

Estudi del transport d'aigua a través de nanotubs de carboni

- Treball Final de Simulacions de Sistemes Nanomètrics -

Daniel Bedmar Romero

Estudiar el transport d'aigua a escala molecular és de gran interès científic, ja que l'aigua juga un paper clau com a solvent en moltíssims processos químics, sobretot en els biològics. A mesura que la ciència avança a l'escala molecular, la comprensió de com difon l'aigua a través de petits canals és més important. En aquest treball estudiarem la saturació del transport d'aigua a través de nanotubs de carboni.

1 INTRODUCCIÓ

Durant el segle XXI els nanotubs de carboni s'han consolidat com a la molècula estrella de la nanociència a causa del gran interès que, tant ells, com el seu progenitor, el grafè, han suscitat en la comunitat científica. Aquest interès, però, està justificat, ja que aquests materials presenten propietats impressionants.

Els nanotubs de carboni han demostrat propietats electròniques increïbles, ja que depenen de la seva estructura poden ser conductors o semiconductors, una impressionant resistència a la vegada que una impressionant flexibilitat, una gran capacitat de dissipació de la calor i moltíssimes més propietats les quals han situat els nanotubs de carboni en el punt de mira de diferents camps d'investigació, però, en el nostre cas no són les que més ens interessin.

L'estudi dels nanotubs de carboni en el camp de la fluídica o la nano fluídica està justificat perquè els nanotubs de carboni presenten un altíssim aspect ratio, és a dir, la seva longitud és molt gran comparada amb el seu diàmetre, presenten unes superfícies extremadament llises i, a més a més, molt hidrofòbiques, aquestes propietats, juntament amb diàmetres inferiors o al voltant del nanòmetre (valgui la redundància) provoquen que el transport d'aigua a través dels nanotubs de carboni sigui extremadament eficient.

Tot i aquestes propietats, l'estructura d'un nanotub de carboni, com es pot veure en la figura (1) és molt senzilla, ja que és pot imaginar un nanotub de carboni com l'enrotllament d'una llàmina de grafè i, depenent de com es dongui aquest hipotètic enrotllament podem definir un "vector d'enrotllament" (n,m) el qual ens donarà tant la quiralitat com el diàmetre del nanotub, definit com:

$$d_{in} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} - 2r_c \quad (1)$$

2 METODOLOGIA

2.1 Preparació de l'estructura

Per poder simular el transport d'aigua a través de nanotubs de carboni he utilitzat el programa NAMD [2] per poder utilitzar mètodes de dinàmica molecular, ja que amb aquests mètodes obtenim la precisió necessària pels meus estudis, però podem utilitzar sistemes amb bastants àtoms (3732 en el meu cas) sense que el cost computacional sigui desorbitat. Per a simulacions de

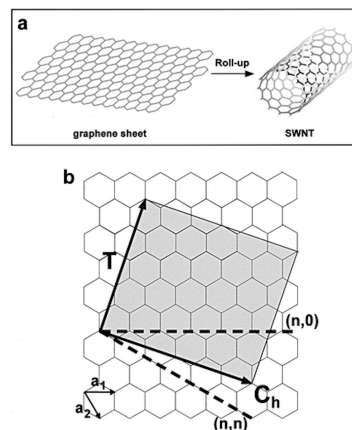


Figure 1: Figura on podem apreciar l'esquema de l'estructura d'un nanotub de carboni [1]

dinàmica molecular necessitem diferents fitxers d'inputs.

Primer de tot, necessitem un fitxer .pdb i un fitxer .psf en els quals estàn definides les coordenades de tots els àtoms, així com els enllaços que formen, els angles d'aquests i els diferents diedres. Amb aquests fitxers estem definint l'estructura a simular i algunes propietats bàsiques d'aquesta, com ara bé les característiques dels àtoms.

Per construir la meua estructura 2 he utilitzat materials que ja havia preparat en una sessió anterior d'aquest curs. En aquesta sessió es va construir un sistema consistent d'un nanotub (6,6) de 8.1 Å de radi i 13.5 Å de longitud amb dos reservoris d'aigua en cada un dels extrems. En el meu cas he duplicat aquesta estructura per poder obtenir resultats més significants. La generació d'aquesta estructura, i la seva visualització, l'he

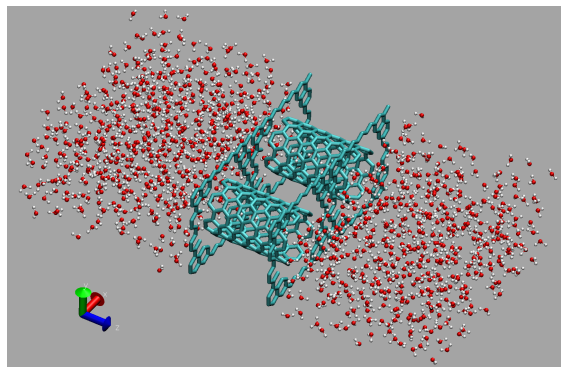


Figure 2: Estructura que utilitzarem en les simulacions

realitzat amb el programa VMD [3], ja que aquest programa porta instal·lats pluguins molt útils per modelitzar estructures i una consola Tk per poder manipular amb facilitat el sistema.

