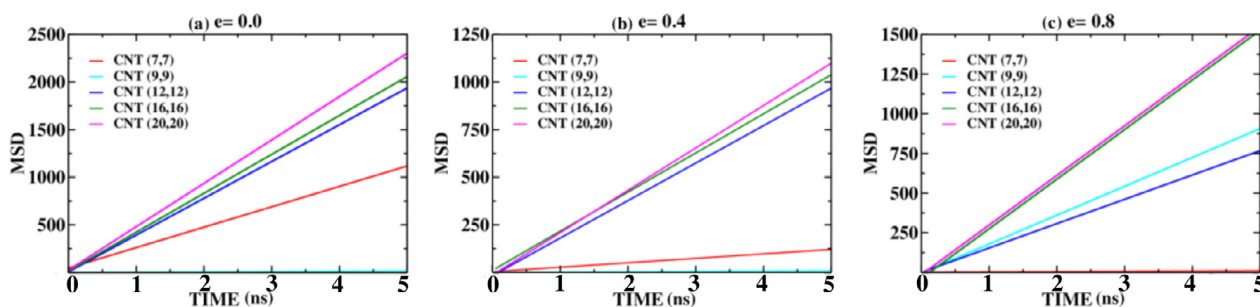


Fig. 5. MSD curves as a function of time for the carbon nanotubes  $n = 7, 9, 12, 16$  and  $20$  for (a)  $e = 0.0$ , (b)  $e = 0.4$  and (c)  $e = 0.8$ .

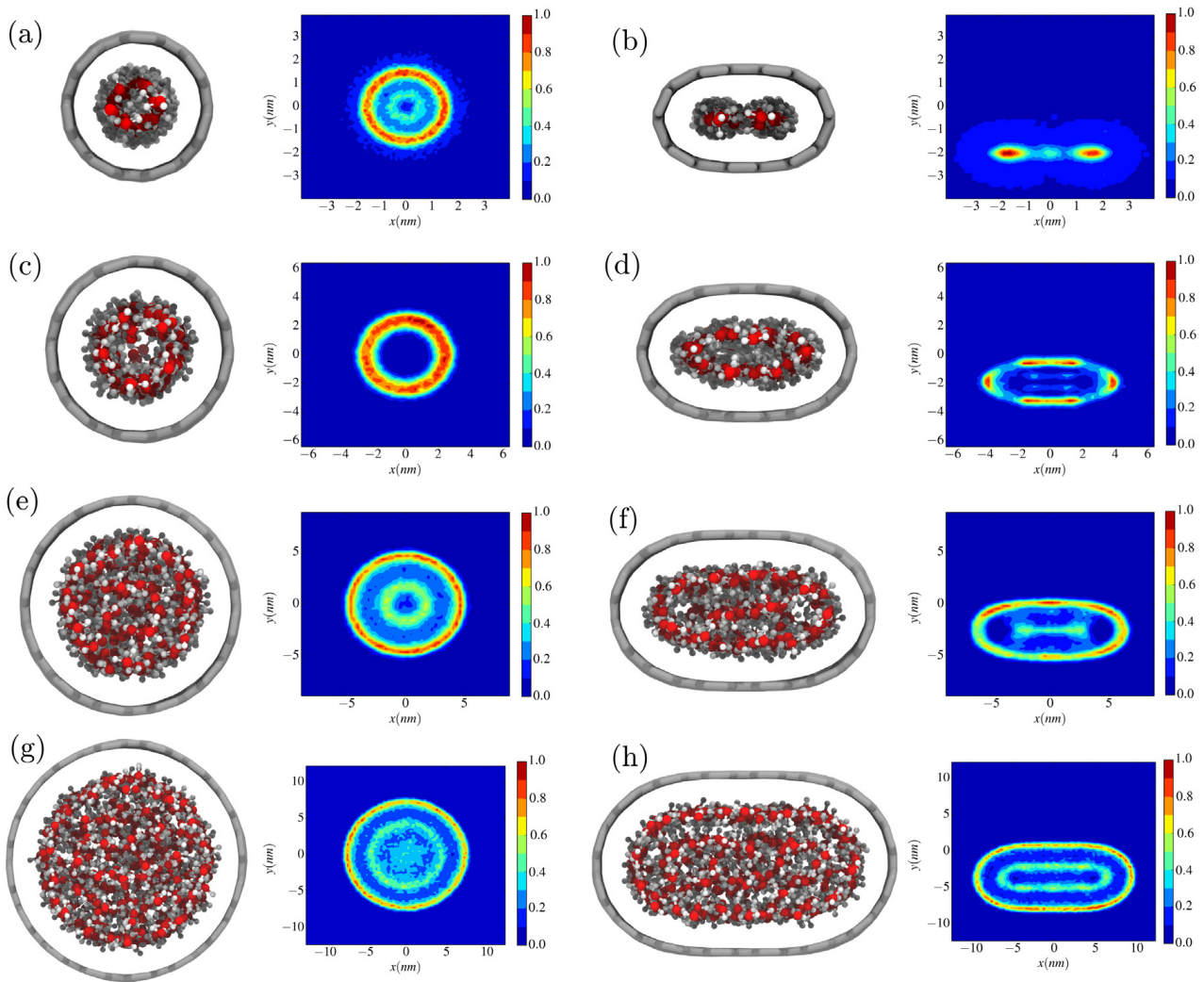
For the hydrogen bonds statistics we used the geometrical criteria of donor-hydrogen-acceptor (DHA) angle and donor-acceptor (DA) distance. A hydrogen bond is computed if DHA angle  $\leq 30^\circ$  and DA distance  $< 0.35$  nm [40,41].

### 3. Results

In Fig. 4 we show the diffusion coefficient of water as a function of the diameter for the perfect nanotube ( $e = 0$ ) for the TIP4P/2005 water model (both from this work and from Köhler et al. [42]) and for the SPC/E water from Ref. [16]. For the two models, the diffusion coefficient shows a global minimum at 1 nm diameter which corresponds to a (9,9) CNT. In this case the mobility of molecules is virtually zero. The water is frozen inside the nanotube assuming a solid ring-like structure, as can be seen in Fig. 6(c). This ring is immobile and each molecule makes a large number of hydrogen bonds as shown in Fig. 7. The low dynamics seen in water confined in (9,9) CNT is due to the commensurability with the hydrogen bonds distance and (9,9) CNT diameter, which favours the formation of an organised network as Fig. 6 illustrates. The interplay between the diffusion coefficient showed in Fig. 6 and the hydrogen bonds network illustrated in Fig. 7 is the mechanism behind the anomalous behaviour of confined water [16,42].

For larger nanotube diameters the diffusion coefficient approaches the bulk value (around  $2.5 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s) [43]. For intermediate nanotube diameters (2–3 nm), there is a maximum in the diffusion coefficient. Larger surface areas induce more dangling bonds, while large central volumes favours hydrogen bonds formation. The minimum and maximum observed in the diffusion coefficient are related to this competition between the water-wall contact area and the volume occupied by the fluid [16].

In Eq. (3) we found  $\alpha = 1$ , which is a signature of Fickian diffusion. In Fig. 5 we show MSD curves as a function of time for carbon nanotubes with  $n = 7, 9, 12, 16$  and  $20$ , with eccentricities (a)  $e = 0.0$ , (b)  $e = 0.4$  and (c)  $e = 0.8$ .



**Fig. 6.** Left panels: snapshots of water molecules inside nanotubes along with radial ( $x$ - $y$ ) density maps of oxygens inside (a) (7,7), (c) (9,9), (e) (12,12) and (g) (16,16) carbon nanotubes with eccentricity  $e = 0.0$ . Right panels show the correspondent nanotubes with  $e = 0.8$ .

Fig. 6 shows snapshots of the last simulation steps and the radial density maps for the nanotubes with  $e = 0.0$  (left) and  $e = 0.8$  (right). This Figure also shows the oxygen density maps constructed by dividing the nanotubes radial direction into small concentric bins and by averaging the number of oxygen atoms in each bin. Red regions represent high probability of finding a water molecule while dark blue stands for low probability. For the (7,7) nanotube, [Fig. 6(a) and (b)] the increase in deformation makes water molecules to undergo a structural transition: from a cylindrical organisation to two single-file structures. Molecules in one single-file tend to bond to particles in the other single-file. Then, the deformation in (7,7) nanotubes leads to a high-mobility to low-mobility transition due to an increasing in the number of hydrogen bonds.

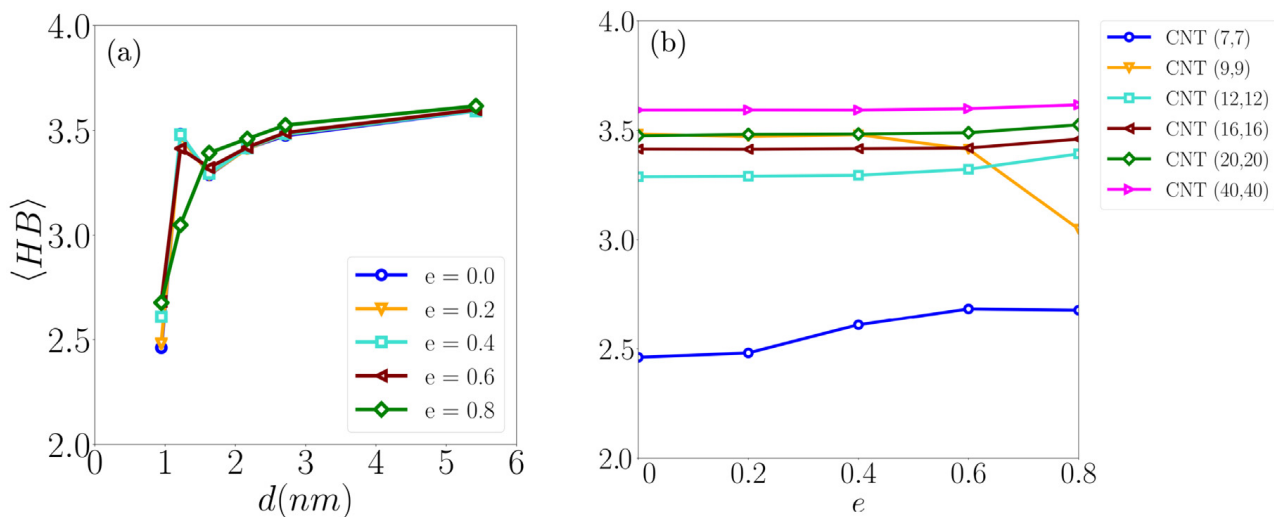
For the (9,9) nanotube [Fig. 6(c) and (d)] as the deformation is imposed we observe a transition from a uniform frozen water layer to non uniform liquid water layered structure. For  $e = 0.8$  clusters of fluid water at the wall replace the frozen  $e = 0.0$  structure. The deformation in the case (9,9) leads to low-mobility for a high-mobility transition.

For the larger tubes, (12,12) and (16,16), [Fig. 6(e) to (h)] the systems form liquid layers, which despite deformed are preserved under tension. For (20,20) and (40,40) CNTs no representative transformation is observed as we increase the eccentricity.

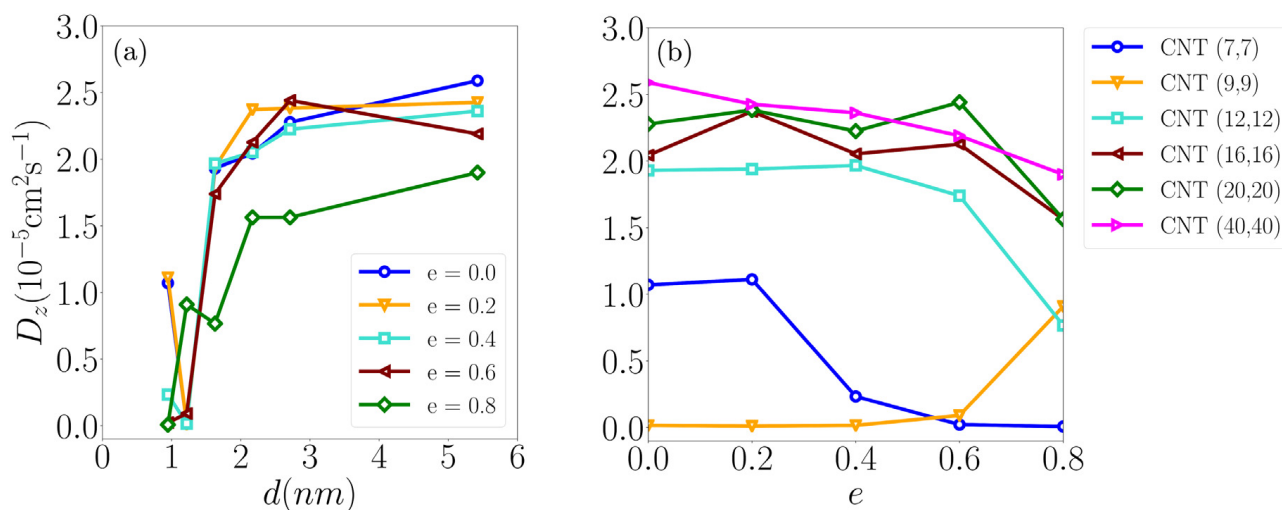
In order to test if the structural transitions observed for the (7,7) and (9,9) nanotubes are related to changes in the mobility MSDs of confined water were computed. Fig. 8(a) shows the diffusion coefficient of water as a function of the nanotube diameter  $d$  for different eccentricities ( $0 \leq e \leq 0.8$ ). For the highest deformations ( $e = 0.6$  and  $e = 0.8$ ) systems show no increase in  $D$  for diameters below 1.5 nm as observed for the undeformed case. This suggests that the deformation suppresses the anomalous high diffusion (and maybe flux) observed in confined water.

Fig. 8(b) illustrates the change in the water diffusion coefficient with deformation  $e$ . For the (7,7) case the increase of  $e$  leads to a decrease in the diffusion coefficient, which is related to the structural change observed in the Fig. 6. This result indicates that any amount of deformation destroys the super diffusion observed in confined water. For the (9,9) case, the opposite happens. As the deformation goes beyond a certain threshold, the water frozen at the wall melts. However in this case the transition requires a huge deformation.





**Fig. 7.** Average number of hydrogen bonds (HB) of each water molecule as a function of (a) the nanotube diameter relative of the nanotube  $e = 0.0$  and (b) the eccentricity.



**Fig. 8.** Axial diffusion coefficient of water as a function of (a) the diameter relative of the nanotube  $e = 0.0$  and (b) eccentricity.

For understanding the relation between dynamics and structure assumed by the confined water, we calculated the average number of hydrogen bonds of each molecule for the different systems studied. Fig. 7(a) shows that this number is highly dependent on the nanotube size and tends to the bulk value for the larger nanotubes. For the  $e < 0.8$  a local maximum in the number of bonds occur at the (9,9) nanotube coinciding with the minimum of diffusion. For the  $e = 0.8$  no maximum in the number of bonds is observed what is agreement with the non zero diffusion and with our suggestion that the (9,9) system does not melt for the high deformation.

Fig. 7(b) illustrates the average number of hydrogen bonds of each water molecule as a function of the nanotube eccentricity. For the (7,7) nanotube the water shows monotonically increase of hydrogen bonds what supports the idea that the decrease in the mobility with deformation is followed by the formation of a more bonded system. For the (9,9) CNT, the reduction of the number of hydrogen bonds at  $e = 0.8$  what supports the absence of melting in this case.

In order to confirm the correlation between the behaviour of the mobility and the number of hydrogen bonds we compute the percentual change of each of these quantities as follows. For each nanotube size the diffusion and number of hydrogen bonds is renormalised by its maximum value. Fig. 9 illustrates the percentual of the diffusion and of the number of bonds  $D/D_{max}$  and  $\langle HB \rangle / \langle HB \rangle_{max}$  as a function of the eccentricity. This figure confirms that diffusion correlates with the number of hydrogen bonds. For the (7,7), (12,12), (16,16), (20,20) and (40,40) the percentual diffusion decreases and the percentual number of bonds decrease with the increase of the eccentricity while for the (9,9) case the system is frozen for  $e \leq 0.6$ . This implies that the melting transition when the system changes from (9,9) to (7,7) is suppressed by the high eccentricity.

