

Релаксация сольватных оболочек ионов в смеси жидкостей

М. А. Орехов

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: mo2411@mail.ru

Статья поступила в редакцию 4 декабря 2022 г.

Аннотация. Рассмотрен выход на равновесие сольватных оболочек ионов в смеси двух растворителей. Проведено молекулярно-динамическое моделирование иона лития в смеси диметилкарбоната и этиленкарбоната в соотношении 1:1. Показано, что время выхода сольватной оболочки на равновесие составляет от наносекунд до десятков наносекунд. Это отличает многокомпонентные смеси жидкостей от однокомпонентных. Вклад во время релаксации оказывает как диффузия молекул из объема жидкости в сольватную оболочку, так и обмены молекул между сольватной оболочкой и ее окружением. Проведены оценки вклада этих механизмов релаксации. Показано, что оба механизма вносят вклад, который может зависеть от конкретной системы и потенциала межатомного взаимодействия. <https://doi.org/10.33849/2022102>

1. ВВЕДЕНИЕ

Свойства сольватных оболочек ионов в жидкости оказывают влияние на взаимодействие с поверхностью электродов [1, 2], перенос заряда [3–8], кинетику химических и электрохимических реакций [1, 7, 9]. При этом важное практическое значение имеют растворы электролитов на основе смеси нескольких растворителей [1, 10]. Растворители такого типа применяются в существующих литий-ионных батареях.

Выход системы на равновесное состояние важен для вычислительных и реальных экспериментов. В вычислительных экспериментах необходимо провести вывод системы на равновесие перед началом анализа [11–14]. Время выхода на равновесие может существенно отличаться для разных материалов и разных измеряемых характеристик системы [15]. При этом существуют различные критерии вывода системы на равновесие [15]. В частности, минимальным требованием является достижение в системе требуемой температуры. Однако, иногда возникают специфические требования для выхода на равновесие, связанные с физикой конкретного материала.

Выход на равновесие сольватных оболочек ионов в однокомпонентных жидкостях обычно происходит достаточно быстро. Координационное число иона выходит на равновесное значение за времена порядка пикосекунд [3, 16, 17]. В некоторых случаях лимитирующим явлением может быть установление равновесных концентраций различных изомеров молекул [18].

В данной работе показано, что выход на равновесие сольватных оболочек ионов в смеси жидкостей занимает как минимум наносекунды. Это накладывает существенные требования на методику моделирования. В частности, создает проблемы для прямого моделирования с использованием первопринципных методов.

В разделе 2 описано молекулярно-динамическое моделирование, использованное в данной работе. В разделе 3 описаны результаты расчетов и механизмы релаксации оболочки. В разделе 4 описаны результаты по диффузии молекул жидкости в оболочку и влияние диффузии на релаксацию. В разделе 5 описано влияние обменов в сольватной оболочке на релаксацию. В разделе 6 приводятся выводы.

Результаты молекулярно-динамического моделирования могут зависеть от выбранного потенциала межатомного взаимодействия [19, 20]. В данной работе про-

ведены расчеты с использованием двух различных потенциалов, что позволяет говорить об общности результатов.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Использовался метод классической молекулярной динамики. Расчеты выполнены с использованием программного пакета GROMACS [21]. Рассматривается система, содержащая 200 молекул диметилкарбоната (DMC), 200 молекул этиленкарбоната (EC) и один ион Li^+ .

Для описания межатомного взаимодействия использовались потенциалы OPLS-AA [22] и GROMOS54A7 [23]. Проведение вычислений с двумя различными потенциалами позволяет говорить, что результаты не зависят от выбора межатомного потенциала. Для получения параметров потенциалов, топологий, химических связей в молекуле и частичных зарядов молекулы использовались LigParGen [24] и ATB (Automated topology builder) [23]. Температура системы 300 К. Давление 1 бар. Шаг численного интегрирования 1 фс. Молекулы добавлялись в расчетную ячейку в случайные места. Далее в случайное место добавлялся один ион лития. Проводилась минимизация энергии для исключения перекрытия молекул. Проводился вывод системы на равновесие в расчете с применением термостата и баростата. Вычислялись координационные числа иона по отношению к различным компонентам жидкости. Для вычисления координационного числа интегрировалась парная корреляционная функция ион-молекулы жидкости вплоть до первого минимума (рисунок 1). Считалось, что молекула находится на расстоянии r от иона, если хотя бы один атом этой молекулы находится на расстоянии r . Это предположение использовалось для построения парной корреляционной функции. В органических растворителях атомом молекулы, наиболее близким к иону, обычно является атом кислорода [3]. Было проверено, что координационные числа, полученные на основе количества атомов кислорода вокруг иона и количества молекул вокруг иона, совпадают.

