

УДК 539.2 + 519.6

М.А. СЛЕПИЧЕВА

*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина***МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КОМПЕНСАЦИИ ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА  
В СИСТЕМЕ ВОДОРОД – ФУЛЛЕРЕН C<sub>60</sub>**

*В рамках дискретно-событийного алгоритма поставлена и решена задача моделирования процесса адсорбирования молекулярного водорода молекулой фуллера C<sub>60</sub>. Описан дискретно-событийный алгоритм. Предложен новый метод поддержания постоянного давления в системе водород – молекула фуллера. Представлены формулы вычисления термодинамических величин. Проведено сравнение относительного массового содержания водорода на поверхности фуллера C<sub>60</sub>, полученного с помощью событийного подхода (с учётом и без учёта механизма компенсации водорода) и в среде пакета HyperChem.*

**Ключевые слова:** дискретно-событийный алгоритм, адсорбция, водород, фуллерен C<sub>60</sub>, постоянное давление.

**Введение**

В настоящее время для решения энергетических проблем авиационного двигателестроения активно изучаются альтернативные источники энергии, одним из которых может быть водород. Перспективными объектами для хранения водорода могут быть углеродные наноструктуры (нанотрубки, фуллерены). Применение этих материалов будет эффективным, если будет достигнуто значение обратимого накопления более 6,5% водорода материалом при комнатной температуре и невысоком давлении [1]. В большинстве работ, которые для моделирования используют методы с учетом квантовых эффектов, указывается на невозможность преодоления емкости по водороду углеродными нанотрубками (УНТ) более 6,5 % [2, 3]. Вместе с тем, известны работы, в которых удалось преодолеть предел водородной емкости УНТ в 8 % [4, 5].

Каждый отдельный акт присоединения молекулы водорода к поверхности наноглерида (или разрыв связей) вносит изменение в состояние системы водород – наноглерод. Основными методами моделирования рассматриваемой системы является метод молекулярной динамики (МД) (классический метод МД или квантовые методы МД) и метод Монте-Карло (диффузионный (ДМК) или канонический методы).

В методе Монте-Карло изменение системы рассматривается как случайная последовательность дискретных состояний. Переход между состояниями происходит по заданным правилам с заданными частотами, удовлетворяющими условия равновесия.

Метод молекулярной динамики (МД) сводится к

численному решению уравнений классической механики Ньютона для системы частиц в ограниченном объеме с учётом взаимодействий между ними.

**1. Постановка задачи**

Изменение плотности свободного (неприсоединенного к фуллерену) водорода вносит изменения в термодинамические параметры системы. В частности, присоединение молекулы водорода к поверхности фуллера C<sub>60</sub> приводит к уменьшению давления в системе. Кроме того, требование сохранения энергии в парных взаимодействиях с неизбежностью приводит к повышению температуры. Таким образом, одной из задач теоретического исследования поведения системы водород-фуллерен C<sub>60</sub> является создание алгоритма, обеспечивающего изотермичность и постоянство давления. Процесс поддержания постоянной температуры описан в работе [6]. В данной работе рассмотрен метод поддержания постоянного давления. Для вычисления давления необходимо учитывать только свободный водород, который находится в газообразном состоянии.

**2. Основной метод исследования**

В данной работе рассмотрен новый метод моделирования процесса взаимодействия коллектива частиц (атомов), образующих нанобъекты (нанокластеры, углеродные нанотрубки, фуллерены), основанный на дискретно-событийном подходе [7, 8].

В рамках этого подхода поставлена и решена задача моделирования процесса адсорбирования молекулярного водорода молекулой фуллера C<sub>60</sub>.

В применении к рассматриваемой задаче метод событийного моделирования сводится к следующему.

Моделью молекулярной системы является коллектив модельных частиц, движение которых описывается с помощью уравнения движения Ньютона, в правой части которого находится антиградиент потенциальной энергии по координатам соответствующего атома. В качестве модельного выбран прямоугольный потенциал.

Каждая модельная частица представляется в виде двухслойной сферы. Внутренние сферы абсолютно упруги, что отвечает отталкиванию. Наличие потенциальной ямы соответствует притяжению. Если две частицы попадают в потенциальную яму, то они становятся соседними. Вводится понятие соседей второго порядка в молекуле фуллерена для описания дипольных взаимодействий. Акты взаимодействия модельных объектов считаются событиями, реализующимися в определенной последовательности, получаемой упорядочиванием моментов времени взаимодействия в порядке возрастания.