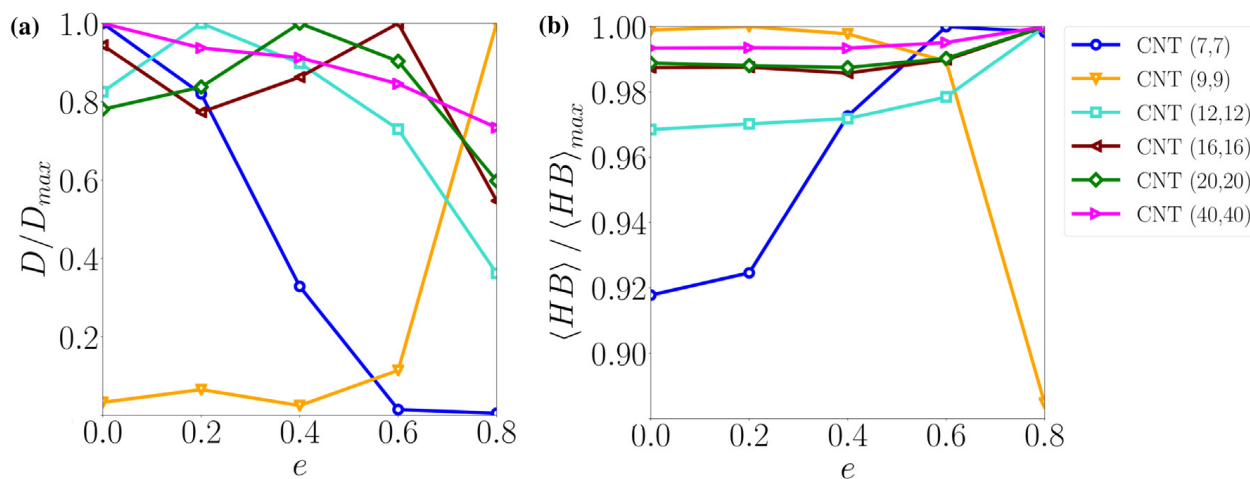


Fig. 9. Percentage fraction (a)  $D/D_{max}$  and (b)  $\langle HB \rangle / \langle HB \rangle_{max}$  per water molecule as a function of the nanotube eccentricity.

#### 4. Conclusion

We investigated the effect of deforming CNTs in the structure and diffusion of the confined water.

We show that the deformation of the nanotube suppresses two phenomena observed in the diffusion of confined water: the increase of the diffusion with the decrease of the nanotube diameter and the freezing of confined water above the melting transition.

The disappearance of the diffusion enhancement is observed because the water at the (7,7) tube shows a smooth transition from a fluid to a frozen state as the tube is deformed. The suppression of the frozen state for the water at the (9,9) nanotube is observed by the increase of the water mobility at the deformation  $e = 0.8$ . In this case there is a critical diameter ( $\sim 1\text{--}1.2$  nm) for perfect nanotubes inside which the water freezes. By deforming the tube, varying the eccentricity  $e$  from 0 to 0.8, we have shown that inside this pores the hydrogen bonds break down and the crystalline structure is no longer favourable, leading to anomalous water diffusion. As we increase the nanotube diameter, the water diffusion presents a maximum in relation to the tube eccentricity, but at this point the effect of deformation is less prominent. This maximum is a consequence of the competition between nanotube area and water volume: the increase of the internal area of the tubes favours the break of hydrogen bonds in water (generating “dangling bonds”), while the increase in water volume favours the formation of hydrogen bonds.

For almost all systems, the increase in nanotube deformation leads to increase the number of hydrogen bonds, which slows down the water mobility. The only exception is the CNT (9,9) in which the deformation decreases the number of hydrogen bonds and increase the water diffusion. In this nanotube the symmetrical shape leads to frozen water molecules at interface, while the deformation leads to enhanced diffusion. All of these evidences point to the importance of the nanotube structure on the properties of the confined water.

#### Acknowledgements

This work is partially supported by Brazilian agencies CNPq and CAPES, Universidade Federal de Ouro Preto, Universidade Federal do Rio Grande do Sul and INCT-Fcx. ABO thanks the FAPEMIG for financial support through the Pesquisador Mineiro grant. BHSM is indebted to Patricia Ternes who inspired the graphics of work.

#### References

- [1] J.K. Holt, H.G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A.B. Artyukhin, C.P. Grigoropoulos, A. Noy, O. Bakajin, *Science* 312 (2006) 1034.
- [2] J.L. Bradley-Shaw, P.J. Camp, P.J. Dowding, K. Lewtas, *Langmuir* 32 (2016) 7707–7718.
- [3] M. Majumder, N. Chopra, R. Andrews, B.J. Hinds, *Nature* 438 (2005) 44.
- [4] G. Torrie, G. Lakatos, G. Patey, *J. Chem. Phys.* 133 (2010) 224703.
- [5] W. Nicholls, M.K. Borg, D.A. Lockerby, J. Reese, *Mol. Simul.* 38 (2012) 781–785.
- [6] K. Ritos, D. Mattia, F. Calabrò, J.M. Reese, *J. Chem. Phys.* 140 (2014) 014702.
- [7] L. Liu, G. Patey, *J. Chem. Phys.* 141 (2014) 18C518.
- [8] D.M. Holland, D.A. Lockerby, M.K. Borg, W.D. Nicholls, J.M. Reese, *Microfluid. Nanofluid.* 18 (2015) 461–474.
- [9] K. Ritos, M.K. Borg, N.J. Mottram, J.M. Reese, *Phil. Trans. R. Soc. A* 374 (2016) 20150025.
- [10] L. Liu, G. Patey, *J. Chem. Phys.* 144 (2016) 184502.
- [11] M.K. Borg, J.M. Reese, *MRS Bull.* 42 (2017) 294–299.
- [12] K. Ritos, M.K. Borg, D.A. Lockerby, D.R. Emerson, J.M. Reese, *Microfluid. Nanofluid.* 19 (2015) 997–1010.
- [13] K. Nomura, T. Kaneko, J. Bai, J.S. Francisco, K. Yasuoka, X.C. Zeng, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 114 (2017) 4066.
- [14] A. Barati Farimani, N.R. Aluru, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 23763.

- [15] P. Ternes, A. Mendoza-Coto, E. Salcedo, *J. Chem. Phys.* 147 (2017) 034510.
- [16] A. Barati Farimani, N. Aluru, *J. Chem. Phys. B* 115 (2011) 12145.
- [17] T.J. Sisto, L.N. Zakharov, B.M. White, R. Jasti, *Chem. Sci.* 7 (2016) 3681.
- [18] J.M.H. Kroes, F. Pietrucci, A.C.T. van Duin, W. Andreoni, *J. Chem. Theory Comput.* 11 (2015) 3393.
- [19] A.B. de Oliveira, H. Chacham, J.S. Soares, T.M. Manhabosco, H.F. de Resende, R.J. Batista, *Carbon* 96 (2016) 616.
- [20] Y. Umeno, T. Kitamura, A. Kushima, *Comput. Mater. Sci.* 30 (2004) 283.
- [21] A. Sam, S.K. Kannam, R. Hartkamp, S.P. Sathian, *J. Chem. Phys.* 146 (2017) 234701.
- [22] B. Xu, Y. Li, T. Park, X. Chen, *J. Chem. Phys.* 135 (2011) 144703.
- [23] E. Secchi, S. Marbach, A. Nigues, D. Stein, A. Siria, L. Bocquet, *Nature* 537 (2016) 210.
- [24] C. Belin, L. Joly, F. Detcheverry, *Phys. Rev. Fluids* 1 (2016) 054103.
- [25] J.K. Holt, A. Noy, T. Huser, D. Eaglesham, O. Bakajin, *Nano Lett.* 4 (2004) 2245–2250.
- [26] Y. Gao, Y. Bando, *Nature* 415 (2002) 599.
- [27] G. Hummer, J.C. Rasaiah, J.P. Noworyta, *Nature* 414 (2001) 188.
- [28] M. Majumder, N. Chopra, R. Andrews, B.J. Hinds, *Nature* 438 (2005) 44.
- [29] I. Brovchenko, A. Geiger, A. Oleinikova, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1567–1569.
- [30] M. Whitby, N. Quirke, *Nature Nanotechnol.* 2 (2007) 87.
- [31] J.L.F. Abascal, C. Vega, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 234505.
- [32] S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* 117 (1995) 1.
- [33] J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, H.J. Berendsen, *J. Comput. Phys.* 23 (1977) 327.
- [34] M. Gonzalez, J. Abascal, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 096101.
- [35] R.W. Hockney, J.W. Eastwood, McGraw-Hill, 1.
- [36] S.J. Stuart, A.B. Tutein, J.A. Harrison, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 6472.
- [37] D.W. Brenner, O.A. Shenderova, J.A. Harrison, S.J. Stuart, B. Ni, S.B. Sinnott, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 783.
- [38] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 511.
- [39] A. Striolo, *Nano Lett.* 6 (2006) 633.
- [40] D. van der Spoel, et al., *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 4393.
- [41] S. Joseph, N. Aluru, *Nano Lett.* 8 (2008) 452.
- [42] M.H. Köhler, L.B. da Silva, *Chem. Phys. Lett.* 645 (2016) 38.
- [43] K.R. Harris, L.A. Woolf, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 76 (1980) 377.

## APÊNDICE B

Difusão da água em nanotubos de carbono: interação entre confinamento, deformação superficial e temperatura

# Water diffusion in carbon nanotubes: Interplay between confinement, surface deformation, and temperature

Cite as: J. Chem. Phys. **153**, 244504 (2020); <https://doi.org/10.1063/5.0031084>

Submitted: 28 September 2020 . Accepted: 08 December 2020 . Published Online: 24 December 2020

 Bruno H. S. Mendonça,  Patricia Ternes, Evy Salcedo,  Alan B. de Oliveira, and  Marcia C. Barbosa

## COLLECTIONS

Paper published as part of the special topic on [Fluids in NanoporesFIN2020](#)



View Online



Export Citation



CrossMark

## ARTICLES YOU MAY BE INTERESTED IN

[Understanding fast diffusion of solutes in solid solutions: A molecular dynamics study of solutes in body centered cubic solid](#)

The Journal of Chemical Physics **153**, 244503 (2020); <https://doi.org/10.1063/5.0035420>

[Hierarchical thermal transport in nanoconfined water](#)

The Journal of Chemical Physics **153**, 234701 (2020); <https://doi.org/10.1063/5.0030738>

[Confronting pitfalls of AI-augmented molecular dynamics using statistical physics](#)

The Journal of Chemical Physics **153**, 234118 (2020); <https://doi.org/10.1063/5.0030931>



## Your Qubits. Measured.

Meet the next generation of quantum analyzers

- Readout for up to 64 qubits
- Operation at up to 8.5 GHz, mixer-calibration-free
- Signal optimization with minimal latency

[Find out more](#)



# Water diffusion in carbon nanotubes: Interplay between confinement, surface deformation, and temperature

Cite as: J. Chem. Phys. 153, 244504 (2020); doi: 10.1063/5.0031084

Submitted: 28 September 2020 • Accepted: 8 December 2020 •

Published Online: 24 December 2020



Bruno H. S. Mendonça,<sup>1,a)</sup>  Patricia Ternes,<sup>2</sup>  Evy Salcedo,<sup>3</sup>  Alan B. de Oliveira,<sup>4</sup>  and Marcia C. Barbosa<sup>1</sup> 

## AFFILIATIONS

<sup>1</sup>Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS 91501-970, Brazil

<sup>2</sup>School of Geography, University of Leeds, Leeds LS2 9NL, United Kingdom

<sup>3</sup>Coordenadoria Especial de Física, Química e Matemática, Universidade Federal de Santa Catarina, Araranguá, SC 88905-120, Brazil

<sup>4</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG 354-00-000, Brazil

**Note:** This paper is part of the JCP Special Topic on Fluids in Nanopores.

<sup>a)</sup>Author to whom correspondence should be addressed: [brunnohenrique13@gmail.com](mailto:brunnohenrique13@gmail.com)

## ABSTRACT

In this article, we investigate, through molecular dynamics simulations, the diffusion behavior of the TIP4P/2005 water confined in pristine and deformed carbon nanotubes (armchair and zigzag). To analyze different diffusive mechanisms, the water temperature was varied as  $210 \leq T \leq 380$  K. The results of our simulations reveal that water presents a non-Arrhenius to Arrhenius diffusion crossover. The confinement shifts the diffusion transition to higher temperatures when compared with the bulk system. In addition, for narrower nanotubes, water diffuses in a single line, which leads to its mobility independent of the activation energy.

Published under license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/5.0031084>

## I. INTRODUCTION

Liquid water is as simple as it is strange. Interestingly, the fascination around water lies exactly in the connection between its two different atoms: liquid water behaves unexpectedly in many situations mostly because its structure is so simple. Composed by only two different atoms and being so small it can move, rotate, vibrate, bond, and fit like any other known liquid molecule.

Not surprisingly, literature is vast when it comes to water and water related subjects.<sup>1–6</sup> It is a fact that life would not be possible if water was a normal liquid. Currently, there are 74—and counting—unexpected properties associated with liquid water, which are known as water anomalies.<sup>7</sup> Some of those aforementioned anomalies are easily detected without any sophisticated apparatus. The canonical example is the bottle filled with liquid water, which cracks after some time in the freezer. The density of ice is smaller than the density of liquid water, which means liquid water

expands upon cooling, going against any reasonable thermodynamics argument. This is known as the water density anomaly. Other water anomalies are more involved. For example, its dynamics, as measured by the diffusion coefficient, is known to be anomalous as it increases under increasing pressures or, equivalently, under increasing densities, for a certain range of temperatures. This is exactly the opposite behavior that is expected for a normal liquid under the same circumstances.<sup>8–10</sup>

Even more puzzling is the so-called water fragile-to-strong transition. Upon cooling, the dynamics of strong liquids slows down at a constant rate, while for fragile liquids, such a rate increases with temperature drop. For a strong liquid, diffusion has an Arrhenius behavior, whereas for a fragile liquid, it has a super-Arrhenius (or non-Arrhenius) behavior. Most liquids can be divided into these two categories, but water is, again, an exception. Water is fragile at ambient temperatures while it appears to be strong upon supercooling.<sup>11</sup> Many explanations for such a fragile-to-strong transition have been

proposed, with two of the most relevant hypotheses proposed by Ito *et al.*<sup>12</sup> and Poole *et al.*<sup>13</sup> While Angel's group associates the fragile-to-strong transition to the approximation of glass transition temperature, Stanley and collaborators ascribe it to the crossing of the Widom line due to its connection with the hypothetical liquid–liquid critical point of water.

It is worth mentioning that recent models on the footsteps of Stanley's idea have been treating water as two liquids in one. Water is supposed to be composed by high-density and low-density counterparts whose proportions vary with temperature, which would explain not only thermodynamic anomalies but also the dynamic ones.<sup>14</sup> This approach has gained the attention of the scientific community, despite being with mixed receptivity.<sup>15–17</sup>

As we see, the normal for bulk water is to be abnormal. Then, what is expected from such a liquid when it is constrained by highly confined environments?

Recently, the thermodynamic and dynamic anomalies of water constrained by low dimensional geometries were revisited.<sup>18–21</sup> A side effect of confinement is that most of the anomalous behaviors are found at higher temperatures when compared with their bulk equivalents. In fact, this allowed for the experimental detection of a fragile-to-strong crossover for confined water.<sup>18,20</sup>

For studying confined water, carbon nanotubes (CNTs) offer an excellent laboratory. Their typical low diameter/length ratio makes them nearly one-dimensional structures. Yet, their diameters can be small enough to only fit a single chain of water molecules, or big enough to approximate the confined water properties to bulk ones. This tuning feature is perfect for systematic investigations of the effects of confinement in liquid water. In addition, CNTs can be viewed as rolled graphene sheets. Graphene borders are different (armchair or zigzag), and the way tubes are rolled results in different tube chiralities. This structural ingredient (which even affects the CNT's electronic structure) is also important when dealing with water confined in nanotubes.