Времена обменов молекул сольватной оболочки получились, исходя из времени между изменением соответствующего координационного числа по отношению к равновесному значению.

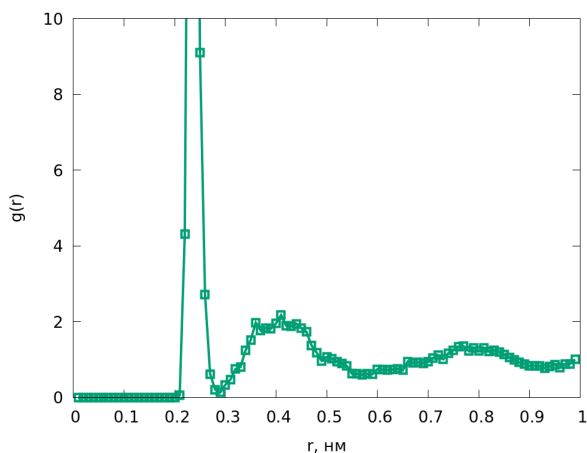


Рисунок 1. Парная корреляционная функция для иона Li^+ и молекул диметилкарбоната с потенциалом GROMOS.

3. СКОРОСТЬ РЕЛАКСАЦИИ СОЛЬВАТНОЙ ОБОЛОЧКИ

Получены зависимости координационных чисел от времени моделирования. Рисунок 2 демонстрирует выход на равновесие координационных чисел, усредненных по четырем траекториям с независимыми начальными условиями. Выход на равновесие занимает примерно 4 нс. При этом суммарное координационное число выходит на постоянное значение очень быстро. Это означает, что в начале моделирования достаточно быстро устанавливается структура сольватной оболочки из 5–6 молекул (в зависимости от траектории). Однако, состав молекул в оболочке не является равновесным. В оболочке присутствует примерно одинаковое количество молекул диметилкарбоната и этиленкарбоната. Это связано с тем, что изначально молекулы равномерно перемешаны в соотношении 1:1. Однако, в данном случае диметилкарбонат существенно сильнее связывается с ионом и поэтому энергетически выгодно сформировать оболочку, содержащую больше диметилкарбоната, чем этиленкарбоната. Это приводит к изменению состава оболочки в сторону увеличения количества молекул диметилкарбоната с сохранением суммарного числа молекул.

Наблюдаемые флуктуации суммарного координационного числа могут быть устранены путем использования большего числа траекторий. При этом можно использовать, в том числе, очень короткие траектории. С другой стороны, координационные числа по отдельным компонентам оболочки, а значит и состав оболочки, невозможно получить, используя усреднение по коротким траекториям.

Зависимости координационного числа для диметилкарбоната без усреднения по траекториям показаны на рисунках 3, 4. Данные рисунки демонстрируют результаты, полученные при использовании различных потенциалов межатомного взаимодействия. Видно, что равновесное значение количества молекул диметилкарбоната в сольватной оболочке равно 4 при использовании потенциала OPLS. При этом в начале моделирования количество молекул диметилкарбоната в оболочке порядка 1–2. Для потенциала GROMOS стартовое значение 4, а равновесное 3. Изменение координационного числа происходит путем перехода дополнительных мо-

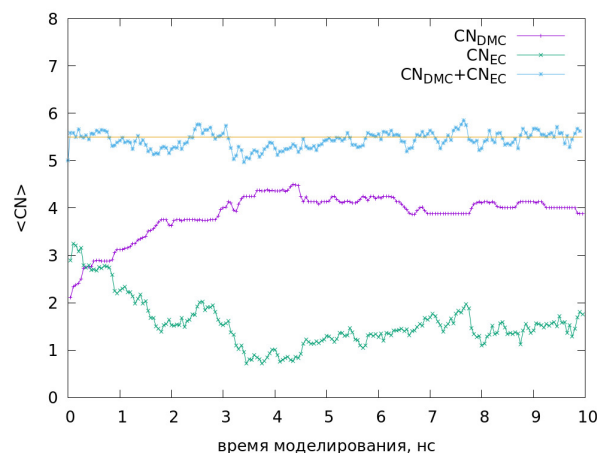


Рисунок 2. Зависимость усредненного по четырем траекториям координационного числа от времени с начала моделирования для системы DMC/EC с потенциалом OPLS-AA. Показано усредненное по четырем траекториям количество молекул DMC, EC и их сумма в сольватной оболочке иона Li^+ . Сплошная горизонтальная линия соответствует среднему суммарному координационному числу.