Между событиями перемещения прямолинейны и равномерны. Таким образом, процесс изменения координат центров модельных частиц представлен как последовательность событий, совершающихся в дискретные моменты времени. Моменты наступления событий упорядочиваются по возрастанию. Обработке подвергается событие, совершающееся в ближайший момент времени после текущего. При обработке события вычисляются новые скорости обеих модельных частиц с соблюдением сохранения импульса, полной энергии и момента импульса. Для каждой частицы вычисляются моменты времени наступления новых событий, в которых она может участвовать. Наименьший из этих моментов времени вставляется в очередь. Длительность интервала времени между событиями – вычисляемая величина. Введено понятие «локального времени» объекта. Новое локальное время после события принимается равным тому моменту времени, в который событие произошло.

Знание координат и скоростей частиц позволяет вычислять термодинамические параметры моделируемой системы модельных частиц в целом (температуру и давление) по следующим формулам:

$$T = \frac{2}{3nk_B} \sum_{i=1}^n \frac{m_i \vec{v}_i^2}{2}, \quad (1)$$

$$P = \frac{2}{3W} \sum_{i=1}^n \frac{m_i \vec{v}_i^2}{2}, \quad (2)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана;

$n$  – количество модельных частиц;

$m_i$  – масса  $i$ -й частицы;

$\vec{v}_i$  – вектор скорости  $i$ -й частицы;

$W$  – объем расчетной области.

Эти формулы справедливы для давлений, находящихся в пределах, рассматриваемых в данной работе. Формула Менделеева-Клапейрона возникает как следствие формул (1)-(2):

$$PW = nk_B T. \quad (3)$$

Анализ формулы (3) позволяет указать методы поддержания постоянного давления. Один из них аналогичен методу релаксации температуры в системе, сводящийся к изменению количества частиц через фиксированные интервалы времени. Ввиду громоздкости этого метода в данной работе предлагается подход, основанный на непосредственном использовании уравнения газового состояния (3). Он заключается в соблюдении постоянства общего количества свободных молекул путем добавления (или исключения) отдельных частиц поодиночке. Этот метод основывается на особенностях событийного подхода и демонстрирует преимущество представления изменения состояний системы по мере наступления отдельных актов присоединения модельных частиц к поверхности молекулы фуллерена (или разрыва связей).

### 3. Результаты численных расчетов

Рассмотрим молекулу фуллерена  $C_{60}$ , радиуса 3,53 Å, которая окружена молекулами водорода. В молекуле фуллерена  $C_{60}$  атомы углерода располагаются на сферической поверхности в вершинах 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников, так что каждый атом углерода находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника [9]. В структуре  $C_{60}$  имеется два типа связей, одна из которых (двойная) является общей стороной двух шестиугольников, а другая (одинарная) является общей стороной пятиугольника и шестиугольника.

При моделировании фуллерена  $C_{60}$  учитываются 4 типа взаимодействий: между атомами углерода с одинарной связью (тип «5-6»); между атомами углерода с двойной связью (тип «6-6»); между соседями второго порядка, связанных ребрами с одинарной связью (тип «5-6&5-6»); между соседями второго порядка, связанных ребрами с одинарной и двойной связью (тип «6-6&5-6»). Параметры для потенциалов взаимодействия атомов углерода, составляющих молекулу фуллерена  $C_{60}$ , выбраны согласно принятым в работе [10]. Расчеты проводились при температуре 77К и различном давлении. Расчетная область выбрана размерами 40 Å × 40 Å × 40 Å. Внутренними степенями свободы в молекуле  $H_2$  и кван-

товыми эффектами пренебрегают. В молекулярной системе, состоящей из фуллерена и молекул водорода, учитываются 2 типа взаимодействия: между молекулами H<sub>2</sub> и атомами С, взаимодействие молекул H<sub>2</sub> между собой. Параметры для потенциала взаимодействия выбраны согласно силовому полю AMBER94 [11] (табл. 1).