The confinement of water inside nanotubes brings new phenomena that are not present in bulk water. For example, for water inside tubes with diameters above 6.0 nm, the diffusion coefficient is close to the bulk value. As the diameter decreases, simulations show that diffusion decreases, reaching a minimum value for diameters of about 1.2 nm.<sup>22–24</sup> Then, water mobility rises for diameters smaller than 1.2 nm.<sup>25,26</sup> Experiments suggest that at low diameters, water dynamics breaks into a slow regime for the water molecules at the nanotube wall and a fast regime for the molecules close to the center.<sup>27–29</sup> This decoupling leads to a fragile-to-strong dynamic crossover observed experimentally at very low temperatures.<sup>30</sup>

The anomalous low diffusion observed for water confined in CNTs with diameters around 1.2 nm is related to the ice-like structure assumed by water inside the channel. The increase in water mobility for diameters below this threshold is attributed to the smooth, inner hydrophobic surface of CNTs, which lubricates and speeds up near-frictionless water transport.<sup>31,32</sup>

For confined systems, the main physics behind diffusion includes the competition between two ingredients: local expansion or compression along chains of particles and fluid's confining surface mismatch.<sup>33,34</sup> The former is governed by local fluctuations in inter-molecule distances, thus imposing local tension or repulsion between particles. The latter accounts for the imposed confining

surface structure over the confined fluid molecules. In the particular case of confined water, these two mechanisms compete in order to optimize the hydrogen bond network. If the fluid–surface mismatch is large and local expansions are significant, the mobility is high. If the fluid–surface mismatch is small and local densities will not bring additional tensions between particles, water molecules tend to accommodate themselves in local minima, decreasing the mobility. Thus, for the diffusion of confined water inside carbon nanotubes, the important variables are—but probably not limited to—the nanotube diameter, degree of deformation (as measured by the eccentricity), chirality, and temperature.<sup>35</sup>

The fluid–surface mismatch can be affected by nanotube deformation and chirality.<sup>36–38</sup> In particular, chirality impacts the water dipole orientation due to a difference in the partial load distribution at the ends of the tubes.<sup>22,39–41</sup> In carbon nanotubes, defects are present either as irregularities in the crystal lattice or as the presence of adsorbed molecules.<sup>42</sup> Structural irregularities lead to defect-induced mismatches between the tube and water chains.<sup>43–45</sup>

We have already explored, in previous works, the effect of deformation on the mobility of water confined in CNTs with different diameters and chiralities submitted at a temperature of 300 K, and we concluded that the deformation affects the competition between water–wall and water–water creating quite different scenarios.<sup>44,45</sup> However, although we have addressed the relationship between deformation in nanotubes and mobility in confined water, the mechanisms of fragile-to-strong and strong-to-strong transitions have not yet been explored making the present study solidify our theories.

Even though the confined water dynamics have been widely studied, the understanding of how temperature affects the dynamic properties of water confined in CNTs with different topologies is still missing. In this work, we analyze the impact of different chiralities, diameters, and temperatures on the diffusion of water confined in CNTs. We compare the mobility of water confined in perfect and deformed nanotubes. We discuss the water mobility in the framework of local expansion or compression vs fluid–surface mismatch and hydrogen bond network. In particular, we analyze what happens with the fragile-to-strong transition observed in bulk water.

In Sec. II, we show the simulation details. In Sec. III, we present the results of water diffusion for various systems, and Sec. IV brings our conclusions.

## II. THE MODEL, SIMULATION, AND METHODS

Molecular dynamics (MD) simulations at the constant number of particles, volume, and temperature were performed to analyze the diffusion coefficient of confined water. The water model used was TIP4P/2005,<sup>46</sup> which presents good agreement with experimental results, particularly for the diffusion coefficient.<sup>47</sup> There are simpler models for water that still manage to reproduce some of its anomalies.<sup>48,49</sup>

Water molecules were confined in CNTs with different diameters, chiralities, and deformations. Following the  $(n, m)$  notation for characterizing the chirality of CNTs, we have used three armchair  $(n = m)$  nanotubes, namely, (7, 7), (9, 9), and (12, 12), and three

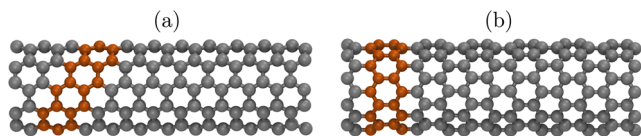


FIG. 1. Snapshot of (a) armchair and (b) zigzag carbon nanotubes. Highlighted atoms form carbon rings in zigzag tubes and spirals in armchair ones.

TABLE I. Parameters for the simulated perfect carbon nanotubes ( $e = 0.0$ ): armchairs and zigzags.

CNT	$d$ (nm)	$L_z$ (nm)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	H <sub>2</sub> O
(7,7)	0.95	123.4	0.90	901
(12,0)	0.94	123.0	0.91	901
(9,9)	1.22	50.5	0.92	908
(16,0)	1.25	50.5	0.80	908
(12,12)	1.63	22.5	0.94	901
(21,0)	1.64	22.9	0.86	901

zigzag ( $m = 0$ ) nanotubes, which were (12, 0), (16, 0), and (21, 0). Figure 1 shows structural distinctions between armchair and zigzag nanotubes. The diameter of nanotubes may be given as a function of  $n$  and  $m$  indexes as follows:

$$d = \frac{\sqrt{3}}{\pi} a_{CC} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}, \quad (1)$$

where  $a_{CC} = 1.42 \text{ \AA}$  is the C-C bond length (see Table I for nanotubes' dimensions).

For investigating the effects of radial asymmetry on the diffusion of confined water, we have uniformly deformed the nanotubes at different degrees. Here, we define the deformation degree by the ellipse eccentricity as

$$e = \sqrt{1 - \frac{a^2}{b^2}}, \quad (2)$$

where  $a$  is the semi-minor axis and  $b$  is the semi-major axis of a right section of the tube. Armchair and zigzag tubes were investigated for three degree of deformation, i.e.,  $e = 0.0$  (perfect tube),  $e = 0.4$ , and  $e = 0.8$  (see Fig. 2).

The carbon-water interaction was modeled through the Lennard-Jones (LJ) potential as follows.<sup>50</sup> The carbon-oxygen energy is  $\epsilon_{CO} = 0.11831 \text{ kcal/mol}$ , and the effective carbon-oxygen diameter is  $\sigma_{CO} = 3.28218 \text{ \AA}$ .<sup>51</sup> The interaction between carbon and hydrogen was set to zero. Water density was determined considering the excluded volume due to the LJ interaction between carbon and oxygen atoms. Thus, the density is determined by  $\rho = 4M / [\pi(d - \sigma_{CO})^2 L_z]$ , where  $M$  is the total water mass into the tubes and  $L_z$  is the nanotube length (see Table I).<sup>26</sup> Deformed nanotubes were simulated with the same length and the same total confined water mass as those of the perfect equivalent nanotube.

Simulations were performed using the Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) package.<sup>52</sup> Periodic boundary conditions in the axial direction and a cutoff radius of  $12 \text{ \AA}$  in the interatomic potential were used. The water structure is constrained using the SHAKE algorithm,<sup>53</sup> with a tolerance of  $1 \times 10^{-4}$ . Long-range Coulomb interactions were computed through the particle-particle particle-mesh (PPPM) method. In order to prevent real charges from interacting with their own images, we have set the simulation box's dimensions perpendicular to the axial axis as  $100 \text{ nm}$ .<sup>54</sup> The investigated temperature range goes from  $190 \text{ K}$  up to  $380 \text{ K}$ , controlled by the Nosé-Hoover thermostat with a damping time of  $100 \text{ fs}$ . In all simulations, nanotubes were kept rigid with zero center-of-mass velocity. This procedure has been employed in several similar simulations, having shown to be a very reasonable approximation when compared to the case in which the thermostat is applied throughout the whole system.<sup>25,55,56</sup>

For maximizing the computational efficiency, different simulation times were used depending on the temperature range taken into consideration. For temperatures between  $190 \text{ K}$  and  $290 \text{ K}$ , the total time taken for simulation was  $17 \text{ ns}$ , with the initial  $10 \text{ ns}$  used to

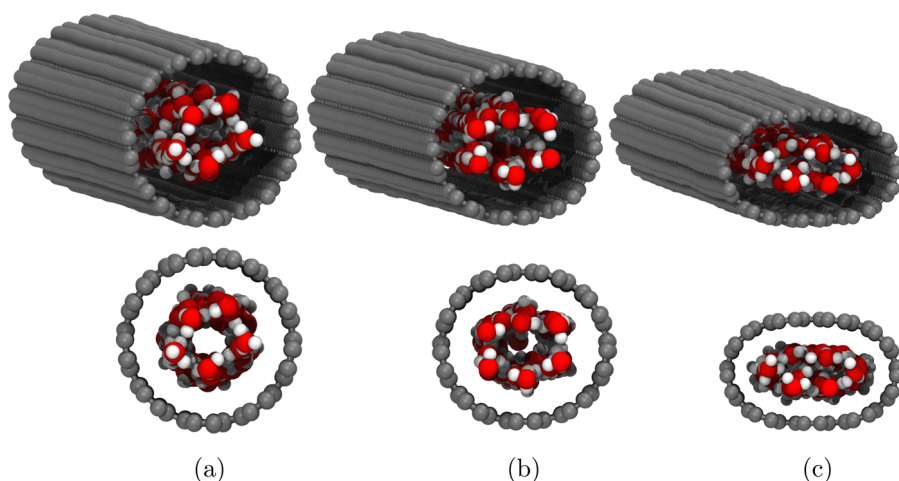


FIG. 2. Snapshots of a (9, 9) nanotube with (a)  $e = 0.0$ , (b)  $e = 0.4$ , and (c)  $e = 0.8$ .



equilibrate the system. Only the final 7 ns was used to calculate system properties. For temperatures from 310 K up to 380 K, the total time taken was 10 ns, with 5 ns for equilibration purposes and the remaining 5 ns for production. The time step was 1 fs in all runs, and properties were stored every 300 fs.

Due to the confining system geometry, the diffusion is minimal in the radial direction; therefore, only the axial diffusion is considered. The axial diffusion coefficient is given by the one-dimensional Einstein relation, namely,

$$D_z = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \frac{d}{d\tau} \langle z^2(\tau) \rangle, \quad (3)$$

where  $\langle z^2(\tau) \rangle = \langle [z(\tau_0 + \tau) - z(\tau_0)]^2 \rangle$  is the water mean square axial displacement, averaged over oxygen atoms.

On average, each run is composed of three sets of simulations with different initial thermal speed distributions.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

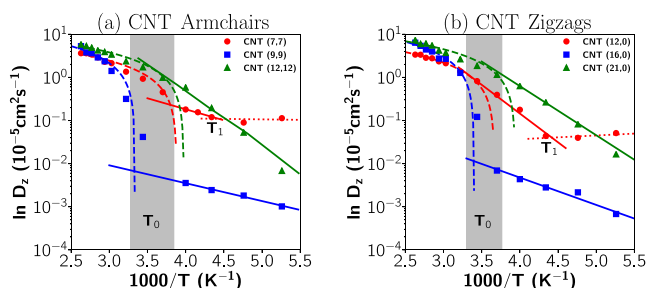
First, we analyze the mobility of water inside perfect nanotubes for different temperatures and nanotube diameters. Figure 3 shows the water diffusion vs inverse temperature for different armchair and zigzag nanotubes. For larger zigzag nanotubes, the diffusion approaches the bulk value at high temperatures. For a constant temperature, it decreases with the decreasing nanotube diameter as we would expect.

Two processes can be observed under system cooling. First, a typical fragile-to-strong transition occurs at  $T = T_0$ . Second, the activation energy becomes constant for nanotubes with a critical diameter (between 0.9 nm and 1.0 nm) at  $T = T_1$ .

For strong liquids, the diffusion vs temperature dependence follows the Arrhenius equation

$$D = D_0 e^{-\Delta E/k_B T}, \quad (4)$$

where  $\Delta E$  is the activation energy for the diffusion and  $D_0$  is a pre-exponential diffusion. As the system approaches  $T_0$ , the structural crossover from the non-Arrhenius to the Arrhenius behavior occurs.



**FIG. 3.** Log of the diffusion coefficient vs inverse temperature for water inside (a) armchair and (b) zigzag nanotubes.  $T_0$  stands for the region in which a non-Arrhenius to Arrhenius transition takes place, while  $T_1$  is the location for (a) (7, 7) and (b) (12, 0) nanotubes to show a constant activation energy.

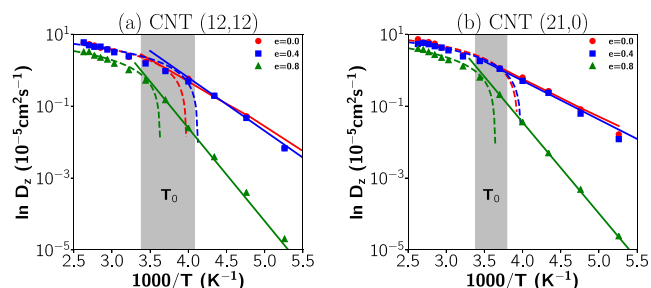
This crossover temperature depends on the hydrogen bond network, and even though it is lower than the temperature observed for bulk water, it does not depend strongly on the nanotube diameter or chirality.

For  $T = T_1$ , water molecules in both (12, 0) and (7, 7) nanotubes show the peculiar behavior of water mobility staying constant with the change in temperature. Water molecules inside those nanotubes assume a single-line configuration, with formation of all possible hydrogen bonds for a linear structure, and flowing as a single structure. The mobility in this regime seems to be independent of the wall structure, and changes in temperature do not contribute to any activation energy, so  $\Delta E \approx 0$ . The reason behind this diffusive behavior may be due to the arrangement of a single waterline within the nanotubes (12, 0) and (7, 7), which makes it almost dimensional.

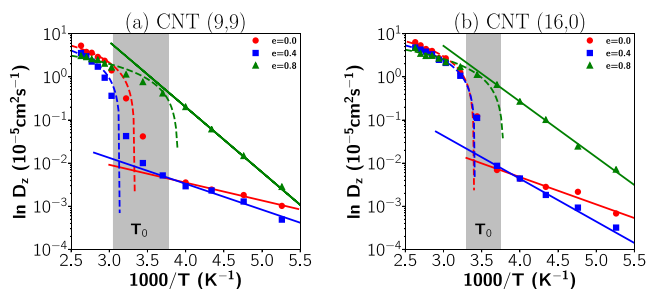
Next, we check how these temperature regimes are affected by deformations in the nanotube, i.e., how the diffusion coefficient vs inverse temperature of water is affected by different degrees of deformation  $e$ . For the larger diameters of both zigzag and armchair nanotubes as illustrated in Fig. 4, the deformation decreases the water diffusion coefficient only for very large deformations. Even under deformation, the non-Arrhenius to Arrhenius crossover is observed at a temperature  $T_0$ , and it is higher than the bulk value, which is between 222 K and 200 K.<sup>11</sup> The low impact of  $T_0$  confirms that the dynamic crossover is not very dependent on surface-mismatch effects.

Figure 5 shows the diffusion coefficient for the perfect and deformed nanotubes vs inverse temperature for the (16, 0) and (9, 9) nanotubes. For all the three deformation cases, there is a dynamic transition from non-Arrhenius to Arrhenius behavior for temperatures higher than the bulk value, but that seems not to be affected by tube chirality.<sup>11</sup> The non-Arrhenius behavior for the perfect nanotube and  $e = 0.4$ , however, exhibit a quite unusual behavior with the change in symmetry, as shown in Fig. 3. This change is due to the ice-like structure formed for these systems not observed for  $e = 0.8$  (very deformed). Since the very deformed systems are not ice-like, the water diffusion is enhanced by deformation.

