



УДК 542.76

© 2012

Член-корреспондент НАН України **А. А. Авраменко**,
член-корреспондент НАН України **Б. И. Басок**, **А. И. Тыринов**,
Н. П. Дмитренко, **В. М. Коваленко**, **А. В. Кузнецов**

Моделирование движения молекул воды через углеродную и силиконовую нанотрубки

Приводятся результаты моделирования потока молекул воды через нанотрубку с применением метода молекулярной динамики. Показаны и проанализированы особенности влияния различных факторов на характер движения потока.

Многие из перспективных направлений в современной науке связаны с применением нанотрубок, которые обладают уникальными электрическими, магнитными, прочностными, химическими и другими свойствами. Эти свойства наноструктур позволяют использовать их в различных отраслях, а именно, в электронике, при создании композитных материалов, в металлургии, медицине, биохимии и т. д. [1–4].

Промышленное производство нанотрубок дает возможность решить широкий спектр задач, прежде всего, по очистке воды от различных видов загрязнения. Фильтрация воды с помощью нанотрубок позволяет практически мгновенно опреснять морскую воду. Кроме того, наночастицы полезны для мгновенной сортировки участков ДНК в биологических тестах. Также следует отметить еще и тот факт, что пустоты внутри нанотрубок привлекают внимание ученых в связи с возможностью заполнения их атомами или молекулами различных веществ. Это в перспективе может способствовать использованию наноструктур как накопителей различных газов, химических и биологических веществ.

Взаимодействию воды и углеродной нанотрубки посвящено много экспериментальных работ и работ по численному моделированию. В настоящем исследовании рассматривается компьютерное моделирование потока молекул воды через углеродную (УНТ) и силиконовую (СНТ) нанотрубки с применением метода молекулярной динамики (МД) [5–9]. Метод МД является одним из наиболее распространенных методов компьютерного моделирования физических процессов на наномасштабе, так как во многих случаях компьютерное моделирование оказывается единственным способом получения детальной информации о поведении сложных молекулярных систем.

Математическая модель. Метод МД основан на численном решении классических уравнений движения частиц (1) в некотором выделенном объеме среды. Для каждого атома записывается уравнение движения в виде второго закона Ньютона

$$m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = F_i(x), \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (1)$$

где m — масса атома; t — время; x — координата; F — сила.

Предполагается, что все силы носят потенциальный (консервативный) характер. Поэтому имеем

$$F_i(x) = -\frac{\partial U(x)}{\partial x_i}, \quad (2)$$

где $U(x)$ — потенциальная энергия, зависящая от взаимного расположения всех атомов.

Мгновенная температура в МД моделировании определяется как средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы расчетной системы

$$T(t) = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2. \quad (3)$$

Здесь k_B — константа Больцмана; v — скорость движения. Температура среды определяется усреднением ее мгновенных значений $T(t)$ по некоторому интервалу времени.

Потенциальная энергия, которая входит в уравнение (1), описывается выражением [4]

$$U(x) = U_B + U_v + U_\phi + U_\omega + U_{LJ} + U_{el} + U_{hb}, \quad (4)$$

где U_B — химическая связь; U_v — валентные углы; U_ϕ — торсионные углы; U_ω — плоская группа; U_{LJ} — взаимодействие Ван дер Ваальса; U_{el} — электростатика; U_{hb} — водородная связь.

При использовании математической модели (1)–(4) для моделирования процессов молекулярной динамики задаются периодические граничные условия, т.е. молекулы и атомы, покидающие расчетную область, вносятся в нее через противоположную границу.

Численная реализация метода МД. Обычно при МД расчете используется алгоритм Верле [10], когда положение точки может быть вычислено без знания скорости. Данный алгоритм является компромиссом между точностью процедуры расчета и скоростью ее реализации.

Последовательность расчета имеет вид:

$$a_i(t) = \frac{F_i(x, t)}{m_i}, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (5)$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(\Delta t) + a_i(t)\Delta t, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (6)$$

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + v_i(t)\Delta t + a_i(t)\frac{\Delta t^2}{2}, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (7)$$

где a — ускорение; v — скорость движения.

