

UNIVERSITATEA “BABEȘ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA

FACULTATEA DE FIZICĂ

SPECIALIZAREA FIZICĂ TEHNOLOGICĂ

LUCRARE DE LICENȚĂ

Coordonator științific

Prof. Dr. Titus Beu

Absolvent

Ioana Ruști

2023

UNIVERSITATEA “BABEȘ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA

FACULTATEA DE FIZICĂ

SPECIALIZAREA FIZICĂ TEHNOLOGICĂ

LUCRARE DE LICENȚĂ

SIMULĂRI DE TRANSPORT DE IONI PRIN NANOTUBURI DE CARBON

Coordonator științific

Prof. Dr. Titus Beu

Absolvent

Ioana Ruști

2023

Cuprins

Introducere.....	5
1. Simulări de dinamică moleculară.....	6
1.1. Introducere.....	6
1.2. Istoric	6
1.3. Simulări computaționale.....	7
1.4. Fundamentele dinamicii moleculare.....	8
1.5. Relația cu mecanica statistică	8
1.6. Aplicații și realizări.....	9
2. Fundamente teoretice	11
2.1. Propagatori în dinamica moleculară	11
2.2. Proprietăți termodinamice	12
2.3. Condiții periodice la limită	13
2.4. Câmpuri de forțe în mecanica moleculară	15
2.4.1. Interacțiuni de legătură „bonded”	15
2.4.2. Interacțiuni la distanță „non-bonded”	16
2.4.3. CHARMM – Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics	17
2.5. Electrostatica Particle-Mesh Ewald	18
3. Principalele instrumente de investigare	21
3.1. MDsquad.....	21
3.2. NANoscale Molecular Dynamics – NAMD.....	21
3.3. Visual Molecular Dynamics – VMD.....	21
3.4. MDAnalysis.....	21
4. Modelarea și simularea sistemului.....	22
4.1. Grafena	22
4.2. Nanotubul de carbon.....	23
4.3. Modele de apă în dinamica moleculară	25
4.4. Câmp electric extern	26

4.5.	Parametrizarea unui câmp de forțe CHARMM pentru sistemul studiat.....	27
4.6.	Configurarea sistemului.....	28
5.	Rezultate.....	30
5.1.	Structura soluției.....	30
5.2.	Proprietăți de transport	34
	Concluzii	37
	Bibliografie	

Abstract

This paper presents the results obtained from a set of simulations of molecular dynamics for a system consisting of two ion reservoirs (Na^+ and Cl^-) in a water solution driven by an electric field through a carbon nanotube, separated by graphene sheets. The aim of this study is to demonstrate that carbon nanotubes can be used in applications such as field-effect transistors or artificial ion channels, where permeation and transport properties are very important.

My study begins with an introduction to the art of molecular dynamics, the importance of these simulations in research fields such as physics, chemistry or biology. Also, there are some examples of applications where this kind of simulations is very helpful.

The next section includes theoretical background of molecular dynamics. Starting with propagators and thermodynamic properties and up to the calculation method of electrostatic interactions, this chapter contains all the information that represents the basis of the simulations performed in NAMD.

The third chapter contains a brief description for each computational tool used for building, simulating, and analyzing the system.

In the fourth section I describe all components of the system (the graphene sheet, the carbon nanotube, and the two ionic solution reservoirs) and the way I built them. There are some simulation details, such as time step, number of carried simulations and time interval of a trajectory. I also describe how the electric field was applied.

The last chapter presents the results obtained from simulations, consisting mainly of averaging certain quantities over all trajectories. There are some comparisons between the observed properties for different channel radii and for different values of the applied electric field.

The conclusion section mentions the main results and possible applications of such a system.

Introducere

În lucrarea de față se studiază transportul ionilor prin nanotuburi de carbon utilizând simulări de dinamică moleculară. Sistemul de interes este unul format dintr-un nanotub de carbon având la capete două straturi de grafenă și două rezervoare ce conțin soluție de apă și ioni de Cl^- și Na^+ în număr egal.

Au fost studiate trei chiralități diferite ale nanotubului de carbon de tip „armchair”, (8,8), (10,10) și (12,12), pentru a vedea dependența permeabilității canalului de dimensiunea acestuia. Am aplicat câmp electric extern de valori diferite și am comparat curenții ionici astfel obținuți. Atenție deosebită se acordă și structurii soluției în raport cu pereții de carbon, prin reprezentarea profilelor radiale și axiale ale densității soluției.

Aplicațiile acestor experimente se regăsesc în electronica moleculară, unde se încearcă integrarea nanotuburilor de carbon în confecționarea tranzistorilor cu efect de câmp. Aplicații sunt și în medicină, unde nanotuburile pot forma canale ionice care să permită trecerea ionilor prin membranele celulare.

Lucrarea începe cu o introducere în domeniul simulărilor de dinamică moleculară, unde precizez începuturile acestei ramuri de cercetare, importanța, relevanța și aplicațiile acestor simulări în domenii precum fizica și chimia.

Capitolul doi conține fundamente teoretice în dinamica moleculară, unde sunt descrise în detaliu metodele și modelele care stau la baza unor astfel de simulări computaționale, punând accent pe ceea ce folosește NAMD și pe configurațiile necesare în cadrul acestei lucrări.

Capitolul trei aduce în vedere tehnologiile folosite pentru configurarea sistemului, simularea și analiza datelor obținute.

În capitolul patru sunt prezentate detalii privind componentele sistemului simulat, parametrizarea câmpului de forțe implementat și configurarea sistemului.

Secțiunea de rezultate cuprinde informații privind structurarea soluției în timpul simulărilor, atât în plan transversal, cât și pe direcția axială. Sunt prezentate grafice pentru dependențele curentului ionic obținut din deplasarea ionilor dintr-o parte în alta a sistemului de dimensiunea nanotubului și de câmpul electric aplicat.

Concluziile conțin un rezumat al simulărilor efectuate și a rezultatelor obținute, precum și posibilele aplicații ale acestui studiu.

1. Simulări de dinamică moleculară

1.1. Introducere

Metodele de dinamică moleculară (prescurtat MD) construiesc sisteme model pentru a reproduce anumite comportamente ale materiei. Cercetătorii din acest domeniu folosesc instrumente computaționale care le permit să urmărească mișcarea moleculelor individuale, ceea ce își propune să îndeplinească dinamica moleculară. Astfel calculatoarele, aflate în continuă dezvoltare, sunt capabile să elucideze misterul legăturii dintre proprietățile materiei observate la nivel macroscopic și interacțiunile de bază dintre atomii sau moleculele constituente. Cu alte cuvinte, simulările de dinamică moleculară sunt niște instrumente indispensabile pentru teoreticieni, atât în domeniul fizicii, cât și în chimie, biochimie, știința materialelor sau în diferite ramuri ale ingineriei [1].

Simulările de dinamică moleculară oferă o metodă de modelare microscopică la nivel molecular. Materia poate fi descrisă prin structura și mișcarea blocurilor constituente, iar dinamica este dată de soluția problemei celor N corpuri. Dat fiind faptul că problema clasică a celor N corpuri nu are o soluție analitică generală, singura cale spre rezultate este cea numerică. Dinamica moleculară are ca scop rezolvarea acestor probleme, permițând cercetătorilor să modeleze sisteme cu un număr mare de particule constituente și să urmărească evoluția în timp a particulelor individuale, ceea ce duce în final la explicarea anumitor proprietăți ale materiei per ansamblu.

1.2. Istoric

Dinamica moleculară își are rădăcinile încă din antichitate. Fundamentele teoretice reprezintă o dezvoltare a legilor de mișcare ale lui Newton, iar Laplace explică semnificația rezolvării problemei mai multor corpuri: „Dată pentru o clipă o inteligență care ar putea cuprinde forțele prin care natura este animată și situația respectivă a ființelor care o compun – o inteligență suficient de vastă pentru a supune aceste date analizei – ea ar îmbrățișa în aceeași formulă mișcările celor mai mari corpuri din univers și cele ale celui mai ușor atom; pentru ea, nimic nu ar fi incert, iar viitorul, la fel ca și trecutul, ar fi prezent în ochii ei” [1].

Problema celor N corpuri își are originile în dinamica sistemului solar și nu poate fi rezolvată analitic pentru sistemele cu trei sau mai multe corpuri. De îndată ce a fost stabilită concret natura atomică a materiei, mecanica cuantică s-a ocupat de lumea microscopică, dar lucrurile au devenit și mai complicate deoarece particulele constituente păreau a fi definite greșit. O mare parte din comportamentul materiei în forma sa cea mai variată poate fi studiată și înțeleasă folosind

mecanica clasică, astfel că problema celor N corpuri rămâne pionul central și în lumea microscopică, iar misiunea dinamicii moleculare este de a da soluții numerice acestei probleme.

În cazul sistemelor aflate în echilibru termic, mecanica statistică s-a dovedit un succes la nivel conceptual. Ea oferă o descriere formală a sistemelor în echilibru, bazându-se pe funcția de partiție. Totuși, nu există prea multe răspunsuri cantitative decât dacă sunt introduse aproximații extreme pentru care sunt necesare sisteme mari, infinite. De îndată ce scoatem sistemul din echilibru, teoria nu are prea multe de spus. Simulări de diferite tipuri, inclusiv cele de dinamică moleculară, ajută la umplerea golurilor lăsate de limitările teoriei și asigură progresul în cunoaștere [1].

1.3. Simulări computaționale

La baza științei stă atât observarea, cât și înțelegerea; fără observație nu există date pentru a le înțelege, iar fără înțelegere, știința este doar un documentar. Matematica este limbajul teoriei în știință, iar teoria este fundamentul înțelegerii.

Întrebarea care se pune aici este cum anume se leagă simularea de teorie. Studiile universitare se bazează, în mare parte, pe teorie și pe studiul cazurilor ideale care să dea în final o soluție. Chiar dacă matematica pare să nu aibă aplicabilitate practică în știință, ea este puntea de legătură dintre enunțarea unei teorii și extragerea unor informații cantitative necesare interpretării experimentului. Chiar dacă se poate spune că bazele simulării sunt în teorie, ea încearcă să elimine aproximațiile folosite în calculele teoretice obișnuite, înlocuindu-le cu eforturi computaționale elaborate pentru a ajunge la rezultate relevante. Iar de aici se poate extrage și principala diferență între teorie și simulare: costul. Dacă resursele de care are nevoie în principal teoria sunt cele cerebrale, simulările necesită tehnologii costisitoare, calculatoare performante și spații de stocare suficiente pentru salvarea datelor obținute [1].

Simularea este în strânsă legătură și cu experimentul. Ceea ce obținem în urma unei simulări ar trebui să fie tratat cu aceleași metode folosite și în cazul rezultatelor unui experiment. De asemenea, pentru a stabili dacă rezultatele sunt relevante, presupunând că măsurătorile au fost efectuate corect, mai ales în cazul evenimentelor nu prea frecvente, este nevoie de reproducerea a cât mai multor experimente identice cu primul.

Simulările sunt instrumente prin intermediul cărora calculatoarele devin laboratoare virtuale. Ele joacă un rol foarte important în educație, fiind capabile să îmbogățească o prezentare științifică prin demonstrații interactive ale fenomenelor naturii. Dacă vorbim de simulările moleculare, ele pot aduce la lumină întregul univers al atomului, invizibil ochiului uman [1].

1.4. Fundamentele dinamicii moleculare

Bazele teoretice ale simulărilor de dinamică moleculară înglobează munca marilor fizicieni ce au dezvoltat mecanica analitică – Euler, Hamilton, Lagrange, Newton. Lucrările lor conțin observații fundamentale referitoare la modul de funcționare a naturii și reformulări elegante care ulterior au dat naștere unor îmbunătățiri ale teoriei. Cele mai simple simulări de dinamică moleculară au nevoie de mai mult decât principiul fundamental al lui Newton. Moleculele rigide sunt studiate folosind ecuațiile lui Euler sau chiar formalismul Hamiltonian. Moleculele cu grade de libertate interne supuse unor constrângeri necesită metoda Lagrange pentru a introduce constrângerile geometrice în ecuațiile de mișcare [1].