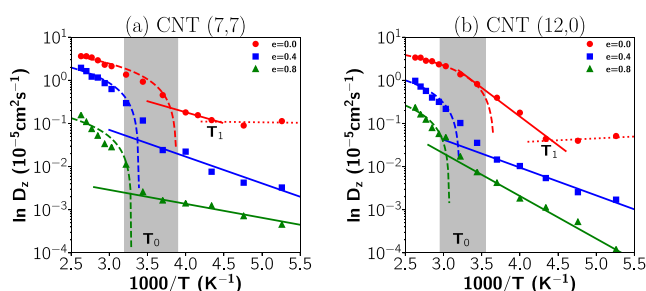
Finally, we show in Fig. 6 the diffusion coefficient for water inside the (12, 0) zigzag and (7, 7) armchair nanotubes. For the perfect nanotube, water shows three regimes, non-Arrhenius for  $T > T_0$ , Arrhenius for  $T_1 < T < T_0$ , and a constant diffusion for  $T < T_1$ . As



**FIG. 4.** Log of the diffusion coefficient vs inverse temperature for water inside (a) armchair (12, 12) and (b) zigzag (21, 0) nanotubes for different eccentricities.  $T_0$  stands for the region in which a non-Arrhenius to Arrhenius transition takes place.



**FIG. 5.** Log of the diffusion coefficient vs inverse temperature for water inside (a) armchair (9, 9) and (b) zigzag (16, 0) nanotubes for different eccentricities.  $T_0$  stands for the region in which a non-Arrhenius to Arrhenius transition takes place.



**FIG. 6.** Log of the diffusion coefficient vs inverse temperature for water inside (a) armchair (7, 7) and (b) zigzag (12, 0) nanotubes for different eccentricities.  $T_0$  stands for the region in which a non-Arrhenius to Arrhenius transition takes place, while  $T_1$  is the location to show a constant activation energy.

the nanotube is deformed, the non-Arrhenius to Arrhenius regime persists, but the constant diffusion observed for the perfect nanotube for  $T < T_1$  disappears. This again is not surprising the single-line behavior of water inside perfect both (12, 0) and (7, 7) nanotubes is disrupted by the deformation. Water moves in a non-linear fashion. The deformed nanotube also presents a lower mobility at low temperatures.

#### IV. CONCLUSIONS

In this work, we analyzed the water mobility under confinement in nanotubes with distinct diameters, chiralities, and deformations. Each system was submitted to different temperatures ranging from 190 K to 380 K. For the perfect nanotube, we observed two mechanisms for the diffusion.

At  $T = T_0$ , water presents a non-Arrhenius to Arrhenius crossover. Our results indicate that this behavior is defined by the hydrogen bond network, while confinement shifts this behavior to lower temperatures (when compared to bulk). This transition shows little dependence on the nature of the wall or degree of confinement.

For the particular case of the (12, 0) zigzag and (7, 7) armchair nanotubes at  $T < T_1$ , another region in which the diffusion is independent of the temperature appears. Since this is present only for a specific diameter in which water forms a single line, this constant diffusion coefficient arises from the fluid–surface mismatch.

The nanotube deformation produces two effects. For the water inside the (16, 0) zigzag and (9, 9) armchair nanotubes, the deformation at low temperatures “melts” the ice-like structure present in the perfect nanotube. In the case of the water single-line structure formed in the perfect (12, 0) and (7, 7) nanotubes, the deformation decreases the mobility and water does not present the constant diffusion for  $T < T_1$ .

The distinction between the water diffusion coefficients due to the change in the nanotube chirality only appears at low temperatures, where the armchair nanotube induces water to form an ice-like structure.

Due to the hydrophobic nature of carbon nanotubes, water molecules tend to avoid the surface. This fact plays a central role in water diffusion specifically in narrow nanotubes. Aside from that, molecules also try to minimize the energy by forming hydrogen bond networks. These two processes govern the mobility of confined water in a nontrivial way.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by Brazilian science agencies CNPq—through INCT-FCx—CAPES, FAPEMIG, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), and Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD).

#### DATA AVAILABILITY

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

#### REFERENCES

- M. Chaplin, *Biochem. Mol. Biol. Educ.* **29**, 54 (2001).
- B. Guillot, *J. Mol. Liq.* **101**, 219 (2002).
- G. Franzese, V. Bianco, and S. Iskrov, *Food Biophys.* **6**, 186 (2011).
- P. Kumar, Z. Yan, L. Xu, M. G. Mazza, S. Buldyrev, S.-H. Chen, S. Sastry, and H. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 177802 (2006).
- D. Corradini, P. Gallo, and M. Rovere, *J. Phys. Conf. Ser.* **177**, 012003 (2009).
- D. Corradini, P. Gallo, and M. Rovere, *J. Mol. Liq.* **159**, 18 (2011).
- M. Chaplin, “Water structure and science: Anomalous properties of water,” [http://www1.lsbu.ac.uk/water/water\\_anomalies.html](http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_anomalies.html) (2020).
- R. J. Speedy and C. A. Angell, *J. Chem. Phys.* **65**, 851 (1976).
- P. A. Netz, F. W. Starr, H. E. Stanley, and M. C. Barbosa, *J. Chem. Phys.* **115**, 344 (2001).
- P. Pugliese, M. M. Conde, M. Rovere, and P. Gallo, *J. Phys. Chem. B* **121**, 10371 (2017).
- M. De Marzio, G. Camisasca, M. Rovere, and P. Gallo, *J. Chem. Phys.* **144**, 074503 (2016).
- K. Ito, C. T. Moynihan, and C. A. Angell, *Nature* **398**, 492 (1999).
- P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley, *Nature* **360**, 324 (1992).
- R. Shi, J. Russo, and H. Tanaka, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **115**, 9444 (2018).

- <sup>15</sup>A. K. Soper, *J. Chem. Phys.* **150**, 234503 (2019).
- <sup>16</sup>R. Shi, J. Russo, and H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **149**, 224502 (2018).
- <sup>17</sup>M. Fitzner, G. C. Sosso, S. J. Cox, and A. Michaelides, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **116**, 2009 (2019).
- <sup>18</sup>L. Liu, S.-H. Chen, A. Faraone, S.-W. Yen, and C.-Y. Mou, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 117802 (2005).
- <sup>19</sup>L. Xu, P. Kumar, S. V. Buldyrev, S.-H. Chen, P. H. Poole, F. Sciortino, and H. E. Stanley, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102**, 16558 (2005).
- <sup>20</sup>S.-H. Chen, F. Mallamace, C.-Y. Mou, M. Broccio, C. Corsaro, A. Faraone, and L. Liu, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **103**, 12974 (2006).
- <sup>21</sup>M. H. Köhler, J. R. Bordin, C. F. de Matos, and M. C. Barbosa, *Chem. Eng. Sci.* **203**, 54 (2019).
- <sup>22</sup>Y.-C. Liu, J.-W. Shen, K. E. Gubbins, J. D. Moore, T. Wu, and Q. Wang, *Phys. Rev. B* **77**, 125438 (2008).
- <sup>23</sup>A. Alexiadis and S. Kassinos, *Chem. Rev.* **108**, 5014 (2008).
- <sup>24</sup>T. Nanok, N. Artrith, P. Pantu, P. A. Bopp, and J. Limtrakul, *J. Phys. Chem. A* **113**, 2103 (2009).
- <sup>25</sup>A. Barati Farimani and N. R. Aluru, *J. Phys. Chem. B* **115**, 12145 (2011).
- <sup>26</sup>J. R. Bordin, A. B. de Oliveira, A. Diehl, and M. C. Barbosa, *J. Chem. Phys.* **137**, 084504 (2012).
- <sup>27</sup>J. Hassan, G. Diamantopoulos, L. Gkoura, M. Karagianni, S. Alhassan, S. V. Kumar, M. S. Katsiotis, T. Karagiannis, M. Fardis, N. Panopoulos *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **122**, 10600 (2018).
- <sup>28</sup>L. Gkoura, G. Diamantopoulos, M. Fardis, D. Homouz, S. Alhassan, M. Beazi-Katsioti, M. Karagianni, A. Anastasiou, G. Romanos, J. Hassan, and G. Papavassiliou, *Biofluidics* **14**, 034114 (2020).
- <sup>29</sup>K. V. Agrawal, S. Shimizu, L. W. Drahushuk, D. Kilcoyne, and M. S. Strano, *Nat. Nanotechnol.* **12**, 267 (2017).
- <sup>30</sup>E. Mamontov, C. J. Burnham, S.-H. Chen, A. P. Moravsky, C.-K. Loong, N. R. De Souza, and A. I. Kolesnikov, *J. Chem. Phys.* **124**, 194703 (2006).
- <sup>31</sup>K. Falk, F. Sedlmeier, L. Joly, R. R. Netz, and L. Bocquet, *Nano Lett.* **10**, 4067 (2010).
- <sup>32</sup>A. Kalra, S. Garde, and G. Hummer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **100**, 10175 (2002).
- <sup>33</sup>O. M. Braun and Y. S. Kivshar, *Phys. Rev. B* **50**, 13388 (1994).
- <sup>34</sup>O. M. Braun, T. Dauxois, M. V. Paliy, and M. Peyrard, *Phys. Rev. B* **54**, 321 (1996).
- <sup>35</sup>P. Ternes, A. Mendoza-Coto, and E. Salcedo, *J. Chem. Phys.* **147**, 034510 (2017).
- <sup>36</sup>M. P. Anantram, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2055 (2001).
- <sup>37</sup>Q. Wang, *Int. J. Solids Struct.* **41**, 5451 (2004).
- <sup>38</sup>R. Ansari, M. Mirnezhad, and S. Sahmani, *Meccanica* **48**, 1355 (2013).
- <sup>39</sup>C. Y. Won, S. Joseph, and N. R. Aluru, *J. Chem. Phys.* **125**, 114701 (2006).
- <sup>40</sup>Y. Liu, Q. Wang, L. Zhang, and T. Wu, *Langmuir* **21**, 12025 (2005).
- <sup>41</sup>E. Wagemann, E. Oyarzua, J. H. Walther, and H. A. Zambrano, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 8646 (2017).
- <sup>42</sup>A. B. de Oliveira, H. Chacham, J. S. Soares, T. M. Manhabosco, H. F. V. de Resende, and R. J. C. Batista, *Carbon* **96**, 616 (2016).
- <sup>43</sup>B. Xu, Y. Li, T. Park, and X. Chen, *J. Chem. Phys.* **135**, 144703 (2011).
- <sup>44</sup>B. H. S. Mendonça, D. N. de Freitas, M. H. Köhler, R. J. C. Batista, M. C. Barbosa, and A. B. de Oliveira, *Physica A* **517**, 491 (2019).
- <sup>45</sup>B. H. S. Mendonça, P. Ternes, E. Salcedo, A. B. de Oliveira, and M. C. Barbosa, *J. Chem. Phys.* **152**, 024708 (2020).
- <sup>46</sup>J. L. F. Abascal and C. Vega, *J. Chem. Phys.* **123**, 234505 (2005).
- <sup>47</sup>C. Vega and J. L. F. Abascal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 19663 (2011).
- <sup>48</sup>P. J. Camp, *Phys. Rev. E* **68**, 061506 (2003).
- <sup>49</sup>P. J. Camp, *Phys. Rev. E* **71**, 031507 (2005).
- <sup>50</sup>J. E. Lennard-Jones, *Proc. Phys. Soc.* **43**, 461 (1931).
- <sup>51</sup>G. Hummer, J. C. Rasaiah, and J. P. Noworyta, *Nature* **414**, 188 (2001).
- <sup>52</sup>S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995); <http://lammps.sandia.gov/>.
- <sup>53</sup>J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, and H. J. C. Berendsen, *J. Comput. Phys.* **23**, 327 (1977).
- <sup>54</sup>D. Ostler, S. K. Kannam, P. J. Daivis, F. Frascoli, and B. D. Todd, *J. Phys. Chem. C* **121**, 28158 (2017).
- <sup>55</sup>I. Hanasaki and A. Nakatani, *J. Chem. Phys.* **124**, 144708 (2006).
- <sup>56</sup>E. M. Kotsalis, J. H. Walther, and P. Koumoutsakos, *Int. J. Multiphase Flow* **30**, 995 (2004).

## APÊNDICE C

Difusão da água em nanotubos de carbono  
rugosos

# Water diffusion in rough carbon nanotubes

Cite as: J. Chem. Phys. **152**, 024708 (2020); <https://doi.org/10.1063/1.5129394>

Submitted: 27 September 2019 . Accepted: 27 December 2019 . Published Online: 13 January 2020

Bruno H. S. Mendonça , Patricia Ternes , Evy Salcedo, Alan B. de Oliveira , and Marcia C. Barbosa 



View Online



Export Citation



CrossMark



Lock-in Amplifiers

Zurich Instruments

Watch the Video

# Water diffusion in rough carbon nanotubes

Cite as: J. Chem. Phys. 152, 024708 (2020); doi: 10.1063/1.5129394

Submitted: 27 September 2019 • Accepted: 27 December 2019 •

Published Online: 13 January 2020



View Online



Export Citation



CrossMark

Bruno H. S. Mendonça,<sup>1,a)</sup>  Patricia Ternes,<sup>2</sup>  Evy Salcedo,<sup>3</sup>  Alan B. de Oliveira,<sup>4</sup>  and Marcia C. Barbosa<sup>1</sup> 

## AFFILIATIONS

<sup>1</sup>Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS 91501-970, Brazil

<sup>2</sup>Campus São Bento do Sul, Instituto Federal Catarinense, São Bento do Sul, SC 89283-064, Brazil

<sup>3</sup>Coordenadoria Especial de Física, Química e Matemática, Universidade Federal de Santa Catarina, Araranguá, SC 88905-120, Brazil

<sup>4</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 35400-000, Brazil

<sup>a)</sup>Electronic mail: [brunnohenrique13@gmail.com](mailto:brunnohenrique13@gmail.com)

## ABSTRACT

We use molecular dynamics simulations to study the diffusion of water inside deformed carbon nanotubes with different degrees of deformation at 300 K. We found that the number of hydrogen bonds that water forms depends on nanotube topology, leading to enhancement or suppression of water diffusion. The simulation results reveal that more realistic nanotubes should be considered to understand the confined water diffusion behavior, at least for the narrowest nanotubes, when the interaction between water molecules and carbon atoms is relevant.

Published under license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/1.5129394>

## I. INTRODUCTION

Physical and chemical properties of materials change dramatically depending on the confining size and geometry.<sup>1,2</sup> For large systems, in the thermodynamic limit, surface effects are irrelevant when computing bulk properties. This is not the case of nanoscale confining geometries where volumetric and surface interactions have a similar order of magnitude. Then, the nature of the surface becomes a relevant factor for computing thermodynamic and dynamic properties of the confined fluid. One example of a surface impact on the fluid phase is water confined in carbon nanotubes (CNTs). Studies focusing fluid transport in carbon nanotubes are ubiquitous.<sup>3–5</sup> Even though water transport properties in perfect nanotubes already present a number of interesting phenomena, deformations in nanopores change the degree of confinement that impacts the transport properties. These changes are present both in artificial and biological systems. For instance, deformations are relevant for the study of DNA sequencing,<sup>6</sup> carbon nanotubes as nanosyringes,<sup>7</sup> and nanothermometers.<sup>8</sup>

Water exhibits a number of anomalous properties already in the bulk. When confined in nanostructures, additional anomalies arise.<sup>9–15</sup> Water confined in carbon nanotubes exhibits a nonmonotonic behavior diffusion coefficient. For diameters above 6 nm, the diffusion coefficient approaches the bulk water value.<sup>12</sup> For

diameters smaller than 6 nm, the diffusion coefficient increases slightly as the CNT diameter decreases, reaching a maximum value for CNT diameters close to 2.5 nm.<sup>12</sup> For even smaller diameters, the diffusion coefficient decreases with decreasing diameter, reaching a minimum value for diameters close to 1.2 nm, followed by a significant increase in diffusion in the narrowest nanotubes. This nonmonotonic behavior was observed in simulations,<sup>16–18</sup> and this high mobility was observed in experiments.<sup>19</sup>

The diffusion coefficient of nanoconfined water depends on two competing interactions: hydrogen bonds (HBs) between water molecules and the water-wall interaction. While the water hydrogen bonds decrease the energy by forming a tetrahedral network, which decreases the mobility, the water-wall interactions are less attractive molecules, creating dangling bonds, which privilege their mobility. Therefore, the precise nature of the water-wall interaction can affect the diffusion. For instance, theoretical and experimental works have also shown that different tube chiralities affect the confined water distribution inside carbon nanotubes and, consequently, its diffusion.<sup>20–22</sup>

Some studies indicate that armchair nanotubes have larger diffusivity when compared with the zigzag.<sup>11,23</sup> These studies, however, were made of very small tubes and the diffusion was computed for short times, which might have affected their results. The changes in the length of the tubes produce a large impact on the mobility.<sup>9,16</sup>

This suggests that comparison between different chiralities should be performed for larger tubes.