Для устранения эффекта нереального ускорения молекул воды, что обусловлено видом уравнений (1), при моделировании методом МД расчет проводят, учитывая условие

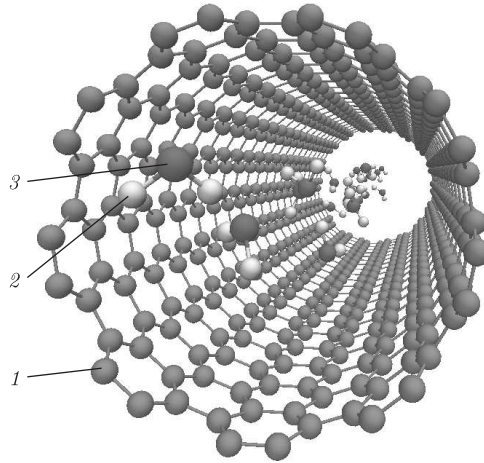


Рис. 1. Схема исследуемой УНТ: 1 — нанотрубка; 2 — водород; 3 — кислород

постоянства температуры. С этой целью применяют различные приемы для поддержания постоянной температуры, используя различные способы задания термостата [11, 12]. Одним из распространенных термостатов, используемых в молекулярной динамике, является термостат Ланжевена [13].

При учете термостатирования уравнение движения будет иметь вид:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\nabla U - \gamma m v_i + F^+. \quad (8)$$

Уравнение (8), в отличие от классических уравнений МД, включает две дополнительные силы: диссипативную силу $\gamma m v_i$ и стохастическую силу F^+ (γ — коэффициент сопротивления). Эти две силы взаимосвязаны флуктуационно — диссипативной теоремой [14]. Корреляция случайной силы определяется выражением:

$$\langle F_i^+(t_1) F_j^+(t_2) \rangle = 2\gamma k_B T \delta_{ij} \delta(t_1 - t_2), \quad (9)$$

где δ_{ij} — символ Кронекера; δ — дельта-функция. Уравнение (9) представляет собой стохастическое уравнение Ланжевена. Для его численного решения применяется метод Монте-Карло, суть которого состоит в интегрировании по случайной выборке атомов, а не по всей системе.

Результаты численного моделирования. На основе изложенной методики было проведено компьютерное моделирование движения молекул воды через УНТ и СНТ при различных скоростях движения потока и заряде атомов наноструктуры. Скорость движения молекул воды устанавливалась путем приложения к ним внешней силы. УНТ и СНТ представляют собой системы, состоящие из 756 атомов углерода (рис. 1) и 301 атома кремния (нанотрубки), а также 19 молекул воды. Разное количество атомов обусловлено необходимостью обеспечения равенства размеров нанотрубок (диаметр, длина) при различных длинах связей межатомного взаимодействия.

Обе расчетные области представляют собой прямоугольники со сторонами $14,5 \times 14,5 \times 69 \text{ \AA}$. При этом размеры УНТ составляют $12,66 \times 12,66 \times 50,34 \text{ \AA}$ и СНТ $13,45 \times 13,45 \times 50,68 \text{ \AA}$. Для всех граней расчетных областей применены периодические граничные условия (при выходе молекулы из расчетной области через одну из граней молекула вносится

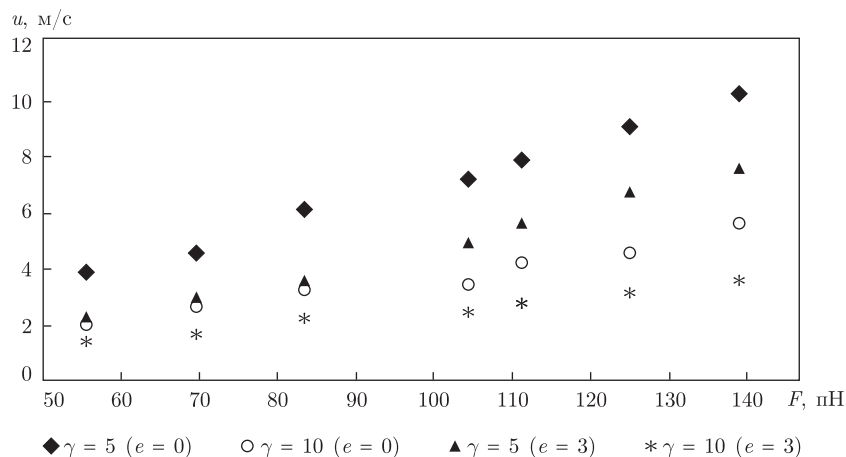


Рис. 2. Зависимость средней скорости движения молекулы воды через СНТ при различных значениях силы F , коэффициента сопротивления γ и электрическом заряде $e = 3 \text{ э}$

в расчетную область через противоположную грань). Системы рассматривались при температуре 300 К. Диапазон сил, приложенных к молекулам воды, составлял 27,8–138,9 пН. Рассмотрены случаи при коэффициенте сопротивления γ , равном 5 пс^{-1} и 10 пс^{-1} [15]. Исследования проведены с использованием термостатирования.

