

УДК 541.135

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖИДКОГО АЦЕТОНИТРИЛА И РАСТВОРА Li^+ В НЕМ ВНУТРИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПОМОЩЬЮ ПАКЕТА MDCNT

© 2006 О. Н. Калугин, В. В. Чабан, Я. В. Колесник

Впервые разработан и описан программный комплекс MDCNT (Molecular Dynamics inside Carbon NanoTubes) для молекулярно-динамического моделирования молекулярных жидкостей и электролитных растворов с углеродными нанотрубками, реализованный в рамках объектно-ориентированного программирования на языке C++. По результатам впервые проведенного моделирования жидкого ацетонитрила и бесконечно разбавленного раствора иона Li^+ внутри углеродных нанотрубок различного диаметра проведен анализ влияния углеродной нанотрубки на структурные и динамические свойства молекул и ионов. Установлено, что структурные и динамические свойства ацетонитрила и Li^+ существенно изменяются с уменьшением диаметра углеродной нанотрубки. Влияние нанотрубки проявляется в укреплении структуры растворителя и уменьшении трансляционной подвижности частиц внутри нанотрубки.

Введение

Углеродные нанотрубки (carbon nanotubes, CNT) представляют исключительный интерес с фундаментальной и практической точек зрения [1-5]. CNT являются химически стабильными, механически очень прочными и электропроводящими (с металлической или полупроводниковой проводимостью) супрамолекулами с диаметром порядка единиц-десятков нанометров и длиной, достигающей до микронных размеров. Благодаря этому, они открывают новые возможности для практического применения, включая наноэлектронные устройства (транзисторы), материалы для электроннолучевых дисплеев, искусственные мускулы, армирующие материалы для композитов, наконечники для атомно-силовой микроскопии и др.

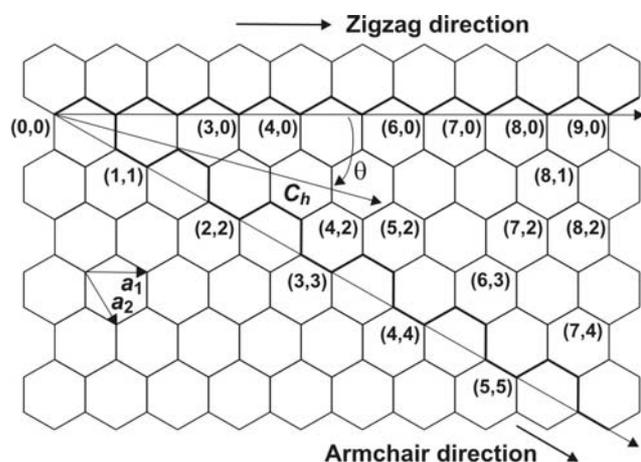


Рис. 1. Структура двумерной решетки графена и ее основные геометрические характеристики: единичные вектора \vec{a}_1 и \vec{a}_2 , хиральный вектор \vec{C}_h и хиральный угол θ , определяемые ур. (1) и (2). Цифры в скобках показывают конформации углеродных нанотрубок, получаемых сворачиванием листа графена в соответствующих направлениях (по материалам [1]).

Идеальную одностенную углеродную нанотрубку (SWCNT) можно представить как результат заворачивания одномерного слоя атомов углерода, расположенных в вершинах правильных шестиугольников (так называемый «графен»), завернутого в «бесшовный цилиндр» (рис. 1). В зависимости от направления сворачивания SWCNT имеют различную конформацию (структуру), которая определяется хиральным углом θ (ур. (1)) и хиральным вектором \vec{C}_h (ур. (2)), расположенными в плоскости 2D-решетки графена (рис. 2):

$$\theta = \arctan\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right), \quad (1)$$

$$\vec{C}_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2. \quad (2)$$

здесь \vec{a}_1 и \vec{a}_2 - единичные вектора 2D-решетки графена, а m и n - целые чис-

ла. Сворачивание листа графена производится таким образом, что две точки, соединенные хиральным вектором, совпадают друг с другом. Число возможных хиральных векторов определяется комбинацией чисел m и n , которая и определяет хиральность CNT, получаемой сворачиванием листа графена вдоль соответствующего вектора. Для двух предельных случаев $m \neq 0$, n

$= 0$ (конформация «зигзаг») и $m = n \neq 0$ (конформация «кресло») получаемые CNT являются ахиральными.

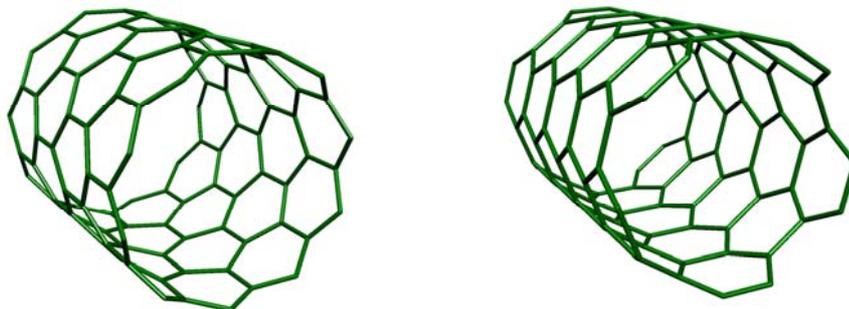


Рис. 2. Углеродные нанотрубки (10x0) конформации «зигзаг» (слева) и (5,5) конформации «кресло» (справа), полученные с помощью программы CNT_GENERATOR.

Для конформации «кресло» хиральный угол имеет максимально возможное значение $\theta = 30^\circ$, для «зигзага» хиральный вектор угол равен $\theta = 0^\circ$. Свойства CNT определяются не только значением хирального угла θ , но и диаметром, который связан с ним соотношением

$$d_{CNT} = \left(\frac{\sqrt{3}}{\pi}\right) l_{CC} (\sqrt{m^2 + mn + n^2}) \quad (3)$$

где l_{CC} — длина связи между атомами углерода в графене (и CNT), равная, как правило, 0.142 нм [1].

Многослойные CNT (multi-walled CNT) представляют собой закругленные концентрические цилиндры из SWCNT, разделенные расстоянием в 0.345 нм, что чуть больше расстояния между слоями в графите.

Следует отметить один чрезвычайно важный исследовательский аспект применения CNT. Современные углеродные наноматериалы с неупорядоченным распределением мезоразмерных пор (2-100 нм) совместно с электролитными растворами на основе неводных апротонных растворителей (ацетонитрил (AN), пропиленкарбонат) составляют основу суперконденсаторов – современных высокеемких накопителей электрической энергии [6-9]. Однако, дальнейший прогресс в разработке подобного рода устройств, несмотря на огромное количество работ технологического характера в этой области, сдерживается отсутствием надежной информации о микроструктуре и динамике компонентов электролитного раствора внутри пор углеродных нанопористых материалов. Очевидно, что использование спектральных и дифракционных методов для исследования жидкостей в нанопорах существенно затруднено из-за двух факторов: значительной удельной доли атомов углерода в объеме исследуемого образца, а также большим количеством межфазных границ на единицу объема. По этой причине методы компьютерного моделирования, в том числе молекулярно-динамическое (МД) моделирование, приобрели особую важность для исследования структуры и динамики флюидов в нанопористых материалах. С этой точки зрения, SWCNT представляют собой идеальный объект для моделирования свойств и процессов с участием жидкостей и растворов в углеродных наноматериалах поскольку, с одной стороны, позволяют с достаточной физической адекватностью воспроизвести физико-химические и структурные свойства нанопор реальных неупорядоченных углеродных материалов, а с другой, позволяют ограничиться разумным (с точки зрения компьютерного моделирования) количеством атомов углерода для получения адекватной модели.

Проведенный нами литературный обзор показывает, что основное внимание в литературе было уделено моделированию воды, углеводородов и некоторых других простейших флюидов внутри CNT [10-18], тогда как неводные растворы электролитов, важные с точки зрения разработки и оптимизации электрохимических устройств, в литературе не представлены. Именно это обстоятельство побудило авторов к разработке программного пакета MDCNT (Molecular Dynamics of Carbon NanoTubes), описанного в настоящей работе (раздел 3). Апробация пакета выполнена путем проведения МД моделирования жидкого AN и бесконечно разбавленного

раствора Li^+ в нем внутри CNT различного диаметра (раздел 4). Учитывая, что конструирование CNT различной хиральности, диаметра и длины является необходимым условием проведения МД моделирования с их использованием, а также несомненный интерес к подобного рода супрамолекулам со стороны теоретиков и экспериментаторов, в разделе 2 подробно излагается алгоритм построения идеальной структуры CNT.

