

А.Г. Барилка, Р.М. Балабай

## Поведінка потоку органічних рідин всередині вуглецевих нанотрубок

*Криворізький національний університет, пр. Гагаріна 54, Кривий Ріг, 50086,  
barilkaalena@gmail.com, oks\_pol@cabletv.dp.ua*

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів отримано розподіли густини валентних електронів та повні енергії при міграції молекул води (або метанолу) всередині вуглецевої нанотрубки з чистими стінками та покритими зсередини атомами золота. Було встановлено, що масоперенос метанолу через вуглецеві нанотрубки типу «зигзаг» (15,0) відбувається на два порядки затратніше за енергією ніж води. Виявлено, що масоперенос води та метанолу через вуглецеві нанотрубки з покритими атомами золота внутрішніми стінками потребує на порядок більше енергії ніж через чисті нанотрубки.

**Ключові слова:** метод функціоналу електронної густини, метод псевдопотенціалу, нанотрубка, вода, метанол, золото.

*Стаття поступила до редакції 10.04.2016 ; прийнята до друку 30.08.2016.*

### Вступ і постановка задачі

Дослідницькі зусилля протягом останніх 20 років були зосереджені, в основному, на електричних, оптичних та механічних властивостях вуглецевих нанотрубок. Хоча деякі ранні експерименти показали можливість використання вуглецевих нанотрубок (ВНТ) в якості нанорозмірних контейнерів. В останні 5 - 10 років ВНТ стали об'єктом пильного експериментального інтересу з точки зору молекулярного транспорту через них або через зазор між вертикально орієнтованими нанотрубками. Цей інтерес був породжений відкриттям захоплюючих властивостей нанорозмірних трубчатих матеріалів щодо переносу маси. Наприклад, швидкість транспортування води через ВНТ, практично, на чотири-п'ять порядків вище ніж у інших пористих матеріалів порівнянного розміру і дуже близька до каналів біологічних мембран, таких як аквапорін [1].

Метою даної роботи є зрозуміти на атомарному рівні поведінку потоку рідин (води та метанолу) в нанорозмірних обмежених просторах з циліндричною геометрією, зокрема, всередині вуглецевої нанотрубки з чистими стінками і покритими всередині атомами Au (рис. 1). В експериментах роботи [2] було продемонстровано ефект осушування тонкими плівками Au, осаджених

на різні, як вважається, погано змочувані підкладки: графені, SiO<sub>2</sub>.

Нами проведені розрахунки енергетичних бар'єрів міграції (переносу, транспорту) молекул води (метанолу) через нанотрубки типу «зигзаг» (15,0) в рамках методів функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів. Усі розрахунки були зроблені за допомогою власного програмного коду [3].

### I. Моделі та методи обчислення

Усі наші оцінки статичних структурних властивостей через еволюцію енергії базуються на наступних припущеннях: (1) що електрони знаходяться в основному стані по відношенню до миттєвих положень ядер (адіабатичне наближення Борна-Оппенгеймера); (2) що багаточастинкові ефекти оцінюються в межах формалізму локального функціоналу електронної густини; (3) що використовується, так зване, наближення замороженого остову, тобто псевдопотенціали. Теорія псевдопотенціалів дає можливість використовувати зручний математичний апарат функцій Фур'є, тому що завдяки його слабкості у якості базису у розкладі одночастинкових електронних хвильових функцій можливе застосування плоских хвиль. Спираючись на штучну

трансляційну симетрію об'єктів, які ми досліджуємо, вираз для повної енергії просто формулюється в

просторі імпульсів. Повна енергія на одну елементарну комірку має вигляд:

$$\begin{aligned}
 E_{tot} / \Omega = & \sum_{k,G,i} \left| \Psi_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \right|^2 \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 + \frac{1}{2} 4pe^2 \sum_G \frac{|r(\mathbf{G})|^2}{G^2} + \sum_G e_{xc}(\mathbf{G}) r^*(\mathbf{G}) + \\
 & \sum_{G,t} S_t(\mathbf{G}) V_t^L(\mathbf{G}) r^*(\mathbf{G}) + \sum_{k,G,G',i,l,t} S_t(\mathbf{G}-\mathbf{G}') \Delta V_{l,t}^{NL}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \Psi_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \Psi_i^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \\
 & + \left\{ \sum_t a_t \right\} \left[ \Omega^{-1} \sum_t Z_t \right] + \Omega^{-1} g_{Ewald},
 \end{aligned} \tag{1}$$