Ecuațiile de mișcare pot fi rezolvate doar numeric. Trajectoriile atomice nu sunt stabile, și acest lucru se întâmplă datorită naturii interacțiunilor interatomice, caracterizate de potențialul Lennard-Jones puternic repulsiv. O perturbație oricât de mică va crește exponențial, ceea ce afectează acuratețea traiectoriilor, chiar și pentru perioade limitate de timp. Se apelează la metode de integrare numerică de ordin redus care s-au dovedit a fi adecvate și suficiente.

Dinamica moleculară este dependentă de computer, marea invenție a secolului XX. De asemenea, două mari evoluții au loc în lumea fizicii în același secol – relativitatea și mecanica cuantică. Teoria relativității restrânse limitează viteza de transfer a informațiilor la viteza luminii; simulările de dinamică moleculară presupun forțe care implică viteze infinite de propagare. Principiul incertitudinii stă la baza mecanicii cuantice; dinamica moleculară necesită și oferă informații complete în ceea ce privește poziția și impulsul în fiecare moment de timp. În practică, simulările de dinamică moleculară studiază acele fenomene unde nu se observă efectele relativiste, iar efectele cuantice pot fi tratate ca și corecții semiclassical [1].

1.5. Relația cu mecanica statistică

Fizica statistică clasică este o ramură a fizicii teoretice care se ocupă cu studiul comportamentului termic al corpurilor macroscopice, pornind de la constituenții microscopici ai materiei și dinamica lor și utilizând ipoteze probabilistice și modelul mecanicii clasice pentru constituenții microscopici.

Mecanica statistică studiază proprietățile și comportamentul sistemelor fizice macroscopice pe baza structurii lor microscopice. Cu alte cuvinte, mecanica statistică utilizează metode statistice și teoria probabilităților pentru a calcula valorile medii ale mărimilor fizice ce caracterizează ansambluri de particule microscopice pentru a explica proprietățile fizice macroscopice, precum

temperatura, presiunea și capacitatea calorică. Fondatorii acestui domeniu al fizicii sunt Boltzmann, Maxwell și Gibbs [1].

Considerăm cazul unui ansamblu canonic, în care temperatura T și numărul de particule N sunt constante. Valoarea medie a unei cantități A este exprimată în funcție de energia potențială $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ [1]:

$$\langle G \rangle = \frac{\int G(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \cdot e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 \cdot \dots \cdot d\mathbf{r}_N}{\int e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 \cdot \dots \cdot d\mathbf{r}_N} \quad (1.1)$$

unde $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ reprezintă vectorii de poziție ai celor N particule, $\beta = 1/k_B T$, iar k_B este constanta Boltzmann.

Ipoteza ergodică afirmă că valorile medii calculate și măsurătorile efectuate pentru un singur sistem aflat în echilibru în timpul evoluției sale naturale ar trebui să fie egale. Dinamica moleculară urmărește dinamica unui singur sistem și produce valori medii de forma [1]:

$$\langle G \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M G_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1.2)$$

unde M reprezintă numărul de măsurători efectuate în timp ce sistemul evoluează.

Cele două valori medii vor fi identice dacă sistemul este construit destul de detaliat pentru a surprinde comportamentul caracteristic.

1.6. Aplicații și realizări

Simulările de dinamică moleculară pot studia o listă lungă de probleme din domenii precum fizică, chimie, știința materialelor și biofizică. Totuși, există și câteva limitări care provin de la faptul că simulările tratează sistemele în mod clasic și că ele depind de componenta „hardware” a calculatorului. Cantitatea de calcul care poate fi efectuată într-un anumit interval de timp și memoria computerului limitează numărul de molecule cu care se poate lucra, eliminând astfel multe dintre aplicațiile altfel posibile.

Cea mai studiată formă a materiei studiată cu ajutorul simulărilor de dinamică moleculară este cea lichidă, întrucât este cea mai puțin înțeleasă stare de agregare. Dacă în cazul solidelor se cunoaște că atomii constituenți oscilează în jurul unor poziții fixe în rețeaua cristalină, iar gazele sunt formate din molecule independente ce interacționează slab între ele, lichidele se situează

unde va între cele două stări: particulele constituente nu prezintă o structură ordonată, dar interacțiunile dintre ele sunt la fel de importante ca cele din solide.

Câteva dintre utilizările simulărilor de dinamică moleculară sunt enumerate mai jos [1]:

- Studii fundamentale: echilibrare, testarea haosului molecular, teoria cinetică, difuzia, proprietăți de transport, dependența de dimensiune, testarea de modele și funcții de potențial;
- Tranziții de fază: ordinul întâi și doi, parametri de ordine, fenomene critice;
- Comportamente colective: cuplajul mișcărilor de translație și de rotație, vibrațiile, măsurători spectroscopice, proprietăți dielectrice;
- Fluide complexe: structura și dinamica sticlelor, lichide moleculare, apa pură și soluții apoase, cristale lichide, lichide ionice;
- Polimeri: lanțuri, inele și molecule ramificate, conformații la echilibru, procese de relaxare și de transport;
- Solide: formarea și migrarea defectelor, fracturarea, limitele de grăunți, transformări structurale, proprietăți mecanice elastice și plastice, frecări, unde de șoc, cristale moleculare;
- Biomolecule: structura și dinamica proteinelor, plierea proteinelor, micelii, membrane;
- Dinamica fluidelor: curgerea laminară, straturi limită, reologia fluidelor non-Newtoniene, curgerea instabilă.

În ciuda multor succese, rămân și multe provocări în acest domeniu. Neomogenitățile în densitate sau gradientii de temperatură pot fi greu de menținut în sistemele de dimensiuni mici, având în vedere fluctuațiile existente. Procesele lente de relaxare, cele prezente în cazul sticlei, difuzia împiedicată de structură în topirea polimerilor, sau apariția treptată a organizării spațiale ce se formează spontan sunt doar câteva exemple de probleme în care scala temporală are ordine de magnitudine mult mai mare decât cele asociate cu mișcările moleculare.

2. Fundamente teoretice

2.1. Propagatori în dinamica moleculară

Dinamica moleculară clasică presupune calcularea forțelor ce acționează asupra atomilor la un anumit moment de timp și actualizarea poziției și vitezelor lor prin rezolvarea ecuațiilor de mișcare ale lui Newton [2]:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.1)$$

unde m_i este masa particulei i , \mathbf{r}_i este vectorul de poziție al particulei i , t este timpul, iar \mathbf{F}_i este forța rezultantă ce acționează asupra particulei i , produsă de câmpuri interatomice și externe. Forța provine din derivata unei funcții de potențial, $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$:

$$\mathbf{F}_i = - \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.2)$$

Pentru a actualiza pozițiile și vitezele atomilor în timp, se utilizează metoda de integrare Verlet a vitezelor. Această metodă utilizează soluțiile ecuațiilor cinematice de mișcare pentru un atom într-un anumit moment de timp [2]:

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 + \mathbf{v}_0 t + \frac{1}{2} \mathbf{a} t^2 + \frac{1}{6} \mathbf{b} t^3 + \dots \quad (2.3)$$

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 + \mathbf{a} t + \frac{1}{2} \mathbf{b} t^2 + \dots \quad (2.4)$$

unde \mathbf{v} este viteza, \mathbf{a} este accelerația, \mathbf{b} este un termen adesea ignorat, iar t este timpul.

În următorul moment de timp, poziția și viteza respectivului atom se obțin dezvoltând în serie Taylor ecuațiile 2.3 și 2.4 în jurul unei valori δt corespunzătoare intervalului de timp [2]:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t) \delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}(t) \delta t^2 + \frac{1}{6} \mathbf{b}(t) \delta t^3 + O(\delta t^4) \quad (2.5)$$

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t) \delta t + \frac{1}{2} \mathbf{b}(t) \delta t^2 + O(\delta t^3) \quad (2.6)$$

unde $O(\delta t^n)$ reprezintă un termen de eroare rezultat în urma neglijării termenilor de ordin mai mare decât n .

Ecuțiile 2.5 și 2.6 ne arată că, pentru a găsi poziția și viteza în următorul moment de timp $(t + \delta t)$, trebuie să folosim valorile curente ale mărimilor \mathbf{r} , \mathbf{v} și \mathbf{a} , cele de la momentul de timp t .

Pentru a mări eficiența computațională și pentru a micșora memoria necesară stocării datelor, calculăm viteza la momentul de timp $(t + \frac{\delta t}{2})$, suficientă pentru a calcula poziția la momentul de timp $(t + \delta t)$ conform relațiilor de mai jos:

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t) \frac{\delta t}{2} + O(\delta t^2) \quad (2.7)$$

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \delta t + O(\delta t^3) \quad (2.8)$$

Viteza la momentul de timp t poate fi calculată folosind expresia:

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) + \mathbf{a}(t + \delta t) \frac{\delta t}{2} \quad (2.9)$$

unde accelerația este calculată din principiul II al lui Newton:

$$\mathbf{a}(t) = \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}(t))}{m} \quad (2.10)$$

Metoda de integrare Verlet a vitezelor este o metodă eficientă, cu un termen de eroare $O(\delta t^3)$, potrivită sistemelor în care se conservă energia totală și care conțin un număr mare de atomi interdependenți.

2.2. Proprietăți termodinamice

În majoritatea simulărilor de dinamică moleculară, sistemele trebuie menținute la temperatură constantă deoarece mărimile calculate aparțin ansamblurilor canonice (NVT) sau Gibbs (NPT), unde N reprezintă un număr constant de particule, V reprezintă volum constant, P reprezintă o presiune constantă, iar T reprezintă temperatură constantă.

Pentru a genera distribuția corectă a ansamblului, sistemul se cuplează stocastic sau determinist la un rezervor. În cazul cuplajelor deterministe, anumite mărimi se conservă (de exemplu energia totală), iar prin monitorizarea acestora putem stabili gradul de credibilitate a simulării. Cuplajele stocastice sunt mai ușor de implementat și sunt caracterizate de termeni de frecare care tind să îmbunătățească stabilitatea dinamică a sistemului [3].

Multe dintre proprietățile unei substanțe se modifică odată cu modificarea temperaturii, așa că utilizarea unui termostat este necesară pentru obținerea de rezultate relevante. Una dintre metodele care se pot folosi pentru menținerea unei temperaturi constante în timpul simulării este aplicarea dinamicii Langevin asupra atomilor din sistemul studiat.

Ecuția de mișcare a lui Newton (stocastică) se modifică prin adăugarea a doi termeni corespunzători forțelor disipative și celor fluctuante [3]:

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}) - \gamma_i \mathbf{v}_i + \sqrt{\frac{2\gamma_i k_B T}{m_i}} \mathbf{R}(t) \quad (2.11)$$

unde m este masa, $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}}$ este viteza, \mathbf{F} reprezintă forța, \mathbf{r} este vectorul de poziție, γ este coeficientul de frecare, k_B este constanta Boltzmann, T este temperatura, $\mathbf{R}(t)$ este un termen stocastic ce caracterizează un proces aleatoriu Gaussian, iar prin i se incrementează toate particulele din sistem.

Ecuția lui Langevin (2.11) este apoi integrată utilizând metoda Brünger-Brooks-Karplus (BBK) [4], o extensie a metodei Verlet pentru ecuația Langevin. Relația de recurență a metodei BBK este:

$$\mathbf{r}_{n+1} = \mathbf{r}_n + \frac{1 - \frac{\gamma\Delta t}{2}}{1 + \frac{\gamma\Delta t}{2}} (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n-1}) + \frac{1}{1 + \frac{\gamma\Delta t}{2}} \Delta t^2 \left[\frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}_n)}{m} + \sqrt{\frac{2\gamma_i k_B T}{m}} \mathbf{Z}_n \right] \quad (2.12)$$

unde \mathbf{Z}_n este un set de variabile aleatorii Gaussiene de medie 0 și varianță 1.