лекул диметилкарбоната из объема жидкости в сольватную оболочку.

Из рисунков 2, 3, 4 видно, что время выхода количества молекул диметилкарбоната в оболочку на равновесное значение составляет от наносекунд до десятков наносекунд в зависимости от выбора потенциала межатомного взаимодействия. Таким образом, независимо от выбора потенциала взаимодействия, время релаксации превышает наносекунду. Это существенно больше времен выхода на равновесие координационного числа в однокомпонентной системе, которое не превышает пикосекунды [3, 16, 17].

Процесс перехода молекул из объема жидкости в сольватную оболочку можно условно разделить на два этапа: диффузия молекулы в локальную окрестность сольватной оболочки и переход молекулы из локальной окрестности в оболочку. При этом обмена между оболочкой и локальным окружением происходят по прыжковому механизму.

4. ДИФFUЗИОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Рассмотрим первый механизм релаксации оболочки: диффузионный перенос молекул из объема жидкости в окрестность оболочки. Данный процесс лимитируется коэффициентом диффузии молекул. Данный коэффициент диффузии отвечает за перенос вне сольватной оболочки. По мере приближения к иону коэффициент диффузии уменьшается и диффузионный перенос замедляется. Однако, в первом приближении коэффициент диффузии вне сольватной оболочки все же можно считать постоянным.

Коэффициент диффузии можно получить используя формулу Эйнштейна

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt, \quad (1)$$

где r — смещение молекулы за время t , D — коэффициент диффузии молекулы, $\langle \rangle$ — соответствует усреднению. Оценки коэффициентов диффузии по данным

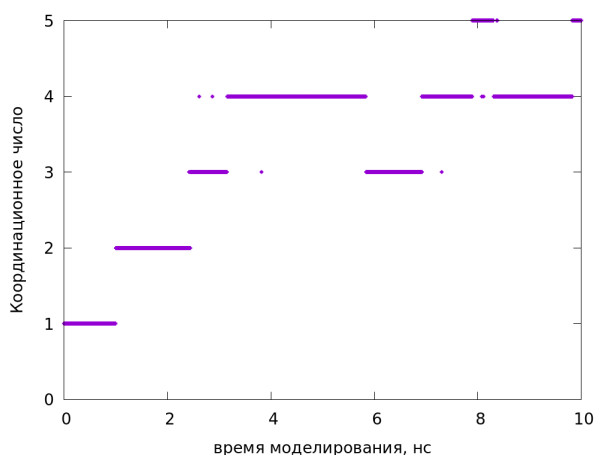


Рисунок 3. Зависимость координационного числа от времени с начала моделирования для системы DMC/EC с потенциалом OPLS-AA. Показано количество молекул DMC в сольватной оболочке иона Li^+ .

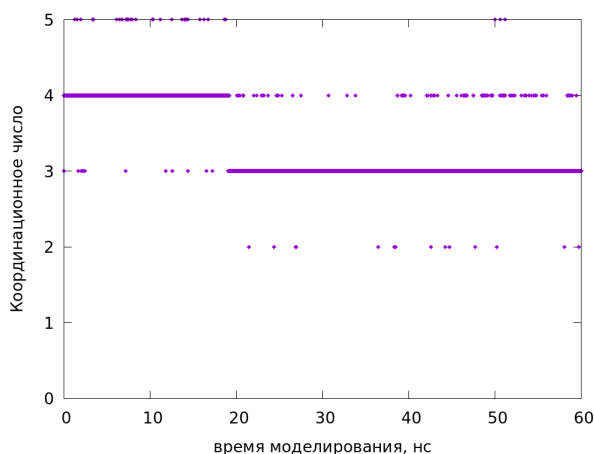


Рисунок 4. Зависимость координационного числа от времени с начала моделирования для системы DMC/EC с потенциалом GROMOS. Показано количество молекул DMC в сольватной оболочке иона Li^+ .