де  $\mathbf{k}$  має значення із першої зони Бриллюена,  $\mathbf{G}$  - вектор оберненої ґратки,  $\Psi_i(\mathbf{k} + \mathbf{G})$  - хвильова функція,  $i$  - позначає зайняті стани для певного  $\mathbf{k}$ ,  $r(\mathbf{G})$  є коефіцієнт з розкладу густини валентних електронів,  $\sum'$  позначає доданок, у якому вилучено  $\mathbf{G} = 0$ ,  $t$  нумерує атоми в елементарній комірці,  $S_t(\mathbf{G})$  є структурним фактором,  $V_t^L$  є локальний (l-незалежний) сферично симетричний псевдопотенціал,  $l$  - позначає квантове орбітальне число,  $\Delta V_{l,t}^{NL}$  є нелокальна (l-залежна) добавка до  $V_t^L$ ,  $Z_t$  - заряд іона,  $g_{Ewald}$  це енергія Маделунга точкових іонів в однорідному від'ємному фоні.

Коефіцієнти з розкладу Фур'є густини електронного заряду обчислюються через формулу:

$$r(\mathbf{G}) = \sum_i \sum_{\mathbf{G}', a} \Psi_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \Psi_i^*(\mathbf{k} + \mathbf{a} + \mathbf{G}), \tag{2}$$

де  $\Psi_i(\mathbf{k} + \mathbf{G})$  - коефіцієнти розкладу за плоскими хвилями одночастинкової хвильової функції, які одержуються із зонно-структурних,  $a$  - є оператор симетричних перетворень із точкової групи симетрії елементарної комірки.

Для обчислення обмінної та кореляційної енергій на електрон  $e_{xc}$  ми використовували наближення Сіперлі і Олде, яке було параметризоване Педью та Зунге. Інтегрування по  $\mathbf{k}$  замінювалося обчисленням в  $\Gamma$ -точці.

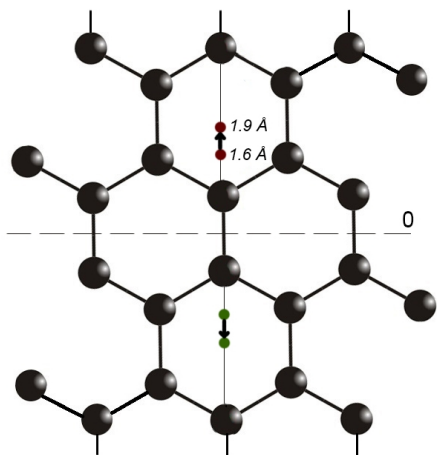
Особливості міграції молекул води та метанолу всередині вуглецевої нанотрубки з чистими стінками і покритими всередині атомами золота оцінювалася

енергетичними затратами під час розповсюдження молекул вздовж вісі ВНТ. Алгоритм обчислення полягав у наступному. Початкова структура модельних об'єктів генерувалася таким чином, щоб молекули органічних рідин були вирівняні в бажаній конфігурації та встановленні на невеликій відстані одна від одної всередині вуглецевої нанотрубки з чистими стінками або покритими атомами золота. При цьому найменше значення відстані між молекулами води (або метанолу) повинно дорівнювати сумі боровських радіусів найближчих атомів, з яких складаються молекули води (або метанолу), що мігрують всередині вуглецевої нанотрубки. Стартова відстань між найближчими атомами кисню в молекулах води (або атомами водню в молекулах метанолу) становила 3,2 Å. Енергія такої структури обчислювалася та зберігалася. Визначався напрямок міграції молекул - він був обраний уздовж вісі вуглецевої нанотрубки та крок зміщення (0,1 Å). Дві молекули води (або метанолу) переміщувались вздовж вісі вуглецевої нанотрубки в протилежних напрямках. Для кожної атомної конфігурації, що відповідала елементарному кроку переміщення, обчислювалася повна енергія, тим самим, генеруючи енергетичний рельєф уздовж траєкторії міграції води (або метанолу) всередині вуглецевої нанотрубки.

