

Doctoral Thesis ETH No. 15832

# **Multiscale Simulations of Carbon Nanotubes in Aqueous Environments**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
ZÜRICH

for the degree of

DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES

presented by

**Thomas Ulrich Werder**

Dipl. Rech. Wiss. ETH  
born 12.12.1974  
citizen of Lupfig, Aargau

Accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. P. Koumoutsakos, examiner  
Prof. Dr. R. L. Jaffe, co-examiner  
Dr. J. H. Walther, co-examiner

2005

# Abstract

---

Carbon nanotubes (CNT) are molecular-scale carbon fibres with a graphitic structure. Their unusual mechanical, electrical, and chemical properties allow innovative applications such as nanotube based biosensors and novel nanotube tips for atomic force microscopes. The use of CNTs in these applications requires an understanding of the fundamental underlying physical mechanisms. In the case of CNT-based biosensors, it is important to understand the CNT-water interactions as most living organisms are comprised and operate in aqueous environments. This thesis develops and exploits computational methods to characterize the interaction between CNTs and water.

In particular, two issues on the CNT-water interaction are considered, namely: Whether and how water wets CNT surfaces and how water flows around CNTs. Molecular dynamics (MD) and multiscale simulations are conducted to answer these questions. In MD simulations, the employed interaction potentials determine the dynamics and physics of the system under investigation. For a first MD study of water droplets inside CNTs, the water-carbon interaction potential is taken from experimental data on oxygen adsorption on graphite. It is found that the water does not wet CNTs. In a subsequent study of water droplets on graphite, it is shown that the contact angle changes linearly with the water monomer binding energy on graphite. This finding is exploited to calibrate the interaction potential parameters against experimental data. In the calibration, it is shown that the line tension at the droplet base has a non-negligible effect on the contact angle of the considered nanometer sized droplets. The influence of impurities on the contact angle is exemplified by the inclusion of potassium-chloride ion pairs in the water droplets. The potassium partially precipitates onto the graphite and reduces the water contact angle.

In the second part of this thesis, the flow of water past an array of single walled CNTs is studied using non-equilibrium MD simulations. It is shown that the computed drag coefficient is in reasonable agreement with the corresponding macroscopic Stokes-Oseen solution. The slip length on the tube is measured and found to be negligible for a range of onset flow speeds. However, for flows along the tube axis, a significant slip is observed indicating that the slip depends on the particular

flow configuration.

In order to extend the range of computationally accessible length scales in simulations of dense fluids, a novel hybrid atomistic-continuum method has been developed. In this method, the MD description is confined to the region where atomistic detail is required, while the far-field flow is described by a finite volume discretization of the incompressible Navier-Stokes equations. The two descriptions are combined in a domain decomposition formulation using the alternating Schwarz method. A novel method based on an effective boundary potential, consistent body forces, a particle insertion algorithm and specular walls is proposed to impose non-periodic velocity boundary conditions from the continuum to the atomistic domain. The efficiency and applicability of the method is demonstrated by comparing hybrid and full MD simulations of the flow of a Lennard-Jones fluid past a CNT.

# Zusammenfassung

---

Kohlenstoff-Nanoröhren (KN) sind Moleküle mit der Struktur von aufgerolltem Graphit. Ihre ungewöhnlichen mechanischen, elektronischen, und chemischen Eigenschaften ermöglichen innovative Anwendungen wie z. Bsp. als Bio-Sensoren oder als Sonden von Atom-Kraft-Mikroskopen. Eine Voraussetzung um KN in solchen Anwendungen optimal einzusetzen, ist ein Verständnis der zugrundeliegenden physikalischen Vorgänge. Im Falle der erwähnten KN-Anwendungen ist dies insbesondere die Interaktion zwischen den KN und Wasser. In dieser Dissertation werden Simulations-Methoden entworfen, kalibriert und eingesetzt, um die KN-Wasser Interaktion und damit verbundene Strömungsphänomene zu beschreiben.

Die zwei zentralen Fragen, die gestellt werden sind: Werden KN von Wasser benetzt oder sind diese wasserabstossend und wie lässt sich die Strömung von Flüssigkeiten um KN beschreiben? Um diese Fragen zu beantworten werden Molekular-Dynamik (MD) Simulationen sowie hybride multiskalen Methoden eingesetzt. In der MD Methode bestimmen die verwendeten Interaktions-Potentiale die Dynamik und damit die physikalischen Eigenschaften des modellierten Systems. Für eine erste MD Studie des Verhaltens von Wassertropfen in KN werden die Parameter des KN-Wasser Potentials von Experimenten zur Sauerstoff Adsorption auf Graphit übernommen. Die MD Simulationen mit diesem Potential zeigen, dass die KN wasserabstossend sind.

In einer Studie von Wassertropfen auf Graphit wird gezeigt, dass sich der Kontaktwinkel linear mit der Bindungsenergie zwischen einem einzelnen Wassermolekül und Graphit verändert. Diese Erkenntnis wird benutzt, um das Kohlenstoff-Wasser Potential so zu kalibrieren, dass es den experimentell beobachteten Kontaktwinkel von Wasser auf Graphit in den MD-Simulationen reproduziert. Da der Durchmesser, der in den Simulationen betrachteten Tropfen, im Nanometer-Bereich liegt, muss dabei der Effekt der Linienspannung berücksichtigt werden. Als Modell für "Verunreinigungen", die in experimentellen Kontaktwinkel-Messungen vorkommen, werden auch Simulationen mit im Wasser gelösten Kalium- und Chlor-Ionen betrachtet. Die Kalium-Ionen lagern sich teilweise am Graphit an und reduzieren den Kontaktwinkel.

Im zweiten Teil der Dissertation wird mit Hilfe von Nichtgleichgewichts-

MD die Strömung von Wasser um KN charakterisiert. Der Widerstandsbeiwert der KN liegt in einem ähnlichen Bereich wie derjenige der entsprechenden makroskopischen Stokes-Oseen Lösung. Die MD Simulationen belegen, dass die Schlupf-Länge des Wassers auf der KN, für eine Reihe verschiedener Anströmgeschwindigkeiten, vernachlässigbar ist. Für Strömungen entlang der KN ist jedoch ein bedeutender Schlupf feststellbar, was darauf schliessen lässt, dass die Schlupf-Länge von der betrachteten Strömungsanordnung abhängt.

Ein neuartiger hybrider Algorithmus wird vorgestellt, welcher eine MD Simulation in eine Navier-Stokes Rechnung einbettet und dadurch die Berechnung von Strömungen in grösseren Gebieten ermöglicht. Dabei wird die MD Beschreibung auf den kleinstnötigen Bereich beschränkt, währenddessen der Rest des Rechengebietes durch eine Finite-Volumen-Diskretisierung der inkompressiblen Navier-Stokes Gleichungen beschrieben wird. Die beiden Modelle werden mit Hilfe der Schwarz'schen Gebietszerlegungs-Methode gekoppelt. Für den MD Teil der Simulation wird eine neue Methode vorgeschlagen, um ein nicht-periodisches Geschwindigkeitsfeld auf dem Rand zu erzeugen. Die Methode beruht auf einem gemittelten Rand-Potential, überlagerten Volumenkräften, einem Algorithmus zum Einfügen von Teilchen, und reflektiven Wänden. Der hybride Algorithmus wird am Beispiel der Strömung eines Lennard-Jones Fluides um eine KN getestet. Als Referenzlösung dient dabei eine Simulation, in welcher das gesamte Gebiet mittels MD simuliert wird.