

H₂ DENTRO DE SWNTs

Recibido: 28 de Mayo, 2021 • Aceptado: 12 de Agosto, 2021

Autores:

Eduardo Ariel Crespo ^{*1,2}

 <https://orcid.org/0000-0002-1432-3308>

Juan Manuel Gonzalez ¹

 <https://orcid.org/0000-0001-9193-0921>

Eduardo Marcial Bringa ^{3,4,5}

 <https://orcid.org/0000-0002-1403-1954>

¹ Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Neuquén, Avenida Rotter s/n, 8318, Plaza Huincul, Neuquén, Argentina.

² Departamento de Física, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400, 8300, Neuquén, Argentina.

³ Facultad de Ingeniería, Universidad de Mendoza, 5500 Mendoza, Argentina.

⁴ CONICET, Argentina.

⁵ Centro de Nanotecnología Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Mayor. Chile.

Contacto:

*Autor a quien la correspondencia debe ser dirigida: cresporama@gmail.com

Roles autorales:

Conceptualización: Eduardo Ariel Crespo, Eduardo Marcial Bringa.

Curaduría de datos: Juan Manuel Gonzalez.

Investigación: Eduardo Ariel Crespo.

Escritura Revisión Edición: Eduardo Ariel Crespo.

Cómo citar este artículo:

Crespo, E.A., González, J.M., Bringa, E.M. H₂ DENTRO DE SWNTs. Revista *Rumbos Tecnológicos*, Volumen 13, 2021, pp. 67-73. Secretaría de Ciencia, Tecnología y Posgrado, Facultad Regional Avellaneda, Universidad Tecnológica Nacional. <http://rumbostecnologicos.utnfrainvestigacionyposgrado.com/tipo-de-articulo/articulos/h2-dentro-de-swnts/>



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional

RESUMEN

Empleando dinámica molecular se estudia el comportamiento de un nanotubo de C de pared simple (SWNT) de diámetro 2nm con H₂ en su interior. Para varias densidades de H₂ (de 6.32 a 36.50 Kg/m³) y temperaturas (de 200 a 1000K) se estudia la estabilidad y comportamiento del sistema. Se calculan distribuciones de energías cinéticas atómicas. Se calculan velocidades cuadráticas medias de las moléculas de H₂. Se estiman las presiones de H₂ dentro del SWNT.

Palabras Claves: Nanotubo, SWNT, H₂, Dinámica molecular LAMMPS

ABSTRACT

Using molecular dynamics, the behavior of a single-walled C nanotube (SWNT) with a diameter of 2nm with H₂ inside is analyzed. For various densities of H₂ (from 6.32 to 36.50 Kg/m³) and temperatures (from 200 to 1000K) the stability and behavior of the system is studied. Atomic kinetic energy distributions are calculated. Mean square velocities of the H₂ molecules are calculated. H₂ pressures within the SWNT are estimated.

Key-words: Nanotube, SWNT, H₂, Molecular dynamics LAMMPS

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Se denomina SWNT (Single Walled Nano Tube) a un tubo de diámetro del orden del nanómetro construido de una sola lámina de grafeno. Los SWNTs tienen propiedades inusuales que son valiosas para la nanotecnología. En futuras aplicaciones podría empleárselos para almacenar y transportar H₂ a altas presiones a escala nanométrica (Nguyen, 2018).

Dependiendo de la manera como se conforma la lámina original de grafeno, el resultado puede llevar a nanotubos de distinto diámetro y geometría interna. La forma de envolver la hoja de grafeno está representada por un par de índices (n,m). Los números enteros n y m indican el número de vectores de unidad a lo largo de dos direcciones en el panel de red cristalina del grafeno. Si m = 0, los nanotubos se llaman nanotubos zigzag, y si n = m, los nanotubos se llaman nanotubos de sillón. En general se refiere a esta propiedad como quiralidad.

