

**SYMULACJE KOMPUTEROWE DYNAMIKI  
MOLEKULARNEJ GAZÓW I CIECZY WEWNĄTRZ  
I W POBLIŻU NANORUREK WĘGLOWYCH**

Zbigniew Dendzik

**SYMULACJE KOMPUTEROWE  
DYNAMIKI MOLEKULARNEJ  
GAZÓW I CIECZY WEWNĄTRZ  
I W POBLIŻU NANORUREK  
WĘGLOWYCH**



Uniwersytet Śląski

Katowice 2010

Publikacja sfinansowana przez Uniwersytet Śląski w Katowicach  
Copyright by Uniwersytet Śląski w Katowicach

Redaktor serii Fizyka:  
Władysław Borgiel

Recenzenci:  
Mirosław Dudek  
Roman Nowak

Projekt okładki:  
Joanna Bąk

ISBN 978-83-88879-61-6

Wydawca:  
Drukarnia GS Sp. z o.o.  
ul. Zabłocie 43  
30-701 Kraków

Druk:  
Drukarnia GS  
ul. Zabłocie 43  
30-701 Kraków

## Spis treści

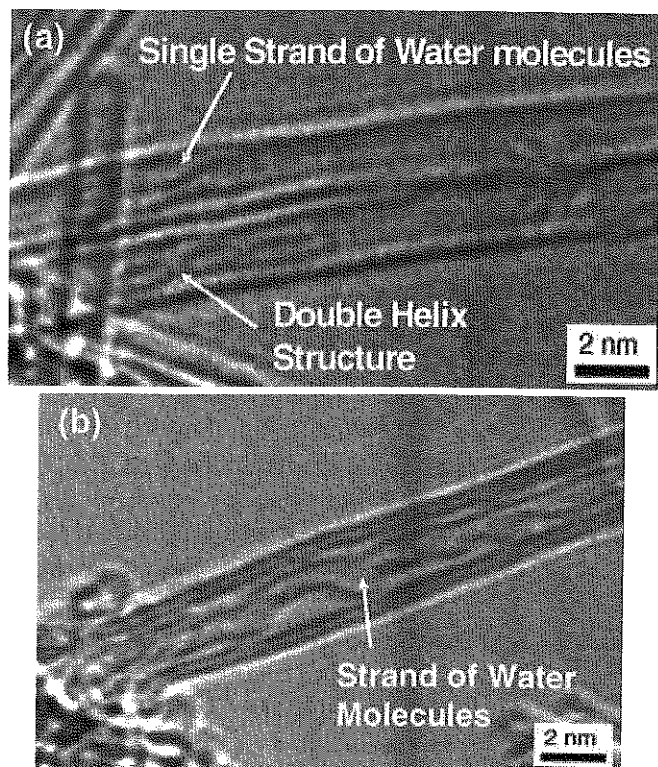
1. Wstęp .....	7
2. Własności gazów i cieczy wewnątrz materiałów nanoporowatych.....	11
3. Symulacje komputerowe dynamiki molekularnej nanoukładów.....	19
3.1 Potencjały oddziaływań.....	19
3.2 Metoda dynamiki molekularnej.....	24
4. Symulacje gazów wewnątrz i w pobliżu nanorurek węglowych.....	27
4.1 Gazy szlachetne .....	30
5. Symulacje cieczy wewnątrz nanorurek węglowych.....	45
5.1 Woda .....	46
5.2 Glikol propylenowy.....	55
5.3 Glicerol .....	62
6. Podsumowanie.....	71
Bibliografia .....	73