Таблица 1

Параметры для потенциалов взаимодействия

Взаимодействие	C – H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> – H <sub>2</sub>
d <sub>0</sub> , Å	3,179	2,928
d <sub>1</sub> , Å	3,279	3,028
U, кДж/моль	0,154	0,0657

Результаты расчётов относительного массового содержания водорода  $\frac{m_{H_2}}{m_C} \cdot 10^2$  на поверхности фуллерена при температуре 77К и различном давлении, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты расчетов относительного массового содержания водорода в фуллерене C<sub>60</sub> при температуре 77К для расчётной области 40 Å × 40 Å × 40 Å

P, МПа	$\frac{m_{H_2}}{m_C}$ , % (без механизма компенсации)	$\frac{m_{H_2}}{m_C}$ , % (с учетом компенсации водорода)	$\frac{m_{H_2}}{m_C}$ , % (расчет в пакете HyperChem)
1	1,36	2,00	1,74
2	2,36	3,03	2,28
4	3,86	4,69	4,00
6	5,24	5,51	5,66
8	6,11	6,62	6,36
10	6,56	6,89	6,60

Для того чтобы уточнить результаты расчетов, увеличение массового содержания водорода предлагается обеспечить путем описанного механизма компенсации давления водорода в порядке наступления событий.

Дискретно-событийный алгоритм позволяет просто реализовать этот механизм.

Система водород – углерод разбивается на две подсистемы. Первая подсистема состоит из свобод-

ного водорода (газ), а вторая – из углерода в фуллерене и присоединённого водорода (твёрдое тело). Углерод в фуллерене и связанный водород не создают давления, поскольку принадлежат второй подсистеме – твёрдому телу. Если молекула свободного водорода образует новую связь с фуллереном, то в случайно выбранной точке расчётной ячейки добавляется молекула свободного водорода. Если же связь C – H<sub>2</sub> разрывается, и молекула водорода становится свободной, то из расчётной области удаляется случайно выбранная свободная молекула водорода. Тем самым количество свободных молекул водорода остаётся постоянным.

Проведено сравнение полученных результатов с аналогичными опытами в среде пакета HyperChem, проведенными авторами [12] (табл. 2).

Для проверки адекватности рассмотренного метода компенсации водорода проведены расчеты в случае, когда общее количество свободных молекул водорода существенно больше, чем в рассмотренном случае.

Сравнительные расчёты производились в большой расчётной области размерами 200 Å × 200 Å × 200 Å при температуре 80К и давлении 10 МПа. Процент адсорбированного водорода (6,76 %) в расчётах без компенсации водорода, но в большой расчётной области, незначительно отличается от расчётов с компенсацией водорода (6,89 %). Однако при увеличении расчётной области и, соответственно, количества модельных частиц увеличивается и время расчётов. Использование же описанного механизма компенсации позволяет сократить общее время расчетов без потери адекватности изучаемым процессам.

## Заключение

Разработан эффективный метод моделирования процессов адсорбции водорода углеродными наноструктурами (в частности, фуллеренами). Предложен механизм компенсации давления водорода в системе водород – фуллерен C<sub>60</sub>, который легко реализуется с помощью дискретно-событийного алгоритма.

Получены результаты расчётов относительного массового содержания водорода в молекуле фуллерена C<sub>60</sub> от давления с учетом и без учета механизма поддержки постоянного давления. Проведено сравнение полученных результатов с аналогичными опытами в среде пакета HyperChem.

Использование событийного подхода в методе молекулярной динамики позволяет уменьшить время расчётов, увеличить размеры расчетной области и количество моделируемых частиц.