На рис. 1. схематично показана міграція молекули води (або метанолу) всередині вуглецевої нанотрубки. Стрілкою позначено напрям руху молекули води (або метанолу), а крапками - стартова і кінцева позиції молекул, в яких обчислювалася енергія досліджуваного об'єкта.

У зв'язку з тим, що алгоритм обчислень передбачав наявність трансляційної симетрії в досліджуваній атомній системі, спочатку була створена суперкомірка тетрагонального типу. Її параметри і атомний базис визначалися об'єктом дослідження. Атомний базис примітивної комірки штучної решітки для відтворення міграції води всередині вуглецевої нанотрубки з чистими стінками та покритими всередині атомами золота складався із 126 та 146 атомів відповідно; а для відтворення

## II. Результати обчислення та їх обговорення



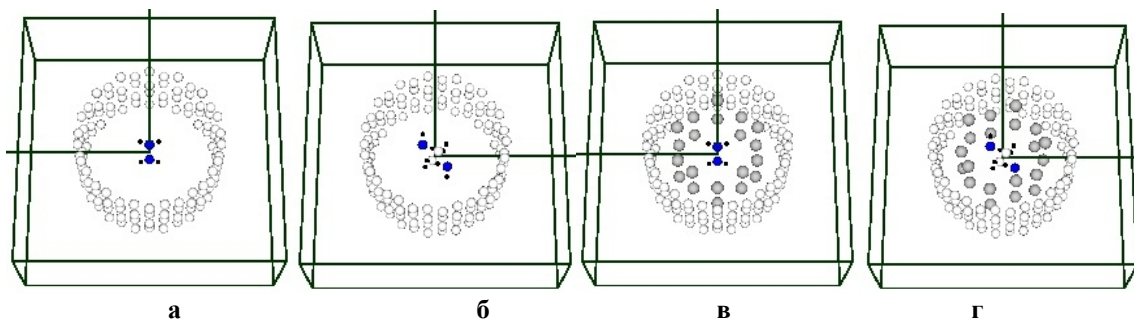
**Fig. 1.** The schematic illustration of the migration of the molecule of water (or methanol) inside carbon nanotube.

потоку метанолу всередині нанотрубки – з 132 та 152 атомів (рис. 2). При цьому на 120 атомів карбону вуглецевої нанотрубки приходить 20 атомів золота, які розташовуються в радіальному напрямку безпосередньо над атомами карбону. Трансляція описаних комірок приводила до формування потоку молекул води (метанолу) всередині нескінченної вуглецевої нанотрубки з чистими стінками та покритими всередині атомами золота з лінійною густиною у 2 молекули на 8,526 погонних Å.

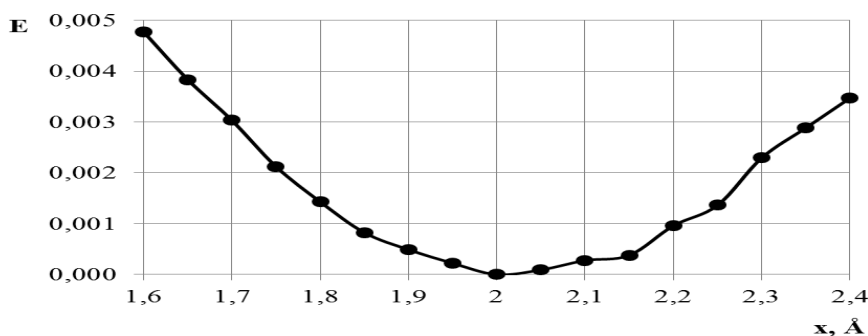
На підставі результатів обчислень, виконаних за допомогою власного програмного коду [3], розрахована повна енергія моделі атомних систем, просторові розподіли густини валентних електронів і перетини цих просторових розподілів. На рис. 3-рис. 6 приводяться зміни повної енергії атомної системи: вуглецева нанотрубка з чистими стінками та покритими атомами золота під час міграції уздовж її вісі молекул води (або метанолу).

