

УДК 542.76

Тыринов А.И.<sup>1</sup>, Авраменко А.А.<sup>1</sup>, Басок Б.И.<sup>1</sup>, Дмитренко Н.П.<sup>1</sup>,  
Коваленко В.М.<sup>1</sup>, Кузнецов А.В.<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт технической теплофизики НАН Украины<sup>2</sup>Университет штата Северная Каролина, СШАМОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕГУЛИРОВАНИЯ НАНОПОТОКА  
ВОДЫ ЧЕРЕЗ НАНОТРУБКУ

На основі методу молекулярної динаміки моделюється потік молекул води в вуглецевій нанотрубці. Проаналізовано вплив позитивного та негативного зарядів атомів вуглецю, коефіцієнта опору та сили, яка прикладена до молекул води, на характер руху нанопотоку. Визначено значення позитивного та негативного електричного заряду атома вуглецю, при якому потік зупиняється.

На основе метода молекулярной динамики моделируется поток молекул воды в углеродной нанотрубке. Проанализировано влияние позитивного и негативного зарядов атомов углерода, коэффициента сопротивления и силы, приложенной к молекулам воды, на характер движения нанопотока. Определено значение позитивного и негативного электрического заряда атомов углерода, при котором происходит запыриание потока.

Dynamics of molecule water stream is simulated on the basic of molecular dynamics method. The influence positive and negative charges of carbon atoms, damping factor and force which applied to the water molecules on the flow dynamics are analyzed. The value of positive and negative electric charge of carbon atoms which causes flow choking is determined.

$A, B$  – параметри потенціала;  
 $a$  – ускорення;  
 $b$  – валентні довжини;  
 $e$  – заряд електрона;  
 $F$  – сила;  
 $m$  – маса атома;  
 $n$  – кратність торсіонного бар'єра;  
 $q$  – генератор;  
 $T$  – температура;  
 $t$  – час;  
 $U$  – потенціальна енергія;  
 $x$  – відстань між атомами, координата;  
 $\gamma$  – коефіцієнт опору;

$v$  – швидкість;  
 $\sigma$  – зсув фази;  
 $\vartheta$  – поточне значення кута.

**Індекси:**

$B$  – хімічна зв'язь;  
 $el$  – електростатика;  
 $hd$  – водородна зв'язь;  
 $LJ$  – взаємодія Ван-дер-Ваальса;  
 $0$  – рівновага;  
 $v$  – валентні кути;  
 $\varphi$  – торсіонні кути;  
 $\omega$  – плоска група.

**Введення**

Як відомо, вуглеродні нанотрубки (УНТ) мають унікальними сорбційними характеристиками, що пов'язано, в першу чергу, з рекордно високою удельною поверхню (сотні квадратних метрів на грам) [1, 2], присутньої цим структурам. Крім того, поверхню нанотрубки має значительним кількістю подвійних вуглеродних зв'язей, що відкриває можливість приєднання різних молекулярних комплексів, які

можуть характеризуватися підвищеними сорбційними властивостями. Дане якість УНТ відкриває перспективи їх використання як сорбента в пристроях для очищення стічних вод від шкідливих домішок, таких як важкі метали і органічні сполуки.

Промислене виробництво вуглеродних наноструктур дає рішення широкому спектру завдань, перш за все, по очищенню води від різних видів забруднення [3]. З практичної сторони це наукове відкриття дозволяє сьогодні

обеспечить население чистой питьевой водой, модернизировать пищевую промышленность и значительно снизить химическую нагрузку на водные объекты. Фильтрация воды с помощью нанотрубок позволяет практически мгновенно опреснять морскую воду. Кроме того, нано-фильтр будет полезен для мгновенной сортировки участков ДНК в биологических тестах [4]. Взаимодействию воды и углеродной нанотрубки посвящено много экспериментальных работ и работ по численному моделированию. Метод молекулярной динамики (МД) [5-9] является одним из наиболее распространенных методов компьютерного моделирования физических процессов на наноуровне, так как во многих случаях компьютерное моделирование оказывается единственным способом получения детальных сведений о поведении сложных молекулярных систем. МД успешно используется в теоретических исследованиях структуры и динамики биологических молекул, жидкостей, газов, кристаллов и других молекулярных систем в тех случаях, когда теоретическим подходом невозможно точно описать взаимодействие молекул.

Настоящее исследование посвящено математическому моделированию на основе метода МД нанопотока молекул воды в углеродной нанотрубке. Исследуются способы, позволяющие регулировать расход нанопотока с помощью поверхностного электрического заряда нанотрубки.