Since the water diffusion inside carbon nanotubes depends strongly on the nanotube diameter,<sup>24,25</sup> the defects which decrease the nanotube radius might impact the mobility of the water. In the production of the nanotubes, these defects and contaminations are expected.<sup>26</sup> The resulting distortions from the perfect nanotube structure might lead to changes in the thermodynamic and dynamic behavior of the confined fluid.

Recently, a theoretical study analyzed the impact of a uniform deformation in the diffusion coefficient of confined water. This study employed the TIP4P/2005 water model confined in a kneaded armchair nanotube.<sup>27</sup> This specific type of deformation leads to the reduction in the lateral space which enhanced the number of hydrogen bonds and consequently reduced the water diffusion coefficient for almost all  $(n, n)$  nanotubes. The exception was (9, 9) CNT where water has a near zero diffusion when the nanotube has zero deformation. In this particular case, deformation promotes the disruption of the hydrogen bond network. The icelike structures formed for the (9, 9) perfect nanotube melts by the compression, improving water mobility. Even though interesting, the study of water inside kneaded nanotubes is not realistic since it preserves the axial symmetry while nanotubes with randomly distributed deformations, wrinkled nanotubes, do not exhibit any specific symmetry.<sup>28,29</sup>

In this paper, we analyze through molecular dynamics (MD) simulations the effects of nonuniform deformations and chirality in the mobility of confined water inside carbon nanotubes. We compare the diffusion coefficient for the TIP4P/2005 water model when the liquid is confined in an armchair and zigzag wrinkled nanotubes. Our results for the two types of nanotubes are analyzed for perfect, kneaded, and wrinkled tubes. The remaining of this paper goes as follows. In Sec. II, the model is presented. Results are discussed in Sec. III, while conclusions are shown in Sec. IV.

## II. MODEL AND METHODS

We studied the structural and dynamic behavior of water confined in carbon nanotubes with two different types of deformation: kneaded and wrinkled. In order to produce the kneaded nanotubes, a perfect nanotube was uniformly kneaded in the  $y$  direction until the nanotube reached an elliptical cylinder shape with an eccentricity of 0.8, as illustrated in Fig. 1.<sup>27</sup> The deformation imposed to the kneaded nanotube is characterized by the eccentricity,

$$e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}, \quad (1)$$

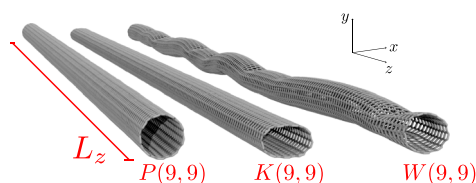


FIG. 1. Snapshot of perfect, P(9, 9); kneaded, K(9, 9); and wrinkled, W(9, 9) nanotubes.

where  $b$  is the smaller semiaxis and  $a$  is the largest semiaxis. The second process was to disorderly compress the nanotube in the  $y$  direction until it forms nonuniform wrinkles. Wrinkles in the systems were created in a disorderly manner, but as the number of wrinkles was small, the size distribution of the segments between two wrinkles was the same for nanotubes of the same diameter. In average, each nanotube was compressed in 5 different  $z$  positions, with values of  $e$  ranging from 0.0 to 0.8.

In addition, for comparison purposes, perfectly structured nanotubes were also produced. The perfectly symmetrical nanotubes are characterized by an eccentricity of 0.0. Figure 1 represents the three types of nanotubes used: perfect, kneaded, and wrinkled.

In order to illustrate the difference in water behavior due to structural changes in the  $(n, m)$  nanotube, two different diameters of armchair ( $n = m$ ) and zigzag ( $m = 0$ ) carbon nanotubes were used. Details of the structure of each nanotube are given in Table I. Note that (9, 9) and (16, 0) CNTs have approximately the same diameter. This is also the case for the (12, 12) and (21, 0) nanotubes.

Molecular dynamics (MD) simulations at a constant number of particles  $N$ , volume  $V$ , and temperature  $T$  were employed to investigate the diffusion of the TIP4P/2005 water model.<sup>30</sup> Periodic boundary conditions in the tube axial ( $z$ ) direction and a cutoff radius of 12 Å were used. We represented the nonbonded interactions (carbon-oxygen) by the Lennard-Jones potential with parameters  $\epsilon_{CO} = 0.11831$  kcal/mol and  $\sigma_{CO} = 3.28$  Å<sup>3</sup>. The interaction between carbon and hydrogen was set to zero.

The water density inside carbon nanotubes was determined considering the excluded volume due to the Lennard-Jones interaction between carbon in the nanotubes and oxygen atoms in the water. Therefore, the effective density will be  $\rho = 4M / [\pi(d - \sigma_{CO})^2 L_z]$ , where  $M$  is the total water mass into the tubes, while  $L_z$  is the nanotube length.<sup>31</sup>

Simulations were carried out with the LAMMPS package.<sup>32</sup> We employed the particle-particle particle-mesh method to compute the long-range Coulomb interactions. This method treats long range interactions and the Colombian field of real charges in a way that can interfere with your own images.<sup>33</sup> We work around this issue by creating an x-y simulation box around 100 nm for all nanotubes, preventing the carbon nanotube from interacting with its own images and avoiding overlapping of virtual images with real images, minimizing possible errors in method application. The structure of water molecules was constrained through the SHAKE algorithm with a tolerance of  $1 \times 10^{-4}$ . The water temperature was maintained at 300 K through the Nosé-Hoover thermostat with a damping time of 100 fs and 1 fs time interval. In all simulations, we keep the nanotubes rigid and keep them from getting off the plane. This procedure has

TABLE I. Parameters for perfect carbon nanotubes.

CNT	d (nm)	$L_z$ (nm)	H <sub>2</sub> O	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
(9, 9)	1.22	50.5	908	0.92
(12, 12)	1.63	22.5	901	0.94
(16, 0)	1.25	50.5	908	0.80
(21, 0)	1.64	22.9	901	0.86

been employed in several similar simulations which have shown that considering the nanotube as a rigid system is a very reasonable approximation when compared to the case where the thermostat is applied throughout the system.<sup>12,34,35</sup> The system was equilibrated during 5 ns, and then, properties were stored every 0.01 ns during 5 ns, giving a total simulation time of 10 ns.

Due to system dimensions, the diffusion is minimal in the radial direction and only the axial diffusion is considered. It is determined through the one dimensional Einstein relation as

$$D_z = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \frac{d}{d\tau} \langle z^2(\tau) \rangle, \quad (2)$$

where  $\langle z^2(\tau) \rangle = \langle [z(\tau_0 + \tau) - z(\tau_0)]^2 \rangle$  is the mean square displacement (MSD) in the axial direction.

In order to characterize the structure of water, we calculated the number of hydrogen bonds (HBs) and also made colormaps for oxygen occurrence in the  $xy$ ,  $xz$ , and  $yz$  planes. Hydrogen bonds were computed if both of the following geometrical criteria were satisfied:<sup>36</sup>

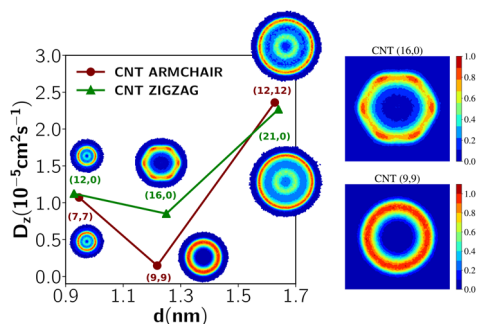
$$\alpha \leq 30^\circ, \\ |\vec{r}_{OO}| \leq 3.50 \text{ \AA},$$

where  $\alpha$  is the  $\text{OH}\cdots\text{O}$  angle and  $|\vec{r}_{OO}|$  is the distance between two oxygen atoms.

Oxygen occurrence colormaps were obtained by dividing the correspondent plane in square bins of 0.1 Å length and counting the number of oxygen atoms in each square. Higher oxygen densities are represented in red, while low densities tend to have darker blue tones.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

First, we compare the mobility of water inside perfect armchair and zigzag nanotubes for different diameters. Figure 2 shows that the water mobility is not strongly affected by the chirality of the nanotube for different diameters with the exception of the (9, 9) and (16, 0) nanotubes. This diameter is quite distinct when compared with smaller and larger nanotubes because just one water layer close to the wall is formed. This water layer behaves quite different depending on the chirality. While the water diffusion in the armchair



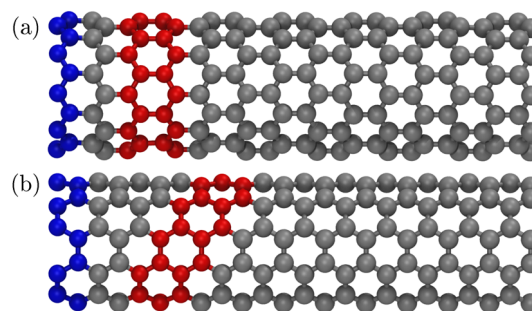
**FIG. 2.** Left panel: Diffusion coefficient vs nanotube diameter for perfect  $P(n, m)$  armchair and zigzag nanotubes. Right panel:  $xy$  colormaps show the density of water inside the nanotubes.

(9, 9) nanotube is almost null, nonzero diffusion is observed in the zigzag case. The density colormap illustrated in Fig. 2 shows that for the (9, 9) nanotube, water molecules are uniformly distributed in the vicinity of the wall. For the (16, 0) nanotube, the fluid molecules assume a hexagonal distribution at the wall boundary. The difference in the water distribution in the two types of nanotubes is due to the differences in the wall structures, as shown in Fig. 3, combined with the hydrophobic nature of the carbon-water interaction. The water molecules form hydrogen bonds but avoid being close to the carbon molecules.

For the zigzag nanotube, one hydrogen bond can be formed between two water molecules located at the middle of two neighbor carbon rings at the same  $z$  coordinate, forming a ring. For the armchair, the hydrogen bond links water in the middle of two neighbor carbon rings but located at different  $z$  coordinates, forming a spiral. The armchair spiral-like structure produces a more connected hydrogen bond network when compared with the ringlike structure of the zigzag nanotubes, resulting in a lower mobility of the armchair (9, 9) nanotube.

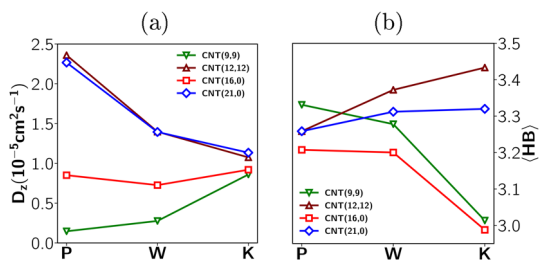
Next, we address the question of how nanotube deformations affect the water diffusion coefficient. In particular, we analyze the difference in water diffusion for armchair and zigzag tubes when they change from perfect to wrinkled and to kneaded. We analyze two nanotube diameters for each chirality: (9, 9) and (12, 12) for the armchair and (16, 0) and (21, 0) for the zigzag nanotubes. The diameter selection was made to test how the compression affects the number of layers and the distinct mobility between the two chiralities.

Deformation changes the way water molecules connect and move within the carbon nanotube, facilitating or hindering the formation of hydrogen bonds. This effect directly affects the diffusion of confined water molecules in the nanotube. If we analyze this effect locally, we can observe that curvature decreases the number of hydrogen bonds, which can be seen in Fig. 4. Figure 4 shows that for the (12, 12) armchair nanotube case, deformation decreases axial diffusion by increasing the number of hydrogen bonds as confirmed by previous findings.<sup>12,27</sup> The same behavior is observed in the (21, 0) zigzag nanotube. Nonuniform deformations, as in wrinkled nanotubes, bring water molecules closer to each other, favoring the formation of hydrogen bonds as one can see in Fig. 4(b). This effect is even more prominent in kneaded nanotubes, in which



**FIG. 3.** Snapshot of carbon nanotube: (a) zigzag and (b) armchair. The structure highlighted in red refers to the zigzag carbon rings and armchair spiral-like structure.





**FIG. 4.** (a) Axial diffusion constant and (b) average number of hydrogen bonds per water molecule for the (9, 9), (12, 12), (16, 0), and (21, 0) nanotubes. For the perfect, P( $n, m$ ); wrinkled, W( $n, m$ ); and kneaded, K( $n, m$ ) cases.

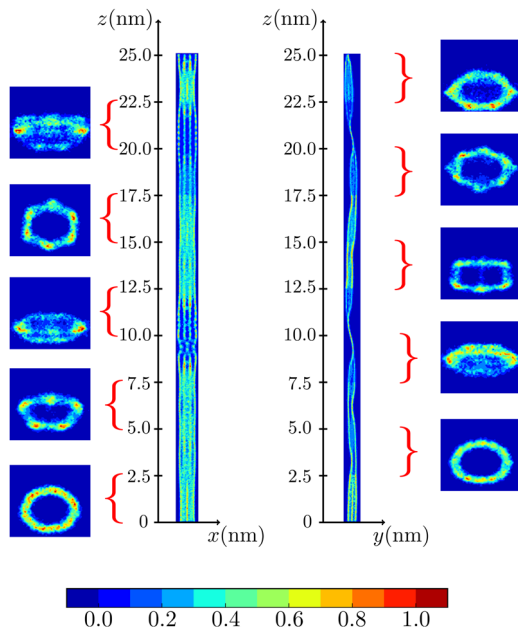
deformation and decrease in distance between molecules are more uniform. Changes in water diffusion due to deformations in (12, 12) and (21, 0) tubes are very similar, and chirality seems to play a minor role in this case.

For the armchair (9, 9) nanotube, a different scenario is found. Water mobility increases with deformation, which breaks hydrogen bonding networks, leading to increased confined water diffusion, as can be seen in Fig. 4. For the (16, 0) zigzag nanotube, the water diffusion and the number of hydrogen bonds are not affected by the change from the perfect to wrinkled nanotube. When the nanotube is kneaded, however, the number of bonds is reduced and a clear decoupling between mobility and hydrogen bond network disruption is observed. The behavior of the diffusion coefficient and

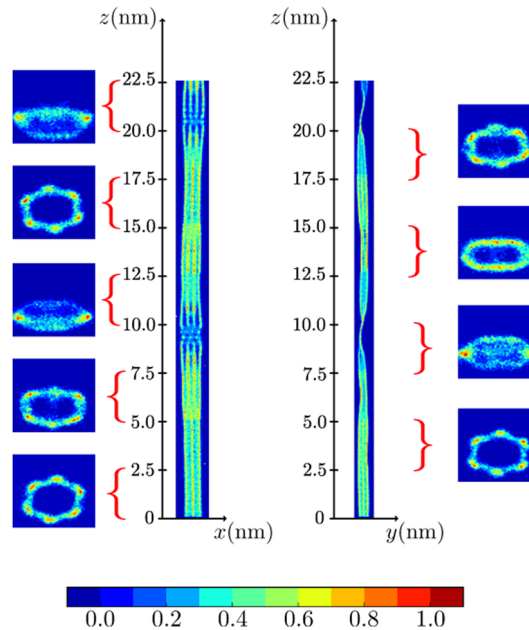
HB of water confined at the (9, 9) and (16, 0) perfect and wrinkled nanotubes is quite distinct, which indicates that for this small diameter surface effects are indeed relevant. However, for the kneaded nanotube, the water diffusion and the number of hydrogen bonds for both (9, 9) and (16, 0) nanotubes are almost the same, indicating that the strong deformation shows a stronger impact on the mobility than chirality.