Рис. 3 та рис. 5 що відображають потенціальні рельєфи міграції молекул води або метанолу (відповідно) вздовж вісі вуглецевої нанотрубки з чистими стінками. Характери зміни енергії на рисунках мають правильні синусоїдні вигини – на рис. 3 та рис. 5 показані тільки частини шляху, що проходять молекули уздовж правильного, періодичного розташування атомів карбону, котрими викладені стінки ВНТ. При цьому різниця енергій між максимумом та мінімумом потенціального рельєфу для міграції молекул води складає 0.0048, а для молекул метанолу – 0.011 атомних одиниць на один атом. Видно, що перенос метанолу у ВНТ відбувається, майже, на два порядки затратніше за енергією.

Коли ж молекули води або метанолу (див. рис. 4 та рис. 6 відповідно) мігрують всередині вуглецевої нанотрубки зі стінками покритими атомами золота, енергетичний профіль має інший характер. Так, спостерігаємо немонотонні коливання величини повної енергії атомної системи. Немонотонність зв'язана з не суцільним покриттям стінок ВНТ



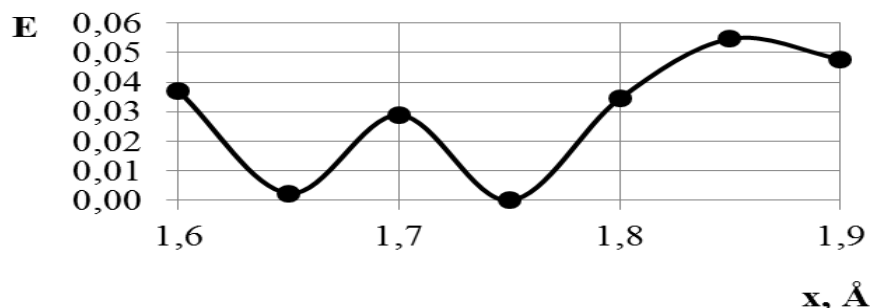
**Fig. 2.** The supercell of the model superstructure for the flow of water or methanol inside nanotube with clean walls (a, b) and inside covered by the gold atoms (c, d).



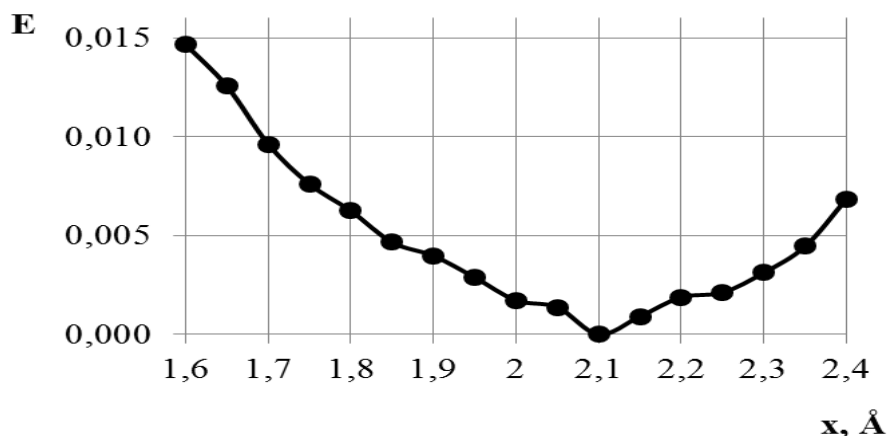
**Fig.3.** The potential relief of the displacement of water molecules along the axis of carbon nanotube with clean walls. Energy is supplied in atomic units per atom, distance - in Å.

атомами золота. При цьому різниця енергій між максимумом та мінімумом потенціального рельєфу для міграції молекул води складає 0.0546, а для молекул метанолу – 0.0898 атомних одиниць на один атом. Рух молекул у цьому випадку потребує більших енергетичних затрат.