Pentru ecuațiile stocastice de mișcare, evoluția în timp a funcției de distribuție a probabilităților este descrisă de o ecuație cu derivate parțiale deterministă, iar poziția și viteza devin variabile aleatorii. Soluția acestei ecuații deterministe va fi dependentă de timp și reprezintă distribuția ansamblului studiat.

2.3. Condiții periodice la limită

Simulările de dinamică moleculară uzuale conțin un număr de atomi de ordinul a 10^6 - 10^7 atomi, iar dintre aceștia aproximativ 10^4 (adică aproximativ 1%) sunt situați la suprafață și sunt responsabili de efectele de suprafață. Astfel că, pentru sistemele de dimensiuni reduse, efectele de suprafață vor fi dominante și vor afecta efectele de interes, cele în volum [5].

Pentru a evita aceste efecte de suprafață la limitele sistemului simulat, se introduc așa-numitele condiții periodice la limită. Se închid particulele într-o celulă care, prin translații periodice, va fi replicată la infinit pe toate cele trei axe carteziane. Fiecărei particule din celula de bază îi corespunde câte o imagine în fiecare celulă replicată și care se mișcă în sincron cu particula inițială. Astfel, o particulă ce părăsește celula pe o parte este înlocuită de imaginea sa care va intra pe partea opusă [3].

Presupunând cea mai simplă celulă, cea cubică, caracterizată de semilungimea laturii L , coordonatele corectate pentru imaginea unei particule i se pot scrie [5]:

$$\begin{aligned}
 \text{dacă } x_i < -L \text{ atunci } x'_i &= x_i + 2L & \text{dacă } x_i > +L \text{ atunci } x'_i &= x_i - 2L \\
 \text{dacă } y_i < -L \text{ atunci } y'_i &= y_i + 2L & \text{dacă } y_i > +L \text{ atunci } y'_i &= y_i - 2L \\
 \text{dacă } z_i < -L \text{ atunci } z'_i &= z_i + 2L & \text{dacă } z_i > +L \text{ atunci } z'_i &= z_i - 2L
 \end{aligned} \quad (2.13)$$

Fiecare particulă este supusă potențialului celorlalte particule din sistem, inclusiv a imaginilor din celulele învecinate, astfel eliminându-se efectele de suprafață. În acest caz intervine problema interacțiunilor la distanță (interacțiuni van der Waals și interacțiunile electrostatice) care apar între oricare doi atomi nelegați din sistem, inclusiv din celule vecine, așa că devine imposibil calculul acestor interacțiuni.

Soluția acestei probleme este introducerea unei trunchieri spațiale prin intermediul unei distanțe impuse de utilizator, numită „cutoff distance” și notată r_{cut} , de la care aceste interacțiuni se neglijează. Astfel, dacă $L > r_{cut}$, atunci orice particulă are cel mult o imagine situată în sfera de rază r_{cut} . În plus, în calcule intră doar interacțiunile dintre o anumită particulă și cea mai apropiată imagine a oricărei alte particule din sistem (criteriul imaginii minime).

Este necesară o corecție a distanței interatomice dacă acestea sunt mai mari decât semilungimea L a celulei [5]:

$$\begin{aligned}
 \text{dacă } x_{ij} < -L \text{ atunci } x'_{ij} &= x_{ij} + 2L & \text{dacă } x_{ij} > +L \text{ atunci } x'_{ij} &= x_{ij} - 2L \\
 \text{dacă } y_{ij} < -L \text{ atunci } y'_{ij} &= y_{ij} + 2L & \text{dacă } y_{ij} > +L \text{ atunci } y'_{ij} &= y_{ij} - 2L \\
 \text{dacă } z_{ij} < -L \text{ atunci } z'_{ij} &= z_{ij} + 2L & \text{dacă } z_{ij} > +L \text{ atunci } z'_{ij} &= z_{ij} - 2L
 \end{aligned} \quad (2.14)$$

2.4. Câmpuri de forțe în mecanica moleculară

În simulările de dinamică moleculară, forța care acționează asupra unui atom provine din derivarea energiei potențiale a cărei forme este specificată de un model de câmp de forțe (în engleză, „force field” – FF). Energia potențială poate fi scrisă ca o sumă de termeni de interacțiune între atomii legați (în engleză, „bonded”) și cei nelegați (în engleză, „non-bonded”):

$$U_{total} = U_{bonded} + U_{non-bonded} \quad (2.15)$$

2.4.1. Interacțiuni de legătură „bonded”

Interacțiunile dintre atomii legați sunt cele de întindere a legăturilor covalente (U_{bond}) ce apar între doi atomi, de deformare a unghiurilor dintre două legături ce conțin un atom comun (U_{angle}) și de torsiune a unghiurilor diedrale dintre doi atomi separați prin exact trei legături covalente ($U_{dihedral}$). La aceste interacțiuni se mai adaugă și cele numite „improper dihedral” ($U_{improper}$), interacțiuni care forțează atomii să rămână în plan sau altfel spus, cele care împiedică tranziția moleculei într-o configurație de chiralitate opusă (Figura 2.1) [6]:

$$U_{bond} = \sum_{bonds\ i} k_i^{bond} (r_i - r_{0i})^2 \quad (2.16)$$

$$U_{angle} = \sum_{angles\ i} k_i^{angle} (\theta_i - \theta_{0i})^2 \quad (2.17)$$

$$U_{dihedral} = \sum_{dihedrals\ i} k_i^{dihe} [1 + \cos(n_i \psi_i - \delta_i)] \quad (2.18)$$

$$U_{improper} = \sum_{impropers\ i} k_i^{dihe} (\psi_i - \psi_{0i})^2 \quad (2.20)$$

Mișcarea unui atom din moleculă va influența mișcarea celorlalți atomi, așadar potențialul total va conține și un termen care ține cont de efectul mișcărilor de întindere a legăturilor și de încovoiere a unghiurilor [7]:

$$U_{Urey-Bradley} = \sum_{Urey-Bradley} k_{UB} (r_{1,3} - r_{1,3;0})^2 \quad (2.21)$$

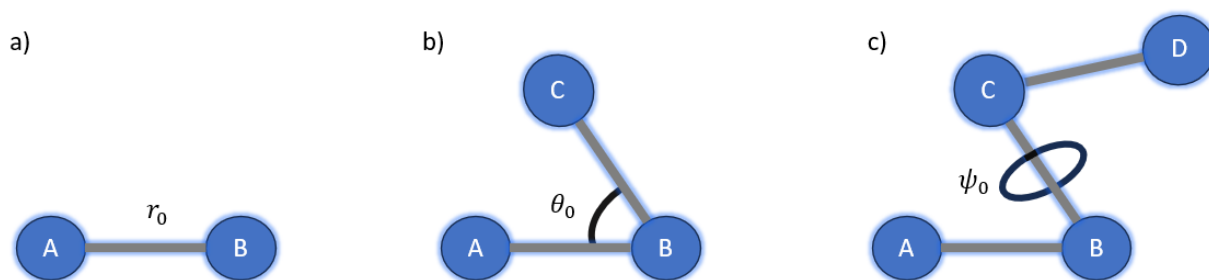


Figura 2.1. Coordonatele interne pentru interacțiunile de legătură: r_0 corespunde întinderilor legăturilor, θ_0 este unghiul dintre două legături succesive, iar ψ_0 reprezintă unghiul diedral

Termenii care apar în ecuațiile 2.16 – 2.21 sunt cei din Tabelul 2.1.

Tabel 2.1. Parametrii potențialului dat de interacțiunile de legătură [6]

Simbol	Semnificație
r_0	Lungimea de referință a legăturii
k^{bond}	Constanta forței de legătură
θ_0	Unghiul de valență de referință
k^{angle}	Constanta forței unghiului
ψ_0	Valoarea de referință a unghiului diedral
k_i^{dihe}	Constanta forței diedrale
n	Multiplicitatea (un număr întreg)
δ	Faza (prin convenție, 0 sau 180°)
k_{UB}	Constanta de forță Urey-Bradley

2.4.2. Interacțiuni la distanță „non-bonded”

Interacțiunile la distanță, cele care apar între atomii nelegați direct printr-o legătură covalentă, corespund forțelor van der Waals (aproximate prin potențialul Lennard-Jones 6-12) și interacțiunilor electrostatice (de tip Coulomb) [6]:

$$U_{vdw} = \sum_i \sum_{j>i} \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.22)$$

$$U_{Coulomb} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r_{ij}} \quad (2.23)$$

Parametrii $R_{min,ij}$ și ϵ_{ij} se determină folosind regulile de combinare Lorentz-Berthelot [7]:

$$R_{min,ij} = \frac{R_{min,i} + R_{min,j}}{2}, \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2.24)$$

Tabel 2.2. Parametrii potențialului dat de interacțiunile la distanță [6]

Simbol	Semnificație
$\epsilon_{i,j}$	Adâncimea gropii Lennard-Jones
$R_{min,ij}$	Distanța la care potențialul este minim
r_{ij}	Distanța dintre doi atomi i și j
$q_{i,j}$	Sarcina atomului i , respectiv j
ϵ_0	Permitivitatea electrică a vidului
ϵ_r	Permitivitatea electrică relativă

În ecuația (2.22), termenul $\left(\frac{R_{min,ij}}{r_{ij}}\right)^{12}$ determină repulsia dintre atomi la distanțe mici, datorită suprapunerii orbitalilor electronici, iar termenul $-\left(\frac{R_{min,ij}}{r_{ij}}\right)^6$ caracterizează atracția slabă la valori mari ale lui r_{ij} , dată de interacțiunea dipol-dipol atunci când aceștia fluctuează [7].

Parametrii din Tabelul 2.1. și Tabelul 2.2. sunt determinați printr-o combinație de tehnici empirice și mecanică cuantică. Pentru fiecare atom dintr-o anumită moleculă, acești parametri de interacțiune sunt prezenți în fișierele cu parametri ale câmpurilor de forțe.

2.4.3. CHARMM – Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics

CHARMM este unul dintre cele mai utilizate câmpuri de forțe atomistice în simulările de dinamică moleculară, bazat pe tipuri de atomi și de reziduuri. Conține parametrii pentru o gamă largă de biomolecule, cum ar fi lipide, proteine, carbohidrați și acizi nucleici. Forma pe care o ia acest câmp este:

$$U = U_{bond} + U_{angle} + U_{dihedral} + U_{improper} + U_{Urey-Bradley} + U_{vdW} + U_{Coulomb} \quad (2.25)$$

unde componentele potențialului sunt prezentate anterior (ecuațiile 2.16 – 2.21).

2.5. Electrostatica Particle-Mesh Ewald

Multe dintre procesele simulate computațional sunt guvernate de interacțiuni electrostatice care apar între oricare doi atomi nelegați.

Sumarea Ewald oferă o descriere a interacțiunilor electrostatice cu rază mare de acțiune pentru sistemele limitate spațial, cu condiții limită periodice, în care sunt implicați solvenți. Astfel este necesar să se trateze efectele de ecranare provenite de la moleculele de apă polare.

Suma infinită a interacțiunilor dintre sarcini pentru un sistem este condiționat convergentă, ceea ce înseamnă că sumarea depinde de ordinul la care este făcută. În ceea ce privește sumarea Ewald, ordinul este specificat așa cum urmează: sumarea peste fiecare cutie, apoi sumarea peste sfere de „box-uri” cu raze din ce în ce mai mari [3].