Следует отметить, что при написании MDCNT авторы учли опыт использования программного комплекса MDNAES [19] и его применения для МД моделирования неводных электролитных растворов [20-26].

1. Теоретические основы, объекты и возможности MDCNT

Программный пакет состоит из нескольких независимых приложений, призванных удовлетворить потребности исследователя на разных этапах проведения МД эксперимента. В состав MDCNT входят генератор геометрии CNT CNT_GENERATOR, планировщик моделируемых систем CNT_ADVISOR, программа для чтения бинарных файлов конфигурации MDCNT_CONFIG и, наконец, непосредственно программа для МД моделирования MDCNT.

1.1. Алгоритм генерации CNT

В процессе работы над программным пакетом авторами был разработан математический алгоритм для получения идеальной геометрии (декартовых координат всех атомов углерода, входящих в состав CNT) углеродных нанотрубок как конформации «кресло», так и конформации «зигзаг», воплощенный затем в утилите CNT_GENERATOR на языке C++. Данная утилита позволяет пользователю легко и быстро получать одностенные углеродные нанотрубки произвольного диаметра и длины в формате, необходимом в дальнейшем при постановке МД задачи.

Алгоритм генерации CNT основан на вычислении угла (или углов) и размещения в соответствии с ним атомов углерода по окружности необходимого радиуса. Нарастивание длины происходит посредством многократного повторения элементарной ячейки CNT, различной для конформаций «кресло» и «зигзаг».

Угол поворота α для создания нанотрубки конформации «зигзаг» вычисляется по соотношению

$$\alpha = \arcsin\left(\frac{\sqrt{3}l_{CC}}{4r_{CNT}}\right), \quad (4)$$

где r - радиус CNT, в свою очередь связанный с характеристическим числом m соотношением:

$$4m \cdot \arcsin\left(\frac{\sqrt{3}l_{CC}}{4r_{CNT}}\right) = 2\pi \quad (5)$$

Постепенно поворачивая радиус-вектор на рассчитанный угол, получаем окружность из атомов углерода, после чего производим одновременно поворот на угол $\alpha/2$ и смещение вдоль оси CNT на $l/2l_{CC}$. Вновь повторенная процедура вращения дает второй слой атомов, а после смещения по оси на l_{CC} она повторяется еще раз, и этим завершается построение элементарной ячейки нанотрубки. Повторение описанной процедуры необходимое число раз позволяет получить CNT конформации «зигзаг» любой заданной длины.

Построение CNT «кресло» также основано на процедуре вращения радиус-вектора, но с тем отличием, что необходимо вычислить два угла поворота, и построение элементарной ячейки требует несколько отличных операций.

Радиус CNT «кресло» связан с характеристическими числами m и n уравнением:

$$4m \cdot \arcsin\left(\frac{l_{CC}}{2r_{CNT}}\right) - 4n \cdot \arcsin\left(\frac{l_{CC}}{4r_{CNT}}\right) = 2\pi \quad (6)$$

Соответственно, углы поворота α и β могут быть вычислены по уравнениям:

$$\alpha = 2 \cdot \arcsin\left(\frac{l_{CC}}{2r_{CNT}}\right) \quad (7)$$

а второй:

$$\beta = 2 \cdot \arcsin\left(\frac{l_{CC}}{4r_{CNT}}\right) \quad (8)$$

Поочередно поворачивая радиус-вектор на углы α и β , получаем первый слой, затем комбинируя повороты со смещениями на $\frac{1}{2} \cdot \sqrt{3} \cdot l_{CC}$ вдоль оси CNT, завершаем построение элементарной ячейки нанотрубки этой конформации.

Программа CNT_GENERATOR требует один входной файл features.dat, в котором необходимо указать параметры генерируемой CNT, и в процессе работы создает три выходных файла: cnt.xyz (содержит координаты атомов углерода в ангстремах, предназначенные для загрузки в программы-визуализаторы типа MOLEKEL или GaussView), mdcnt.dat (содержит декартовы координаты CNT в формате, который использует MDCNT) и inform.dat (дублируется на экране, содержит характеристики созданной нанотрубки и краткий отчет о работе).

Таблица 1. Значения диаметров CNT, которые соответствуют некоторым m и n

m	n	Название CNT	Конформация	Диаметр d_{CNT} , nm
6	0	(5x0)	зигзаг	0.475
10	0	(10x0)	зигзаг	0.786
15	0	(15x0)	зигзаг	1.176
20	0	(20x0)	зигзаг	1.567
30	0	(30x0)	зигзаг	2.350
5	5	(5x5)	кресло	0.682
8	8	(8x8)	кресло	1.087
11	11	(11x11)	кресло	1.493
15	15	(15x15)	кресло	2.035
22	22	(22x22)	кресло	2.984

На рисунке 2 в качестве примера показаны CNT конформации «кресло» (5x5) и «зигзаг» (9x0), полученные по описанному алгоритму с помощью программы CNT_GENERATOR.

Часто перед использованием CNT_GENERATOR целесообразно воспользоваться вспомогательной программой M_N_CNTRADIUS, которая рассчитывает соответствие между числами m , n и радиусом CNT в заданном интервале значений.

В таблице 1 приведены значения диаметра CNT, соответствующие некоторым значениям m и n .

1.2. Теоретические основы MDCNT

Для численного интегрирования ньютоновских уравнений движения был использован алгоритм Верле в скоростной форме [27]:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}_i(t)}{2m_i} \Delta t^2, \quad (9)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{f}_i(t + \Delta t) + \mathbf{f}_i(t)}{2m_i} \Delta t, \quad (10)$$

где m_i , \bar{r}_i , \bar{v}_i , \bar{f}_i - масса, координата, скорость i -ой частицы и сила, действующая на нее со стороны других частиц.

Для молекул с «жесткими» связями используется вращательный аналог алгоритма Верле, разработанный Колесником, Калугиным и Волобуевым [28].

В текущей версии программы используются только парноаддитивные потенциалы. Модельный потенциал взаимодействия любой пары частиц (атомов) системы представляется суммой короткодействующей и электростатической составляющих.

В качестве короткодействующего потенциала был выбран потенциал Леннарда-Джонса 12-6:

$$U_{ij}^{LJ}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (11)$$

с коррекцией потенциала сдвинутой силы [27].

Для определения параметров ϵ_{ij} , σ_{ij} , которые описывают взаимодействия частиц разных сортов, были использованы правила Лоренца-Бертло [27]:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}, \quad \sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}. \quad (12)$$

Известно [27], что электростатический потенциал взаимодействия двух частиц с зарядами z_i и z_j

$$U_{ij}^{Coul}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (13)$$

не может быть напрямую применен для МД моделирования конденсированных систем из-за больших погрешностей, вносимых конечным размером базовой ячейки. Поэтому для элиминирования краевых эффектов в электростатических взаимодействиях в MDCNT используется метод реактивного поля:

$$U_{ij}^{RF}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{R_c} + \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \left(\frac{r^2}{R_c^3} - \frac{1}{R_c} \right) \right] \quad (14)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость среды за пределами сферической области R_c , выбираемым обычно равным половине длины наименьшего ребра базовой ячейки.

Одной из главных особенностей MDCNT является его ориентированность на исследование систем, которые содержат углеродную нанотрубку. При подобных задачах важнейшими условиями получения корректных результатов являются правильная (оптимальная) ориентация нанотрубки в МД ячейке, возможность заранее и оптимально подобрать количество молекул растворителя для адекватного воспроизведения реальных условий и возможность анализа структурных и динамических свойств растворов в зависимости от области ячейки, в которой он находится (в частности, отдельное изучение всех свойств внутри CNT и снаружи).

Важным преимуществом следует считать и объектно-ориентированную идеологию, реализованную с помощью языка C++, которая позволила программировать все частицы в системе как объекты соответствующих классов (атом, молекула, катион, анион, CNT) и максимально приблизить архитектуру и функционирование комплекса к методологии теоретического представления молекулярных, ион-молекулярных систем и флюидов в ограниченных объемах. Комплекс реализован в соответствии с требованиями стандарта ANSI C++, что предоставляет возможность использовать его в среде большинства операционных систем, включая LINUX (UNIX) и Windows.

Следует отметить, что проведение МД моделирования систем, в состав которых входит углеродная нанотрубка, несколько отличается от МД моделирования просто растворов и жидкостей.

Во-первых, углеродная нанотрубка представляет собой достаточно крупный (по сравнению с размером МД ячейки) объект, и для рационального использования компьютерных ресурсов необходимо хорошо представлять как ее ориентацию, так и количество окружающих молекул растворителя и форму ячейки.