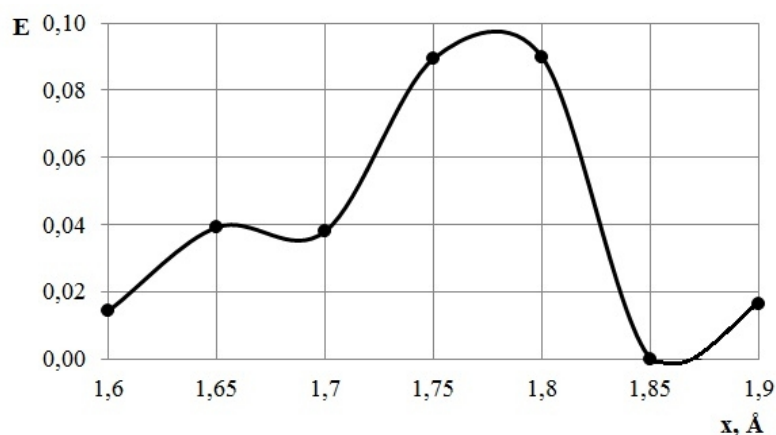
На рис. 7 - рис. 10. приводяться зміни просторових розподілів густини валентних електронів, що супроводжують міграцію молекули води (або метанолу) уздовж вісі вуглецевої нанотрубки з чистими стінками та покритими



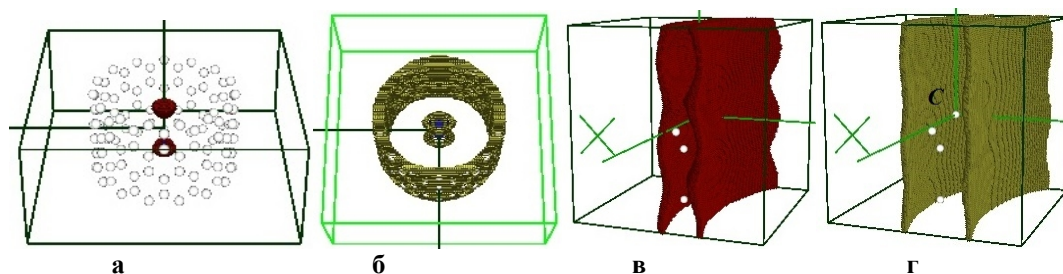
**Fig.4.** The potential relief of the displacement of water molecules along the axis of carbon nanotube with walls covered the atoms of gold. Energy is supplied in atomic units per atom, distance - in Å.



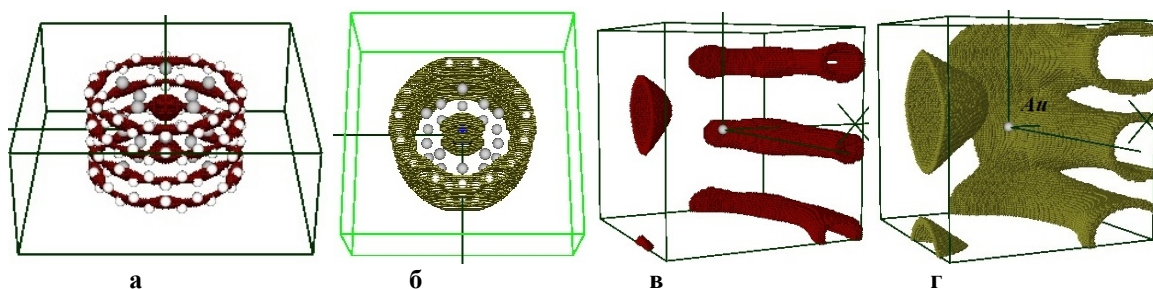
**Fig.5.** The potential relief of the displacement of methanol molecules along the axis of carbon nanotube with clean walls. Energy is supplied in atomic units per atom, distance - in Å.