El primer pas és utilitzar el pluguin "Nanotube Builder" [4] per generar un nanotub de carboni. Després, amb el mateix pluguin crear una làmina de grafè de 15x15 Å d'àrea. A continuació farem un forat circular en el centre de la làmina de grafè i mourem la làmina per a fer coincidir el forat amb la boca del nanotub de carboni. Després repetim el procés amb un altre làmina de grafè però fent-la coincidir amb l'altre extrem del nanotub de carboni. A continuació farem servir el pluguin "Merge Structures" [5]. Amb aquest pluguin el que aconseguim

es unificar les tres estructures (les dues làmines i el nanotub) en una sola. Per duplicar l'estructura podem moure tota la nova estructura de manera que si carreguem de nou l'estructura no se superposin entre si i tornem a fer servir el plugin "Merge Structures". Finalment, utilitzarem el plugin "Add solvation Box" [6] per poder afegir molècules d'aigua i simular els repositoris d'aigua, aquest plugin ens permet crear un espai on s'afegirien molècules d'aigua que solvataran les estructures que es trobin en aquell espai. En el nostre cas, una vegada solvatades les estructures haurem d'usar la TkConsole per seleccionar les molècules d'aigua entre les làmines de grafè i eliminar-les.

Un últim detall però, crucial per aquesta simulació es definir el factor beta de tots els àtoms de Carboni com a 1.00, ja que més tard necessitarem fer una distinció entre els àtoms que volem que es moguin i els que volem que es quedin fixes.

2.2 Camps de Forces

Els altres fitxers necessaris per a fer simulacions de dinàmica molecular són els fitxers de camps de força. Aquests fitxers són summament importants per aquestes simulacions, ja que són els que definiran com cada element de la simulació interaccionarà amb la resta d'elements. En el nostre cas utilitzarem dos camps de força.

Per a les molècules d'aigua farem servir el model TIP3P de l'aigua. Aquest model de l'aigua la defineix com una estructura rígida en la qual els enllaços no vibren ni canvien els seus angles i li dona una certa càrrega negativa a l'àtom d'oxigen i una certa càrrega positiva a l'hidrogen. Tot i que aquesta pot semblar una simulació massa grollera per estudiar el comportament d'unes poques molècules d'aigua, en el nostre cas, on volem estudiar el comportament de moltes molècules d'aigua en conjunt, és bastant bona. A més a més, les càrregues dels àtoms ens permet estudiar el transport de l'aigua modulats pels ponts d'hidrogen entre les molècules d'aigua.

Per als àtoms de Carboni utilitzarem una versió reduïda del camp de força CHARM22 en la qual només definim el comportament dels àtoms de Carboni, modelitzant els potencials com a potencials de Lennard-Jones. Aquesta versió reduïda és suficient, ja que realment no volem estudiar com les molècules d'aigua (o altres molècules) interaccionen i reaccionen amb el Carboni ni tampoc volem veure com es comportaria l'estructura amb el pas del temps, volem fer una simulació més reduïda.

2.3 Simulacions

Farem dos tipus de simulacions, el primer tipus serà una equilibració i l'altre serà una simulació en condicions de no equilibri on afegirem una pressió sobre les molècules d'aigua.

En les simulacions d'equilibri l'objectiu és simular com es comportarien les molècules del sistema en condicions d'equilibri. Les condicions d'equilibri seràn les que cadascú defineixi i el programa buscarà simular de manera que trobi els estats de mínima energia. D'aquesta manera, si l'estructura que hem preparat tingués algun tipus d'enllaços o col·locacions de les molècules que fos molt inverosímil aquestes evolucionarien cap a un estat el qual fos més possible que pasés de manera espontània a les condicions fixades. En el nostre cas, aquestes condicions

són 300K de temperatura, pressió atmosfèrica, cap força aplicada sobre els àtoms, amb els àtoms de carboni fixes i una "simulation box" de $34.4 \times 17.01 \times 80$ Å en x,y y z respectivament. A més, mantindrem la pressió, la temperatura i el nombre de partícules constants durant la simulació.

L'altre tipus de simulacions i, el que realment ens interessarà, serà una simulació en la qual aplicarem una força a totes les molècules d'aigua (realment només als àtoms d'Oxigen però, gràcies al model TIP3P de l'aigua això serà suficient) en la direcció z+, de manera que tingui el sentit paral·lel als nanotubs de carboni i les molècules es vegin empenyides cap a la boca del nanotub.