La interacción del grafeno y en particular los SWNTs con moléculas de H₂ puede abordarse por medio de simulaciones atomísticas que permiten obtener resultados comparables con datos experimentales, pero además brindar información no asequible por vía experimental (Yoshihiko, 2003; Kunar, 2014; Crespo, 2018). En particular la dinámica molecular (MD) es muy útil debido que permite que átomos y moléculas interactúen por un período de tiempo, permitiendo una visualización del movimiento de las partículas. Esta técnica fue concebida dentro de la física teórica y actualmente es ampliamente utilizada en el campo de la biofísica y la ciencia de materiales. La MD resulta ser una herramienta de diseño en nanotecnología, permitiendo predecir el comportamiento molecular de los dispositivos en la nanoescala.

En este trabajo se estudia empleando dinámica molecular en código LAMMPS (PLIMPTON, 1995) el comportamiento de un SWNT (sillón n=m=15) de diámetro 2nm con H₂ en su interior. Para varias densidades de H₂ (de 6.32 a 36.50 Kg/m³) y temperaturas (de 200 a 1000K) se estudia la estabilidad y comportamiento del sistema. Se calculan distribuciones de energías cinéticas atómi-

cas. Se calculan velocidades cuadráticas medias de las moléculas de H₂. Se estiman las presiones de H₂ dentro del SWNT.

METODOLOGÍA

Para describir la interacción entre H y C se empleó el potencial AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order) Stuart (2000). Está especialmente diseñado para describir molecularmente hidrocarburos. Matemáticamente el potencial AIREBO se define a través de tres términos:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \left[V_{ij}^{\text{REBO}} + V_{ij}^{\text{LJ}} + \sum_{k \neq i} \sum_{l \neq i, j, k} V_{kijl}^{\text{Torsion}} \right]$$

El primer término representa las interacciones enlazantes, el segundo término es para las no enlazantes vía un potencial de Lennard-Jones (LJ), y el tercer término para interacciones torsionales entre cuatro cuerpos. Este último término resulta importante cuando hay superficies curvadas como ocurre precisamente en los SWNTs. En palabras de Stuart el primer término REBO resulta muy exitoso para describir las interacciones atómicas intramoleculares, mientras que el segundo término describe las interacciones intermoleculares. El SWNT es en sí una molécula por lo que los C del mismo no deberían interactuar entre sí a través de término LJ. Por otro lado el H₂ es la molécula más simple de la naturaleza, con solo 2 electrones, los cuales están comprometidos en un enlace covalente. Ello explica que el H₂ sea relativamente poco polarizable y que las interacciones dispersivas (van der Waals) en que él participa resulten débiles. Por estas razones no se emplea en este trabajo el segundo término de la ecuación (1).

La MD resuelve ecuaciones de movimiento por lo que deben darse posiciones y velocidades iniciales. Se generaron las coordenadas de inicio de un SWNT n=15 m=n (sillón) compuesto de 1800C con un radio muy próximo a 2nm y una longitud de 7.35nm. La distancia entre C es 1.41Å valor de referencia del grafeno. Se extendieron condiciones periódicas en el eje del SWNT, esto es que los átomos de un extremo interactúan con los del extremo opuesto volviéndolo virtualmente infinito. Dentro del SWNT se generan coordenadas de 30, 60, 120, y 180H₂.

Ingresa las coordenadas moleculares, se realiza una minimización de la energía relajando posiciones tras lo cual se inicia la descripción de la evolución temporal del sistema molecular utilizando un ensamble NPT donde se mantienen constantes el número átomos (N), presión (P) y temperatura (T). Resultan variable la energía (E) y el volumen (V).

Para las velocidades a tiempo cero se emplea una distribución Maxwell Boltzmann (MB) a la T del ensamble. El timestep empleado es un femtosegundo (fs=1x10⁻¹⁵s). Las corridas son de dos millones de steps (2 ns).