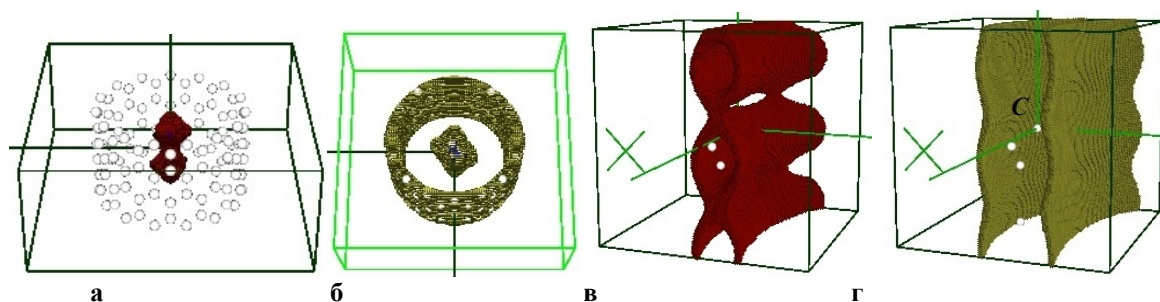
**Fig.6.** The potential relief of the displacement of methanol molecules along the axis of carbon nanotube with walls covered the atoms of gold. Energy is supplied in atomic units per atom, distance - in Å.



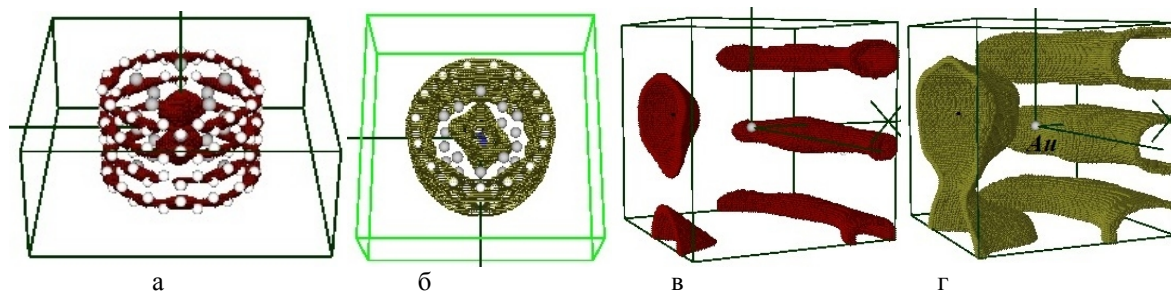
**Fig. 7.** Spatial distribution of the valence-electron density for isovalues 0.7-0.8 times the maximum (a) and isovalues 0.4-0.5 times the maximum (b) water molecules which migrate along the axis of carbon nanotubes with clean walls and spatial distribution of the valence-electron density for isovalues 0.7-0.8 times the maximum (c) and isovalues 0.4-0.5 times the maximum (d) near carbon atom around a radius of 2.65 Å. The distance between the oxygen atoms that comprise water molecules is 3.2 Å.



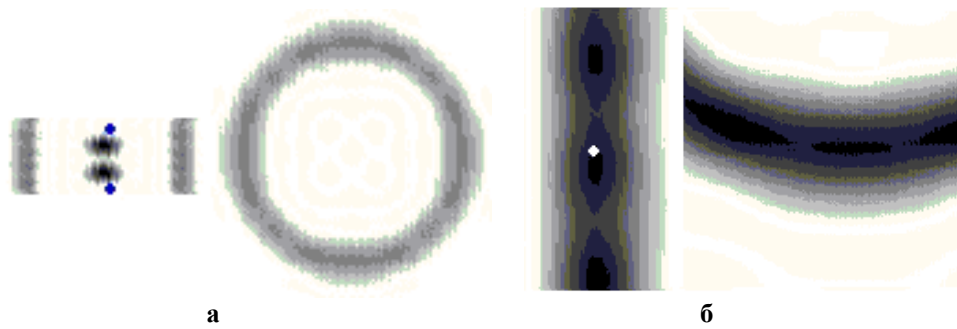
**Fig. 8.** Spatial distribution of the valence-electron density for isovalues 0.7-0.8 times the maximum (a) and isovalues 0.4-0.5 times the maximum (b) water molecules which migrate along the axis of carbon nanotubes with walls covered the atoms of gold and spatial distribution of the valence-electron density for isovalues 0.7-0.8 times the maximum (c) and isovalues 0.4-0.5 times the maximum (d) near gold atom around a radius of 2.65 Å. The distance between the oxygen atoms that comprise water molecules is 3.2 Å.