In order to understand the structural origin of the difference in mobility and HB between wrinkled (9, 9) and (16, 0) nanotubes, we analyzed  $xy$ ,  $xz$ , and  $yz$  colormaps. Figure 5 illustrates these three colormaps for the water inside the wrinkled (9, 9) nanotube. For 25 nm length, the nanotube presents perfect segments with no deformation followed by deformed structures ranging from different values of  $e$ , as indicated by Eq. (1). Water in a perfect segment is evenly distributed, as observed at  $0 < z < 25$  nm in Fig. 7, what is consistent with spiral-like behavior with molecules bonded along the spiral. As the nanotube becomes deformed, these bondings are broken and the molecules in these segments form bonds in the  $xy$  and  $xz$  directions, forming structures quite similar to the perfect (16, 0) nanotube. For very strong deformation, the  $xy$  bonding is destroyed and the molecules form bonded lines in the  $xz$  plane.

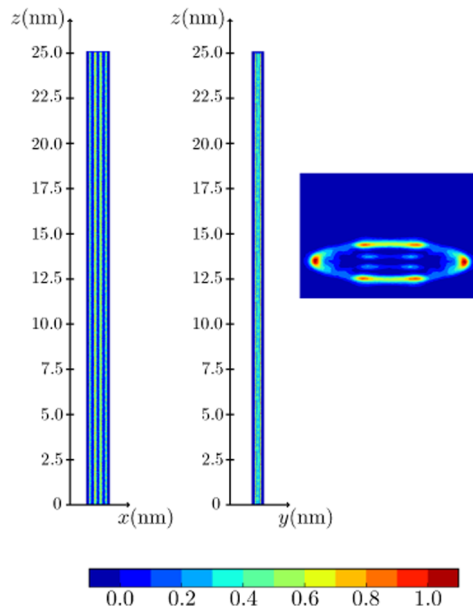
For the (16, 0) wrinkled nanotube shown in Fig. 6, the perfect and not strongly deformed segments show a very similar structure, what explains why the random deformation has a very little impact on the mobility and number of hydrogen bonds. The particles show the same structure of bonds and circular mobility observed in the perfect zigzag nanotube.



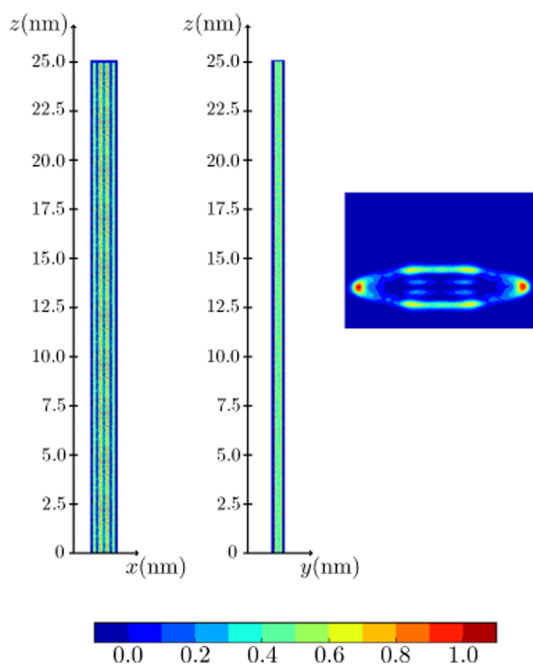
**FIG. 5.** Colormaps of  $xz$ ,  $yz$ , and  $xy$  directions for the (9, 9) wrinkled nanotube. The  $xy$  colormaps are dependent on the nanotube region, so each  $xy$  colormap is related to one nanotube region with 25 nm in the  $z$  direction. Dark blue regions have low probability to find water molecules, while red regions have high probability to find water molecules.



**FIG. 6.** Colormaps of  $xz$ ,  $yz$ , and  $xy$  directions for the (16, 0) wrinkled nanotube. The  $xy$  colormaps are dependent on the nanotube region, so each  $xy$  colormap is related to one nanotube region with 22.5 nm in the  $z$  direction. Dark blue regions have low probability to find water molecules, while red regions have high probability to find water molecules.



**FIG. 7.** Colormaps of  $xz$ ,  $yz$ , and  $xy$  directions for the (9, 9) kneaded nanotube,  $e = 0.8$ . The  $xy$  colormaps are dependent on the nanotube region, so each  $xy$  colormap is related to one nanotube region with 25 nm in the  $z$  direction. Dark blue regions have low probability to find water molecules, while red regions have high probability to find water molecules.



**FIG. 8.** Colormaps of  $xz$ ,  $yz$ , and  $xy$  directions for the (16, 0) kneaded nanotube,  $e = 0.8$ . The  $xy$  colormaps are dependent on the nanotube region, so each  $xy$  colormap is related to one nanotube region with 25 nm in the  $z$  direction. Dark blue regions have low probability to find water molecules, while red regions have high probability to find water molecules.

For the kneaded armchair and zigzag deformed nanotubes, the water diffusion and hydrogen bond structure are almost the same. This reflects the structure of the (9, 9) and (16, 0) tubes illustrated in Figs. 7 and 8, respectively. The deformation changes the way water molecules connect and move inside the armchair nanotube from spiral-like to circular as the water melts inside the tube.

#### IV. CONCLUSIONS

In this work, we analyzed the diffusion coefficient of water under confinement in carbon nanotubes. Different tube sizes, topology, and deformation were considered.

For the perfect nanotube, the mobility of water in both armchair and zigzag topologies is very similar, with the exception of the (9, 9) and the (16, 0) cases. The water has a glassy state at (9, 9) while still moving at (16, 0), although both have the same diameter, which is attributed to the spiral and ring-shaped structure of the tubes, respectively.

As the nanotube is deformed, compression leads to a decrease in diffusion of water and an increase in the number of hydrogen bonds between water molecules for both armchair and zigzag cases for larger tubes, (12, 12) and (21, 0), respectively. For smaller tubes, (9, 9) and (16, 0), the behavior is more complex since they form a single layer of water and the water-wall interactions become relevant. For the kneaded armchair (9, 9) nanotube, the deformation melts water, creating a structure similar to that observed in the (16, 0) nanotube.

Water molecules confined within deformed, wrinkled, and dented nanotubes show a decrease in mobility and an increase in the hydrogen bonding network. For the mobility water confined, the nanotube topology is relevant only for a specific diameter (about 1.22 nm for the armchair and 1.24 nm for the zigzag), for which for which the water confined at the perfect armchair (9, 9) nanotube features a glassy state. In this case, the deformation causes the water to come out of a state of almost zero mobility and leads to behavior similar to that observed in zigzag nanotubes.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by the Brazilian science agencies CNPq (through INCT-Fcx), CAPES, FAPEMIG, Universidade Federal de Ouro Preto, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, and Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD).

#### REFERENCES

- <sup>1</sup>M. A. Ratner and D. Ratner, *Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea* (Prentice Hall Professional, 2003), Vol. 1, p. 133.
- <sup>2</sup>T. O. Fonseca, M. M. Szortyka, P. Ternes, C. Gavazzoni, A. B. de Oliveira, and M. C. Barbosa, *Sci. China, Phys., Mech. Astron.* **62**, 107009 (2019).
- <sup>3</sup>G. Hummer, J. C. Rasaiah, and J. P. Noworyta, *Nature* **414**, 188 (2001).
- <sup>4</sup>M. Majumder, N. Chopra, R. Andrews, and B. J. Hinds, *Nature* **438**, 44 (2005).
- <sup>5</sup>M. Whitby and N. Quirke, *Nat. Nanotechnol.* **2**, 87 (2007).
- <sup>6</sup>R. El-Ganainy, K. G. Makris, M. Khajavikhan, Z. H. Musslimani, S. Rotter, and D. N. Christodoulides, *Nat. Phys.* **14**, 11 (2018).
- <sup>7</sup>J. K. Holt, A. Noy, T. Huser, D. Eaglesham, and O. Bakajin, *Nano Lett.* **4**, 2245 (2004).
- <sup>8</sup>S. Li, W. Lew, J. Bland, L. Lopez-Diaz, M. Natali, C. Vaz, and Y. Chen, *Nature* **415**, 600 (2002).

- <sup>9</sup>A. Alexiadis and S. Kassinos, *Chem. Rev.* **108**, 5014 (2008).
- <sup>10</sup>K. R. Harris and L. A. Woolf, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **76**, 377 (1980).
- <sup>11</sup>Y.-C. Liu, J.-W. Shen, K. E. Gubbins, J. D. Moore, T. Wu, and Q. Wang, *Phys. Rev. B* **77**, 125438 (2008).
- <sup>12</sup>A. Barati Farimani and N. Aluru, *J. Phys. Chem. B* **115**, 12145 (2011).
- <sup>13</sup>Y.-g. Zheng, H.-f. Ye, Z.-q. Zhang, and H.-w. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 964 (2012).
- <sup>14</sup>M. H. Köhler, J. R. Bordin, C. F. de Matos, and M. C. Barbosa, *Chem. Eng. Sci.* **203**, 54 (2019).
- <sup>15</sup>M. H. Köhler and C. Gavazzoni, *J. Phys. Chem. C* **123**, 13968 (2019).
- <sup>16</sup>J. Wang, Y. Zhu, J. Zhou, and X.-H. Lu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 829 (2004).
- <sup>17</sup>A. I. Kolesnikov, J.-M. Zanotti, C.-K. Loong, P. Thiyagarajan, A. P. Moravsky, R. O. Loutfy, and C. J. Burnham, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 035503 (2004).
- <sup>18</sup>N. Naguib, H. Ye, Y. Gogotsi, A. G. Yazicioglu, C. M. Megaridis, and M. Yoshimura, *Nano Lett.* **4**, 2237 (2004).
- <sup>19</sup>E. Mamontov, C. Burnham, S.-H. Chen, A. Moravsky, C.-K. Loong, N. De Souza, and A. Kolesnikov, *J. Chem. Phys.* **124**, 194703 (2006).
- <sup>20</sup>C. Y. Won, S. Joseph, and N. Aluru, *J. Chem. Phys.* **125**, 114701 (2006).
- <sup>21</sup>Q. Wang, *Int. J. Solids Struct.* **41**, 5451 (2004).
- <sup>22</sup>R. Ansari, M. Mirnezhad, and S. Sahmani, *Meccanica* **48**, 1355 (2013).
- <sup>23</sup>Y. Liu, Q. Wang, L. Zhang, and T. Wu, *Langmuir* **21**, 12025 (2005).
- <sup>24</sup>B. Xu, Y. Li, T. Park, and X. Chen, *J. Chem. Phys.* **135**, 144703 (2011).
- <sup>25</sup>G. Arora, N. J. Wagner, and S. I. Sandler, *Langmuir* **20**, 6268 (2004).
- <sup>26</sup>A. B. de Oliveira, H. Chacham, J. S. Soares, T. M. Manhabosco, H. F. de Resende, and R. J. Batista, *Carbon* **96**, 616 (2016).
- <sup>27</sup>B. H. S. Mendonça, D. N. de Freitas, M. H. Köhler, R. J. C. Batista, M. C. Barbosa, and A. B. de Oliveira, *Physica A* **517**, 491 (2019).
- <sup>28</sup>S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- <sup>29</sup>S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- <sup>30</sup>J. L. F. Abascal and C. Vega, *J. Chem. Phys.* **123**, 234505 (2005).
- <sup>31</sup>J. R. Bordin, A. B. de Oliveira, A. Diehl, and M. C. Barbosa, *J. Chem. Phys.* **137**, 084504 (2012).
- <sup>32</sup>S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
- <sup>33</sup>D. Ostler, S. K. Kannam, P. J. Davis, F. Frascoli, and B. Todd, *J. Phys. Chem. C* **121**, 28158 (2017).
- <sup>34</sup>I. Hanasaki and A. Nakatani, *J. Chem. Phys.* **124**, 144708 (2006).
- <sup>35</sup>E. Kotsalis, J. H. Walther, and P. Koumoutsakos, *Int. J. Multiphase Flow* **30**, 995 (2004).
- <sup>36</sup>S. Joseph and N. Aluru, *Nano Lett.* **8**, 452 (2008).

## APÊNDICE D

Difusão da água em nanotubos de carbono  
sob efeito de campos elétricos direcionais:  
acoplamento entre mobilidade e ligação de  
hidrogênio



# Water diffusion in carbon nanotubes under directional electric fields: Coupling between mobility and hydrogen bonding

Débora N. de Freitas<sup>a</sup>, Bruno H.S. Mendonça<sup>b</sup>, Mateus H. Köhler<sup>c,\*</sup>, Marcia C. Barbosa<sup>b</sup>,  
Matheus J.S. Matos<sup>a</sup>, Ronaldo J.C. Batista<sup>a</sup>, Alan B. de Oliveira<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Ouro Preto, 35400-000 Ouro Preto, Brazil

<sup>b</sup> Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre, Brazil

<sup>c</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900 Santa Maria, Brazil



## ARTICLE INFO

### Keywords:

Water  
Carbon nanotube  
Electric fields  
Hydrogen bonds

## ABSTRACT

Molecular Dynamics simulations of water confined in carbon nanotubes subjected to external electric fields show that water mobility strongly depends on the confining geometry, the intensity and directionality of the electric field. While fields forming angles of 0° and 45° slow down the water dynamics by increasing organization, perpendicular fields can enhance water diffusion by decreasing hydrogen bond formation. For 1.2 diameter long nanotubes, the parallel field destroys the ice-like water structure increasing mobility. These results indicate that the structure and dynamics of confined water are extremely sensitive to external fields and can be used to facilitate filtration processes.

## 1. Introduction

The characterization of the molecular transport phenomena is relevant for the study of pure liquids, mixtures and complex systems such as gels, liquid crystals, and polymers. For simple liquids, the diffusion coefficient,  $D$ , at a constant temperature usually decreases with the increase of density. This is not the case of water. The isothermal mobility of water at low temperatures increases with density and exhibits a maximum [1] at the temperature of maximum diffusion. This unexpected behavior is related to another water unusual behavior, the water structural anomaly. While most materials at constant temperature become more structured as density increases, water becomes less structured and the translational order parameter which measures the organization exhibits a maximum for a certain density [2]. In the case of water, the structural anomaly takes place in the same region of the pressure versus temperature phase diagram in which the density and the diffusion anomalies are present [3,4].

The link between the thermodynamic, dynamic and structural anomalies in water goes as follows. The density of water increases with the increase of temperature by breaking the hydrogen bond (HB) network which decreases the structural order parameter and enhances mobility. In the case of confined water, the link between mobility and structure is affected because the water HB network can be frustrated [5,6], and the water-surface interaction rises as a decisive factor, often

determining the fluid structural and dynamical behavior [7,8]. For example, inside carbon nanotubes (CNTs) water flows four to five orders of magnitude faster than would be predicted from conventional hydrodynamic theory [9]. The high flux depends on the nature of the confining medium [10], the number of water layers [11,12], structural transitions [13–15], and local viscosity [16], to name just a few of the parameters affecting the flow enhancement factor. For CNTs with diameter smaller than 1.2 nm, the diffusion mechanism depends on the competition between wall repulsion and HB formation [17–22] creating a two stage process.