Во-вторых, следует контролировать, чтобы ни один из параметров углеродной нанотрубки не превышал соответствующие размеры ячейки, поскольку в противном случае выполнение периодических граничных условий станет невозможным.

В-третьих, малое количество молекул растворителя между стенкой CNT и границей ячейки может привести к искажению результатов моделирования, а слишком большое их количество существенно и неоправданно замедлит расчет.

Таким образом, из всего вышесказанного вытекает вывод о необходимости проведения тщательного планирования как размеров CNT, так и количества молекул растворителя и растворенных ионов в системе.

Для таких целей авторы разработали программу `CNT_ADVISOR`, которая по указанным макро- и микроскопическим характеристикам моделируемой системы самостоятельно подбирает все необходимые в дальнейшем параметры (размер базовой ячейки и CNT, количество молекул и ионов).

Действие `CNT_ADVISOR` основано на простых соотношениях, определяющих связь между плотностью, объемом и длинами ребер ячейки. Программа использует один входной и один выходной файл: `in.dat` и `out.dat`. Во входном файле необходимо указать диаметр молекулы растворителя (под диаметром здесь следует понимать максимальное расстояние между любыми двумя атомами), массу отдельной молекулы (в атомных единицах), экспериментальную плотность системы. Далее следуют непосредственно характеристики, выбираемые пользователем: количество слоев молекул растворителя между стенкой CNT и границей ячейки в направлении оси CNT и в направлении, перпендикулярном ему), минимальная длина меньшего ребра параллелепипеда (см. раздел 1.3) и наименьшее количество молекул вдоль ребра. Затем указывают количество систем, характеристики которых даны ниже, и сами характеристики по одной в строке после знака `#`. Результатом работы `CNT_ADVISOR` являются следующие величины: `NMOL1` – количество молекул растворителя, рассчитанное при условии, что CNT полностью окружена молекулами, как задано во входном файле, но без учета минимального числа молекул вдоль каждого ребра; `NMOL2` – количество молекул растворителя с учетом всех пунктов; `Z/XY` – оптимальное соотношение между длинами ребер параллелепипеда.

1.3. Объекты моделирования и базовая ячейка

В MDCNT молекула, катион, анион и нанотрубка представляют собой отдельные объекты, которые в свою очередь могут состоять из одного или нескольких более примитивных объектов (в данном случае атомов), расположенных друг относительно друга определенным образом (геометрия объекта) и характеризующихся набором индивидуальных параметров: координатами, скоростями (в лабораторной или молекулярной системе отсчета), действующей мгновенной силой, параметрами короткодействующего потенциала, кулоновским зарядом и массой.

Каждая молекула характеризуется вектором дипольного момента и так называемым базовым вектором, который определяется пользователем в начале моделирования. Для анализа эффектов сольватации и динамики растворителя в сольватных оболочках существует понятие координационного центра (отдельно для катиона и аниона), которые также выбираются из всех атомов молекулы по усмотрению пользователя.

Углеродная нанотрубка трактуется как объект, состоящий из достаточно большого количества (от нескольких сотен до нескольких тысяч) атомов углерода, связанных между собой либо жестко, либо с использованием межатомных потенциалов взаимодействия. Нанотрубка характеризуется диаметром и длиной. Анизотропия внутри CNT приводит к необходимости выделения аксиального (вдоль оси CNT) и радиального (перпендикулярного к оси) направлений.

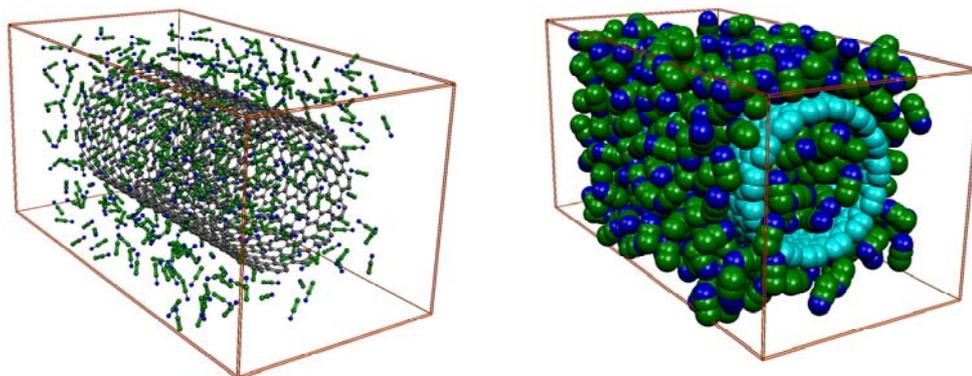


Рис. 3. Взаимное расположение CNT и молекул растворителя в базовой ячейке для МД моделирования, имеющей форму квадратного параллелепипеда. Ось CNT сонаправлена с осью z базовой ячейки.

Моделируемая ячейка представляется в виде квадратного параллелепипеда (рисунок 3), соотношение длин ребер которого определяется специальным параметром во входном файле и

его часто целесообразно принимать равным отношению длины и диаметра нанотрубки. Объем системы вычисляется по экспериментальной плотности и заданному количеству молекул и ионов. Так как в системе с достаточно малым числом частиц их доля на границе системы существенна, влиянием граней ячейки на свойства системы нельзя пренебречь. Для минимизации этого влияния вводят так называемые периодические граничные условия, когда основная ячейка повторяет саму себя бесконечное число раз. Таким образом, если молекула или ион покидают ячейку с одной стороны, то тут же появляются с противоположной с той же скоростью. Периодические граничные условия сопровождаются соглашением ближайшего образа, при котором за расстояние между частицами принимают минимальное расстояние между всеми возможными комбинациями отображений.

Вычислительная реализация условий заключается в том, что если частица пересекла грань основной ячейки, она возвращается в ячейку с противоположной грани с той же скоростью.

В МDCNT моделируемые объекты (и соответственно, вычисляемые свойства) делятся по областям системы, среди которых следует отметить следующие.

Так, если МД ячейка содержит только CNT и молекулы растворителя (без ионов), то определяются две области системы: внутри CNT и снаружи. Если система содержит один катион или один анион (модельная система для бесконечно разбавленного раствора), выполняется инициализация пяти областей растворителя: первая сольватная оболочка иона, вторая сольватная оболочка иона, объемный растворитель, растворитель внутри CNT, растворитель снаружи CNT. Когда моделируют раствор конечной концентрации, к указанным областям добавляется еще одна: область перекрывания сольватных оболочек катиона и аниона. Подобно растворителю, ионы также делятся по принадлежности к 2 областям: внутри CNT и снаружи.

По сольватным оболочкам ионы распределяются следующим образом:

$$r(AB) = \begin{cases} 0 \dots r_{min1} & (\text{first shell}) \\ r_{min1} \dots r_{min2} & (\text{second shell}), \\ > r_{min2} & (\text{bulk solvent}) \end{cases} \quad (15)$$

где A - центр координации иона, B - центр координации молекулы r_{min1} , r_{min2} - радиусы сольватных оболочек иона, которые определяются соответственно как первый и второй минимумы на функции радиального распределения (ФРП) ион-координационный центр молекулы растворителя. Независимо от указанного распределения все молекулы делят по критерию нахождения внутри и снаружи CNT:

$$|\bar{R}_{CNT} - \bar{R}_{mol}| = \begin{cases} \sqrt{\Delta R_x^2 + \Delta R_y^2} < r_{CNT} \ \& \ \Delta R_z < 1/2 L_{CNT} & (\text{inside}), \\ \sqrt{\Delta R_x^2 + \Delta R_y^2} > r_{CNT} \ \parallel \ \Delta R_y > r_{CNT} \ \parallel \ \Delta R_z > 1/2 L_{CNT} & (\text{outside}). \end{cases} \quad (16)$$

где R_{CNT} - радиус CNT, \bar{R}_{mol} - радиус-вектор молекулы или иона, \bar{R}_{CNT} - радиус-вектор центра масс CNT, $\Delta R_x, \Delta R_y, \Delta R_z$ - компоненты вектора $|\bar{R}_{CNT} - \bar{R}_{mol}|$, L_{CNT} - длина CNT.

1.4. Реализация термодинамических ансамблей и методика МД моделирования

Использование приведенных выше уравнений движения в имеющейся реализации гарантирует сохранение полной энергии системы, что соответствует представлению NVE (микрочанонического) ансамбля. Для реализации NVT (канонического) ансамбля в программе предусмотрен механизм термостатирования по алгоритму Берендсена [29] в соответствии с которым скорости всех частиц масштабируются на каждом временном шаге

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i \chi, \quad (17)$$

$$\chi = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)}, \quad (18)$$

где χ — фактор масштабирования, τ — параметр термостата (время релаксации), задаваемый пользователем, T_0 — температура термостата, T — мгновенная температура системы.