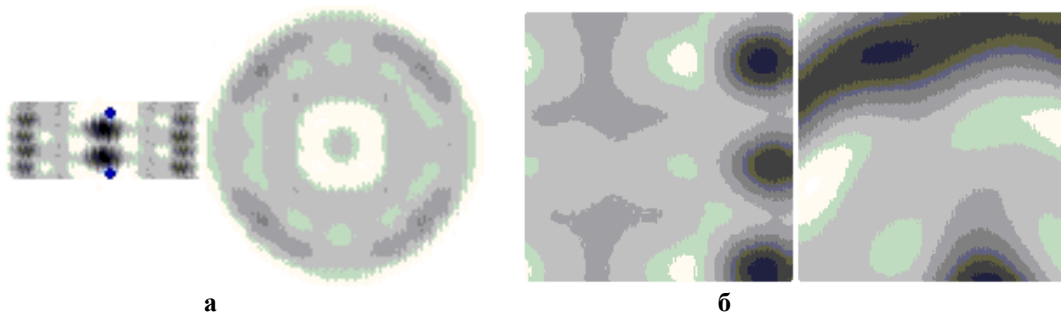
**Fig. 9.** Spatial distribution of the valence-electron density for isovalues 0.7-0.8 times the maximum (a) and isovalues 0.4-0.5 times the maximum (b) methanol molecules which migrate along the axis of carbon nanotubes with clean walls and spatial distribution of the valence-electron density for isovalues 0.7-0.8 times the maximum (c) and isovalues 0.4-0.5 times the maximum (d) near carbon atom around a radius of 2.65 Å. The distance between the hydrogen atoms that comprise methanol molecules is 3.2 Å.



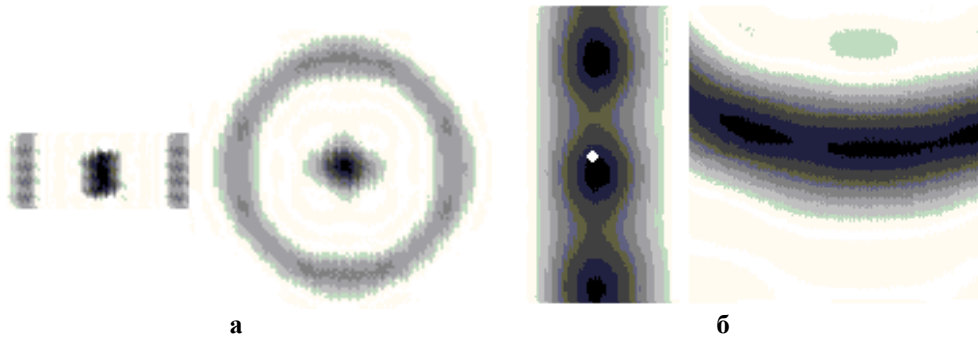
**Fig. 10.** Spatial distribution of the valence-electron density for isovalues 0.7-0.8 times the maximum (a) and isovalues 0.4-0.5 times the maximum (b) methanol molecules which migrate along the axis of carbon nanotubes with walls covered the atoms of gold and spatial distribution of the valence-electron density for isovalues 0.7-0.8 times the maximum (c) and isovalues 0.4-0.5 times the maximum (d) near gold atom around a radius of 2.65 Å. The distance between the hydrogen atoms that comprise methanol molecules is 3.2 Å.



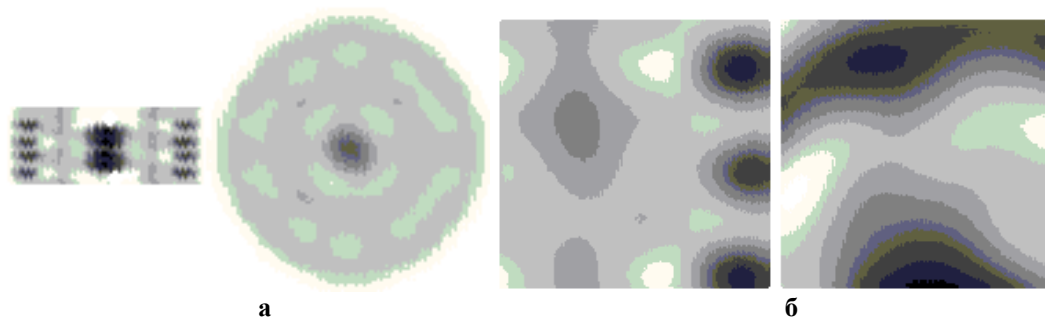
**Fig.11.** Mutually perpendicular cross-sections of the spatial density distributions of valence electrons of atomic system consisting of water molecules which migrate along the axis of carbon nanotube with clean walls (a) and near carbon atom around a radius of 2.65 Å (b). The distance between the oxygen atoms that comprise water molecules is 3.2 Å.