### 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

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

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

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

где  $U(x)$  зависит от взаимного расположения всех атомов. Предполагается, что вклады в потенциальную энергию не зависят от конфигурации молекул.

Мгновенная температура в МД моделировании определяется как средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы расчетной системы. Она определяется следующим выражением:

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

Температура среды определяется усреднением ее мгновенных значений  $T(t)$  по некоторому интервалу времени.

Потенциальная энергия, которая входит в уравнение (1), описывается выражением:

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

Перечисленные составляющие определяются в виде:

$$U_B = \frac{1}{2} \sum_b K_b (x - b_0)^2, \quad (5)$$

где суммирование проводится по всем химическим связям,  $K_b$  – соответствующие силовые константы. Валентные углы задаются потенциалами:

$$U_v = \frac{1}{2} \sum_v K_v [\vartheta - \vartheta_0]^2, \quad (6)$$

где  $K_v$  – силовые константы. Энергия торсионных взаимодействий и потенциалов, отвечающих плоским группам, записываются в одинаковом виде:

$$U_\phi = \sum_\phi K_\phi [\cos(n\Phi - \sigma) + 1], \quad (7)$$

где константы  $K_\phi$  определяют высоты потенциальных барьеров двугранных углов  $\Phi$ .

Ван-дер-ваальсовы взаимодействия атомов, разделенных тремя и более валентными связями, описываются потенциалами Леннард-Джонса:

$$U_{LJ} = \sum_{i,j} \left[ \frac{A}{x_{ij}^{12}} - \frac{B}{x_{ij}^6} \right]. \quad (8)$$

Этот потенциал, включает ориентационное,

индукционное и дисперсионное взаимодействия, в зависимости от вида полярности молекул [10]. Параметры потенциала  $A$  и  $B$  зависят от типов атомов  $i$  и  $j$ , участвующих во взаимодействии;  $x_{ij}$  – расстояние между этими атомами.

Электростатические взаимодействия задаются кулоновским потенциалом

$$U_{el} = \sum \frac{q_i q_j}{\epsilon_0 x_{ij}}, \quad (9)$$

где  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость среды,  $q_i, q_j$  – парциальные заряды на атомах не кратные заряду электрона. Они возникают из-за того, что атомы одних элементов стремятся притянуть к себе электронную пару ковалентной связи сильнее, чем атомы других элементов.

Функциональный вид потенциала водородной связи подобен потенциалу Ван-дер-ваальсовых взаимодействий, но с более короткодействующими силами притяжения:

$$U_{hb} = \sum_{ij} \left[ \frac{A'}{x_{ij}^{12}} - \frac{B'}{x_{ij}^{10}} \right]. \quad (10)$$

Существуют различные наборы параметров для потенциалов взаимодействий. Их значения определяются из учета различных типов экспериментальных данных (спектральные, калориметрические, кристаллографические) и квантово-химических расчетов [11, 12]. Наиболее употребляемые системы атом-атомных потенциалов это AMBER, CHARMM.

При использовании математической модели (1) – (10) 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

В МД для определения положений и скоростей атомов необходимо задать алгоритм интегрирования, который дал бы возможность смоделировать изменение динамики системы. В настоящее время разработано много различных алгоритмов [13], которые работают при посто-

янной температуре, давлении, энтропии, энергии системы и постоянном количестве молекул.

В общем случае вычислительный алгоритм при моделировании методом МД представляет собой итерационную процедуру оценки атомных перемещений и уточнения всевозможных длин связей в молекулярной системе. Точность вычислений зависит от конкретных молекул и специфики рассматриваемой задачи.

Все частицы, находящиеся в выделенном объеме (МД ячейке), взаимодействуют друг с другом посредством заданного потенциала взаимодействия. Выбор потенциала взаимодействия частиц является наиболее важным этапом построения численной модели.