Termenii care intră în sumarea Ewald sunt:

$$E_{Ewald} = E_{dir} + E_{rec} + E_{self} + E_{surface} \quad (2.26)$$

Primul termen din ecuația de mai sus, E_{dir} , se referă la suma din spațiul real, la interacțiunile directe:

$$E_{dir} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N q_i q_j \sum_{\mathbf{n}_r} \frac{\text{erfc}(\beta|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}_r|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}_r|} - \sum_{(i,j) \in Excluded} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{v}_{ij}|} \quad (2.27)$$

unde q_i și \mathbf{r}_i reprezintă sarcina și respectiv poziția atomului i ; notația Σ' indică o sumare peste \mathbf{n}_r , excluzând termenul $\mathbf{n}_r = 0$ în cazul $i = j$; „excluded” se referă la setul de perechi de atomi a căror interacțiune directă ar trebui exclusă; β este un parametru ce ajustează contribuțiile spațiului real și ale celui reciproc.

Pentru un „box” oarecare simulat, definit prin trei vectori de bază independenți $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, vectorul rețelei \mathbf{n}_r se definește ca:

$$\mathbf{n}_r = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.28)$$

unde n_1, n_2 și n_3 sunt numere întregi; \mathbf{v}_{ij} reprezintă vectorul de rețea a perechii (i, j) care minimizează $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{v}_{ij}|$; termenul $\text{erfc}(x)$ reprezintă funcția de eroare complementară, definită astfel:

$$\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt \quad (2.29)$$

Al doilea termen din ecuația 2.26, E_{rec} , indică contribuțiile spațiului reciproc la energia electrostatică:

$$E_{rec} = \frac{1}{2\pi V} \sum_{\mathbf{m} \neq 0} \frac{\exp\left(-\frac{\pi^2 |\mathbf{m}|^2}{\beta^2}\right)}{|\mathbf{m}|^2} \left| \sum_{i=1}^N q_i \exp(2\pi i \mathbf{m} \cdot \mathbf{r}_i) \right|^2 \quad (2.30)$$

unde V este volumul „box”-ului simulat, \mathbf{m} este vectorul reciproc definit ca:

$$\mathbf{m} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (2.31)$$

unde m_1 , m_2 și m_3 sunt numere întregi, iar \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 , \mathbf{b}_3 sunt vectorii de bază ai spațiului reciproc definiți astfel:

$$\mathbf{a}_p \cdot \mathbf{b}_q = \delta_{pq}, \quad p, q = 1, 2, 3 \quad (2.32)$$

Al treilea termen din ecuația 2.26, E_{self} , reprezintă un termen de energie artificială, datorat interacțiunii dintre sarcina punctiformă și distribuția Gauss a sarcinilor din spațiul real și trebuie eliminată:

$$E_{self} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (2.33)$$

Ultimul termen se referă la energia dată de sarcinile de suprafață, care apar ca urmare a fluctuațiilor din „box” a momentului de dipol:

$$E_{surface} = \frac{2\pi}{(2\epsilon_s + 1)V} \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2 \quad (2.34)$$

unde ϵ_s este constanta dielectrică a împrejurimilor „box”-ului simulat, care pentru majoritatea sistemelor este apa.

Metoda „Particle-Mesh Ewald” (PME) este o metodă numerică rapidă pentru a evalua suma Ewald. NAMD folosește metoda „smooth” PME (SPME) pentru calcule electrostatice complete.

Costul metodei PME este proporțional cu $N \log N$ (unde N este numărul de sarcini din sistem), iar diminuarea timpului este semnificativă chiar și în cazul sistemelor mici (de doar câteva sute de atomi). PME presupune alegerea parametrului β astfel încât cea mai mare parte din muncă să fie pusă în sumarea reciprocă în timp ce sumarea directă este calculată la un cost proporțional doar cu N . Sumarea reciprocă este realizată cu ”Fast Fourier Transform” (FFT) după ce se face o

aproximare pentru delegarea calculelor într-o schemă tip grilă. Pentru aceasta, PME folosește o schemă de interpolare pentru a distribui sarcinile situate în orice punct a spațiului în nodurile grilei.

SPME folosește funcții de tip *B-spline* ca funcții de bază pentru interpolare. Expresiile analitice ale forțelor sunt ușor de obținut datorită continuității acestor funcții și a derivatelor lor, astfel că numărul de FFT se reduce la jumătate, în comparație cu metoda PME. În SPME, aproximațiile se fac doar asupra potențialului, iar forțele sunt derivatele exacte ale potențialului aproximat [3].

3. Principalele instrumente de investigare

3.1. MDsquad

MDsquad este o bibliotecă Python și C/C++ orientată pe obiect dezvoltată de Prof. Dr. Titus Beu atât pentru construirea sistemelor și configurațiilor inițiale, cât și pentru analiza traiectoriilor rezultate în urma simulărilor realizate [8].

3.2. NANoscale Molecular Dynamics – NAMD

NAMD este un cod paralel de dinamică moleculară proiectat pentru simulări de înaltă performanță a sistemelor biomoleculare de dimensiuni mari, ce pot include până și câteva milioane de atomi. NAMD permite scalare paralelă excelentă atât pe supercomputere masive, cât și pe clustere de stații de lucru sau PC-uri obișnuite [9].

3.3. Visual Molecular Dynamics – VMD

VMD este un program de vizualizare moleculară dezvoltat pentru a afișa, a anima, a modela și a analiza sisteme biomoleculare de dimensiuni mari folosind grafică 3D și scripting încorporat. Poate fi folosit pentru vizualizarea unor molecule mai generale, întrucât VMD e capabil să citească fișiere Protein Data Bank (PDB) și să afișeze structurile pe care le conține.

De asemenea, VMD pune la dispoziție o gamă largă de metode de vizualizare și colorare a moleculelor, de punere în evidență a atomilor constituenți și a legăturilor dintre ei. Pot fi analizate traiectorii dintr-o simulare computațională, VMD comportându-se ca o interfață grafică pentru programele de dinamică moleculară [10].

3.4. MDAnalysis

MDAnalysis este o bibliotecă Python orientată pe obiect capabilă să analizeze traiectorii provenite din simulări de dinamică moleculară în numeroase formate. Poate scrie majoritatea acestor formate, împreună cu selecțiile de atomi potrivite vizualizării sau altor instrumente de analiză de date.

MDAnalysis permite citirea traiectoriilor bazate pe particule, inclusiv cadre de coordonate individuale, și accesarea coordonatelor atomilor. În plus, s-au implementat comenzi de selecție a atomilor din sistem, iar traiectoriile pot fi manipulate sau chiar generate [11] [12].

4. Modelarea și simularea sistemului

4.1. Grafena

Carbonul este materia primă pentru viață și, implicit, constituie baza întregii chimii organice. Formează legături flexibile, ceea ce dă naștere unei mari varietăți de structuri pe bază de carbon cu o varietate și mai mare de proprietăți fizice, obținute ca rezultat al dimensionalității structurilor. Printre sistemele ce conțin numai atomi de carbon, grafena – forma alotropică bidimensională a carbonului – joacă un rol important, ea stând la baza obținerii celorlalte forme alotropice ale carbonului (cum ar fi fullerenele sau nanotuburile) și a înțelegerii proprietăților acestora [13].

Grafena este un cristal bidimensional format din atomi de carbon aranjați într-o structură de tip fagure, formată din hexagoane regulate (Figura 4.1), ce pot fi considerate ca inele benzenice din care s-au scos atomii de hidrogen [13]. Cu o grosime de ordinul dimensiunilor atomice, ea rezistă la tensiuni de ordinul câtorva zeci de N/m, are un modul de elasticitate de aproximativ 1 TPa și o conductivitate termică de ordinul miilor de W/(m·K) [14].

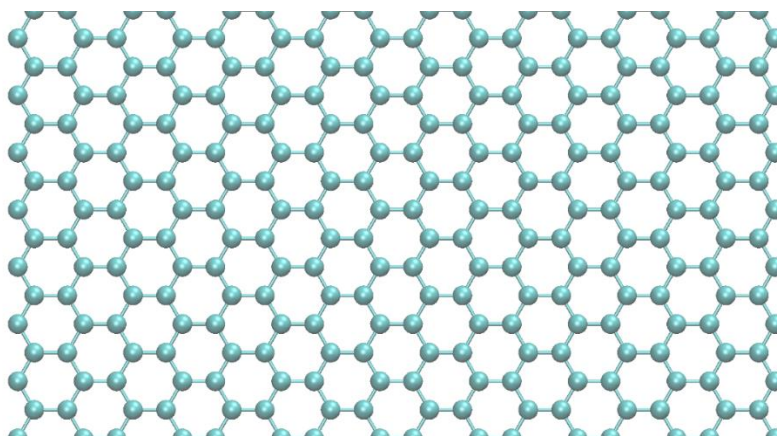


Figura 4.1. Structura bidimensională a grafenei folosită în simulări. Imagine obținută cu ajutorul VMD

Fiecare atom de carbon din rețeaua hexagonală este legat de alți trei atomi vecini prin legături puternice σ , rezultate din hibridizarea sp^2 a orbitalilor $2s$, $2p_x$ și $2p_y$, pentru trei electroni de valență. Al patrulea electron de valență se află în orbitalul $2p_z$, ortogonal la planul grafenei. Din suprapunerea orbitalilor $2p_z$ pe jumătate ocupați, iau naștere legături delocalizate slabe π responsabile de proprietățile de transport ale grafenei [15].

Așa cum am menționat anterior, grafena este o rețea hexagonală formată din atomi de carbon. Unghiul dintre două legături C-C este de 120° , iar distanța dintre doi atomi de carbon este

$a = 1.418 \text{ \AA}$. Celula elementară a grafenei conține doi atomi de carbon închiși într-un paralelogram, caracterizată de vectorii de bază (Figura 4.2) [15]:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, -1) \quad (4.1)$$

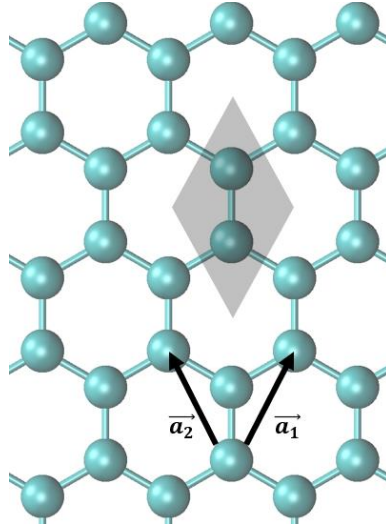


Figura 4.2. Reprezentarea celulei elementare (paralelogramul negru) și a vectorilor de bază

Sistemul simulat conține două straturi de grafenă, despărțite de un nanotub de carbon (descriș în secțiunea următoare). Pentru construirea grafenei, considerăm celula elementară ca fiind formată din patru atomi de carbon, ale căror coordonate sunt:

$$\left[\left(\frac{a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{2} \right), (a, 0), (2a, 0), \left(\frac{5a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{2} \right) \right] \quad (4.2)$$

Cu aceste coordonate, se construiește întreaga foaie de grafenă necesară simulării [16].

4.2. Nanotubul de carbon

Interesul pentru nanotuburile de carbon a apărut în 1991, în urma observațiilor experimentale obținute cu ajutorul microscopiei de transmisie electronică și a descoperirii de condiții pentru sinteza în cantități semnificative de astfel de materiale [17]. El este folosit în numeroase aplicații datorită proprietăților lui fizice excepționale, cum ar fi conductivitate bună, atât termică, cât și electrică, rezistență mecanică ridicată la rupere și elasticitate.

Din punct de vedere structural, nanotuburile de carbon se obțin prin rularea unei foi de grafenă după o anumită direcție, formând tuburi lungi cu diametru redus, considerate structuri unidimensionale. Rularea grafenei se poate face o dată sau de mai multe ori, dând naștere nanotuburilor cu pereți unici sau cu pereți multipli.

O caracteristică importantă a nanotuburilor este circumferința acestora, exprimată în termenii vectorului chiral $\mathbf{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, unde \vec{a}_1 și \vec{a}_2 sunt vectorii de bază ai celulei elementare a grafenei (definiți conform ecuației 4.1), iar n și m sunt două numere întregi care formează perechea de numere (n, m) ce descriu chiralitatea nanotubului de carbon [18].