Кинетическая энергия системы вычисляется по соотношению

$$E_k = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2}, \quad (19)$$

и связана с мгновенной температурой системы уравнением:

$$T = \frac{2 \cdot E_k}{N_f k_B}, \quad (20)$$

где N_f - количество степеней свободы системы.

Комплекс предусматривает возможность моделировать как неподвижную (что фактически является моделью наноканала в твердом углеродном материале), так и подвижную (т. е. оказавшуюся в жидкости после растворения) CNT. В случае моделирования неподвижной жесткой CNT общее количество степеней свободы системы на три меньше, чем при моделировании подвижной жесткой CNT, а суммирование при вычислении кинетической энергии лишь по частицам жидкости и электролита.

Введение интрамолекулярного потенциала в форме

$$U(r) = k(\bar{r}^2 - \bar{r}_0^2)^2 \quad (21)$$

позволяет моделировать нежесткую CNT наряду с жесткой. Как нежесткая, так и жесткая CNT могут быть, в свою очередь, подвижными или неподвижными. Значение N_f в случае нежесткой CNT возрастает на $3N_C$, где N_C - количество атомов углерода в CNT.

МД эксперимент с использованием комплекса MDCNT обычно проводится в три этапа. На первом этапе генерируется система и автоматически подбирается временной шаг интегрирования уравнений движения, а также контролируется, чтобы не было пересечения связей молекул и ионов со связями нанотрубки при автоматической инициализации. На втором этапе происходит уравнивание системы т. е. релаксация к термодинамически равновесному состоянию. После выведения системы на равновесный участок фазовой траектории начинается заключительный и самый продолжительный этап моделирования — накопление количественных характеристик системы. Анализируемые характеристики системы кратко рассмотрены ниже.

1.5. Моделируемые свойства ион-молекулярных систем

Все свойства, которые рассчитывает MDCNT, можно разделить на два вида: общие свойства, которые вычисляются по всем областям системы, и свойства, вычисление которых имеет смысл только внутри CNT.

Пакет MDCNT предоставляет возможность производить моделирование следующих систем:

- 1) чистые неводные растворители (молекулярные жидкости) в CNT,
- 2) бесконечно разбавленные электролитные растворы (ион + растворитель) в CNT,
- 3) электролитные растворы конечной концентрации на основе неводного растворителя в CNT.

Комплекс позволяет исследовать широкий круг термодинамических, структурных и динамических свойств рассматриваемой системы. Свойства могут вычисляться как совместно, так и отдельно, что позволяет наиболее эффективно организовать отдельный компьютерный эксперимент. Необходимые свойства для вычисления задаются пользователем в обязательном входном файле `fint.cnt`.

Структурные характеристики в MDCNT представлены набором пространственных изотропных и анизотропных корреляционных функций. Функция радиального распределения (ФРР) является фундаментальной характеристикой структуры как для чистых растворителей, так и для растворов. Она вычисляется для всех возможных типов пар частиц в соответствии с уравнением

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{N_j} \frac{n_{ij}(r)}{4\pi r^2 \Delta r}, \quad (22)$$

где $n_{ij}(r)$ представляет собой число частиц сорта j , находящихся в сферическом слое толщиной Δr на расстоянии r от частицы сорта i . ФРР вычисляется независимо внутри CNT и снаружи. В связи с этим нормирование производят различным образом: в случае внутренней области значение V соответствует объему внутренней полости CNT (см. табл. 4), а N_j — количество частиц,

принимаемых во внимание при расчете конкретной $g_{ij}(r)$. В случае же внешней области V – это объем внешней области, а N – количество частиц, находящихся за пределами CNT.

Положения минимумов на ФРП ион - координационный центр молекулы растворителя используются в комплексе для задания границ сольватных оболочек (см. ур. (15)).

ФРП позволяет вычислять текущие координационные числа N_{ij}

$$N_{ij}(r') = \frac{N_j - \delta_{ij}}{V} \int_0^{r'} 4\pi r^2 g_{ij}(r) dr. \quad (23)$$

Для ионов вычисляются также распределения координационных (сольватных) чисел. Распределения нормированы следующим образом:

$$\sum_{n=0}^{\infty} n p(n) = \bar{n}, \quad (24)$$

где n – координационное число, $p(n)$ – вероятность появления координационного числа n , \bar{n} – среднее координационное число.

Вычисление текущих координационных чисел производится независимо для областей системы внутри и снаружи CNT, таким образом, соображения относительно V и N_j , изложенные при обсуждении ФРП, полностью распространяются и на данный случай.

При вычислении текущих координационных чисел иона, помимо критерия расстояния от центра иона до центра молекулы растворителя, используется также критерий нахождения внутри CNT; таким образом, исключается ситуация, при которой в сольватную оболочку иона могут быть включены молекулы, этой сольватной (первой или второй) оболочке не принадлежащие (так как их разделяет стенка CNT).

Кроме ФРП, для анализа структуры неводных растворителей и растворов на их основе удобно использовать различные ориентационные функции. Для полярных растворителей комплекс рассчитывает распределение косинусов углов между векторами дипольного момента:

$$\cos(\boldsymbol{\mu}_i, \boldsymbol{\mu}_j) = (\boldsymbol{\mu}_i, \boldsymbol{\mu}_j) / |\boldsymbol{\mu}_i| |\boldsymbol{\mu}_j| \quad (25)$$

и характеристическими векторами молекул растворителя (определяются пользователем для конкретного растворителя).

MDCNT унаследовал от MDNAES [19] широкий набор функций, позволяющих анализировать сольватные оболочки ионов. Подробное описание этих функций дано в [19].

Для анализа динамических свойств системы MDCNT предоставляет широкий спектр временных корреляционных функций (КФ), вычисляемых на равновесном участке моделирования системы в соответствии с определением

$$C_{AB}(t) = \langle \mathbf{A}(t) \mathbf{B}(t) \rangle. \quad (26)$$

На основе численного интегрирования корреляционных функций линейной и угловой скорости комплекс позволяет вычислять соответствующие коэффициенты диффузии D

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} C_{AA}(t) dt, \quad A \equiv \vec{v}, \vec{\omega}. \quad (27)$$

В комплексе вычисляются два различных типа КФ: с малыми характеристическими временами (так называемые короткоживущие КФ) и с большими временами (так называемые длинноживущие КФ). К первому типу принадлежат автокорреляционные функции линейной и угловой скорости (и ее компонент), действующей на молекулу силы, углового момента, а также кросскорреляционные функции угловой и линейной скоростей (и их компонент). Ко второму типу относятся автокорреляционные функции дипольного момента отдельной молекулы и общего дипольного момента ячейки, характеристического вектора (см. выше), единичных векторов главных осей инерции молекулы и полиномы Лежандра для этих функций. Все перечисленные выше динамические характеристики молекул рассчитываются отдельно для различных областей системы.

Для ориентационных КФ, спадающих обычно по экспоненциальному закону, комплекс MDCNT позволяет непосредственно вычислять времена релаксации соответствующих молекулярных процессов

$$\tau = \int_0^{\infty} C_{AA}(t) dt. \quad (28)$$

Применяя преобразование Фурье к автокорреляционным функциям $C_{vv}(t)$ и $C_{ww}(t)$, можно получить спектры заторможенных трансляций и либраций соответственно:

$$\hat{C}_{AA}(\omega) = \int_0^{\tau_{\max}} C_{AA}(t) \cos(\omega t) dt, \quad A \equiv \vec{v}, \vec{w}. \quad (29)$$

Свойства, вычисляемые исключительно внутри CNT. Наличие CNT в системе обуславливает необходимость рассмотрения некоторых свойств, которые вычисляются исключительно внутри CNT.

Принимая во внимание цилиндрическую симметрию внутреннего пространства CNT, в MDCNT предусмотрена возможность вычисления локальной плотности атомов определенного сорта вдоль аксиального (z) и радиального (r) направлений, $\rho(r, z)$. При этом в качестве начала координат принимают геометрический центр CNT.

Как уже было отмечено, ось CNT является выделенным направлением и особый интерес представляет ориентация характеристических векторов молекул относительно оси CNT. Вычисляемое распределение имеет смысл только для молекул растворителя, которые находятся внутри CNT, и рассчитывается по ур. (25) с той лишь разницей, что в качестве второго вектора выступает положительное направление оси CNT.

Важной характеристикой молекулярной системы внутри CNT является количество молекул растворителя, которые находятся внутри нанотрубки (ур. (16)). С этой целью вычисляется распределение числа молекул растворителя внутри CNT за время моделирования.