## 1. Wstęp

Własności gazów i cieczy wewnątrz porowatych ośrodków o rozmiarach porów w zakresie nanometrów nie dają się zadowalająco wytłumaczyć w ramach modeli nieuwzględniających atomowej struktury płynu i ograniczającego go ośrodka [1-2]. Szczególne znaczenie w badaniu własności tego rodzaju układów odgrywają atomistyczne symulacje komputerowe, które znajdują zastosowanie zarówno do badania układów w stanie równowagi termodynamicznej, jak i układów nierównowagowych [3]. W wielu przypadkach badania metodami symulacji komputerowych są jedyną dostępną opcją. Za pomocą metody dynamiki molekularnej jesteśmy obecnie w stanie symulować atomistycznie układy wielkości od dziesiątek tysięcy do kilku milionów atomów i procesy o skali czasowej od pikosekund do setek nanosekund. W odróżnieniu od typowych obserwowanych doświadczalnie układów makroskopowych, w przypadku nanoukładów dostępne obecnie możliwości obliczeniowe pozwalają często na modelowanie atomistyczne biorące pod uwagę wszystkie atomy badanego układu. Potencjały oddziaływań, odpowiednio sparametryzowane z wykorzystaniem wyników eksperymentalnych, wykorzystane do symulacji komputerowych dynamiki molekularnej w przybliżeniu klasycznym, mogą opisywać takie własności jak częstości drgań nanorurki z precyzją bliższą wynikom eksperymentalnym niż obliczenia *ab initio*, w dostępnym zakresie wielkości badanego układu i skali czasowej badanego procesu [4].

Nanorurki węglowe są interesującym przykładem ośrodka nanoporowatego o dobrze zdefiniowanej geometrii i unikalnych własnościach [5-6]. Z tego powodu badania dynamiki atomów i molekuł zaadsorbowanych wewnątrz i na powierzchni nanorurek węglowych są szczególnie interesujące zarówno z punktu widzenia badań podstawowych, jak i w kontekście szeregu potencjalnych zastosowań, między innymi w membranach molekularnych [7], urządzeniach do magazynowania energii [8], biosensorach elektrochemicznych [9], a także w wielu potencjalnie interesujących zastosowaniach w dziedzinie nanomechaniki [10], nanoelektroniki [6] i biomietyki [11]. Zainteresowanie własnościami molekuł wewnątrz i w pobliżu nanorurek węglowych jest także stymulowane potencjalnym zastosowaniem tego rodzaju układów w diagnostyce i terapii medycznej [12-14]. Przykładem zależności pomiędzy symulacjami komputerowymi a badaniami eksperymentalnymi w tej dziedzinie może być zjawisko wnikania wody do wnętrza nanorurek węglowych o średnicy poniżej 2 nm. Możliwość ta,

jakkolwiek sprzeczna z intuicją ze względu na ograniczoną przestrzeń wewnątrz nanorurki i silnie hydrofobowy charakter nanorurek węglowych, została zasugerowana na podstawie atomistycznych symulacji komputerowych [15], a następnie potwierdzona metodami elektronowej mikroskopii transmisyjnej (TEM) [16] oraz metodami neutronograficznymi [17] i rentgenowskimi [18]. Rys. 1.1 przedstawia mikrografie TEM wody wewnątrz nanorurek węglowych o średnicach około 2 nm [16].



Rys. 1.1 Molekuły wody wewnątrz (a) jednościennej i (b) dwuściennej nanorurki węglowej. Mikrografie z elektronowego mikroskopu transmisyjnego (TEM) [16] (za zgodą).

W dziedzinie symulacji komputerowych, własności dynamiczne układu są zwykle badane poprzez wyznaczenie funkcji korelacji odpowiednich wielkości fizycznych. Cennych informacji dostarczają funkcje autokorelacji różnego rodzaju prędkości, z których można wyznaczyć odpowiednie gęstości spektralne, czy informacje dotyczące dyfuzji, pomimo że sama autokorelacja prędkości nie odpowiada żadnej bezpośrednio obserwowalnej eksperymentalnie wielkości fizycznej [19-21]. W przypadku molekuł

posiadających moment dipolowy, interesujących informacji w zakresie dynamiki intermolekularnej dostarcza charakterystyka relaksacji dipolowej, która może być wyznaczana z trajektorii symulacji dynamiki molekularnej i dostarcza informacji na temat kooperatywności dynamiki badanego układu [22-23] oraz fundamentalnych aspektów dynamiki molekularnej, takich jak  $\beta$  relaksacja Johari-Goldsteina [24-27]. Charakterystyka relaksacji dielektrycznej dostarcza także informacji komplementarnych do pomiarów wielkości makroskopowych, takich jak lepkość [28].

Niniejsza praca stanowi przegląd badań układów atomów i molekuł wewnątrz i w pobliżu nanorurek węglowych, prowadzonych metodami atomistycznych symulacji komputerowych w przybliżeniu klasycznym, ze szczególnym uwzględnieniem dynamiki międzymolekularnej tego rodzaju układów.