Зависимость средней скорости u прохождения молекулы воды через силиконовую нанотрубку при различных значениях сил F и коэффициента сопротивления γ показано на рис. 2.

Как и ожидалось, увеличение коэффициента сопротивления при $F = \text{idem}$ ведет к уменьшению скорости движения молекул воды в нанотрубках, а увеличение силы при $\gamma = \text{idem}$ ускоряет поток (см. рис. 2). Сравнение результатов при моделировании течения через УНТ и СНТ показало, что скорости движения нанопотока в двух указанных объектах при одинаковых параметрах F , γ и e (e — заряд атома нанотрубки) практически совпадают.

Если аппроксимировать результаты, подобные тем, что приведены на рис. 2 для УНТ без наложения заряда, то при $\gamma = 5 \text{ пс}^{-1}$ зависимость средней скорости движения молекул воды от приложенной к ним силы можно аппроксимировать так:

$$u = 0,113F^{0,98},$$

а при $\gamma = 10 \text{ пс}^{-1}$ —

$$u = 0,04F^{0,04},$$

где средняя скорость потока u измеряется в м/с, сила F — в пН.

Также был проведен расчет движения молекул воды при наличии заряда у одного атома каждой из нанотрубок в их среднем сечении. Результаты расчета при $e = 3 \text{ э}$ для СНТ приведены на рис. 2. Необходимость расчета обусловлена тем, что изменение заряда атомов нанотрубки является одним из способов регулирования нанопотока. Полученные результаты показали, что при наличии заряда время прохождения потока в нанотрубке зависит от величины заряда атомов углерода и кремния, а также приложенной к молекулам воды силы.

Постепенное увеличение значения приложенного к атомам нанотрубок заряда способствует уменьшению скорости потока с последующим его запираем (все молекулы располагаются внутри нанотрубки и не могут ее покинуть).

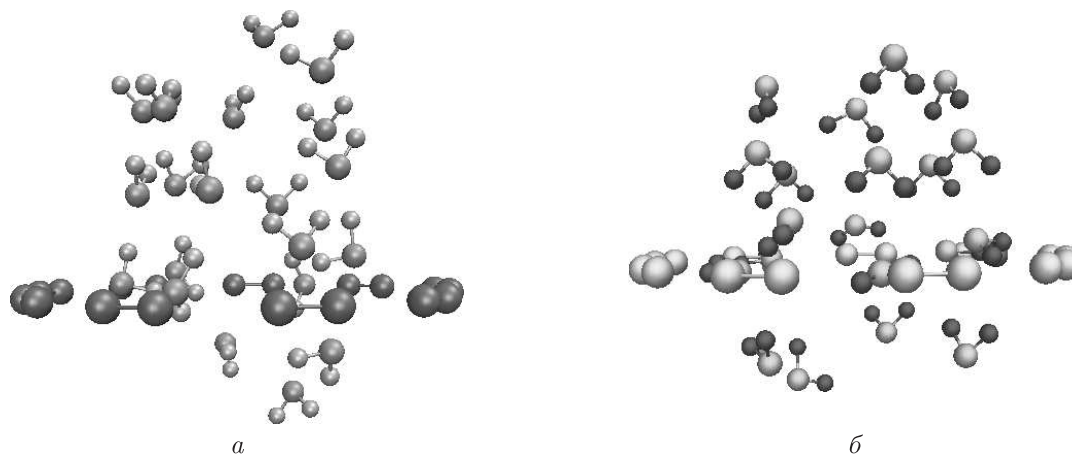


Рис. 3. Влияние положительного (а) и отрицательного (б) заряда атомов нанотрубки на способность притягивания к ним молекул воды

При кольцеобразном наложении заряда на атомы УНТ в области действия силы F от 27,8 до 139 пН и $\gamma = 5 \text{ пс}^{-1}$ определено, что задержание нанопотока происходит при отрицательном значении e от $-5,6$ до $-8,8$ э и при положительном от 8 до 12,8 э. В случае с СНТ при тех же значениях γ и F пороговое значение электрического заряда, при котором происходит задержание потока, лежит в области положительного заряда от 7,2 до 12 э, а отрицательного — от $-4,8$ до 11,4 э.

Необходимо отметить, что полярность молекулы воды оказывает существенное влияние на способ ее притягивания к заряженным атомам нанотрубки. В ней различают четыре полюса зарядов: два отрицательных (избыток электронной плотности в области кислородного ядра) и два положительных (недостаток электронной плотности у двух водородных ядер). В случае положительно заряженных атомов нанотрубок молекулы воды притягивались атомами кислорода, а при отрицательном заряде — атомами водорода (рис. 3).