Al ser la MD una descripción clásica del sistema se tiene para cada instante información de coordenadas y cantidad de movimiento de cada átomo. Se calculan distribuciones de energías y velocidades atómicas promediadas en el tiempo. Se calculan también valores más probables, medios y rms de energías y velocidades.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestra un instante representativo de la simulación del SWNT con 180 H_2 en su interior a 300K. Los resultados se visualizan con el programa OVITO (Stukowski, 2010). La densidad de H_2 (ρ) es 35.30Kg/m^3 . Los C son ilustrados en color rojo y los H_2 en azul. Las moléculas de H_2 permanecen estables durante la simulación colisionando entre sí y con las paredes internas del SWNT sin nunca escapar. Por las condiciones periódicas impuestas a lo largo del eje del SWNT los H_2 que salen por un extremo reingresan por el extremo opuesto, volviéndolo al SWNT virtualmente infinito.

En la Figura 1 se muestran también las energías potenciales de cada H y C a lo largo del eje en ese instante. Se obtiene un valor medio para el H de -2.245 ± 0.012 eV, así la energía de enlace del H_2 es 4.49 eV muy próxima al valor experimental.

La energía potencial promedio de los C es -7.39 ± 0.04 eV, que resulta razonable siendo que la energía de formación de una vacancia simple calculada por DFT toma valores entre 7.3 y 8 eV (Latham, 2013; Saito, 2007; Denis, 2007; Ulman, 2014)

Se calcula además la distancia interatómica para cada H_2 (d). En la Figura 1 se muestra superpuesta en una gráfica este resultado, siendo el valor medio 0.7536 Å muy próximo valor experimental.

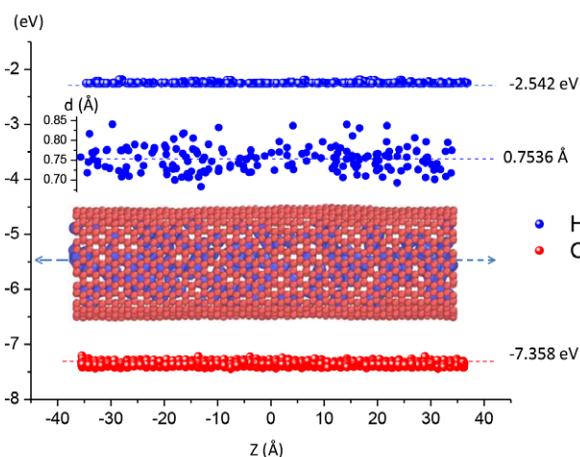


Figura 1. Energía potencial de cada átomo de H (azul) y C (rojo) a lo largo del eje del SWNT. “d” distancia interatómica de cada H_2 .

Para las otras ρ y T se observan resultados similares. Las moléculas de H_2 permanecen totalmente estables por debajo de los 700K, en el sentido de que se encuentran conformadas por los mismos H (que están rotulados). Luego de esa T y hasta los 1000K se presentan algunas pocas reacciones (menos de 5% del total del H) que involucran intercambios de átomos entre moléculas de H_2 y reacciones entre H y C del SWNT.

Se estudió las distribuciones de energías cinéticas atómicas y si resultan cercanas a las predichas por MB:

$$n(E) = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} E^{1/2} e^{-E/kT}$$

Promediando en dos mil instantes se observa que lo son, como se muestra en la Figura 2 (a). Con puntos valores calculados y con líneas MB. Cada T con un color diferente. En la Figura 2 (b) se muestran las energías medias E_m , E_{rms} , más probable E_p , y $\Delta E = (E_{rms}^2 - E_m^2)^{0.5}$ en función de T. Con puntos valores calculados y con línea continua los valores predichos por MB.