## Литература

1. Елецкий А.В. Эндодраальные структуры / А.В. Елецкий // *Успехи физических наук*. – 2000. – Т. 131, № 2. – С. 113-142.
2. Luo T. *Grand Canonical Monte Carlo Simulation of Hydrogen Adsorption in Different Carbon Nano Structures* / T. Luo, John R. Lloyd. – arXiv: 0905.2194 (May 2009). – 20 p.
3. Фёдоров А.С. Плотность и термодинамика водорода, адсорбированного на поверхности однослойных углеродных нанотрубок / А.С. Фёдоров, П.Б. Сорокин // *Физика твёрдого тела*. – 2006. – Т. 48, № 2. – С. 377-382.
4. Maruyama S. *Molecular dynamics simulation of hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes* / S. Maruyama, T. Kimura // *International Mechanical Engineering Congress and Exhibit*. – 2000. – Vol. 22. – P. 405-409.
5. Guo L. *Molecular simulation of hydrogen adsorption density in single-walled carbon nanotubes and multilayer adsorption mechanism* / L. Guo, M. Changxiang, Shuai Wang, He MA, Xin LI // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2005. – Vol. 21, № 1. – P. 123-127.
6. Berendsen H. J. *Molecular dynamics with coupling to an external bath* / H. J. Berendsen // *Journal of Chemical Physics*. – 1984. – Vol. 81. – P. 3684-3690.
7. Чернышев Ю.К. *Событийное программирование. Применение к решению некоторых задач физики: учеб. пос. по курсовому и дипломному проектированию* / Ю.К. Чернышев. – Х.: ХАИ, 2008. – 68 с.
8. Слепичева М.А. *Использование прямоугольного потенциала при имитационном моделировании фазовых переходов в простых кристаллах* / М.А. Слепичева // *Открытые информационные и компьютерные интегрированные технологии: сб. науч. тр. / М-во образования и науки Украины, Нац. аэрокосм. ун-т им. Н.Е. Жуковского «ХАИ»*. – Х., 2008. – Вып. 38. – С. 211-216.
9. Елецкий А.В. Фуллерены и структуры углерода / А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов // *Успехи физических наук*. – 1995. – Т. 165, № 9. – С. 977-1009.
10. Глухова О.Е. Фуллереновый нано-термодатчик / О.Е. Глухова, И.Н. Салий // *Нано- и микро-системная техника*. – 2008. – № 5. – С. 64 – 68.
11. Cornell W.D. *A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, Organic Molecules* / Wendy D. Cornell // *Journal of the American Chemical Society*. – 1995. – Vol. 117. – P. 5179 – 5197.
12. Вахрушев А.В. *Моделирование процессов адсорбирования водорода наноструктурами* / А.В. Вахрушев, А.М. Липанов, М.В. Суетин // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2007. – № 1. – С. 13 – 20.

Поступила в редакцию 12.05.2010

**Рецензент:** д-р техн. наук, проф., проф. кафедры информатики М.Л. Угрюмов, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина.

### МОДЕЛЮВАННЯ МЕХАНІЗМУ КОМПЕНСАЦІЇ ТИСКУ ВОДНЮ В СИСТЕМІ ВОДЕНЬ – ФУЛЕРЕН C<sub>60</sub>

*М.О. Слепичева*

В рамках дискретно-подієвого алгоритму була поставлена і вирішена задача моделювання процесу адсорбції молекулярного водню молекулою фулерена C<sub>60</sub>. Описаний дискретно-подієвий алгоритм. Запропонований новий метод підтримки постійного тиску в системі водень – молекула фулерена. Представлені формули обчислення термодинамічних величин. Проведено порівняння відносного масового змісту водню на поверхні фулерена C<sub>60</sub>, отриманого за допомогою подієвого підходу (з обліком і без урахування механізму компенсації водню) і в середовищі пакету HyperChem.

**Ключові слова:** дискретно-подієвий алгоритм, адсорбція, водень, фулерен C<sub>60</sub>, постійний тиск

### SIMULATION OF THE MECHANISM OF PRESSURE COMPENSATION IN THE SYSTEM OF HYDROGEN – FULLERENE C<sub>60</sub>

*M.A. Slepicheva*

Within discrete-event algorithm the problem of modeling the process of adsorption of molecular hydrogen by the molecule of fullerene C<sub>60</sub> was solved. It was described discrete event algorithm. The new method of maintaining a constant pressure in the system hydrogen – molecule of fullerene was offered. The formulas for calculating the thermodynamic quantities were described. A comparison of the relative mass content of hydrogen on the surface of the fullerene C<sub>60</sub> obtained by event-driven approach (with and without a compensation mechanism for hydrogen) and in the environment of HyperChem was made.

**Keywords:** event-driven algorithm, adsorption, hydrogen, fullerene C<sub>60</sub>, constant pressure

**Слепичева Маргарита Александровна** – магистр кафедры информатики, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина, e-mail: margarita-slepicheva@rambler.ru.