Although the high flux of water inside CNTs is an alternative for separating water from salt ions in desalination processes, this strategy faces the challenge of introducing water inside hydrophobic nanochannels [10,23,7]. One alternative is the application of external electric fields. For instance, in small capillaries the electrostatic boundary conditions strongly influence the permeability of charged species. The electrostatics of a small channel embedded in a medium of very low dielectric constant leads to a large self-energy barrier for ions to enter the confined region [24]. In the case of water entrance in CNTs, fixed charges outside the tube affect the pressure-driven passage of water [25]. Additionally, CNTs filled with water exhibit electro-osmotic flow when an electric field is applied [26].

The idea behind using external electric fields to fill CNTs with water is that the field induces orientation in the water dipole moment which

\* Corresponding author.

E-mail address: [mateus.kohler@ufsm.br](mailto:mateus.kohler@ufsm.br) (M.H. Köhler).

<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.110849>

Received 8 February 2020; Received in revised form 24 April 2020; Accepted 3 May 2020

Available online 11 May 2020

0301-0104/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

overcomes the dielectric barrier at the nanotube [27]. Charge magnitudes between zero to 1.0  $e$ /atom were applied along different lengths of nanotubes to show that the electric charging can be used to manipulate the resistance along the nanotube and the resistance to flow at its entrance [28]. Two complementary effects contribute to the flow. The water dipole orientation inside a CNT is tuned by the electric field, which results in a pumping effect [29]. The dipole orientation also makes water's dielectric constant to be lower in the interface than in the center of the tube [30]. Even though the field is relevant for the water entrance, it also impacts other aspects of water inside the nanotube such as blocking temperature (required for water to escape from the nanotube) and frictional energy barrier [31]. The presence of an electric field can induce phase transitions [32] and the formation of solid ice-like structures inside CNTs [33]. It also affects mechanical properties of water-filled CNTs, as highlighted in recent MD simulations by Ye et al. [34]. They found a divergent effect depending on the electric field direction: longitudinal fields enhance, but transverse fields reduce the elastic modulus and critical buckling stress. The phenomenon is attributed to a competition between the axial and circumferential pressures induced by the polar nature of the water molecules in response to the applied field. For instance, this effect can be used in CNT membranes for separation of multicomponent gas mixtures [35].

In spite of the entrance and mobility of water in CNTs being affected by the introduction of an electric field [36–38], the specific correlation between the nanotube size, direction of the field and HB network is still missing. Here, we address this question by computing through Molecular Dynamics (MD) simulations the diffusion coefficient, the radial distribution function and the number of HBs of water molecules inside CNTs of various diameters. In our simulations we apply the field parallel, transverse and perpendicular to the tube axis. The remainder of the paper is organized as follows. In the next section, the computational details and methods are described. In section III, the main results on the confined water properties are discussed. Summary and Conclusions are presented in the last section.

## 2. Model and methods

We used the LAMMPS package [39] to perform MD simulations of water confined in CNTs under electric fields. A uniform field was applied in three different directions with different intensities. We considered  $(n, n)$  CNTs, with  $n = 7, 9, 12, 16, 20$  and 40. We used the rigid four-point TIP4P/2005 [40] water model due to its good performance for computing the water mobility [41,42]. Our simulations indicate a bulk diffusion coefficient of  $2.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  which is in good agreement with theory [43] and experiments [44].

The TIP4P/2005 water is modeled as masses at oxygen and hydrogen sites, where positive charges are placed in the H atoms and the negative charge is placed in a site  $M$  along the bisector of the H-O-H angle, coplanar with O and H atoms. The water-water interaction potential is given by Lennard-Jones (LJ) and Coulomb terms, namely:

$$U_{\alpha\beta}^T(r) = 4 \epsilon_{\alpha\beta} \left[ \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{q_\alpha q_\beta}{r}, \quad (1)$$

where  $\alpha$  and  $\beta$  represents oxygen, hydrogen, or the fictitious site  $M$ . The equilibrium distance between O and H atoms is 0.09572 nm and each hydrogen carries a positive charge  $q_H = 0.5564e$ . The equilibrium distance between O and  $M$  is 0.01546 nm and the negative charge,  $-1.1128e$ , which neutralizes the molecule is located at  $M$ .

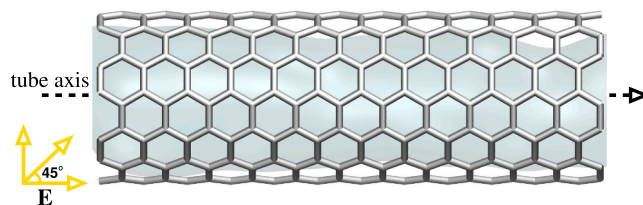
For water-CNT interactions, we used O-C LJ parameters defined in a previous work [45]:  $\epsilon_{CO} = 0.123 \text{ kcal/mol}$  and  $\sigma_{CO} = 0.326 \text{ nm}$ . The LJ and Coulomb interactions' cutoff was set to 1 nm. In all simulations the geometry of the water molecules was constrained by the SHAKE algorithm [46]. Long-range Coulomb interactions were handled using the Particle-Particle Particle-Mesh (PPPM) method.

The simulations were conducted in the canonical NVT ensemble

**Table 1**

Nanotube chirality, diameter ( $d$ ), length ( $L_z$ ) and the average amount of water molecules inside each nanotube.

CNT	$d$ (nm)	$L_z$ (nm)	H <sub>2</sub> O
(7,7)	0.957	123.465	901
(9,9)	1.22	50.66	908
(12,12)	1.63	22.63	901
(16,16)	2.17	11.07	911
(20,20)	2.71	10.33	1440
(40,40)	5.425	7.87	5221



**Fig. 1.** Schematic depiction of the computational framework: side view of a CNT (7,7) filled with water under an electric field  $E$ . The field can be either parallel ( $0^\circ$ ), perpendicular ( $90^\circ$ ) or forming an angle of  $45^\circ$  to the nanotube axis.

with temperature  $T$  set to 300 K by a Nosé-Hoover thermostat [47]. Initial geometry and number of particles were based on previous works [15,22,45,48]. The amount of water molecules and nanotube details are given in Table 1. Periodic boundary conditions were applied in the axial direction of the tubes, as shown in Fig. 1, which results in isolated infinite nanotubes. In order to keep things as simple as possible, positions of the carbon atoms were fixed, i.e., not integrated during the simulations. The system was equilibrated for 10 ns with timestep set to 1 fs. Finally, simulations of 10 ns of data accumulation were performed.

We analyzed the diffusion mechanism of water by the scaling behavior between the mean squared displacement (MSD) and time:

$$\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle = ADt^n \quad (2)$$

where the angular brackets denote an average over time origins and all water molecules,  $\vec{r}(t)$  is the displacement of a molecule during the time interval  $t$ ,  $A$  is a constant equal to 1 and  $D$  stands for the diffusion coefficient. The  $n$  exponent refers to the diffusion regime:  $n = 1$  for the linear Fickian diffusion,  $n > 1$  for superdiffusive and  $n < 1$  for subdiffusive regime. The statistical error in diffusion measurements could be reduced by averaging over all MSD components, but the nanopore confinement in  $x$  and  $y$  directions hinders molecules' radial displacement. Therefore, radial diffusion is almost zero for all the cases studied here and only the axial diffusion  $D_z$  is considered. Three sets of simulations with different initial thermal velocity distributions were averaged to build each MSD curve.

The number of HBs was computed using a geometrical criteria:  $\alpha \leq 30^\circ$  and  $|\vec{r}_{HO}| \leq 3.50 \text{ \AA}$ , where  $\alpha$  is the  $OH \cdots O$  angle and  $|\vec{r}_{HO}|$  is the distance between two oxygen atoms.

## 3. Results and discussion

First, we analyze the impact of the field strength and directionality in the water mobility. As a polar substance, water is not only susceptible to the electrical field magnitude, but also to the field direction inside the channel. Fig. 2(a)–(c) illustrates the diffusion coefficient as a function of the nanotube radius for  $E = 0.5, 0.75$  and  $1.0 \text{ V/nm}$ . The field was applied in three different directions: parallel to the tube axis (referred as  $0^\circ$ ), perpendicular ( $90^\circ$ ) and forming an angle of  $45^\circ$  with the tube axis. In the case of no electric field, the diffusion is not

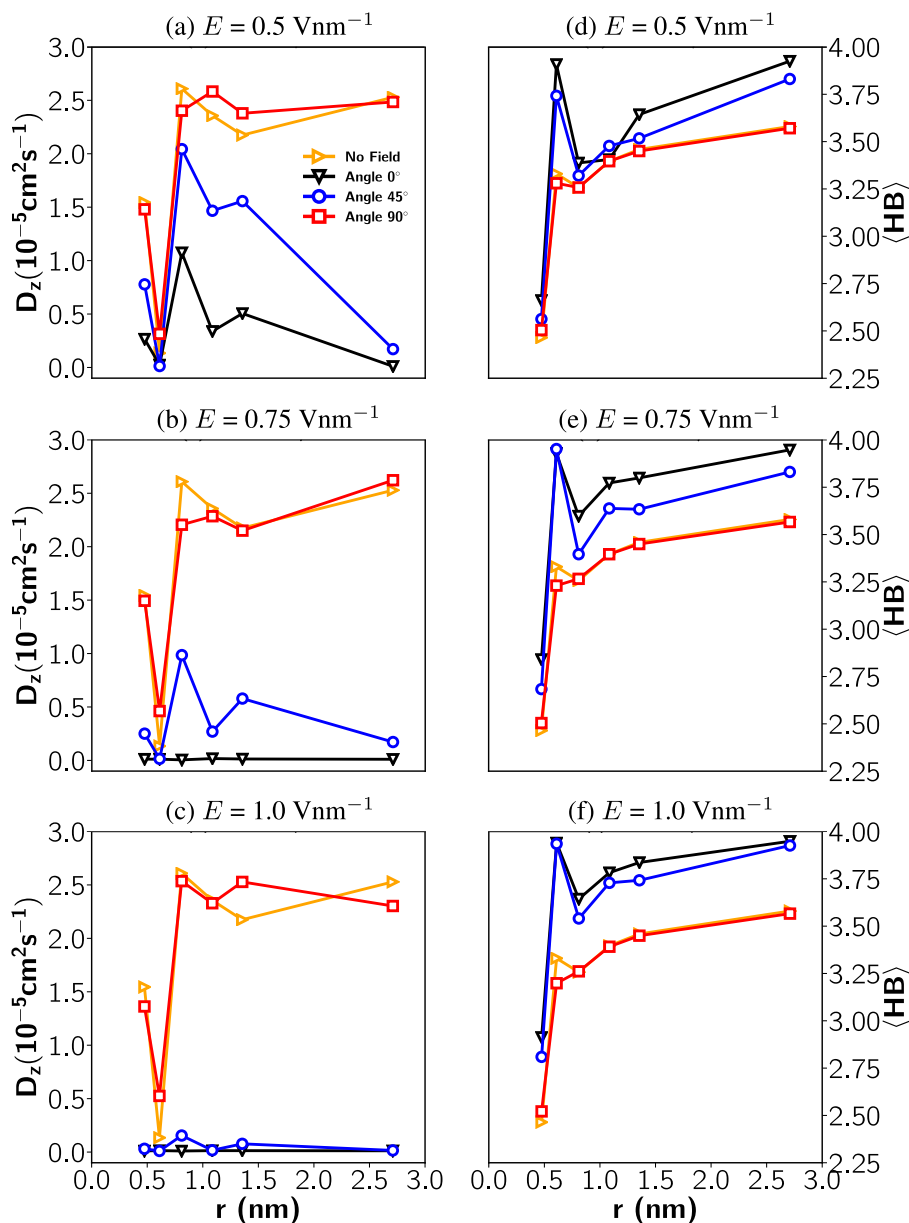


Fig. 2. Water diffusion coefficient (left) and number of HBs (right) as a function of the nanotube radius  $r$  under external electric fields  $E =$  (a, d)  $0.5 \text{ V/nm}$ , (b, e)  $0.75 \text{ V/nm}$ , and (c, f)  $1.0 \text{ V/nm}$  applied in different directions.

monotonic with the nanotube radius. While water shows no diffusion inside  $1.2 \text{ nm}$  diameter long (9,9) nanotube, for larger nanotubes the diffusion increases with  $r$  and tends to the bulk value, which is in accordance with the work of Farimani and Aluru [19].

When the  $0.5 \text{ V/nm}$  field is applied perpendicular to the nanotube axis, the mobility behaves very similarly to the zero field case. Fig. 2(d)–(f) shows the number of HBs versus nanotube radius for different fields and orientations. In the case of the perpendicular field the number of HBs is almost identical to the zero field case, indicating a negligible impact in the water mobility. Remarkably, when the field is applied parallel to the tube axis ( $0^\circ$ ), the diffusion of water decreases drastically in agreement with previous theoretical works [33]. We found that the decrease in mobility goes along with an increase in the number of HBs. The electric field applied along the tube axis increases the connection through HBs and consequently hinders the water mobility.

For the  $45^\circ$  field, we observe intermediate values in the mobility between the parallel and the perpendicular case, with a decrease in the diffusion and an increase in the number of HBs.

If we increase the field magnitude to  $0.75 \text{ V/nm}$ , Figs. 2(b) and (e)

show that even for  $45^\circ$  field water forms a HB network and mobility decreases. The same effect is observed for  $1.0 \text{ V/nm}$  field. The comparison between the diffusion and the number of HBs is consistent with the idea that as the HB network is formed the diffusion decreases.

In order to understand how the increase and direction impacts the mobility of water for specific nanotubes, in Fig. 3 we present the water diffusion coefficient as a function of the applied field intensity for each direction and fixed nanotube radius. For the field applied perpendicular to the nanotube axis, the particles diffuse as in the zero field case with the exception of the (9,9) nanotube. In this case, the diffusion increases almost linearly with  $E$  and becomes  $\sim 3$  times larger than the zero field case. For other directions ( $0^\circ$  and  $45^\circ$ ) the water diffusion is decreased as we increase  $E$  and becomes almost zero for  $E = 1 \text{ V/nm}$ . In this case the field perpendicular to the axis disrupts the perfect HB network present for the zero field system where the mobility is zero since the system forms an ice-like structure. By laterally stressing the HB's the system forms a state that is no longer ice-like.

