

Diss. ETH No. 16877

**PHASE TRANSITION IN NANOENCLOSURES
AND PARTICLE TRANSPORT IN CARBON
NANOTUBES**

A dissertation submitted to

ETH Zurich

for the degree of

DOCTOR OF SCIENCE

presented by

PHILIPP A. E. SCHÖN

Dipl. Ing., Friedrich–Alexander University Erlangen–Nuremberg, Germany

born on August 6th, 1976
citizen of the Federal Republic of Germany

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Dimos Poulikakos, examiner
Prof. Dr. Petros Koumoutsakos, co–examiner
Prof. Dr. Jens Honoré Walther, co–examiner

Zurich, 2006

Zusammenfassung

Die vorliegende Doktorarbeit befasst sich mit der numerischen Forschung über die Phasenänderung eines Lennard–Jones Fluids und mit Massentransport von Gold Nano–Partikeln in Kohlenstoff Nano–Röhren. Hierfür wurde die Molekül–Dynamik Methode verwendet um diese Phänomene auf atomarer Ebene zu erforschen.

Da die Theorie des Kontinuums in dieser Größenordnung keine Gültigkeit mehr besitzt, bedarf es geeigneter mathematischer und statistischer Methoden um die diskrete, atomare Realität hinreichend genau zu beschreiben. Der methodische Ansatz der Molekül–Dynamik stellt hierzu ein geeignetes Mittel dar. Darin wird die Interaktion von Atomen mittels inter–atomarer Potentiale simuliert. Im Kapitel 2 wird das der Molekül–Dynamik zugrunde liegende Prinzip erläutert und im Weiteren auf grundlegende physikalische Gleichungen eingegangen. Abschliessend wird das numerische Verfahren sowie die in dieser Arbeit verwendeten inter–atomaren Potentiale beschrieben.

Mit Hilfe dieser Methodik werden somit physikalische Phänomene der Grenzflächenphysik behandelt. Diese spielt eine wesentliche Rolle in verschiedenen Anwendungen, da sie bestimmend ist für thermodynamische Grössen wie der Oberflächenspannung, mechanische Eigenschaften wie der Reibung oder für thermodynamische Prozesse wie dem Wärmetransport an Grenz– oder Kontaktflächen. Letzteres ist vor allem davon abhängig, ob Phasenänderungen auftreten. Im Kapitel 3 werden wesentliche thermodynamische Größen von Argon berechnet, die eine Phase charakterisieren, wie Druck, Temperatur, Dichte und Oberflächenspannung. Nach einem ausführlichen Literaturüberblick steht vor allem die numerische Berechnung und statistische Auswertung dieser Größen im Vordergrund. Die daraus gewonnenen Daten stellen die charakteristischen thermodynamischen Eigenschaften von flüssigem und gasförmigem Argon dar und wurden mit experimentell ermittelten Ergebnissen verglichen und validiert. Die in diesem Kapitel gewonnenen Kenntnisse werden verwendet, um die Phasenänderung eines Flüssigkeitsfilms in einer Nanokavität zu behandeln. Im Kapitel 4 wird auf die Möglichkeit eingegangen, einen Argon Flüssigkeitsfilm unter Zugspannung zu setzen, indem die Oberflächenenergie an der Grenzfläche von Flüssigkeit und Substrat genutzt wird. Das Substrat selbst wird in Form von Platin simuliert. Dieses kanonische System wird über die Temperatur geregelt, die am Substrat durch die Phantom–Schicht–Technik berechnet und dem System zugeführt wird. Die daraus gewonnenen Ergebnisse zeigen einerseits, dass in einem praktisch geschlossenen System durchaus eine Phasenänderung erzielt werden kann, und dass andererseits der Flüssigkeitsfilm bei tiefen Temperaturen unter einer Zugspannung steht, die mehrere Hundert bar annimmt. Somit können Wände „verklebt“ werden, die unter normalen Bedingungen nicht in Wechselwirkung stehen.

Basierend auf diesen Erkenntnissen der Grenzflächenphysik eines Flüssigkeitsfilms an der Kontaktfläche mit einem Substrat wurde die Betrachtung auf die Schnittstelle von Festkörpern erweitert, wozu Gold Nano–Partikel im Kontakt mit Nano–Kohlenstoffrohren untersucht wurden. Nano–Kohlenstoffrohre sind bis zu mehrere Mikrometer lange Rohre, deren Durchmesser wenige bis nur einen Nanometer annimmt. Zusätzlich weisen diese Nano–Rohre eine Wandstärke von nur einem Atom auf. Das extreme Längenverhältnis charakterisiert Nano–Kohlenstoffrohre als ein–dimensionales Molekül und führt zu aussergewöhnlichen elektrischen, optischen und mechanischen Eigenschaften, die im Wesentlichen von deren geometrischen Konfiguration, der so genannten Chiralität, bestimmt sind. Das Kapitel 5 befasst sich daher ausführlich mit der Struktur und Symmetrie von Nano–Kohlenstoffrohren. Ebenso werden die Gitterschwingungen (Phononen) von Nano–

Kohlenstoffrohre für verschiedene Chiralitäten berechnet und in Form von Energiedichte- und Dispersionsrelation-Kurven dargestellt.