En cada instante resulta posible computar las velocidades de los centro de masa de los H_2 . En la Figura 3 (a) se muestran sus distribuciones (promediadas en dos mil instantes) cuando dentro del SWNT hay 180 H_2 , con puntos valores calculados y con línea continua MB:

$$f(v) = 4\pi N \left(\frac{m_{H_2}}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

Cada color indica una T. En la Figura 3 (b) se grafica en función de T las velocidades v_{rms} , media v_m , $\Delta v = (v_{rms}^2 - v_m^2)^{0.5}$, y más probable v_p . Con puntos valores calculados y con línea la predicción de MB.

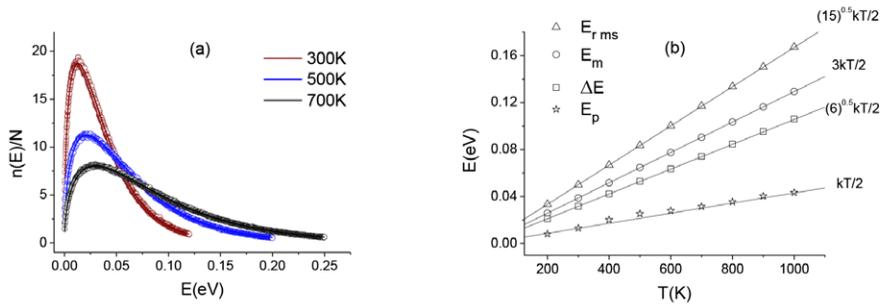


Figura 2. (a) Distribuciones de las energías cinéticas atómicas. (b) Energías: E_{rms} , E_m , ΔE y E_p .

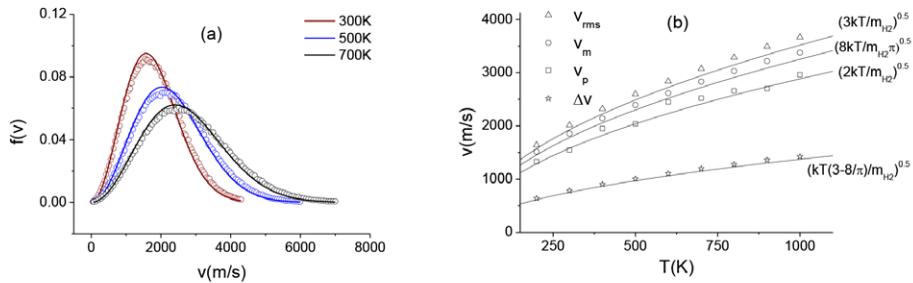


Figura 3. (a) Distribución de velocidades de los CM de los H_2 . (b) velocidades: v_{rms} , v_m , Δv y v_p .

Se evalúa en dos mil instantes el H más lejano del eje del SWNT que define un radio de un cilindro que contiene a todos los demás H. La densidad será el número de H por su masa dividido este volumen. En la Figura 4 se muestra $\rho(T)$ cuando dentro del SWNT hay 30, 60, 120, y 180 H_2 . En la Figura 4 (b) se estima la presión de gas a través de la relación $P(T) = \rho(v_{rms})^2/3$. Con cruces se muestran isocoras de hidrógeno (con estos datos) empleando la página de la NIST (National Institute of Standards and Technology nist.gov).

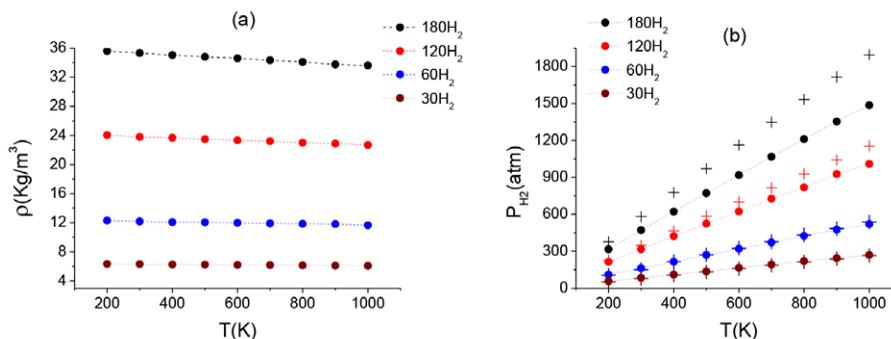


Figura 4. Densidad de H_2 (a) y Presión (b) en función de T cuando dentro del SWNT hay 30, 60, 120, y 180 H_2 . Con cruces isocoras de H con estos datos de la página de la NYST.