Aquesta simulació utilitzarà les coordenades dels àtoms obtingudes en la simulació d'equilibració com a les coordenades originals i, gràcies a un script tcl que podem trobar en un tutorial per aprendre a utilitzar namd [7] podrem modular la pressió que volem aplicar sobre el sistema. En aquest script podrem definir quina força s'aplica a cada partícula i sobre quina regió s'aplicarà aquesta força. Cal tindre en compte que la força que s'aplica ve definida en unitats de Kcal/mol·Å, de manera que per obtenir la pressió que s'efectua sobre el sistema caldrà fer els factors de conversió corresponents, que, en aquest cas, seria multiplicar la força per 4.18410^{12} i la quantitat de mols d'aigua sobre els quals s'exercirà la força i després dividir per l'àrea perpendicular a la zona on s'aplicarà aquesta força.

2.4 Anàlisi

Per fer l'anàlisi d'aquestes simulacions he utilitzat els scripts de tcl proporcionats als tutorials de NAMD [7] amb la modificació feta pel Dr. Jordi Faraudo [8] al seu GitHub en la qual es desa l'evolució de la permeació i el flux d'aigua en cadascun dels passos fets a la simulació. Després d'utilitzar aquests scripts a cadascuna de les simulacions he fet un codi Python per tal de que representi l'evolució de la permeació de les molècules d'aigua en funció del temps transcorregut i un altre per a que representi el flux total d'aigua en cadascuna de les simulacions. Tots aquests codis es poden trobar en el repositori GitHub on s'ha trobat aquest treball [9].

3 RESULTATS

Els resultats que he obtingut són bastants sorprenents, la veritat. Al fer l'anàlisi de dades esperava veure com el flux de molècules d'aigua augmentava linealment, seguint l'equació de Hagen-Poiseuille [10], la qual estableix que el flux creix linealment amb la pressió.

En canvi, el que he obtingut jo, com podem veure en les figures (3) i (4) ens indica que per molt que pujem la pressió, tant, el flux d'aigua com la permeació de molècules d'aigua a través dels nanotubs no sembla augmentar de manera significativa, sinó que aquesta es va estabilitzant. Com si haguéssim arribat a un límit de saturació.

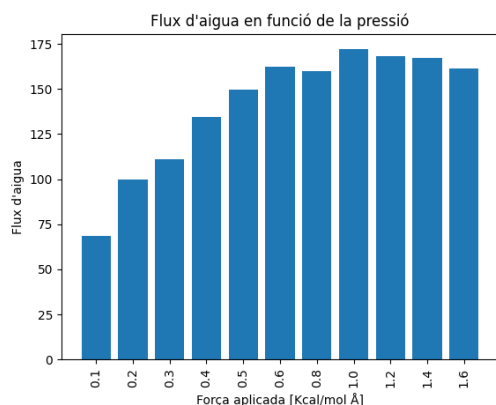


Figure 3: Estructura que utilitzarem en les simulacions

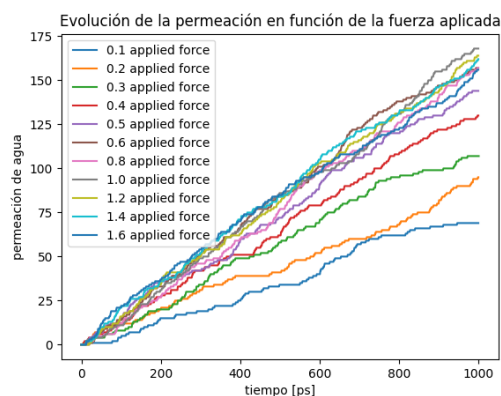


Figure 4: Estructura que utilitzarem en les simulacions

4 CONCLUSIONS

La meua conclusió és que el que he trobat com a resultats no és la saturació dels canals dels nanotubs de carboni, sinó que he trobat la quantitat màxima de fluxe d'aigua que pot atravesar el nanotub en el temps transcorren la simulació, ja que totes elles han estat executades la mateixa quantitat de temps.

REFERENCES

- [1] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber, "Structure and electronic properties of carbon nanotubes," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 2794–2809, April 2000.
- [2] Theoretical and Computational Biophysics Group, "Namd." <https://www.ks.uiuc.edu/Research/namd/>, Fecha de acceso.
- [3] Theoretical and Computational Biophysics Group, "Vmd." <https://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>, Fecha de acceso.
- [4] Theoretical and Computational Biophysics Group, "Nanotube plugin for vmd." <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/plugins/nanotube/>, Fecha de acceso.
- [5] Theoretical and Computational Biophysics Group, "Mergestructs plugin for vmd." <https://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/plugins/mergestucts/>, Fecha de acceso.
- [6] Theoretical and Computational Biophysics Group, "Solvate plugin for vmd." <https://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/plugins/solvate/>, Fecha de acceso.
- [7] Theoretical and Computational Biophysics Group, "Namd tutorials." <http://www.ks.uiuc.edu/Training/Tutorials/#namd>, Fecha de acceso.
- [8] jfaraudo, "Examples_namd repository." https://github.com/jfaraudo/Examples_NAMD.git, Fecha de acceso.
- [9] DaniBedmar, "Treball_final repository." https://github.com/DaniBedmar/Treball_Final.git, Fecha de acceso.
- [10] S. P. Suter and R. Skalak, "The history of poiseuille's law," *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 25, no. 1, pp. 1–20, 1993.