Direcțiile de rulare a grafenei împart nanotuburile în trei categorii, ilustrate în Figura 4.3:

- Nanotuburi de tip „armchair”, în care vectorul chiral este orientat de-a lungul direcției de 30° , iar chiralitatea este de forma (n,n)
- Nanotuburi de tip „zigzag”, în care direcția vectorului chiral este la 0° , iar chiralitatea este de forma $(n,0)$
- Nanotuburi chirale, în care vectorul chiral este orientat la un unghi oarecare din intervalul $(0^\circ, 30^\circ)$, iar chiralitatea este de forma (n,m)

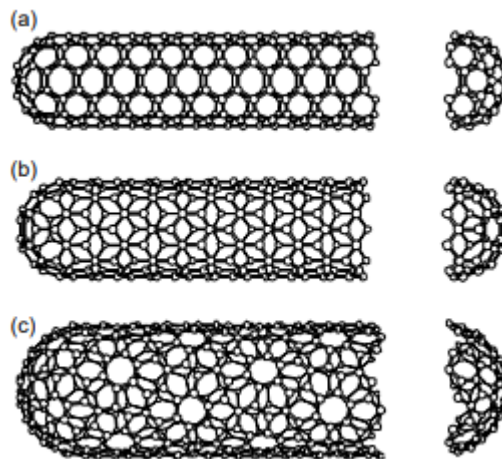


Figura 4.3. Ilustrarea diferitelor tipuri de nanotuburi de carbon: a) tip „armchair” (5,5); b) tip „zigzag” (9,0); c) tip chiral (10,5). Imagine preluată din [18]

Proprietățile neobișnuite ale nanotuburilor de carbon, precum și a celorlalte forme alotropice ale carbonului, provin din hibridizarea orbitalilor atomici și implicit din modul de legare a fiecărui atom de carbon cu vecinii săi. În plus față de grafene, unde era prezentă doar hibridizarea sp^2 , în cazul nanotuburilor apare și hibridizarea sp^3 datorită rulării grafenei, așa că constanta forței de legătură pe direcția circumferinței este mai mică decât cea pe direcția axei nanotubului [18].

Nanotuburile de carbon pot prezenta atât proprietăți metalice, cât și semiconductoare, în funcție de chiralitatea lor:

$$\text{dacă } n - m = 3q \rightarrow \text{caracter metalic}$$

dacă $n - m = 3q \pm 1 \rightarrow$ caracter semiconductor

unde $q = 0, 1, 2 \dots$

Diametrul nanotubului și unghiul chiral ce determină orientarea vectorului chiral pot fi calculate astfel:

$$d = \frac{\sqrt{3}a}{\pi} \sqrt{m^2 + mn + n^2} \quad (4.3)$$

$$\theta = \tan^{-1}[\sqrt{3}n/(2m + n)] \quad (4.4)$$

În lucrarea de față, s-au folosit nanotuburi de tip „armchair” cu trei chiralități diferite: (8, 8), (10, 10) și (12, 12). Pentru construcția lor, procedeul este similar cu cel folosit la construcția grafenei, în care, în plus, s-a ținut cont de rularea stratului unidimensional sub un unghi de 30° [16].

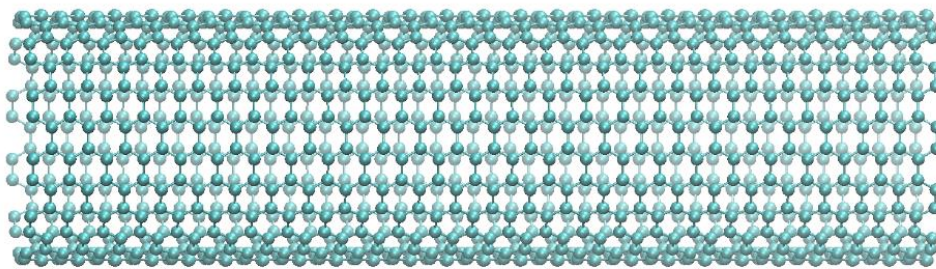


Figura 4.4. Ilustrarea nanotubului de carbon de chiralitate (12,12) folosit. Imagine obținută cu ajutorul VMD

4.3. Modele de apă în dinamica moleculară

Multe dintre sistemele simulate sunt dizolvate într-un solvent, acesta fiind adesea apă, astfel că parametrii folosiți pentru modelarea moleculei de apă sunt importanți.

Funcția de potențial folosită pentru a descrie molecula de apă implică existența unui monomer rigid de apă reprezentat de trei, patru sau cinci site-uri de interacțiune. Modelul TIP3P are sarcini pozitive pe atomii de hidrogen și sarcină negativă pe atomul de oxigen ($q_O = -2q_H$), deci este un model cu trei site-uri de interacțiune. Interacțiunea Coulomb dintre toate perechile de sarcini împreună cu termenul Lennard-Jones dintre atomii de oxigen determină energia de dimerizare a monomerilor m și n , ε_{mn} , exprimată în ecuația de mai jos [19]:

$$\varepsilon_{mn} = \sum_i^{on\ m} \sum_j^{on\ n} \left[\frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + \frac{A}{r_{oo}^{12}} + \frac{C}{r_{oo}^6} \right] \quad (4.5)$$

unde A și C au fost aleși în așa fel încât să reproducă structural și energetic rezultatele experimentale. În Tabelul 4.1 sunt prezentate geometria și parametrii monomerului necesare scrierii funcției de potențial a modelul TIP3P .

Tabel 4.1. Geometria și parametrii monomerului de apă TIP3P pentru funcția de potențial [7]

$r(OH)$ [Å]	0.9572
$\sphericalangle HOH$ [grade]	104.52
q_H	0.417
q_O	-0.834
$A \times 10^{-3}$ [kcal · Å ¹² /mol]	582.0
C [kcal · Å ⁶ /mol]	595.0

4.4. Câmp electric extern

Studiul de față implică prezența unui câmp electric extern, sub acțiunea căruia ionii de Na⁺ și Cl⁻ din cele două rezervoare se vor mișca, traversând nanotubul de carbon și producând curent electric. NAMD permite aplicarea unui astfel de câmp, cu posibilitatea de a alege valori diferite pe direcții diferite, \mathbf{E}_x , \mathbf{E}_y , \mathbf{E}_z :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_x + \mathbf{E}_y + \mathbf{E}_z \quad (4.6)$$

În cazul de față, câmpul electric se aplică doar pe direcția z, componentele \mathbf{E}_x și \mathbf{E}_y primind valoarea 0. Câmpul electric constant aplicat va produce o scădere a potențialului electrostatic de-a lungul „box”-ului simulat care poate fi calculat cu expresia [20]:

$$\nabla V = -\mathbf{E} \Rightarrow V = E \cdot L_z \quad (4.7)$$

Ionii prezenți în sistem se vor mișca sub acțiunea forței:

$$F = -q \cdot \nabla V \quad (4.8)$$

unde q este sarcina ionului.

Deplasarea ordonată a ionilor va produce un curent electric ce poate fi calculat cu formula:

$$I = \frac{n \cdot q}{\tau} \quad (4.9)$$

unde n este numărul de ioni ce traversează nanotubul, iar τ este intervalul de timp în care se numără trecerea ionilor.

4.5. Parametrizarea unui câmp de forțe CHARMM pentru sistemul studiat

După cum am menționat și în secțiunea „Câmpuri de forțe în dinamica moleculară” prezentată anterior, câmpul de forțe de tip CHARMM ia următoarea formă:

$$U = U_{bond} + U_{angle} + U_{dihedral} + U_{improper} + U_{Urey-Bradley} + U_{vdW} + U_{Coulomb} \quad (4.10)$$

unde fiecare componentă a potențialului a fost descrisă la momentul respectiv. În ecuațiile respective erau prezente diverse constante corespunzătoare fiecărei legături sau fiecărui tip de atom/moleculă în parte. Valorile acestor constante au fost preluate din tipuri standard din CHARMM36 și sunt prezente în tabelele de mai jos.

Tabel 4.2. Parametrii Lennard-Jones pentru atomi și sarcinile acestora

Atomul	ϵ (kcal/mol)	$R_{min}/2$ (Å)	q (e)
C	-0.0700	1.99240	0.00
H	-0.0460	0.22450	+0.417
O	-0.1521	1.76820	-0.834
Na	-0.0469	1.41075	+1.000
Cl	-0.1500	2.27000	+1.000

Tabel 4.3. Parametrii de întindere a legăturilor k^{bond} și r_0

Atomii din legătură	k^{bond} (kcal/mol)	r_0 (Å)
C – C	305.000	1.99240
O – H	450.000	0.22450

Tabel 4.4. Parametrii de deformare a unghiurilor legăturilor k^{angle} și θ_0

Atomii din legătură	k^{angle} (kcal/mol)	θ_0 (grade)
C – C – C	40.000	120.000
H – O – H	55.000	104.520

Tabel 4.5. Parametrii de torsiune a unghiurilor diedrale k^{dih} , n și δ

Atomii din legătură	k^{dih} (kcal/mol)	n	δ (grade)
C – C – C – C	3.1000	2	180.00

4.6. Configurarea sistemului

Simulările au fost efectuate în simulatorul NAMD [9]. Pentru actualizarea pozițiilor și a vitezelor atomilor în timp se folosește metoda Verlet a vitezelor. Temperatura este menținută constantă aplicând dinamica Langevin. Au fost aplicate condiții periodice la limită pe toate cele trei direcții carteziane, pentru eliminarea efectelor de suprafață. Interacțiunile la distanță au fost calculate folosind metoda sumării Ewald (PME). Distanța „cutoff”, de la care aceste interacțiuni se neglijează, a fost setată la valoarea de 10 Å.

Sistemele studiate sunt compuse din nanotuburi de carbon de tip „armchair” de chiralități (8,8), (10,10) și (12,12) și lungime 61.401 Å. Rezervoarele situate de o parte și de alta a nanotubului, delimitate de un strat de grafenă, conțin soluții formate din molecule de apă și 60 ioni de sodiu și clor în număr egal (câte 30 de ioni în fiecare rezorvor), pentru a asigura neutralitatea sistemului.

Am aplicat câmp electric extern cu valorile de 0.02 și 0.04 V/Å paralel cu axa z, pentru a conduce ionii prin nanotubul de carbon, obținând astfel curent electric.

Pentru a obține rezultate cât mai precise, am simulat de 10 ori fiecare sistem considerat, pornind de fiecare dată de la configurații diferite ale rezervoarelor (cu ionii plasați în poziții aleatorii diferite). Ținând cont că am studiat trei tipuri de nanotuburi și că pentru fiecare s-au aplicat două valori diferite ale câmpului electric, numărul total de simulări efectuate este de 60.

Fiecare configurație a fost simulată cu un pas de timp egal cu 2 fs, obținând traiectorii de 10 ns. Sistemul a fost menținut la volum constant și temperatură constantă (300 K).

Configurațiile și dimensiunile sistemelor se găsesc în Tabelul 4.6. La începutul simulărilor, canalul nanotubului este gol, astfel că, pentru fiecare chiralitate a nanotubului, a fost modificat numărul de molecule de apă sau dimensiunea rezervorului (sau ambele), astfel încât după începerea simulării și după distribuirea moleculelor în tot volumul nanotubului, densitatea apei să rămână la valoarea de aproximativ 1 g/cm³.

Tabel 4.6. Configurarea sistemului pentru fiecare chiralitate a nanotubului de carbon

Chiralitate	Raza tubului	Numărul total de atomi	Numărul de molecule H₂O	Dimensiunile sistemului (x, y, z)
(8, 8)	5.416	5784	1452	(34.032, 31.929, 99.066)
(10, 10)	6.770	5932	1452	(34.032, 31.929, 98.864)
(12, 12)	8.124	7284	1848	(34.032, 31.929, 103.850)

5. Rezultate

5.1. Structura soluției

În Figura 5.1 se poate vedea structura soluției din timpul unei simulări. Se observă cum particulele din cele două rezervoare păstrează un profil paralel la cele două straturi de grafenă, poziționându-se la o distanță medie caracteristică.