**Fig.12.** Mutually perpendicular cross-sections of the spatial density distributions of valence electrons of atomic system consisting of water molecules which migrate along the axis of carbon nanotube with walls covered the atoms of gold (a) and near gold atom around a radius of 2.65 Å (b). The distance between the oxygen atoms that comprise water molecules is 3.2 Å.



**Fig.13.** Mutually perpendicular cross-sections of the spatial density distributions of valence electrons of atomic system consisting of methanol molecules which migrate along the axis of carbon nanotube with clean walls (a) and near carbon atom around a radius of 2.65 Å (b). The distance between the hydrogen atoms that comprise methanol molecules is 3.2 Å.



**Fig.14.** Mutually perpendicular cross-sections of the spatial density distributions of valence electrons of atomic system consisting of methanol molecules which migrate along the axis of carbon nanotube with walls covered the atoms of gold (a) and near gold atom around a radius of 2.65 Å (b). The distance between the hydrogen atoms that comprise methanol molecules is 3.2 Å.

атомами золота. На рис. 11 - рис. 14. приводяться перетини цих розподілів у взаємно перпендикулярних напрямках.

Елементарні атомні процеси, що протікають всередині вуглецевої нанотрубки під час міграції води чи метанолу визначаються взаємодіями молекул, що рухаються, з поверхнею нанотрубки. Був зафіксований обмін електронним зарядом між молекулами, що мігрують, з атомами золота (див. рис. 8 та рис. 10).

всередині вуглецевої нанотрубки з чистими стінками та покритими зсередини атомами золота.

Масоперенос метанолу через вуглецеві нанотрубки типу «зигзаг» (15,0) відбувається на два порядки затратніше за енергією ніж води.

Масоперенос води та метанолу через вуглецеві нанотрубки з покритими атомами золота внутрішніми стінками потребує на порядок більше енергії ніж через чисті нанотрубки.

## Висновки

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів отримані розподіли густини валентних електронів та повні енергії при міграції молекул води або метанолу

**Барилка А.Г.** - аспірант кафедри фізики та методики її навчання;

**Балабай Р.М.** - доктор фізико-математичних наук, доцент, професор кафедри фізики та методики її навчання.

- [1] M. Majumder, *Science and Engineering (Elsevier Science)* 1, 291 (2010).
- [2] S.-H. Lee et al, *Appl. Phys. A* 118, 389 (2015).
- [3] R.M. Balabai, *Ukr. J. Phys.* 58(4), 389 (2013).

A.G. Barilka, R.M. Balabai

## The Flow Behavior of Organic Liquids Inside Carbon Nanotubes

*Kryvyi-Rig National University, 54, Gagarin Ave., Kryvyi Rig 50085, Ukraine; [barilkaelena@gmail.com](mailto:barilkaelena@gmail.com), [oks\\_pol@cabletv.dp.ua](mailto:oks_pol@cabletv.dp.ua)*

Within the methods of electron density functional and ab initio pseudopotential, it were obtained the spatial distributions of density of valence and the total energy for migration of water (or methanol) inside carbon nanotubes with clean walls and lined inside with gold atoms. It was found that the mass transfer of methanol through the carbon nanotubes of the zigzag type (15,0) is two orders of magnitude more energy than water.. It was revealed that the mass transfer of water and methanol through carbon nanotubes covered with gold atoms on the inner sides requires an order of magnitude more energy than pure nanotubes.

**Keywords:** the electron density functional method, the pseudopotential method, nanotube, water, methanol, gold.