Обычно при МД расчете используется алгоритм Верле [14], 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:

$$a_i(t) = \frac{F_i(x, t)}{m_i}, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (11)$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + a_i(t) \Delta t, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (12)$$

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + v_i(t) \Delta t + a_i(t) \frac{\Delta t^2}{2}, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (13)$$

Ускорения молекул воды, получаемые на основе уравнений (1), являются нефизично большими, что, в свою очередь, ведет к необоснованному росту температуры в соответствии с формулой (3). Данная нефизичность обусловлена непосредственно видом уравнений (1). Как отмечалось, эти уравнения замыкаются потенциальными силами, что говорит о консервативном (гамильтоновом) характере данной системы, которая не учитывает реальные диссипативные и стохастические процессы. Уравнения вида (1) обладают трансляционной симметрией по независимому аргументу (времени), которая описывается инфинитезимальным генератором [15].

$$q = \frac{\partial}{\partial t}, \quad (14)$$

порождающим замену

$$x'(t) = v(x(t)), \quad x''(t) = x' \frac{dv}{dx} = v \frac{dv}{dx}. \quad (15)$$

На основе этой замены находим из (1)

$$mv \frac{dv}{dx} = - \frac{dU}{dx}. \quad (16)$$

Интегрирование (16) дает

$$m \frac{v^2}{2} + U = \text{const}. \quad (17)$$

Соотношение (17) представляет собой закон сохранения энергии без учета диссипативных и стохастических процессов. Из (17) видно, что вся потенциальная энергия связи молекул переходит в кинетическую, что и приводит к нереальному ускорению молекул. Для устранения такого эффекта при моделировании методом МД расчет проводят при условии постоянства температуры. С этой целью применяют различные приемы для поддержания постоянной температуры, используя различные способы задания термостата [16, 20]. Одним из распространенных термостатов, используемых в молекулярной динамике, является термостат Ланжевена [21].

При учете термостатирования уравнение движения будет иметь вид:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\nabla U - \gamma m v_i + F^+. \quad (18)$$

Уравнение (18), в отличие от классических уравнений МД, включает две дополнительные силы: диссипативную силу  $\gamma m v_i$  и стохастическую силу  $F^+$ . Эти две силы взаимосвязаны флуктационно – диссипативной теоремой [22]. Корреляция случайной силы определяется выражением:

$$\langle F_i^+(t_1) F_j^+(t_2) \rangle = 2\gamma k_B T \delta_{ij} \delta(t_1 - t_2), \quad (19)$$

где  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера,  $\delta$  – дельта-функция.

Уравнение (18) представляет собой стохастическое уравнение Ланжевена. Для его численного решения используется метод Монте-Карло, суть которого состоит в интегрировании

по случайной выборке атомов, а не по всей системе [23].

### Результаты численного моделирования

На основе изложенной методики были проведены численные расчеты движения молекул воды через углеродную нанотрубку для различных скоростей движения воды и зарядов атомов нанотрубки. Скорость движения молекул воды устанавливалась путем приложения к ним внешней силы. Исследована система, состоящая из 144 атомов углерода (нанотрубка) и 17 молекул воды (рис. 1).

Расчетная область представляет собой прямоугольный параллелепипед со сторонами  $16 \times 16 \times 47,9$  Å. Для всех граней расчетной области применены периодические граничные условия. Расчеты проводились для температуры среды 300 К. Диапазон сил, приложенных к молекулам воды, составлял  $27,8 \dots 138,9$  пН.

Расчеты произведены как с использованием термостатирования, так и без него. Отсутствие термостатирования приводило к постоянному возрастанию скорости движения молекул воды. Скорость прохождения молекулы через нанотрубку без термостатирования увеличивается в

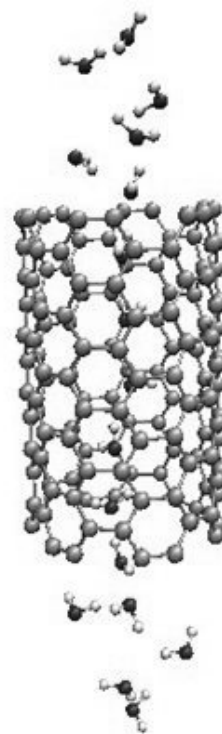


Рис. 1. Схема исследуемой наносистемы.

2,3 ... 4,2 раза для различных моментов времени.

Последующие результаты получены при учете термостатирования. При этом коэффициент сопротивления  $\gamma$  варьировался в диапазоне от  $1 \text{ пс}^{-1}$  до  $15 \text{ пс}^{-1}$  [24].

Полученные результаты показали, что увеличение коэффициента сопротивления приводит к увеличению промежутка времени, за которое молекула воды проходит нанотрубку. Время  $t$  прохождения молекулы воды через нанотрубку при различных значениях сил  $F$  и коэффициента сопротивления  $\gamma$  приведено в таблице 1.