Para las dos densidades inferiores la concordancia es contundente sin embargo en las dos superiores existe una desviación, posiblemente debido al estado de nano confinamiento del H_2 donde los efectos de superficie se incrementan. La mayor presión que registra estos cálculos es de 1485 atm con $\rho(T=1000K)=33.60Kg/m^3$, situación donde el sistema permanece estable pero ocurrieron unas pocas reacciones CH (inferior al 5% del total de H). La máxima presión que registran estos cálculos sin reacciones $P_{Max-sr}=1067.30$ atm con $\rho(T=700K)=34.3247Kg/m^3$.

CONCLUSIONES

De este estudio empleando MD surge que los SWNTs tienen sobradas condiciones para contener moléculas de H_2 en forma estable y segura para aplicaciones en nanotecnología. La MD resulta particularmente útil para vincular parámetros macroscópicos como la densidad y presión del gas (en función de la temperatura) con parámetros microscópicos como coordenadas y velocidades cuadráticas medias de los H_2 (Figura 4). En este sentido fue también posible estimar presiones máximas, parámetro claramente macroscópico, a partir de cálculos atomísticos (P_{max-sr}).

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Neuquén.

A la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Comahue.

REFERENCIAS

NGUYEN T. A., ASSADI A. A., (2018) Smart Nanocontainers: Preparation, Loading/Release Processes and Applications, *Kenkyu Journal of Nanotechnology & Nanoscience* (2018) 4:S1-1-6.

YOSHIHIKO H., NISHIMAKI S., TANAKA Y. (2003). Molecular Dynamics on Mechanical Properties of Carbon Nano Tubes with Pinhole Defects. *Jpn. J. Phys.* Vol. 42 (2003) pp. 4120-4123

KUNAR S., PATTANAYEK S., PEREIRA G. G. (2014). Organization of polymer chains onto long, single-wall carbon nano-tubes: Effect of tube diameter and cooling method. *J. Chem. Phys.* 140, 024904 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4860976>.

CRESPO E. A., BRASCHI F. U., BRINGA E. M. (2018). Almacenamiento de H₂ a escala nanométrica, un estudio por dinámica molecular *Rumbos Tecnológicos* (2018) 10. 9-15 ISSN 18527701. (<http://rumbostecnologicos.utnfrainvestigacionyposgrado.com/volumenes/rumbos-10/almacenamiento-de-h2-a-escala-nanometrica-un-estudio-por-dinamica-molecular/>).

PLIMPTON S.J., (1995). Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Comp Phys* (1995) 117 1-19.

STUART, S. J., TUTEIN, J. A., HARRISON, A. J., (2000). A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 6472-6486.

STUKOWSKY A., (2010). Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO –the open visualization tool. *Model Simul Mater SciEng* (2010) 18 15012.

LATHAM C. D., HEGGIE M. I., ALATALO S.O., ÖBERG P. R., (2013). The contribution made by lattice vacancies to the Wigner effect in radiation damage graphite. *J. Phys.: Condens. Matter*, 25, 135403 (2013).

SAITO M., YAMASHITA K., ODA T., (2007). Magic Numbers of Graphene Multivacancies. *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 L1185-1187 (2007).

DENIS P. A., FACCIO R. IRIBARNE F., (2012). How is the stacking interaction of bilayer graphene affected by the presence of defects?. *Comput Theor. Chem.*, 995, 1-7 (2012.)

ULMAN K., NARASIMHAM S., (2014). Point defects in twisted bilayer graphene: A density functional theory study. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 89, 245429 (2014).