2. Моделирование жидкого ацетонитрила и бесконечно разбавленного раствора Li^+ в нем внутри CNT

С использованием программного пакета MDCNT в настоящей работе было выполнено МД моделирование 13 систем на основе жидкого AN и бесконечно разбавленного раствора Li^+ в нем с CNT различного диаметра и длины (табл. 2). Предварительное моделирование показало, что конформация CNT практически не влияет на свойства моделируемых систем, поэтому в рамках настоящего исследования мы ограничились лишь CNT конформации «кресло».

2.1. Модельные системы и детали МД моделирования

Для исследования влияния диаметра CNT на структуру и динамику молекул и ионов внутри нами были выбраны следующие системы, параметры которых представлены в таблице 2.

Системы, которые состояли из необходимого количества молекул растворителя, иона (в случае бесконечно разбавленных растворов) и CNT заданного диаметра, были расположены в МД ячейке в форме квадратного параллелепипеда с периодическими граничными условиями (рисунок 3). Бесконечно разбавленные растворы Li^+ были получены путем вставки иона в уже уравновешенную систему AN+CNT, причем таким образом, что на ион замещали наиболее близко лежащую к центру CNT молекулу растворителя.

Межчастичные взаимодействия описывали с помощью суммы короткодействующей и дальнедействующей составляющих, первая из которых представляет собой кулоновский потенциал с использованием метода реактивного поля, а вторая – потенциал Леннард-Джонса (12, 6). Кулоновские заряды на атомах углерода, образующих углеродную нанотрубку, были приняты равными 0, а короткодействующие параметры выбраны в соответствии с параметризацией GROMOS 43A1 [30]. Молекула AN была представлена жесткой трехцентровой моделью A3 [31], в которой метильная группа трактуется как объединенный взаимодействующий центр Me, а межатомные расстояния N - C и C - Me соответственно равны 0.117 нм и 0.146 нм. Для иона Li^+ параметры потенциала Леннард-Джонса взяты такими же, как и в работах [22-23]. Потенциальные параметры атомов и групп, использованные в настоящей работе, представлены в табл. 3.

Таблица 2. Свойства модельных систем

№	Система	CNT	Диаметр CNT, d_{CNT} нм	Длина CNT, L_{CNT} , нм	Атомов С в CNT	Количество молекул AN в базовой ячейке	Количество молекул AN внутри CNT	Количество ионов в базовой ячейке
I	AN	–	–	–	–	216	-	0
II	AN+CNT1	(5x5)	0.682	2.091	180	216	3	0
III	AN+CNT2	(8x8)	1.087	2.091	288	216	12	0
IV	AN+CNT3	(11x11)	1.493	3.074	572	281	41	0
V	AN+CNT4	(15x15)	2.035	4.058	1020	432	110	0
VI	AN+CNT5	(19x19)	2.577	5.042	1596	608	210	0
VII	AN+CNT6	(22x22)	2.984	6.026	2200	887	389	0
VIII	AN +Li ⁺	–	–	–	–	215	-	1
IX	AN+CNT1+Li ⁺	(5x5)	0.682	2.091	180	215	2	1
X	AN+CNT2+Li ⁺	(8x8)	1.087	2.091	288	215	11	1
XI	AN+CNT3+Li ⁺	(11x11)	1.493	3.074	572	280	40	1
XII	AN+CNT4+Li ⁺	(15x15)	2.035	4.058	1020	431	109	1
XIII	AN+CNT5+Li ⁺	(19x19)	2.577	5.042	1596	607	209	1

Все расчеты были проведены при температуре 298.15 К в *NVT* ансамбле с шагом интегрирования ньютоновских уравнений движения 1 фс и параметром термостата Берендсена 100 фс. Диэлектрическая проницаемость среды и плотность системы были приняты равными экспериментальным значениям для чистого AN при 298.15 К [32].

Таблица 3. Параметры потенциалов CNT, молекулы AN и иона Li⁺

Частица	Центр	σ , нм	ϵ , кДж/моль	q , e
AN	Me	0.36	1.588	0.269
	C	0.34	0.416	0.129
	N	0.33	0.416	-0.398
Li ⁺	Li ⁺	0.2073	0.0676	1.00
CNT	C (CNT)	0.33611	0.405868	0

Выведение на равновесный участок фазовой траектории проводили в течение 200 пс, а для накопления количественных характеристик использовали 5 последовательных прогонов по 500 пс каждый с дальнейшим усреднением полученных результатов.

2.2. Структура жидкого ацетонитрила и бесконечно разбавленного раствора Li⁺ внутри CNT

Анализ микроструктуры жидкого ацетонитрила был проведен в терминах межатомных функций радиального распределения, локальной атомной плотности внутри CNT, распределения углов между избранными векторами дипольных моментов молекул растворителя, а также ориентации к оси CNT.

Моделируемая нанотрубка располагается в растворе таким образом, что может свободно обмениваться молекулами растворителя с объемным растворителем с торцов. На рисунке 4 в качестве примера представлено распределение молекул AN внутри CNT (19x19) по результатам МД моделирования системы VI. Сам факт существования подобного распределения, хотя и в довольно узких пределах 210 ± 2 , свидетельствует о том, что растворитель внутри CNT представляет собой жидкость, обладающей достаточной подвижностью для обмена молекулами с объемной фазой. Значения среднего числа молекул AN внутри CNT различного диаметра и длины также приведены в табл. 2. Отметим, что число молекул внутри всех исследованных

CNT (за исключением CNT (5x5) и (8x8)) оказывается достаточным для надежного статистического усреднения рассчитываемых свойств.

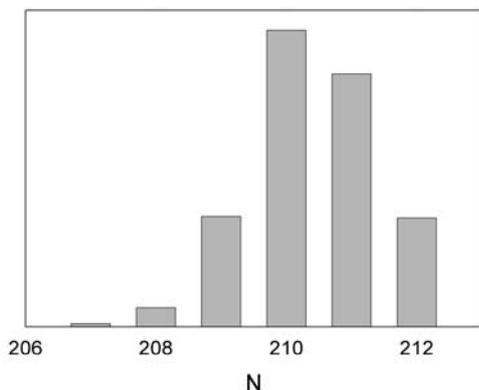


Рис. 4. Распределение числа молекул AN внутри CNT (19x19) (по результатам МД моделирования системы VI). Среднее число молекул за прогон равно 210 из общего числа (608) молекул AN в системе.

аналогичные закономерности во влиянии диаметра CNT на положение и высоту максимумов. Существенные отличия наблюдаются лишь для CNT (5x5), внутри которой, по-видимому, образуется одномерная квазикристаллическая структура размер атомов молекулы AN оказывается соизмеримым с диаметром CNT (с учетом собственного размера атомов углерода последней).

Межмолекулярные ФПП $g_{\text{CN}}(r)$, а также ион-молекулярные $g_{\text{LiN}}(r)$ для флюидов внутри CNT показаны на рисунках 5 и 6 соответственно, а в таблице 4 приведены количественные характеристики первых максимумов на этих ФПП. Необходимо отметить, что помещение AN внутрь CNT существенно модифицирует его микроструктуру. Положение соответствующих максимумов и минимумов существенно не изменяется по сравнению с объемным растворителем, но в то же время во много раз увеличивается плотность вероятности нахождения частиц в соответствующих областях пространства (высота максимумов увеличивается). Указанное воздействие CNT уменьшается при увеличении диаметра последней. Похожие закономерности можно также проследить при рассмотрении любой другой пары частиц.

Для ион-молекулярных ФПП $g_{\text{LiN}}(r)$ характерны

Таблица 4. Характеристики первых максимумов на ФПП $g_{\text{CN}}(r)$ в ацетонитриле (системы I-VII) и $g_{\text{LiN}}(r)$ в бесконечно разбавленном растворе Li^+ в ацетонитриле (системы VIII-XIII)

Система	$g_{\text{CN}}(r)$		Система	$g_{\text{LiN}}(r)$	
	Положение, нм	Высота		Положение, нм	Высота
II	0.481*	29.8	IX	0.187	671
III	0.379	19.5	XI	0.203	319
IV	0.389	7.1	XIII	0.207	248
V	0.387	4.5	VIII	0.207	28
VI	0.387	3.0			
VII	0.393	2.0			
I	0.393	1.4			

* Специфическое положение первого пика на $g_{\text{CN}}(r)$ внутри CNT (5x5) наименьшего диаметра (0.682 нм) следует объяснять сугубо специфическим характером микроструктуры жидкости внутри данной нанотрубки. Фактическое вырождение двух степеней свободы в радиальном направлении приводит к принципиальному изменению наиболее вероятного расстояния между атомами углерода и азота в AN.