Табл. 1. Влияние силы и коэффициента сопротивления на время прохождения молекулами воды нанотрубки

$F$ , пН	$\gamma$ , $\text{пс}^{-1}$			
	1	5	10	15
	$t$ , пс			
27,8	3,5	7	15,4	26,6
55,6	1,54	5,6	9,8	15,4
138,9	0,98	2,1	4,2	5,7

Одним из способов регулирования потока через нанотрубку является наложения заряда на атомы углерода, составляющие нанотрубку. Поэтому было проведено численное моделирование движения при наличии заряда у одного и двенадцати атомов углерода в среднем сечении трубки.

Результаты моделирования показали, что при наличии заряда у одного атома углерода происходит торможение молекул воды около него. Диапазон приложенных положительных зарядов составлял от 2 э до 11,3 э. По мере роста заряда время прохождения молекул через нанотрубку увеличивалось – происходит торможение потока. При заряде, равном 11,3 э, все молекулы воды за 6 пикосекунд скапливаются в нанотрубке и остаются внутри нее – происходит запираание потока. При наложении отрицательного заряда поведение молекул воды аналогично, однако значение заряда для запираания потока равно -4 э.

Далее был рассмотрен случай наложения заряда на двенадцать атомов углерода в среднем сечении нанотрубки, таким образом, чтобы образовалось заряженное кольцо (рис. 2). При данной конфигурации зарядов наблюдаются те же эффекты, что и при одиночном заряде – последовательное увеличение заряда приводит к торможению потока и его последующему запираанию. Необходимо отметить, что для обеих конфигураций зарядов (одиночный и кольцо) в случае положительно заряженных атомов углерода молекулы воды притягивались атомами кислорода (рис. 2, а), а при отрицательном заряде – атомами водорода (рис. 2, б). Такое поведение объясняется полярностью молекулы воды. 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).

Исследование показало, что при наличии заряда время запираания потока в нанотрубке зависит от сочетания величин зарядов атомов углерода и приложенной к молекулам воды

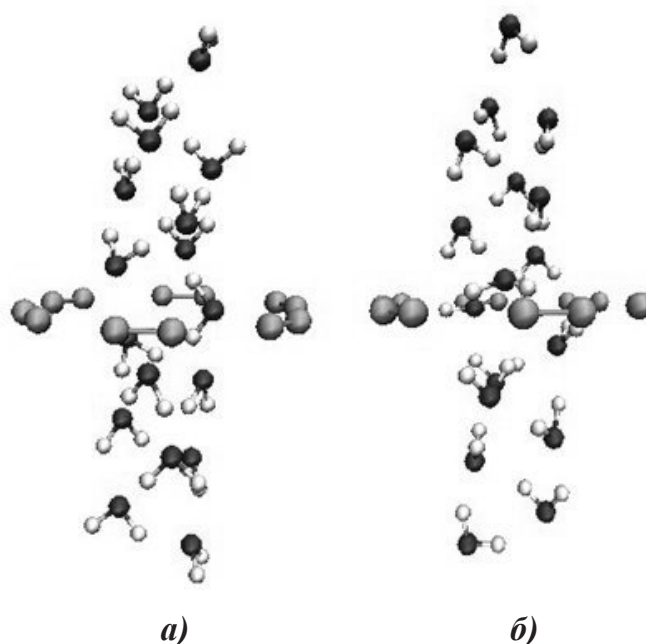


Рис. 2. Влияние положительного (а) и негативного (б) заряда двенадцати атомов углерода на способность притягивания к ним молекул воды.

силы. Зависимости времени  $t$  запираания потока в нанотрубке при различных значениях силы  $F$  и приложенного заряда представлены на рис. 3. Из указанного следует, что увеличение значения силы при одинаковом заряде приводит к уменьшению времени, за которое все молекулы втягивались в нанотрубку. Рост заряда при постоянной силе ведет к уменьшению времени, необходимого для запираания потока.

На рис. 4 представлено зависимость минимального значения электрического заряда (положительного и отрицательного) от силы, при котором происходит запираание потока. Из рис. 4 видно, что возрастание значения силы, приводит к увеличению минимального значения положительного или отрицательного заряда двенадцати атомов углерода, необходимого для запираания потока через нанотрубку. При