În interiorul nanotubului, situația este similară: atât ionii, cât și moleculele de apă se concentrează în interiorul tubului, păstrând o anumită distanță față de pereții acestuia.

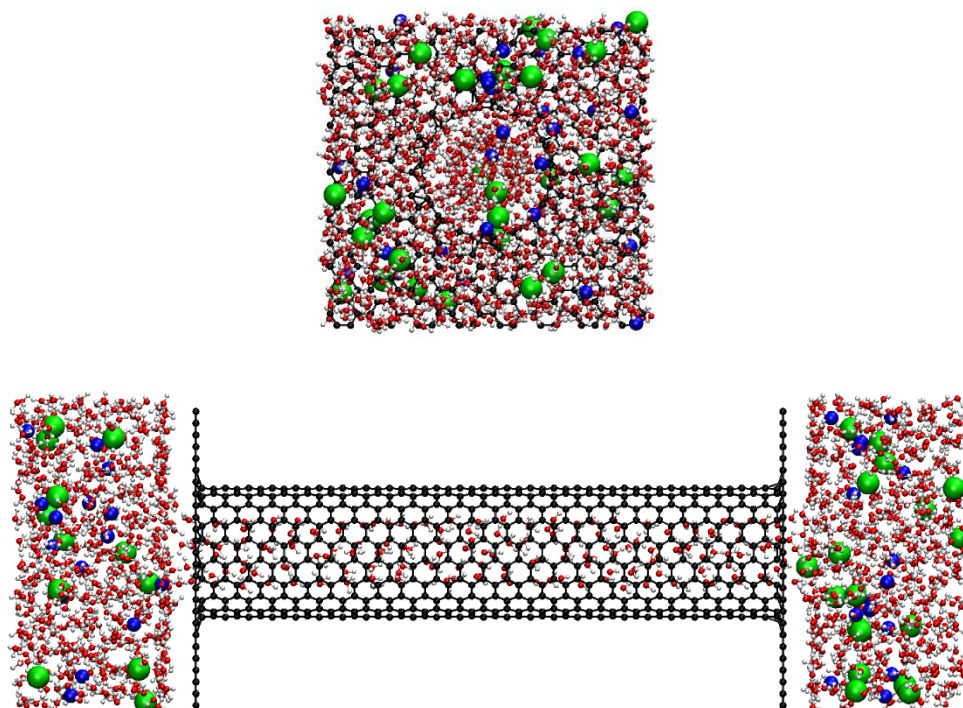


Figura 5.1. Captura de ecran din timpul unei simulări a nanotubului de carbon de chiralitate (10,10).

Sferele de culoare albastră corespund ionilor de Na, iar cele de culoare verde ionilor de Cl

Figura 5.2 oferă o comparație calitativă a numărului de treceri ale ionilor (și implicit a curentului dezvoltat) între cele trei dimensiuni ale nanotubului de carbon propuse studiului, caracterizate de chiralitățile (8,8), (10,10) și (12,12). Sunt reprezentate pozițiile instantanee pe axa z a ionilor în trei simulări reprezentative în intervalul de timp al unei simulări (10 ns).

Fluxul de ioni prin canalul de rază inferioară (chiralitate (8,8)) implică evenimente rare, cu treceri mai degrabă accidentale a ionilor dintr-o parte în alta a sistemului. Pentru dimensiunea intermediară a nanotubului, se observă o creștere substanțială a numărului de ioni ce trec prin nanotub, ceea ce denotă și o creștere a permeabilității tubului. În cazul nanotubului de dimensiune

mare (chiralitate (12,12)), numărul de ioni ce traversează nanotubul crește și mai mult. De asemenea, se observă multe cazuri în care ioni de specii diferite se află în tub în același moment de timp și cum, destul de frecvent, anionii și cationii formează perechi și parcurg împreună porțiuni din nanotub.

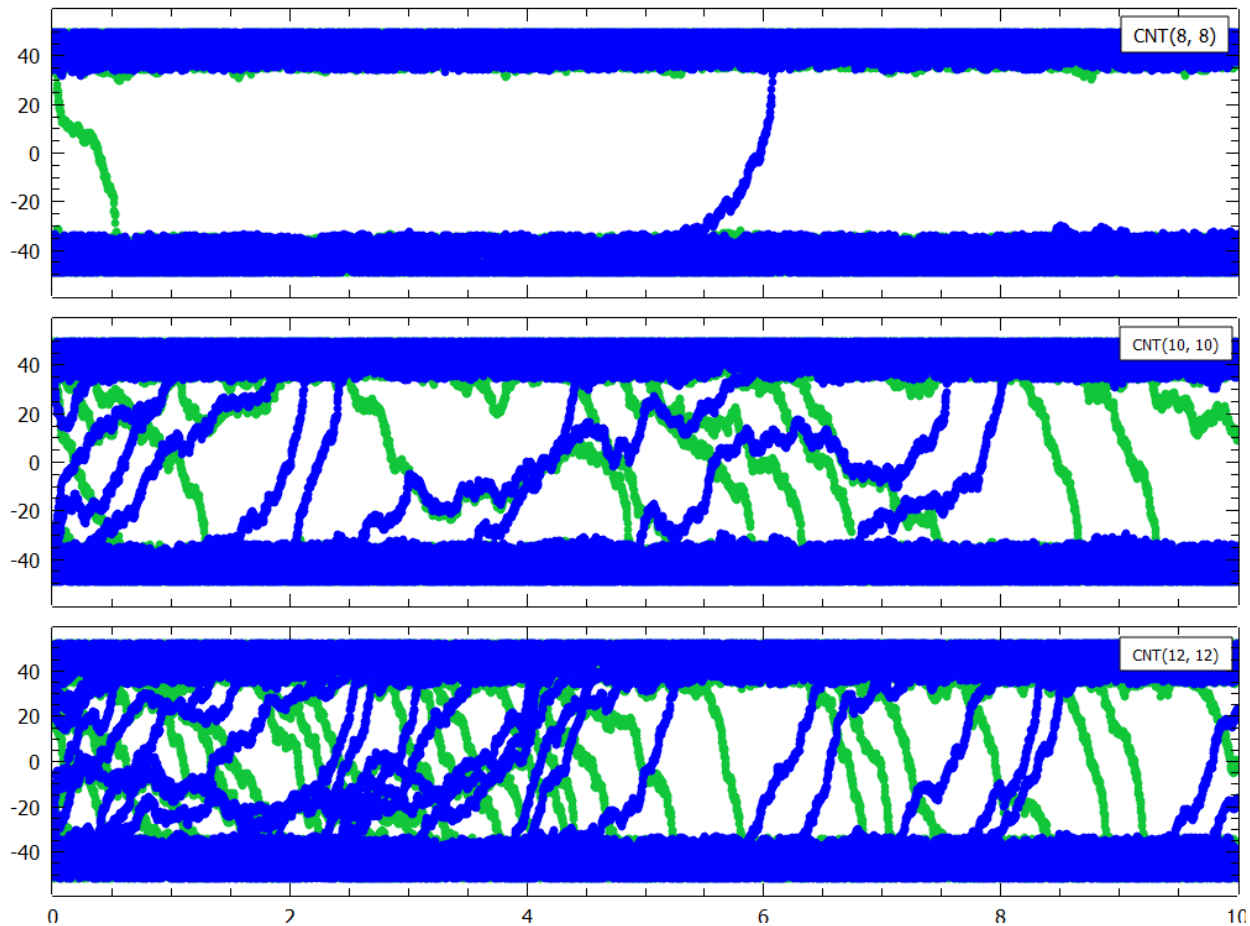


Figura 5.2. Poziția axială a ionilor de Na (albastru) și Cl (verde) într-o simulare oarecare a celor trei chiralități ale nanotubului de carbon luate în considerare

Profilele radiale ale soluției de apă și ioni în cele trei sisteme de dimensiuni diferite pot fi vizualizate în Figura 5.3. Au fost realizate mediind pe direcție radială pozițiile tuturor particulelor din sistem. În cazul densităților ionilor, acestea au fost normalizate la cea mai mare valoare a densității obținută pentru cele două tipuri de particule, iar profilul apei este normalizat la cea mai mare valoare a densității apei.

În interiorul tubului, apa formează straturi bine definite în interiorul nanotubului, delimitând alternativ „peak”-urile de densitate maximă ale ionilor, ceea ce corespunde mai degrabă unei probabilități maxime ca un ion să urmeze acea cale.

În cazul nanotubului de dimensiune mică, cationul Na^+ ocupă zona centrală a nanotubului, anionul Cl^- fiind nevoit să treacă prin vecinătatea stratului de apă. Odată cu creșterea dimensiunii nanotubului, pozițiile densităților maxime a celor doi ioni alternează, însă maximul corespunzător anionului se află mereu în apropierea unui „peak” de apă. Acest lucru se datorează faptului că anionii își pot optimiza învelișul de hidratare în canalele înguste de carbon doar în apropierea stratului de apă, în timp ce în canalele mai largi hidratarea poate fi satisfăcută și în vecinătatea maximului secundar al densității apei [21].

În ceea ce privește moleculele de apă, ele se așază în straturi cilindrice, concentrice cu nanotubul, poziționându-se la o distanță de aproximativ 3.3 Å de pereții nanotubului. În cazul chiralității (8,8), apa formează un singur strat cilindric, pe când în nanotubul (12,12) ea formează două straturi cilindrice concentrice. Canalul de dimensiune medie (10,10) prezintă un singur strat cilindric de apă și o succesiune de molecule poziționate liniar în apropierea axei cilindrului

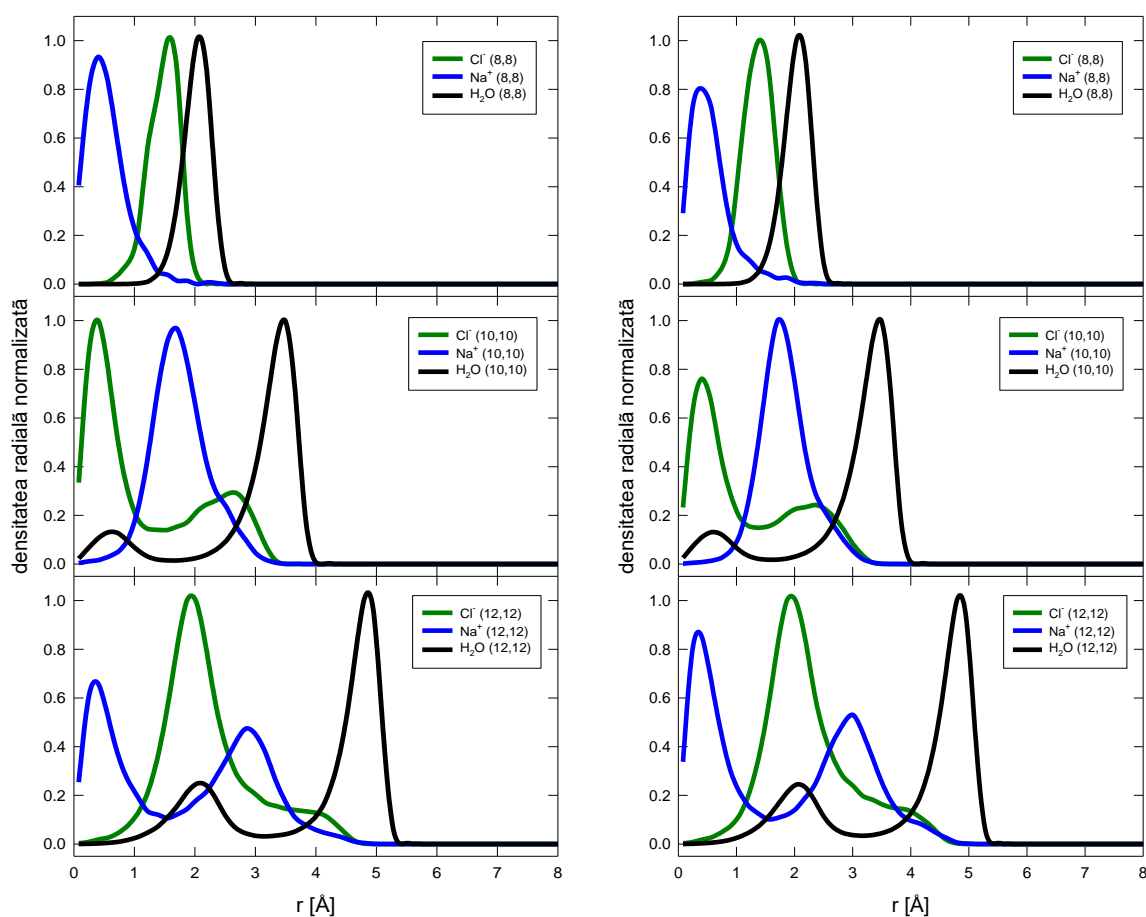


Figura 5.3. Profilele radiale ale soluției de apă și ioni în nanotuburile de chiralitate (8,8), (10,10), respectiv (12,12) studiate, normalizate la cea mai mare valoare a densității. În partea stângă sunt reprezentate densitățile corespunzătoare unui câmp electric aplicat de $1 \text{ V}/\text{Å}$, iar în partea dreaptă câmpului de $0.5 \text{ V}/\text{Å}$