In Kapitel 6 schließlich wird gezeigt, dass Gold-Nanopartikel entlang eines Nano-Kohlenstoffrohres transportiert werden können, wenn an diesem Nano-Rohr ein Temperaturgradient angelegt wird. Nano-Partikel sind ein außergewöhnlicher Werkstoff, da auch hier das Oberflächen-Volumenverhältnis eine große Rolle spielt. In Nano-Partikeln besetzt ein Großteil der Atome die Oberfläche und somit sind die physikalischen Eigenschaften dieser Nanopartikel wesentlich von dem Vollmaterial verschieden. Ein Massentransport aufgrund eines Temperaturgradienten ist ein aus der kinetischen Gastheorie bekanntes Phänomen und wird als Thermophoresis bezeichnet. Allerdings zeigen die in Kapitel 6 aufgeführten Resultate zum ersten Mal eine thermophoretische Kraft zwischen Festkörpern. Außerdem bewegen sich die Gold Nano-Partikel nicht geradlinig sondern auf schraubenförmigen Bahnen, die stark mit der Oberflächensymmetrie und Elektronendichte der Nano-Kohlenstoffrohre korrelieren. Diese Eigenschaften werden weiter in Kapitel 7 betrachtet, indem auf die Rolle der Gitterschwingungen der Nano-Kohlenstoffrohre und der Gold Nanopartikel eingegangen wird. Strukturen in der Größenordnung von wenigen Nanometern, mit sich bewegenden Komponenten, unterliegen dem Bereich der Nanotribologie. Das heißt, dem Bereich der Reibung auf atomarer Ebene. Unter Vernachlässigung des Einflusses durch Elektronen, basiert die Reibung auf atomarer Ebene auf angeregten bzw. gedämpften Gitterschwingungen an der Grenzfläche der bewegten Festkörper. Dieser Effekt kann, im Analogon einer hydrodynamischen Betrachtungsweise, als Viskosität des Phononengases bezeichnet werden. Da Reibung einen dissipativen Prozess darstellt ist die Kenntnis über dessen Größenordnung und Ursache von grossem Interesse. Es kann gezeigt werden, dass bei geeigneter Wahl von Nano-Partikel – Nano-Kohlenstoffrohr – Paarung die Reibung drastisch erhöht oder reduziert werden kann. Dies hat wesentlichen Einfluss auf Masse-Transportmechanismen auf atomarer Ebene.

Summary

This thesis addresses the numerical investigation of phase change phenomena of a Lennard–Jones fluid and mass transport of gold nanoparticles encapsulated inside and physisorbed to carbon nanotubes. The molecular dynamics approach is used to study these phenomena at the atomic scale.

Appropriate mathematical and statistical methods need to be applied in order to account for the discrete atomic nature, since the classical continuum approach does not hold at the nanoscale. The molecular dynamics approach is a tool to numerically simulate atomic interactions by modeling the inter–atomic potentials. The basic principle of molecular modeling is described in chapter 2 followed by the description of the governing equations. Finally, the numerical details as well as the used inter–atomic potentials are introduced.

The main purpose of this thesis is to investigate the interfacial physics of condensed matter. Phenomena at the interface are important for technical applications since they play a dominant role for thermodynamical quantities as surface tension, mechanical properties as friction, and thermodynamical processes as heat transfer at the interface. Phase changes are important specifically for heat transfer across interfaces. To this end, the temperature, pressure, density, and surface tension is calculated in order to construct the coexistence region of argon. Chapter 3 deals with the numerical calculation and statistical sampling of these quantities after giving a short literature survey of recent data available. The properties used herein mimic the argon fluid in the liquid and vapor state and are compared with data known from literature to validate the numerical scheme. The same methods are used to calculate the pressure, temperature, and density for the confined liquid slab discussed in chapter 4. The confining walls are made of platinum. This canonical ensemble is controlled by the temperature applied to the substrate. To this end, the phantom layer technique is used to set the temperature at the solid substrate. It is shown in this chapter that the argon liquid slab is bearing tensile strength if the surface tension at the solid–liquid interface increases for decreasing temperatures. This leads to a pulling force between the solid walls confining the slab. Additionally, phase change occurs even though that the liquid is confined in a quasi–closed system. These findings are important for the study of capillary forces and cavitation phenomena.

Based on these results, the investigations of interfacial physical phenomena are extended to solid–solid interfaces by studying the gold–carbon interface. To this end, carbon nanotubes in contact with gold nanoparticles are considered. Carbon nanotubes are one–dimensional molecules with extremely high aspect ratios in the order of 100–1000. The wall thickness of carbon nanotubes is only one carbon atom when considering single wall carbon nanotubes. These properties lead to excellent electrical, optical, and mechanical properties which are dependent on the geometrical configuration of the nanotube. Therefore, chapter 5 addresses the geometrical configuration, i.e. the chirality, and the symmetry properties of the carbon nanotube. The lattice vibrations (phonons) of carbon nanotubes are studied as well by calculating the density of states and dispersion relation of the phonons.

Mass transport of gold nanoparticles through carbon nanotubes is investigated in chapter 6 by applying a temperature gradient to the carrier tube. The thermodynamic properties of nanoparticles differ significantly from the corresponding bulk material. Nanoparticles exhibit a high surface–to–volume ratio so that most of the properties are affected by the atoms at the surface. Mass transport due to a temperature gradient is known as Thermophoresis from kinetic gas theory. The results in chapter 6, however, are first time observations of a thermophoretic force between solid materials. The trajectory of the gold

nanoparticles through the carbon nanotube consists of a screw-like path strongly affected by the surface corrugation of the tube.

The sliding of gold nanoparticles along the carbon nanotube surface constitutes a nanotribological system. Therefore, the friction of the gold nanoparticle in relative motion is calculated in chapter 7. Friction at the nanoscale is an important phenomenon since it can exceed the driving force so that no motion is possible at all.

When neglecting the electronic contribution, friction at the nanoscale originates from damped and excited atomic vibrations at the solid interfaces. In analogy of hydrodynamics, friction at the nanoscale can be treated as a gas of phonons with a certain viscosity depending on the temperature and surface corrugation. Since friction is a dissipative process, detailed knowledge is important about the origin and magnitude of atomic friction. These findings are of importance for the mass transport phenomena at the nanoscale.