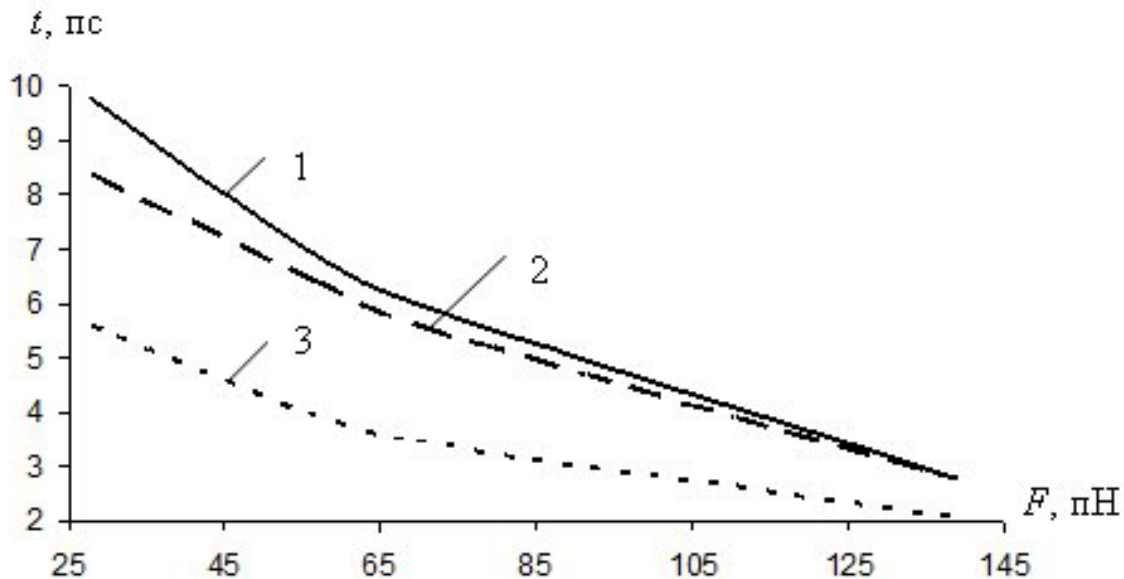


Рис. 3. Зависимости времени запираания потока в нанотрубке при различных значениях сил и заряда и при  $\gamma = 5 \text{ пс}^{-1}$ : 1 – +14,4 э; 2 – -14,4 э; 3 – +18 э.

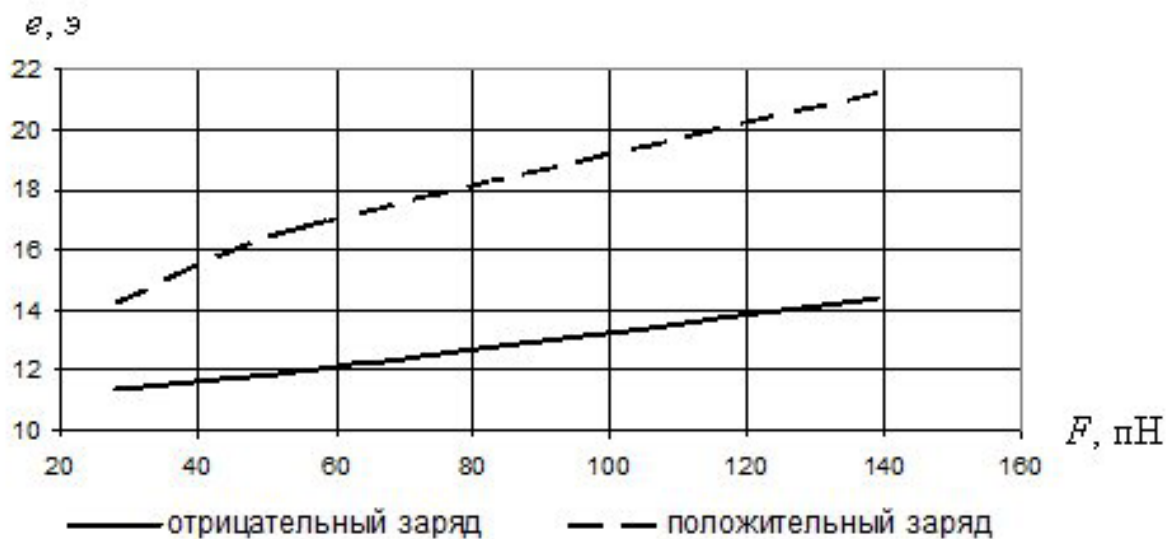


Рис. 4. Зависимость минимального значения электрического заряда (положительного и отрицательного) от силы, при котором происходит запираание потока.

положительном заряде необходим больший заряд для запираания потока. Это объясняется тем, что атом кислорода имеет большую массу, по сравнению с двумя атомами водорода, и для его притяжения к заряженным атомам углерода необходим больший заряд.