Пример локальной плотности $\rho_{\text{N}}(r, z)$ атомов N молекул AN вдоль аксиального (z) и радиального (r) направлений внутри CNT (11x11) показан на рисунке 7. В этой нанотрубке с диаметром приблизительно 1.5 нм молекулы жидкости достаточно плотно упакованы, что приводит к осцилляциям локальной плотности вдоль аксиального направления. При этом вариации локальной плотности в радиальном направлении существенно ограничены узким интервалом на расстоянии 0.3-0.5 нм от оси CNT.

Локальная атомная плотность иона Li^+ $\rho_{\text{Li}}(r, z)$ в CNT (11x11) показана на рисунке 8. Легко видеть, что установленный в центр CNT Li^+ практически не мигрирует по раствору, а лишь колеблется около своего начального положения. Это свидетельствует о высокой степени соль-

ватированности иона Li^+ в AN и о тормозящем действии стенок CNT, вследствие чего ион теряет способность свободно перемещаться по раствору. Такое поведение ионов способствует сохранению заряда внутри углеродных нанопор после зарядки суперконденсаторов [9].

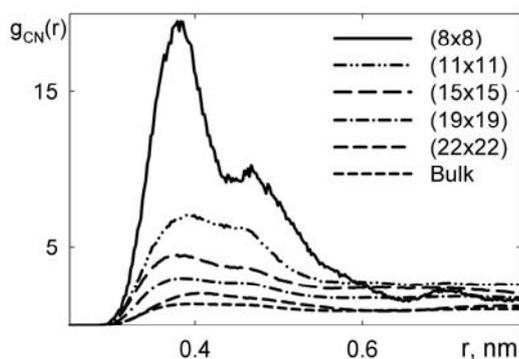


Рис. 5. ФРП $g_{\text{CN}}(r)$ для молекул AN внутри CNT (по результатам МД моделирования систем I-VIII).

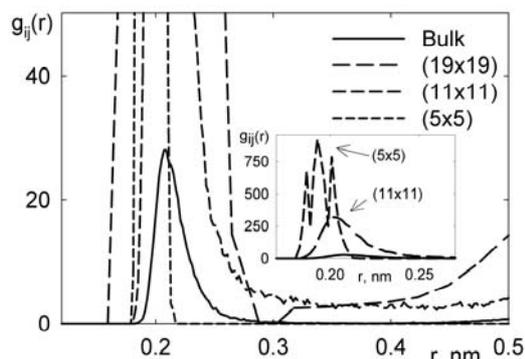


Рис. 6. ФРП $g_{\text{LiN}}(r)$ в бесконечно разбавленном растворе Li^+ в AN внутри CNT (по результатам МД моделирования систем IX, X, XII, XIV).

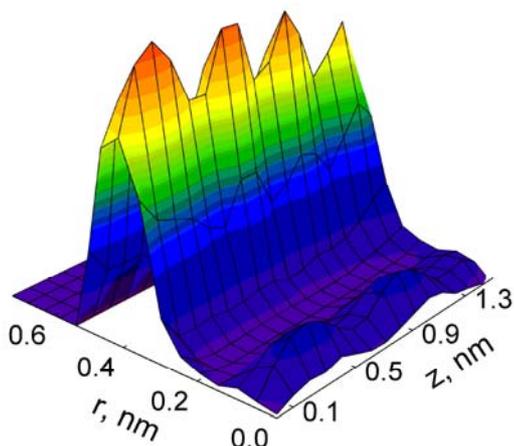


Рис. 7. Локальная плотность атомов азота молекул AN вдоль аксиального (z) и радиального (r) направлений внутри CNT (11x11) (по результатам МД моделирования систем IV). В качестве начала координат выбран геометрический центр CNT.

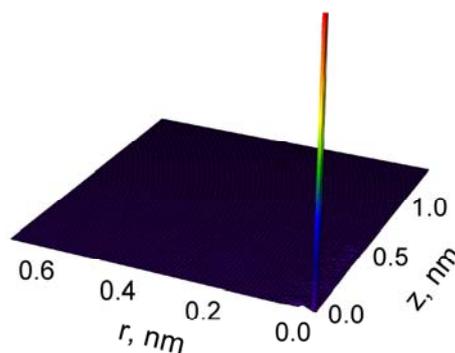


Рис. 8. Локальная плотность атомов лития в бесконечно разбавленном растворе Li^+ в AN вдоль аксиального (z) и радиального (r) направлений внутри CNT (11x11) (по результатам МД моделирования систем XII).

Ориентация молекул AN внутри CNT была изучена с помощью распределения косинусов углов между дипольными векторами молекул в зависимости от расстояния между центрами их масс в соответствии с ур. (25) – рисунок 9. Анализ молекулярной ориентации в системах с CNT различного диаметра показал, что взаимная ориентация молекул AN внутри CNT и в объемной фазе практически одинакова. Точно так же, как и в объемной фазе, преобладает антипараллельная ориентация векторов дипольного момента при расстоянии между центрами масс молекул AN равном порядка 0.35 нм. На больших расстояниях вероятности различных взаимных ориентаций выравниваются.

Ориентация молекул AN к оси CNT в зависимости от расстояния центра масс молекулы от оси представлена на рисунке 10. В непосредственной близости от оси CNT полностью преобладает параллельная ориентация, тогда как на определенном удалении (порядка 0.4 нм) наблюдается противоположная ориентация. Молекулы AN внутри CNT расположены таким образом, что их вектора дипольного момента всегда сонаправлены с осью CNT, причем дипольные моменты соседних молекул направлены противоположно друг другу (рисунок 8). Следует также отметить, что никакая другая ориентация в данном случае не реализуется.

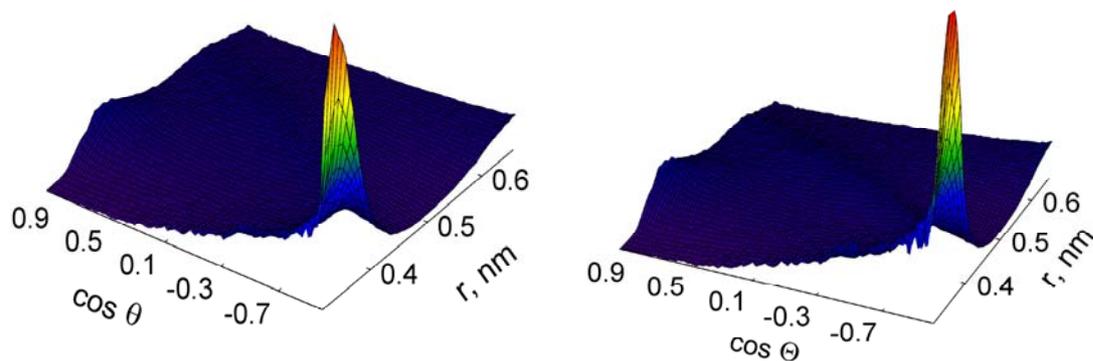


Рис. 9. Распределение косинусов углов между векторами дипольного момента молекул AN в зависимости от расстояния между их центрами масс в объемной фазе (слева) и внутри CNT (11x11) (справа). По результатам МД моделирования систем I и XII).

2.3. Динамические свойства жидкого ацетонитрила и бесконечно разбавленного раствора Li^+ внутри CNT

Динамические свойства молекул растворителя и растворенного иона Li^+ были исследованы в терминах временных автокорреляционных функций (АКФ), коэффициентов трансляционной диффузии, времен релаксации вектора дипольного момента и фурье-образов АКФ поступательного и вращательного движений AN.

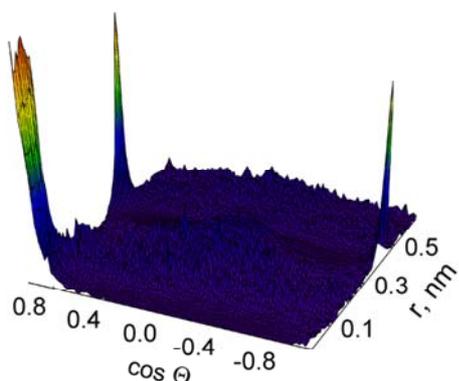


Рис. 10. Распределение косинусов углов между векторами дипольного момента молекул AN и осью z CNT в зависимости от расстояния между центром массы молекулы и осью CNT (11x11) (по результатам МД моделирования систем XII).

На АКФ $C_v(t)$ линейной скорости центра масс молекул AN (рисунок 11) наблюдаются существенные изменения по сравнению с объемной фазой, что свидетельствует об увеличении степени корреляции трансляционного движения молекул жидкости внутри CNT. На АКФ, рассчитанных внутри CNT, минимум становится более глубоким и более выраженным. Указанная закономерность для молекул AN изменяется обратно пропорционально диаметру CNT, и АКФ AN внутри CNT (22x22) с диаметром 3.0 нм мало отличается от рассчитанной в объемной фазе.