Profilele axiale, ilustrate de Figura 5.4, arată poziționarea ionilor și a moleculelor de apă din cele două rezervoare relativ la capetele nanotubului și implicit la straturile de grafenă. Au fost realizate prin medierea pozițiilor pe axa z a tuturor particulelor din cele două rezervoare. Similar cu profilele radiale, s-a impus o normalizare a profilelor atât în cazul celor două specii de ioni, cât și în cazul moleculelor de apă.

În cazul apei, aceste profile sunt simetrice, cu maxime ale densității la o distanță de aproximativ 3.1 \AA de membranele de grafenă. Ionii prezintă profile axiale nesimetrice, datorate prezenței câmpului electric și a mișcării impuse de acesta. Ei se acumulează în părțile opuse ale canalului, încercând să intre în canalul nanotubului. Câmpul aplicat fiind pozitiv pe direcția z , anionii Cl^- vor încerca să treacă în sensul opus axei și se acumulează în partea dreaptă, iar cationii Na^+ se deplasează în sensul pozitiv al axei, densitatea maximă fiind în apropierea membranei din partea stângă.

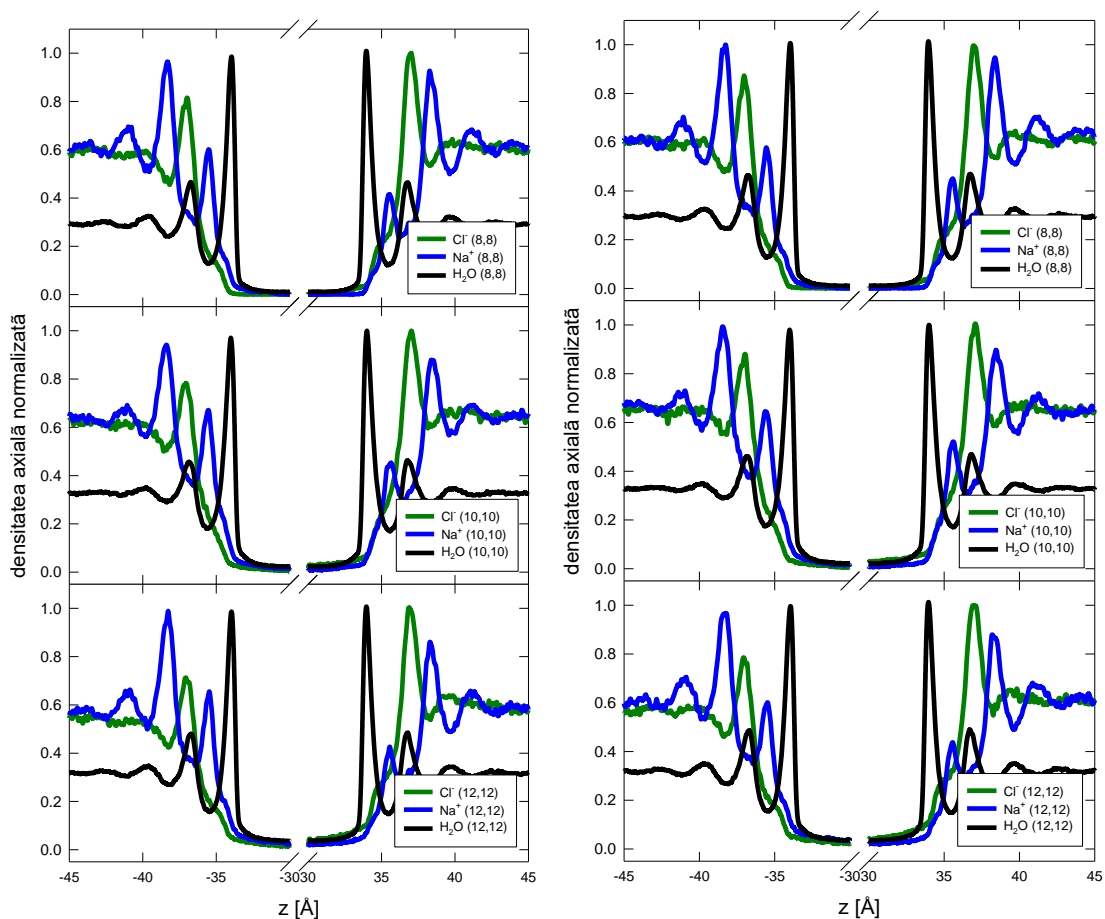


Figura 5.4. Profilele axiale ale soluției de apă și ioni în nanotuburile de chiralitate (8,8), (10,10), respectiv (12,12) studiate, normalizate la cea mai mare valoare a densității. În partea stângă sunt reprezentate densitățile corespunzătoare unui câmp electric aplicat de 1 V/\AA , iar în partea dreaptă unui câmp de 0.5 V/\AA

Diferențele dintre profilele radiale și axiale obținute la diferite valori ale câmpului electric aplicat se observă doar în amplitudinea „peak”-urilor, nu și în poziția lor. Maximele de densitate au rămas aceleași, ceea ce înseamnă că structura soluției nu depinde de câmpul electric aplicat.

5.2. Proprietăți de transport

Una dintre cele mai importante proprietăți de transport este curentul ionic dezvoltat de-a lungul nanotubului de carbon ca urmare a mișcării ionilor în câmp electric. Figura 5.5 și Figura 5.6 arată dependența numărului mediu de traversări și a curentului ionic de dimensiunea canalului nanotubului, pentru fiecare din cele două valori ale câmpului electric aplicat. Curentul ionic reprezintă numărul de sarcini electrice ce traversează nanotubul în timpul unei simulări de 10 ns, ținând cont de sensul de deplasare considerat pozitiv pentru fiecare din cei doi ioni diferiți.

Graficele arată o dependență puternică a curentului ionic de raza nanotubului. Pentru o chiralitate (8,8) am obținut curenți mici, de ordinul unităților de pA, ceea ce implică o permeabilitate scăzută a nanotubului în ceea ce privește ionii. Mărind raza nanotubului, pentru chiralitatea (10,10) curentul obținut este semnificativ mai mare, cu valori de câteva sute de pA, urmând ca pentru nanotubul (12,12) aceste valori să se apropie de ordinul nA.

Comparând curentul ionic dat de fiecare specie ionică, se observă că anionii traversează nanotubul într-un număr semnificativ mai mare decât cationii. Acest lucru poate fi pus în legătură cu profilele radiale din Figura 5.3, care arată că anionii tranzitează nanotubul preferențial în vecinătatea unui strat de apă, ceea ce permite hidratarea unui număr mai mare de ioni. Tot legat de profilele radiale, pentru anioni bariera energetică în apropierea nanotubului este mai mică decât cea a cationilor, de unde rezultă o probabilitate mai mare ca anionii să intre în canal.

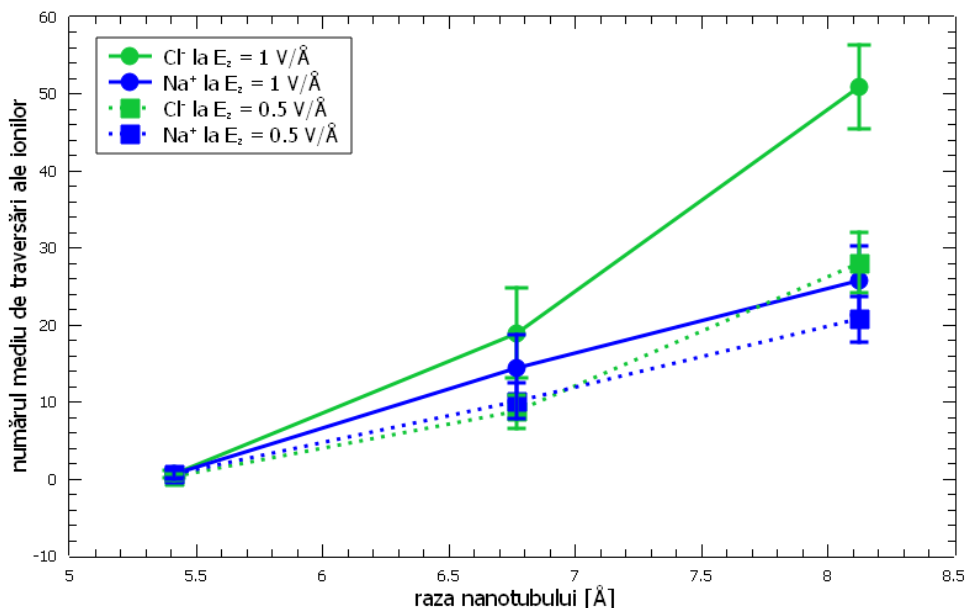


Figura 5.5. Numărul mediu de ioni ce traversează nanotubul în timpul simulărilor, ca funcție de raza canalului. Culoarea albastră este reprezentativă ionilor de Na, iar culoarea verde celor de Cl. Cu linie continuă s-a marcat prezența unui câmp de 1 V/Å , iar cu linie discontinuă un câmp de 0.5 V/Å .

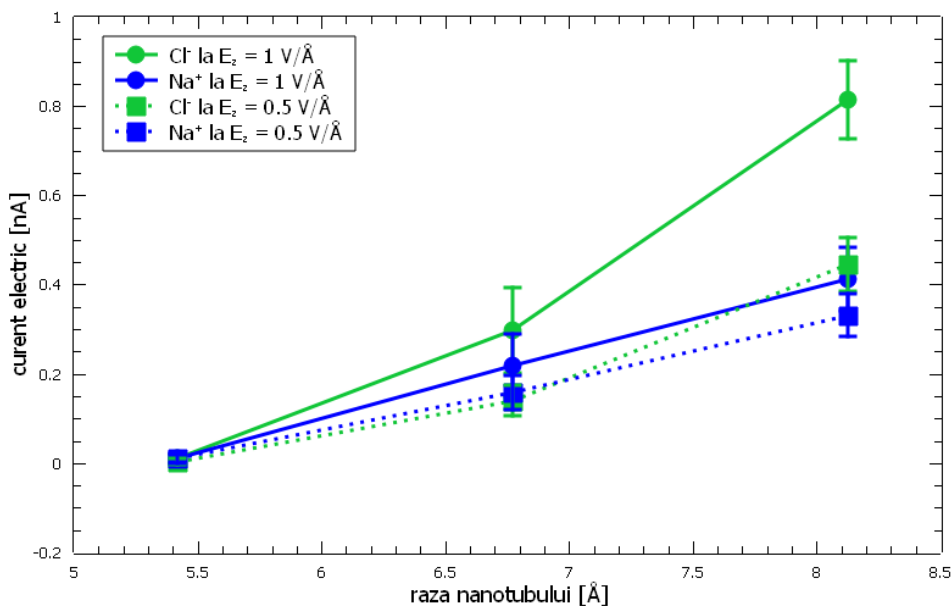


Figura 5.6. Dependența curentului electric dat de fiecare specie de ioni de raza nanotubului. Culoarea albastră este reprezentativă ionilor de Na, iar culoarea verde celor de Cl. Cu linie continuă s-a marcat prezența unui câmp de 1 V/Å , iar cu linie discontinuă un câmp de 0.5 V/Å .