Кривая, описывающая зависимость минимального значения положительного электрического заряда от силы описывается выражением:

$$e = 6,16 \cdot F^{0,25}, \quad (20)$$

а отрицательного

$$e = 6,84 \cdot F^{0,15}, \quad (21)$$

где заряд измеряется в э, а сила в пН.

### Выводы

На основе метода молекулярной динамики проведено моделирование нанопотока молекул воды через углеродную нанотрубку. Проанализировано влияние позитивного и негативного заряда атомов углерода, коэффициента сопротивления и приложенной к молекулам воды силы на динамику нанопотока. Показано, что при определенном уровне позитивного или негативного заряда одного или нескольких атомов углерода происходит запираание потока. Показано, что молекула воды притягивается к заряженным атомам углерода противоположным по знаку полюсом, что обусловлено полярностью молекулы воды. При этом для запираания потока необходима большая величина положительного заряда атома углерода из-за большей массы атома кислорода.

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

### ЛИТЕРАТУРА

1. Булярский С.В., Басаев С.А. Хемосорбция водорода углеродными нанотрубками // Журнал техн. физики. – 2009. – Т. 79, № 11. – С. 50-55.
2. Сухно И.В., Бузько В.Ю. Углеродные нанотрубки. Часть 1. Высокотехнологичные приложения. – Краснодар, 2008. – 55 с.
3. Walther J.H., Jaffe R., Halicioglu T., Koumoutacos P. Molecular simulations of carbon nano-

tubes in water. Center of turbulence research. Proceedings of the summer program, – 2000 – P. 5-20.

4. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications. – Berlin: Springer-Verlag, 2008. – 720 p.

5. Quirke N. Adsorption and transport et the nanoscale. London – New York: Boca Raton, 2006. – 189 p.

6. MacElroy J.M.D. Nonequilibrium molecular dynamics simulation of diffusion and flow in thin microporous membranes // Journal of chemical physics. – 1994. – V. 101, № 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. – М.: Наука, – 1996. – 334 с.

10. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий – М.: Наука, 1982. – 312 с.

11. Jinson R.A. Empirical potentials and their use in the calculation of energies of point defects in metals // J. Phys. F. Metal Physics. – 1973. – V. 3. № 2. – P. 295 – 321.

12. Gehlen P.C., Beeler J.R. jr, Jaffe R.I. Interatomic potentials and simulations of lattice defects. – New York – London: Plenum Press, 1972. – 682 p.

13. Smith W., Forester T.R. Parallel macromolecular simulations and replicated data strategy. Computation of atomic forces // Comp. Phys. Commun. – 1994. – V. 79. – P. 52-62.

14. Verlet L. Computer experiments on classical fluids. Thermodynamic properties of Lennard-Jones molecules // Phys. Rev. – 1967. – V. 159. – P. 98-103.

15. Авраменко А.А., Басок Б.И., Кузнецов А.В. Групповые методы в теплофизике. – К.: Наукова думка, 2003. – 483 с.

16. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. – Oxford: Clarendon Press, – 1988. – 387 p.

17. Frenkel D., Smit B. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. – San Diego: Academic Press, 2002. – 638 p.

18. Lemak A.S., Balabaev N.K. A comparison between collisional dynamics and Brownian dynamics // *Molecular Simulation*. – 1995. V. 15. – P. 223-231.
19. Lemak A.S. Balabaev N.K. Molecular dynamics simulation of polymer chain in solution by collisional dynamics method // *J. Comput.Chem.* – 1996. – V. 17. – P. 1685-1695.
20. Голо В.Л., Шайтан, К.В. Динамический аттрактор в термостате Берендсена и медленная динамика биомакромолекул // *Биофизика*. – 2002. – Т. 47. – С. 611-617.
21. Heo S.J., Sinnott S.B., Brenner D.N., Harrison J.A. *Nanotribology and nanomechanics*. – Berlin: Springer, 2005. – 621 p.
22. Espanol P., Warren P. Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics // *Europhysics Letters*. – 1995. – V. 30, № 4. – P. 191-196.
23. Хокни Р., Иствуд Дж. Численное моделирование методом частиц. – М.: Мир, 1987. – 640 с.
24. Izaguirre J. A., Catarella D.P., Wozniak J.V., Skeel R.D. Langevin stabilization of molecular dynamics // *Journal of chemical physics*. – 2001. – V. 114, № 5. – P. 2090-2098.

Получено 31.08.2011 г.