Спектры заторможенных трансляций $S_v(\omega)$ молекул AN внутри CNT (рисунок 12) находятся в дальней инфракрасной области. Внутри CNT происходит смещение максимумов в область больших волновых чисел с уменьшением размера CNT, что свидетельствует об усилении динамических корреляций между молекулами AN. Следует отметить, что несмотря

на отличие спектра внутри CNT от спектра в объемной фазе, дополнительные колебательные частоты не появляются, и форма кривых не изменяется за исключением CNT (8x8). Для этой нанотрубки, как и для CNT (5x5) проявляются эффекты квазикристалличности, приводящие к появлению дополнительных колебательных мод в области ~ 120 и ~ 180 см^{-1} . Таким образом, можно сделать вывод, что механизм заторможенных трансляций молекул AN внутри CNT принципиально не отличается от механизма трансляций в объемной фазе при условии, что $d_{\text{CNT}} \geq 1.5$ нм.

Аналогичные выводы следуют из анализа АКФ поступательной скорости $C_v(t)$ и соответствующих спектров заторможенных трансляций $S_v(\omega)$ иона Li^+ (рисунок 12) в бесконечно разбавленном растворе на основе AN внутри CNT. Положения максимумов на кривых заторможенных трансляций иона Li^+ даны в таблице 5.

Таблица 5. Положения максимумов на спектрах заторможенных трансляций $S_{vv}(\tilde{\nu})$ молекул AN и иона Li^+ внутри CNT и в объемной фазе

Система	Положение максимума, cm^{-1}	Система	Положение максимума, cm^{-1}
III	55	X	620
IV	50	XI	360
V	45	XII	350
VI	30	XII	330
I	25	VIII	200

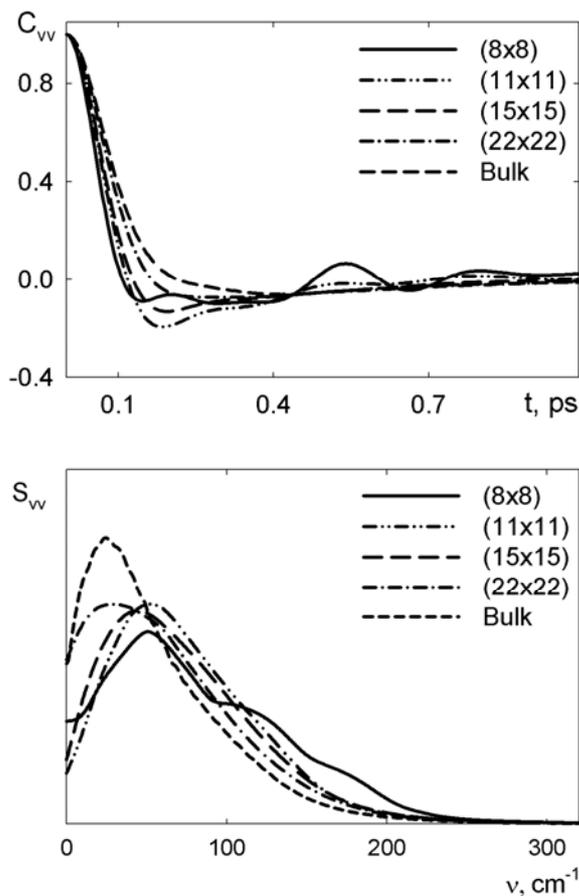


Рис. 11. Автокорреляционная функция линейной скорости центра масс (C_{vv} , вверху) и спектральные плотности заторможенных трансляций (S_{vv} , внизу) молекул AN в объемной фазе и внутри CNT (вверху). По результатам МД моделирования систем I, III-V, VIII.

диаметра CNT очень похож на зависимость динамики растворителя, а поэтому динамика иона фактически определяется динамикой его сольватной оболочки, т. е. молекулами AN.

Изменение диаметра CNT оказывает также существенное влияние на переориентационные АКФ дипольного момента молекул AN $C_{\mu\mu}(t)$. Как видно из рисунка 14, переориентационная релаксация вектора дипольного момента молекулы AN существенно замедляется. Для CNT (15x15) с $d_{CNT} = 2.0$ нм и CNT (11x11) с $d_{CNT} = 1.5$ нм время микроскопической дипольной релаксации составляет 27.2 пс и 43.8 пс против 3.9 пс для растворителя в объемной фазе (без пространственных ограничений).

Так, в объемной фазе заторможенным трансляциям Li^+ соответствует полоса при 200 cm^{-1} , но при уменьшении диаметра CNT этот пик сдвигается в область больших волновых чисел на $130\text{-}150\text{ cm}^{-1}$. Дополнительные колебательные моды для CNT с диаметром больше 1.5 нм не возникают. Как и для чистого AN, наибольшие отличия от объемной фазы наблюдаются для CNT (8x8) с диаметром 1.087 нм: помимо широкой полосы в области $0\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, возникает новая высокочастотная полоса $\tilde{\nu}_{max} = 620\text{ cm}^{-1}$. Указанные закономерности свидетельствуют об усилении ион-молекулярных взаимодействий, которые тормозят движение катиона внутри CNT по сравнению с объемной фазой.

Зависимости коэффициентов диффузии D молекул AN и иона Li^+ внутри CNT от значения диаметра последней приведены на рисунке 14. Коэффициенты диффузии молекул AN внутри CNT меньше коэффициентов диффузии в объемном ацетонитриле. Внутри CNT малого диаметра (0.7 нм - 1.1 нм) уменьшение коэффициентов диффузии происходит почти на порядок, при увеличении диаметра CNT трансляционная подвижность молекул AN и Li^+ увеличивается, и коэффициенты диффузии плавно возрастают асимптотически приближаясь к объемным значениям. Подобная зависимость коэффициента диффузии от диаметра CNT свидетельствует об определяющей роли геометрических ограничений в трансляционной динамике частиц внутри CNT. Необходимо отметить, что характер зависимости коэффициентов диффузии Li^+ в бесконечно разбавленном растворе AN от

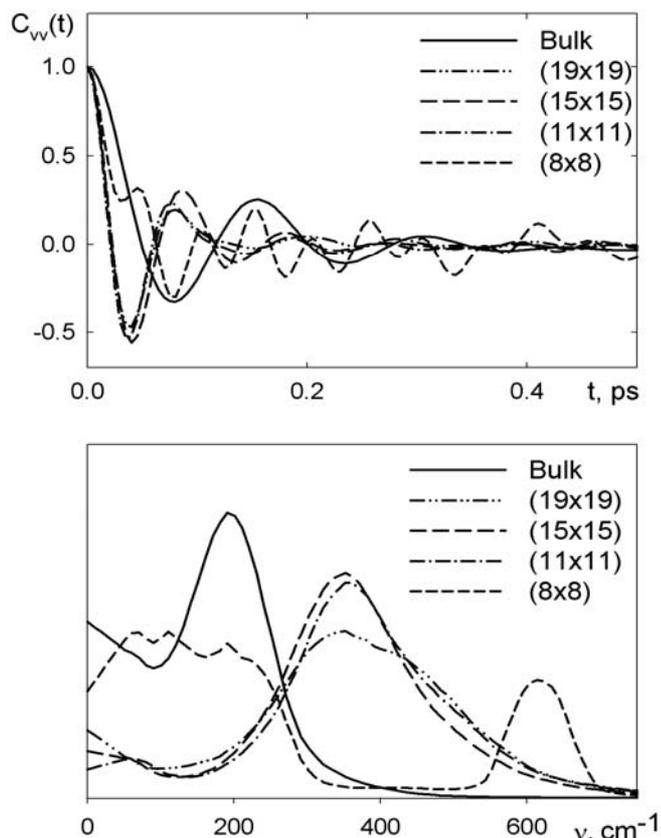


Рис. 12. Автокорреляционная функция линейной скорости центра масс (C_{vv} , сверху) и спектральные плотности заторможенных трансляций (S_{vv} , внизу) иона Li^+ в объемной фазе и внутри CNT. По результатам МД моделирования систем I, III-V, VIII.

оба эффекта становятся все более заметными. Аналогичное влияние пространственных ограничений, задаваемых CNT, обнаружено для ион-молекулярной системы бесконечно разбавленного раствора Li^+ в AN, в том числе на величину коэффициента диффузии иона.