Из приведенных результатов исследования видно, что при положительном заряде атома нанотрубки необходимо задавать его большее значение для задержания потока, чем при отрицательном. Это объясняется тем, что атом кислорода имеет большую массу, по сравнению с двумя атомами водорода, и для его притяжения к заряженным атомам углерода и кремния необходим больший заряд.

Таким образом, на основе метода молекулярной динамики проведены расчеты движения молекул воды через углеродную и силиконовую нанотрубки. Для того чтобы устранить нефизические эффекты, в уравнение движения добавлены стохастическая и диссипативная силы. Показано влияние силы, приложенной к молекулам воды, коэффициента сопротивления и электрического заряда у атомов нанотрубки на динамику движения потока. Наложение электрического заряда на один или несколько атомов нанотрубки и дальнейшее его увеличение вызывает торможение молекул с последующим задержанием потока. Определены значения электрического заряда для рассмотренных УНТ и СНТ, при которых происходит задержание потока. Показано, что молекула воды притягивается к заряженным атомам нанотрубки противоположным по знаку полюсом, что обусловлено полярностью молекулы воды.

Исследования выполнены при финансовой поддержке NATO Collaborative Linkage Grant (CBP.NUKR.CLG 984260).

1. Булярский С. В., Басаев С. А. Хемосорбция водорода углеродными нанотрубками // Журн. техн. физики. – 2009. – **79**, № 11. – С. 50–55.
2. Сухно И. В., Бузько В. Ю. Углеродные нанотрубки. Ч. 1. Высокотехнологичные приложения. – Краснодар: Изд-во КубГУ, 2008. – 55 с.
3. Walther J. H., Jaffe R., Halicioglu T., Koumoutacos P. <http://ctr.stanford.edu>.
4. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications. – Berlin: Springer, 2008. – 720 p.
5. Quirke N. Adsorption and transport at the nanoscale. – Boca Raton: CRC Press, 2006. – 189 p.
6. MacElroy J. M. D. Nonequilibrium molecular dynamics simulation of diffusion and flow in thin microporous membranes // J. of Chem. Phys. – 1994. – **101**, No 6. – P. 5274–5280.
7. Frenkel D., Smit B. Understanding molecular simulation. – London: Academic Press, 1996. – 443 p.
8. Rapaport D. C. The art of molecular dynamics simulation. – London: Cambridge University Press, – 1996. – 400 p.
9. Товбин Ю. К. Метод молекулярной динамики в физической химии. – Москва: Наука, 1996. – 334 с.
10. Verlet L. Computer experiments on classical fluids. Thermodynamic properties of Lennard–Jones molecules // Phys. Rev. – 1967. – **159**. – P. 98–103.
11. Allen M. P., Tildesley D. J. Computer simulation of liquids. – Oxford: Clarendon Press, 1988. – 387 p.
12. Frenkel D., Smit B. Understanding molecular simulation: from algorithms to applications. – San Diego: Academic Press, 2002. – 638 p.
13. Heo S. J., Sinnott S. B., Brenner D. N., Harrison J. A. Nanotribology and nanomechanics. – Berlin: Springer, 2005. – 621 p.
14. Espanol P., Warren P. Statistical mechanics of dissipative particle dynamics // Europhys. Lett. – 1995. – **30**, No 4. – P. 191–196.
15. Izaquirre J. A., Catarella D. P., Wozniak J. V., Skeel R. D. Langevin stabilization of molecular dynamics // J. of Chem. Phys. – 2001. – **114**, No 5. – P. 2090. – 2098.

Институт технической теплофизики НАН Украины, Киев *Поступило в редакцию 20.10.2011*
Университет штата Северная Каролина, США

Член-корреспондент НАН України **А. О. Авраменко**,
 член-корреспондент НАН України **Б. І. Басок, А. І. Тирінов, Н. П. Дмитренко,**
В. М. Коваленко, А. В. Кузнєцов

Моделювання руху молекул води через вуглецеву та силіконову нанотрубки

Наведено результати моделювання потоку молекул води через нанотрубку з застосуванням методу молекулярної динаміки. Показано та проаналізовано особливості впливу різних факторів на характер руху нанопотоку.

Corresponding member of the NAS of Ukraine **A. A. Avramenko**,
 Corresponding member of the NAS of Ukraine **B. I. Basok, A. I. Tyrinov,**
N. P. Dmitrenko, V. M. Kovalenko, A. V. Kuznetsov

Modeling the motion of water molecules through carbon and silicon nanotubes

The results of modeling of the water molecule flow through a nanotube by the molecular dynamics method are presented. Various effects on the flow dynamics are shown and analyzed.