An important aspect regarding the mobility of confined water is the close relation between structural and dynamical behavior [7,15,8,49,50]. By applying an electric field, we have observed

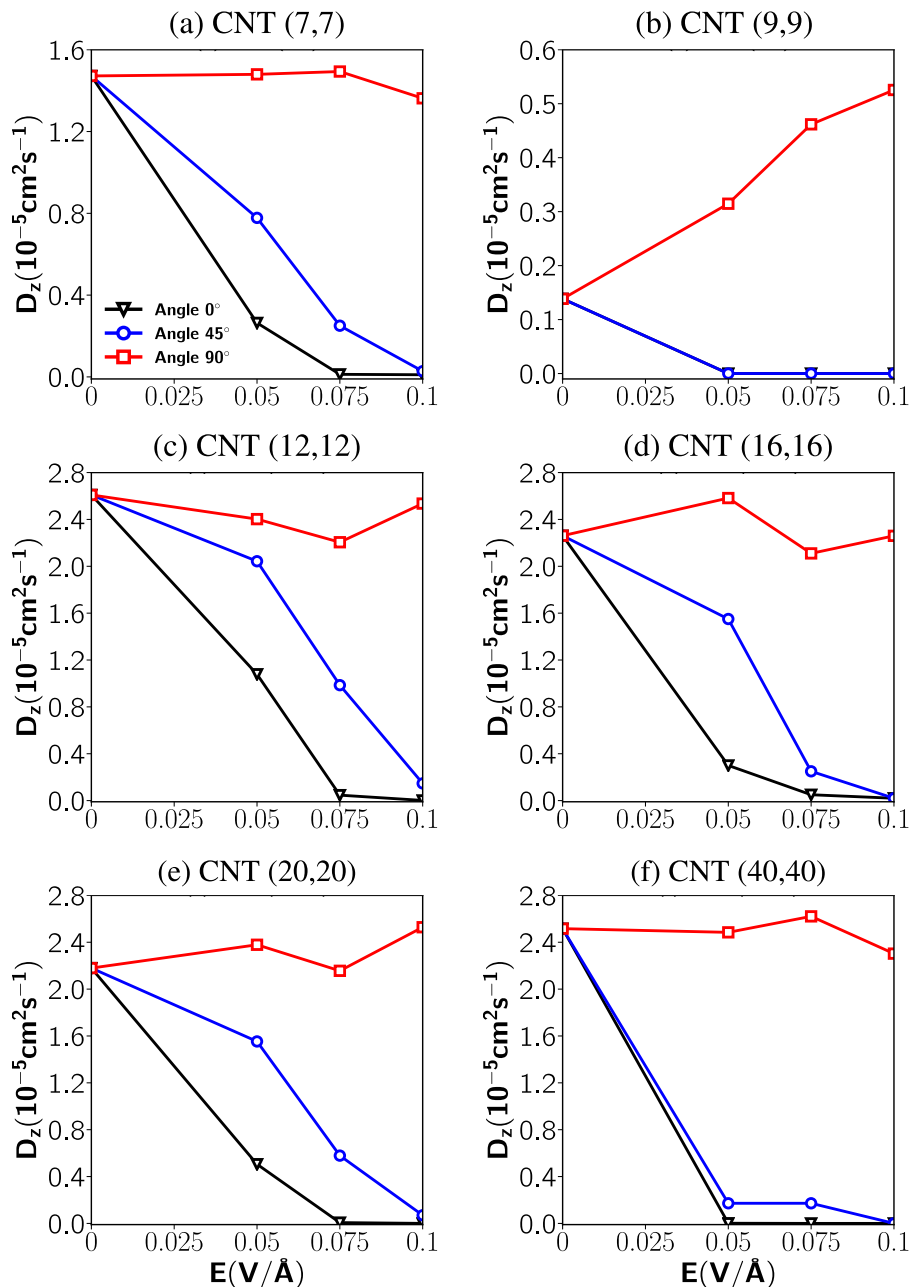


Fig. 3. Water diffusion coefficient as a function of the electric field's magnitude.

dynamical modifications that can be related to structural transitions of water molecules inside the tube. For instance, Winarto et al. [33] found that the water dipole moments can align with the electric field inside the nanotube to increase water density and form ordered ice-like structures. This mechanism induces a transition from liquid to ice nanotubes in a wide range of CNT diameters.

In order to clarify the influence of field direction in the water structure, we show in Fig. 4 the radial density profile of the oxygen atoms as a function of  $r$  for the CNT (9,9). This quantity is calculated by dividing the inner of the CNT in concentric cylindrical shells and averaging the number of oxygen atoms in each shell along the simulation. We can observe that the parallel electric field ( $0^\circ$ ) induces water molecules to occupy positions closer to the center of the tube as compared to the no field case. Additionally, we observe highly ordered ring-like structures, as shown in the inset featuring a frontal snapshot of the system. This strongly packed structure can be linked to an ice-like phase, in accordance with the work of Winarto et al. [33], which can

explain the lowering in water diffusion. It is also interesting to note that as the oxygen atoms aligns with the parallel field, they are carried away from the wall. This distance from the wall, also recognized as a “de-wetting” transition, can lead to a decrease in the dielectric constant as suggested in experiments with planar confinement [30].

On the other hand, as we apply the electric field perpendicular ( $90^\circ$ ) to the tube axis, the water molecules are pushed closer to the hydrophobic CNT wall, breaking the ring structure and increasing the mobility, as shown in Fig. 3(b). The mechanism behind this enhanced diffusion can be understood in terms of the energetic stability, since it is energetically unfavorable for water to be closer to the wall. Particularly, in this case the field affects the water's dipole moment melting its ordered structure at the nanotube wall, leading now to a “wetting” state [51]. As a result, the water-wall repulsion increases water's mean displacement. In other words, in the search for a more stable structure the water molecules experience an increment in mobility.



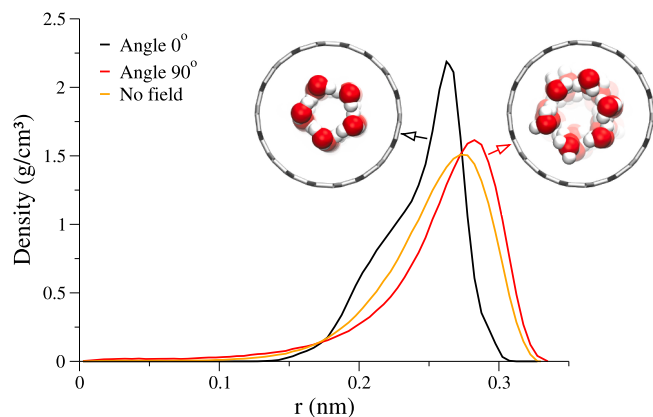


Fig. 4. Radial density profile of oxygen atoms inside CNT (9,9) for  $E = 1.0 \text{ Vnm}^{-1}$  applied parallel (black line) and perpendicular (red line) to the tube axis. The orange line stands for no applied field and  $r = 0$  is at the center of the tube.

#### 4. Summary and conclusions

We studied the influence of electric fields in diffusion, HB network and structure of water confined in CNTs through MD simulations. We found size-dependent diffusion of water under several electric field directions and intensities. There is always a local maxima in diffusion for intermediate nanotubes ( $r = 0.8\text{--}1.0 \text{ nm}$ ).

We also found that large fields induce the orientation of water's dipole moment and in the case of fields applied parallel to the tube, the network becomes more organized and the diffusion decreases. For fields applied perpendicular to the nanotube axis, water dynamics is similar with the no field case for most of the CNTs. The exception is the CNT (9,9) where the diffusion is enhanced by a factor of 3 when we increase the perpendicular field from 0 to 1 V/nm.

These results open the possibility of tuning the water flux inside a CNT by only varying the direction of the applied electric field. It is particularly relevant for application in nanotube membranes, where the water's dipole moment can constitute as an important factor for flux control.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

This work was financed in part by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001. The authors also acknowledge the Brazilian agencies CNPq and INCT-Fcx. ABO thanks the Brazilian agency FAPEMIG for financial support through the Pesquisador Mineiro grant.

#### References

- [1] C.A. Angell, E.D. Finch, P. Bach, Spin-echo diffusion coefficients of water to 2380 bar and  $-20\text{C}$ , *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 3063–3066.
- [2] J.R. Errington, P.G. Debenedetti, Relationship between structural order and the anomalies of liquid water, *Nature* 409 (2001) 318–321.
- [3] P.A. Netz, F.W. Starr, H.E. Stanley, M.C. Barbosa, Static and dynamic properties of stretched water, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 344–348.
- [4] P.A. Netz, F. Starr, M.C. Barbosa, H.E. Stanley, Computer simulation of dynamical anomalies in stretched water, *Braz. J. Phys.* 34 (2004) 24–31.
- [5] M.C. Gordillo, J. Marti, Hydrogen bond structure of liquid water confined in nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 329 (2000) 341–345.
- [6] M.C. Gordillo, J. Marti, Hydrogen bonding in supercritical water confined in carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 341 (2001) 250–254.
- [7] M.H. Köhler, J.R. Bordin, C.F. de Matos, M.C. Barbosa, Water in nanotubes: the surface effect, *Chem. Eng. Sci.* 203 (2019) 54–67.
- [8] M.H. Köhler, C. Gavazzoni, Water freezing in mos2 nanotubes, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 13968–13975.
- [9] M. Majumder, N. Chopra, R. Andrews, B.J. Hinds, Enhanced flow in carbon nanotubes, *Nature* 438 (2005) 44–44.
- [10] D.J. Bonthuis, K.F. Rinne, K. Falk, C.N. Kaplan, D. Horinek, A.N. Berker, L. Bocquet, R.R. Netz, Theory and simulations of water flow through carbon nanotubes: prospects and pitfalls, *J. Phys. Condens. Matter* 23 (2011) 184110.
- [11] G.J. Wang, N.G. Hadjiconstantinou, Layered fluid structure and anomalous diffusion under nanoconfinement, *Langmuir* 34 (2018) 6976–6982.
- [12] P. Sahu, S.M. Ali, The entropic forces and dynamic integrity of single file water in hydrophobic nanotube confinements, *J. Chem. Phys.* 143 (2015) 184503.
- [13] E.M. Kotsalis, J.H. Walther, P. Koumoutsakos, Multiphase water flow inside carbon nanotubes, *Int. J. Multiphase Flow* 30 (2004) 995–1010.
- [14] J. Shiomi, T. Kimura, S. Maruyama, Molecular dynamics of ice-nanotube formation inside carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 12188–12193.
- [15] M.H. Köhler, J.R. Bordin, L.B. da Silva, M.C. Barbosa, Breakdown of the stokes-einstein water transport through narrow hydrophobic nanotubes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 12921–12927.
- [16] F. Calabrò, Modeling the effects of material chemistry on water flow enhancement in nanotube membranes, *MRS Bull.* 42 (2017) 289–293.
- [17] B.H.S. Mendonça, D.N. de Freitas, M.H. Köhler, R.J.C. Batista, M.C. Barbosa, A.B. de Oliveira, Diffusion behaviour of water confined in deformed carbon nanotubes, *Phys. A* 517 (2019) 491–498.
- [18] A. Striolo, The mechanism of water diffusion in narrow carbon nanotubes, *Nano Lett.* 6 (2006) 633–639.
- [19] A. Barati Farimani, N.R. Aluru, Spatial diffusion of water in carbon nanotubes: from fickian to ballistic motion, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 12145–12149.
- [20] M.H. Köhler, J.R. Bordin, L.B. da Silva, M.C. Barbosa, Structure and dynamics of water inside hydrophobic and hydrophilic nanotubes, *Phys. A* 490 (2018) 331–337.
- [21] L. Wang, R.S. Dumont, J.M. Dickson, Nonequilibrium molecular dynamics simulation of water transport through carbon nanotube membranes at low pressure, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 044102.
- [22] Y.-G. Zheng, H.-F. Ye, Z.-Q. Zhang, H.-W. Zhang, Water diffusion inside carbon nanotubes: mutual effects of surface and confinement, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 964–971.
- [23] A.B. Farimani, M. Heiranian, N.R. Aluru, Nano-electro-mechanical pump: giant pumping of water in carbon nanotubes, *Sci. Rep.* 6 (2016) 26211.
- [24] D.J. Bonthuis, J. Zhang, B. Hornblower, J. Mathé, B.I. Shklovskii, A. Meller, Self-energy-limited ion transport in subnanometer channels, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 128104.
- [25] J. Li, X. Gong, H. Lu, D. Li, H. Fang, R. Zhou, Electrostatic gating of a nanometer water channel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 104 (2007) 3687–3692.
- [26] Y. He, G. Sun, K. Koga, L. Xu, Electrostatic field-exposed water in nanotube at constant axial pressure, *Sci. Rep.* 4 (2014) 6596.
- [27] S. Vaitheeswaran, J.C. Rasaiah, G. Hummer, Electric field and temperature effects on water in the narrow nonpolar pores of carbon nanotubes, *J. Chem. Phys.* 121 (16) (2004) 7955–7965.
- [28] H.R. Abbasi, S.M.H. Karimian, Water mass flow rate in a finite swcnt under electric charge: a molecular dynamic simulation, *J. Mol. Liq.* 224 (2016) 165–170.
- [29] J. Su, H. Guo, Control of unidirectional transport of single-file water molecules through carbon nanotubes in an electric field, *ACS Nano* 5 (2011) 351–359.
- [30] L. Fumagalli, A. Esfandiari, R. Fabregas, S. Hu, P. Ares, A. Janardanan, Q. Yang, B. Radha, T. Taniguchi, K. Watanabe, G. Gomila, S. Novoselov, A.K. Geim, Anomalous low dielectric constant of confined water, *Science* 360 (2018) 1339–1342.
- [31] J. Li, W. Li, H. Fang, J. Zhang, Dynamics of evaporation from confined water in a swcnt in the presence of an external field, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 6493–6501.
- [32] Z. Qian, Z. Fu, G. Wei, Influence of electric fields on the structure and structure transition of water confined in a carbon nanotube, *J. Chem. Phys.* 140 (2014) 154508.
- [33] D. Winarto, E. Yamamoto Takaiwa, K. Yasuoka, Structures of water molecules in carbon nanotubes under electric fields, *J. Chem. Phys.* 142 (2015) 124701.
- [34] H. Ye, Y. Zheng, L. Zhou, J. Zhao, H. Zhang, Z. Chen, Divergent effect of electric fields on the mechanical property of water-filled carbon nanotubes with an application as a nanoscale trigger, *Nanotechnology* 29 (2018) 025707.
- [35] H. Ye, D. Li, X. Ye, Y. Zheng, Z. Zhang, H. Zhang, Z. Chen, An adjustable permeation membrane up to the separation for multicomponent gas mixture, *Sci. Rep.* 9 (2019) 7380.
- [36] J. Kou, H. Lu, F. Wu, J. Fan, J. Yao, Electricity resonance-induced fast transport of water through nanochannels, *Nano Lett.* 14 (2014) 4931–4936.
- [37] J. Kou, J. Yao, H. Lu, B. Zhang, A. Li, Z. Sun, J. Zhang, Y. Fang, F. Wu, J. Fan, Electromanipulating water flow in nanochannels, *Angew. Chem.* 127 (2015) 2381–2385.
- [38] M. Zhou, Y. Hu, J. Liu, K. Cheng, G. Jia, Hydrogen bonding and transportation properties of water confined in the single-walled carbon nanotube in the pulse-field, *Chem. Phys. Lett.* 686 (2017) 173–177.
- [39] S. Plimpton, Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *J. Comput. Phys.* 117 (1995) 1–19.
- [40] J. Abascal, C. Vega, A general purpose model for the condensed phases of water: Tip4p/2005, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 234505.
- [41] C. Vega, J.L.F. Abascal, Simulating water with rigid non-polarizable models: a general perspective, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 19663–19688.
- [42] P.M. de Hijes, E. Sanz, L. Joly, C. Valeriani, F. Caupin, Viscosity and self-diffusion of supercooled and stretched water from molecular dynamics simulations, *J. Chem.*

- Phys. 149 (2018) 094503.
- [43] L. Liu, G.N. Patey, Simulated conduction rates of water through a (6,6) carbon nanotube strongly depend on bulk properties of the model employed, *J. Chem. Phys.* 144 (2016) 184502.
- [44] K. Krynicki, C.D. Green, D.W. Sawyer, Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 66 (1978) 199–208.
- [45] M.H. Köhler, L.B. da Silva, Size effects and the role of density on the viscosity of water confined in carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 645 (2016) 38–41.
- [46] Jean-Paul Ryckaert, Giovanni Ciccotti, Herman J.C. Berendsen, Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: Molecular dynamics of n-alkanes, *J. Comput. Phys.* 23 (1977) 327–341.
- [47] S. Nosé, A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Mol. Phys.* 52 (1984) 255.
- [48] H. Ye, H. Zhang, Y. Zheng, Z. Zhang, Nanoconfinement induced anomalous water diffusion inside carbon nanotubes, *Microfluid. Nanofluid.* 10 (2011) 1359–1364.
- [49] T.A. Pascal, W.A. Goddard, Y. Jung, Entropy and the driving force for the filling of carbon nanotubes with water, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 108 (2011) 11794–11798.
- [50] G. Cicero, J.C. Grossman, E. Schwegler, F. Gygi, G. Galli, Water confined in nanotubes and between graphene sheets: a first principle study, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1871–1878.
- [51] A. Kayal, A. Chandra, Wetting and dewetting of narrow hydrophobic channels by orthogonal electric fields: structure, free energy, and dynamics for different water models, *J. Chem. Phys.* 143 (2015) 224708.