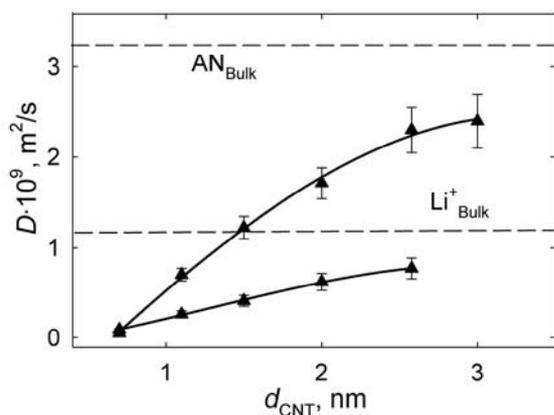


Рис. 13. Зависимость коэффициентов диффузии молекул AN и иона Li^+ внутри CNT от ее диаметра. Полученные в МД эксперименте точки аппроксимированы с помощью кривой 3-го порядка.

Заключение

В настоящей работе дано описание авторского программного комплекса MDCNT, предназначенного для молекулярно-динамического моделирования молекулярных жидкостей и электролитных растворов с углеродными нанотрубками (CNT). Дан краткий анализ теоретических основ и базовых алгоритмов, использованных MDCNT. Особое внимание уделено процедурам построения CNT и базовой ячейки для МД моделирования с CNT. Тестирование программного комплекса выполнено путем моделирования в *NVT* ансамбле жидкого ацетонитрила и бесконечно разбавленного раствора Li^+ в нем при 298.15 К.

Среди важнейших результатов, полученных в работе, отметим следующие. Внутри CNT ацетонитрил становится более структурированным, что проявляется в первую очередь в увеличении высоты максимумов на межатомных бинарных ФРП. Усиление структурированности AN сопровождается существенным понижением трансляционной подвижности молекул внутри CNT и увеличением времени релаксации дипольной переориентации молекул. При этом с уменьшением диаметра CNT

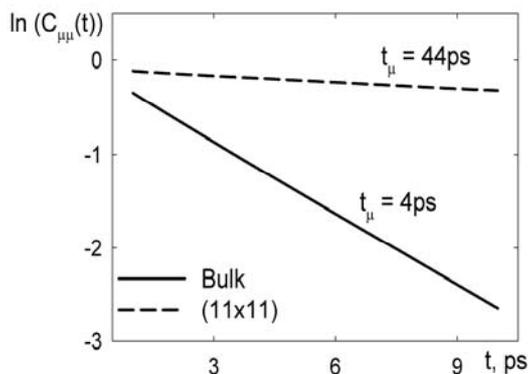


Рис. 14. Автокорреляционная функция переориентаций дипольного момента молекул AN в объемной фазе и внутри CNT (по результатам МД моделирования систем I и IV).

Таким образом, показана эффективность использования МД моделирования для исследования свойств молекулярных и ион-молекулярных систем внутри CNT на микроскопическом уровне.

Благодарности

Авторы благодарят совместную Україно-Американскую Лабораторию Вычислительной Химии (руководители О. Шишкин и Л. Горб) за предоставленные ресурсы компьютерного кластера (грант «Structure and Dynamics in Electrolyte Solutions confined by Carbon Nanotubes», исполнители: О. Калугин и В. Чабан).

Литература

1. Rao C.N.R., Satishkumar B.C., Govindaraj A., Nath M. ChemPhysChem. 2001. V. 2. P. 78-105.
2. T.D. Burchell. Carbon Materials for Advanced Technologies. Amsterdam, Pergamon. 1999. XVIII, 540 с.
3. Jortner J., Rao C.N.R. Pure Appl. Chem. 2002. V. 74, No. 9. P. 1491-1506.
4. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Avouris, P., Eds. Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications. Springer-Verlag: Berlin. 2001. 256 p.
5. Reich S., Thomsen C., Maultzsch J. Carbon Nanotubes. Wiley-VCH. 2004. 214 p.
6. Maletin Yu. A. et al. Novel type of storage cells based on electrochemical double-layer capacitors. In: New Promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries / Ed. V. Barsukov & F. Beck, NATO ASI Series, Dordrecht: Kluwer. 1996. 528 p. Section 7.2. P. 363-372.
7. Conway B. E. Electrochemical supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications. New York: Kluwer / Plenum. 1999. 696 p.
8. Burke A.F. Proc. Advanced Capacitor World Summit 2004. Washington DC, USA. July 14-16. 2004.
9. Maletin Yu. A. et al. Novel type of storage cells based on electrochemical double-layer capacitors. In: New Promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries / Ed. V. Barsukov & F. Beck, NATO ASI Series, Dordrecht: Kluwer. 1996. 528 p. Section 7.2. P. 363-372.
10. Jakobtorweihen S., Verbeek M.G., Lowe C.P., Keil F.J., Smit B. Phys. Rev. Letters. PRL 95. 2005. P. 044501-1 -044501-4.
11. Kang J. W., Byun K. R., Lee J. Yu., Kong S. Ch., Choi Yo.W., Hwang H. J. Physica E. 2004. V. 24. P. 349-354.
12. Hummer G., Rasaiah J.C., Noworyta J.P. Nature. 2001. V. 144. P. 188-189.
13. Brovchenko I., Geiger A. J. Mol. Liq. 2002. V. 96-97. P. 195-206.
14. Mao Z., Sinnott S. B. A. J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. No. 19. P. 4618-4624.
15. Sokhan V.P., Nicholson D., Quirke N. J. Chem. Phys. 2002. V. 117. No. 18. P. 8531-8539.
16. H. Rafii-Tabar. Phys. Rep. 2004. V. 390. No. 4-5. P. 235-452.
17. Arteconi L., Lagana A. Lecture Notes in Computer Science. 2005 V. 3480. P. 1093-1100.
18. Peter C., Hummer G. Biophys. J. 2005. V. 89. P. 2222-2234.
19. Калугин О. Н., Волобуев М. Н., Колесник Я. В. Вестник Харьк. ун-та. Химия. 1999. №. 454, Вып. 4. С. 58-79.
20. Adya A. K., Kalugin O. N., Volobuev M. N., Kolesnik Ya. V. Mol. Phys. 2001. V. 99, No. 10. P. 835-854.
21. Калугин О. Н., Волобуев М. Н., Колесник Я. В. Хим. физика. 2002. V. 21, № 7. P. 16-29.
22. Колесник Я. В., Калугин О. Н. Электрохимия. 2003. V. 39, № 4. С. 473-475.
23. Калугин О.Н., Колесник Я.В. Ж. физ. химии. 2003. Т. 77. № 6. С. 1142-1144.
24. Kalugin O. N., Adya A. K., Volobuev M. N., Kolesnik Ya. V. Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. No. 8. P. 1536-1546.
25. Калугин О. Н., Чабан В. В., Колесник Я. В. Ж. физ. Химии. 2006. Т. 80. № 8. С. 1-8.
26. Чабан В. В., Калугин О. Н. Хим. физика. 2006. Т. 25, № 6. С. 3-12.
27. M. P. Allen, D. J. Tildisley. Computer simulation of liquids. Clarendon Press: Oxford. 1987, 387 p.
28. Колесник Я. В., Калугин О. Н., Волобуев М. Н. Хим. физика. 2001. Т. 20. № 3. С. 16-21.
29. Berendsen H. J. C. et al. J. Chem. Phys., 1984. V. 81. No. 6. P. 3684-3690.
30. Van Gunsteren W. F. et al. The GROMOS 96 Manual and User Guide / Biomos b. v., Zurich, Groningen Zurich: Hochschulverlaf AG auder ETH Zurich. 1996.

31. Mountain R. D. J. Chem. Phys. 1997. V. 107. No. 10. P. 3921-3923.
32. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов: Справочник / Под ред. Г. М. Полторацкого. Л.: Химия. 1984. 304 с.

Поступила в редакцию 1 сентября 2006 г.

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical Series. Issue 14(37). O. N. Kalugin, V. V. Chaban, Ya. V. Kolesnik. Molecular dynamics simulation of liquid acetonitrile and solution of Li^+ in it inside carbon nanotubes by using MDCNT package.

Program package MDCNT (Molecular Dynamics inside Carbon NanoTubes) devoted to molecular dynamics simulations of molecular liquids and electrolyte solutions created in the framework of object-oriented programming in C++ language was developed and described for the first time. On the results of the performed simulations of liquid acetonitrile and infinitely diluted solution of Li^+ inside carbon nanotubes (CNT) of different diameters an analysis of CNT influence on structure and dynamical properties of molecules and ions was carried out. It was established that structure and dynamic properties of AN and Li^+ ion essentially depend on diameter of CNT. Influence of CNT appears in reinforcement of the solvent structure and decrease of particles translational mobility inside nanotube.