Figura 5.7 ilustrează dependența numărului mediu de treceri al ionilor prin canalul nanotubului, ca funcție de dimensiunea acestuia. Indiferent de valoarea câmpului aplicat, și de specia de ioni, timpul mediu al unei treceri descrește odată cu creșterea razei canalului întrucât rezistența opusă de nanotub scade și ea. De asemenea, așa cum ne-am fi așteptat, timpul unei

traversări scade odată cu creșterea câmpului electric aplicat, întrucât accelerația imprimată ionilor crește.

Deviația standard calculată pentru timpii medii de traversare a nanotubului de către ioni au valori uriașe, mai ales în cazul chiralității (8,8), unde numărul de ioni care contribuie la calculul curenților ionici este foarte mic.

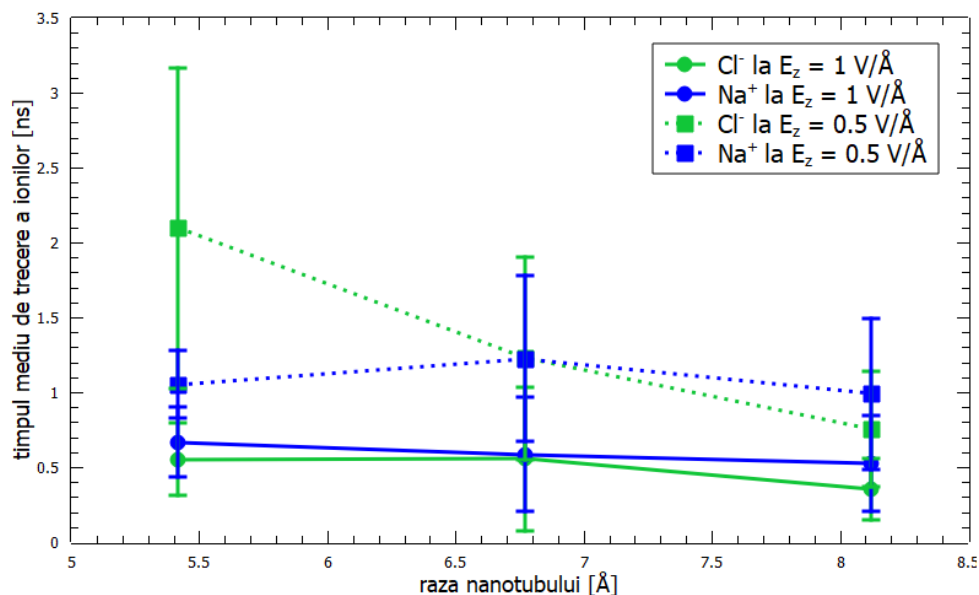


Figura 5.7. Numărul mediu de traversări a nanotubului de către ioni, ca funcție de raza nanotubului. Dependențele au fost trasate pentru fiecare dintre cele două valori ale câmpului electric

Concluzii

Am realizat simulări de dinamică moleculară pentru a studia proprietățile de transport de ioni prin nanotuburi de carbon de tip „armchair”, de lungime 61.401 Å și chiralități (8,8), (10,10) și (12,12), încadrate între două straturi de grafenă și două rezervoare ce conțin soluție de apă și ioni de Cl și Na poziționați aleatoriu. Pentru deplasarea ionilor, s-a aplicat câmp electric pe direcția longitudinală a nanotubului.

Profilele de densitate spațială arată că soluția prezintă o aranjare structurată în apropierea pereților de carbon. În interiorul nanotubului, apa formează straturi cilindrice, cu densitate maximă la distanța de 3.3 Å de pereții nanotubului, ce delimitează regiuni cu probabilitate maximă de trecere a fiecărei specii de ion. Anionii vor circula în apropierea straturilor de apă, îmbunătățind astfel hidratarea lor.

În ceea ce privește poziționarea soluției de-a lungul axei z, profilele axiale ne arată că la distanța de aproximativ 3.1 Å de membrana de grafenă, probabilitatea de a găsi molecule de apă este maximă. De asemenea, ionii de Cl⁻ și Na⁺ prezintă peak-uri cu maxime situate la distanța de 6.2 Å, respectiv 7.2 Å de grafenă. De menționat ar fi și nesimetria acestor peak-uri corespunzătoare ionilor de o parte și de alta a nanotubului. „Peak” de înălțime maximă se obține pe partea din care ar trebui să pornească ionul de o anumită specie, pus în mișcare de câmpul electric aplicat în sensul pozitiv al axei z, obținându-se o acumulare de ioni ce doresc a intra în canalul nanotubului.

Curentul electric obținut datorită trecerii ionilor prin nanotub depinde puternic de dimensiunea acestuia. Dacă nanotubul de rază 5.42 Å implică treceri rare ale ionilor, cel de rază 8.12 Å duce la formarea de curenți de ordinul sutelor de pA. Curentul ionic crește și odată cu creșterea câmpului electric aplicat, a cărui acțiune determină un număr cât mai mare de ioni să intre în canalul nanotubului.

Timpul în care un ion stă în nanotub sau timpul necesar trecerii unui ion dintr-o parte în alta a nanotubului este de asemenea dependent de raza canalului și de câmpul electric aplicat. Se observă o viteză medie mai mare a ionilor în cazul nanotuburilor de rază mai mare și atunci când câmpul electric este mai mare.

Toate aceste rezultate denotă faptul că nanotuburile de carbon se pretează în aplicații electronice ca tranzistori cu efect de câmp. Conectând capetele nanotubului, considerat bază, la doi electrozi metalici, considerați sursă și drenă, se obține un dispozitiv electronic al cărui curent poate fi controlat prin câmpul electric aplicat sau prin grosimea efectivă a canalului. [22]

Aplicații ale acestor tipuri de studii există și în domeniul biomedical. Nanotuburile de carbon pot fi folosite ca și canale ionice, adică pori care permit trecerea ionilor prin membrane celulare. De asemenea, studiile arată că nanotuburile pot penetra membranele lipidice și pereții celulari sau pot fi introduși în membrane pentru a crea senzori, comportamente ce pot fi controlate prin lungimea tubului. Cercetări există și în scopul aplicării nanotuburilor în procese de eliberare controlată a medicamentelor în organism, totul datorită proprietăților excelente ale acestor materiale. [23]

Bibliografie

- [1] D. C. Rapaport, *The Art Of Molecular Dynamics Simulation*, Second Edition, Cambridge University Press, New York, 2004.
- [2] <http://www.phys.ubbcluj.ro/~titus.beu/MDsquad/chapters/C3%20Basic%20MD.pdf>. [accesat la data 05 06 2023]
- [3] J. C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R. D. Skeel, L. Kale, K. Schulten, *Scalable molecular dynamics with NAMD*, Journal of Computational Chemistry, **26**(16), 1781–1802, 2005.
- [4] A. Brünger, C. L. Brooks III, M. Karplus, *Stochastic boundary conditions for molecular dynamics simulations of ST2 water*, Chemical Physics Letters, **105**(5), 495-500, 1984.
- [5] <https://phys.ubbcluj.ro/~titus.beu/MDsquad/chapters/C4%20Simple%20fluids.pdf>. [accesat la data 05 06 2023]
- [6] K. Vanommeslaeghe, O. Guvench, A. D. MacKerell, Jr. . Curr Pharm Des. 2014;20(20):3281-92 (Molecular Mechanics - PMC (nih.gov)), *Molecular mechanics*, Current Pharmaceutical Design, **20**(20), 3281-3292, 2014.
- [7] <https://phys.ubbcluj.ro/~titus.beu/MDsquad/chapters/C6%20Force%20Fields.pdf>. [accesat la data 05 06 2023]
- [8] <https://phys.ubbcluj.ro/~titus.beu/MDsquad/chapters.html>. [accesat la data 05 06 2023]
- [9] J. C. Phillips, D. J. Hardy, J. D. C. Maia, J. E. Stone, J. V. Ribeiro, R. C. Bernardi, R. Buch, G. Fiorin, J. Henin, W. Jiang, R. McGreevy, M. C. R. Melo, B. K. Radak, R. D. Skeel, A. Singharoy, Y. Wang, B. Roux, A. Aksimentiev, Z. Luthey-Schulten, *Scalable molecular dynamics on CPU and GPU architectures with NAMD*, Journal of Chemical Physics, **153**(4), 2020.
- [10] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten J. Molec. Graphics 1996, 14.1, 33-38, *VMD - Visual Molecular Dynamics*, J. Molec. Graphics, **14**(1), 33-38, 1996.
- [11] N. Michaud-Agrawal, E. J. Denning, T. B. Woolf, and O. Beckstein. . J. Comput. Chem. 32 (2011), *MDAnalysis: A Toolkit for the Analysis of Molecular Dynamics Simulations*, J. Comput. Chem, **32**, 2319-2327, 2011.
- [12] R. J. Gowers, M. Linke, J. Barnoud, T. J. E. Reddy, M. N. Melo, S. L. Seyler, D. L. Dotson, J. Domanski, S. Buchoux, I. M. Kenney, O. Beckstein, *MDAnalysis: A Python package for the rapid analysis of molecular dynamics simulations*, în „S. Benthall and S. Rostrup, editors, Proceedings of the 15th Python in Science Conference”, pag. 98-105, Austin, TX, 2016.

- [13] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *The electronic properties of graphene*, *Reviews of Modern Physics*, **81**(1), 109–162, 2009.
- [14] A. K. Geim, *Graphene: Status and Prospects*, *Science*, vol. **324**(5934), 1530–1534, 2009.
- [15] D. S. L. Abergel, V. Apalkov, J. Berashevich, K. Ziegler, T. Chakraborty, *Properties of graphene: a theoretical perspective*, *Advances in Physics*, **59**(4), 261–482, 2010.
- [16] <https://phys.ubbcluj.ro/~titus.beu/MDsquad/modules/SetupConfig.py>. [accesat la data 08 06 2023]
- [17] T. W. Ebbesen, *Carbon Nanotubes*, *Annual Review of Materials Science*, **24**(1), 235–264, 1994.
- [18] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, A. M. Rao, *Carbon Nanotubes*, în „*The Physics of Fullerene-Based and Fullerene-Related Materials*”, Dordrecht, Springer Netherlands, 2000, 331-379.
- [19] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein, *Comparison of simple potential functions for simulating liquid water*, *The Journal of Chemical Physics*, **79**, 926-935, 1983.
- [20] <http://bionano.physics.illinois.edu/tutorials/electrostatic-maps-and-ion-conduction>. [accesat la data 10 06 2023]
- [21] T. A. Beu, *Molecular dynamics simulations of ion transport through carbon nanotubes. I. Influence of geometry, ion specificity, and many-body interactions*, *The Journal of Chemical Physics*, **136**(16), 2010.
- [22] S. J. Tans, A. R. M., & C. Dekker, *Room temperature transistor based on a single carbon nanotube*, *Nature*, **393**(6680), 49-52, 1998.
- [23] J. Geng, K. Kim, J. Zhang, A. Escalada, R. Tunuguntla, L. R. Comolli, F. I. Allen, A. V. Shnyrova, K. R. Cho, D. Munoz, Y. M. Wang, C. P. Grigoropoulos, C. M. Ajo-Franklin, V. A. Frolov, A. Noy, *Stochastic transport through carbon nanotubes in lipid bilayers and live cell membranes*, *Nature*, **514**(7524), 612-615, 2014.