молекулярной динамики показаны в таблице 1. Значения коэффициентов диффузии различных молекул при использовании одного и того же потенциала достаточно близки по величине. Это можно объяснить тем, что обе молекулы диффундируют в одной и той же смеси. Вязкость смеси одинакова для этих молекул. Кроме того, их характерный размер достаточно близок.

На основе коэффициентов диффузии можно провести оценку времени диффузии молекул из объема жидкости в окрестность сольватной оболочки.

$$t_D = l^2/6D, \quad (2)$$

где t_D — искомое время диффузии молекул в окрестность оболочки. В данном случае предполагается, что коэффициент диффузии D не зависит от расстояния до иона. Данное предположение выполняется только вне сольватной оболочки. Характерное время рассчитано для диффузии на расстояние $l = 1$ нм. Данное расстояние примерно соответствует объему вне двух слоев сольватной оболочки (рисунок 1). Время диффузии со-

Таблица 1. Коэффициенты диффузии молекул в различных смесях органических жидкостей.

| Молекула | | потенциал | | $D \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ | $t_D, \text{ нс}$ |
|----------|--------|-----------|-----|---|-------------------|
| DMC | OPLS | 0.5 | 0.5 | | |
| EC | OPLS | 0.54 | 0.5 | | |
| DMC | GROMOS | 0.011 | 20 | | |
| EC | GROMOS | 0.009 | 25 | | |

ставляет 0.5 нс для потенциала OPLS. Для потенциала GROMOS эта величина составляет 20–25 нс. Таким образом, медленный диффузионный перенос вносит вклад в скорость релаксации оболочки. В случае потенциала GROMOS этот вклад является определяющим. В случае потенциала OPLS, как будет показано далее, важным является как диффузия молекул в оболочку, так и обмены между оболочкой и окружающей жидкостью.

Одним из факторов, влияющих на диффузию молекул при моделировании, является размер ячейки моделирования. Известно, что имеется существенная зависимость коэффициента диффузии жидкости от размера ячейки моделирования. Эта зависимость описывается соотношением [25–28]

$$D_L = D_\infty - \xi kT/6\pi\eta L, \quad (3)$$

где D_L — коэффициент диффузии в ячейке моделирования размером L , D_∞ — коэффициент диффузии в системе бесконечного размера, $\xi \approx 2.837297$, η — вязкость жидкости, T — температура, k — постоянная Больцмана. Таким образом, с увеличением размера ячейки моделирования коэффициент диффузии увеличивается. Это значит, что при уменьшении размера ячейки моделирования будет замедляться выход оболочки на равновесие. При этом, для моделирования сольватных оболочек могут использоваться системы достаточно малого размера, однако это требует еще более долгого выхода системы на равновесие.

5. РЕЛАКСАЦИЯ ЧЕРЕЗ ОБМЕНЫ В СОЛЬВАТНОЙ ОБОЛОЧКЕ

Второй механизм релаксации оболочки: обмен молекул между локальным окружением оболочки и самой оболочкой. Он происходит после того как нужные молекулы попали в локальную окрестность оболочки по диффузионному механизму. По литературным данным времена обменов органических молекул в сольватной оболочке ионов могут достигать десятков наносекунд [7, 29]. Времена обменов атомов в сольватной оболочке представлены в таблице 2.

Видно, что времена обменов при использовании потенциала OPLS близки по величине к характерному времени диффузионной релаксации. При этом лимитирующим является обмен молекул диметилкарбоната. Молекулы этиленкарбоната более склонны к выходу из оболочки, однако они быстро в нее возвращаются. Таким образом, оба механизма: и диффузия, и обмен молекул, вносят вклад в итоговое время релаксации оболочки в случае потенциала OPLS. С другой стороны, времена обменов в оболочке с точки зрения потенциала GROMOS составляют 0.32 нс и 0.16 нс, что намного

Таблица 2. Времена обмена молекул между сольватной оболочкой и окружающей жидкостью.

| Молекула потенциал t_{exch} , нс | | |
|------------------------------------|--------|------|
| DMC | OPLS | 0.6 |
| EC | OPLS | 0.04 |
| DMC | GROMOS | 0.32 |
| EC | GROMOS | 0.16 |

меньше времени диффузионной релаксации с тем же потенциалом. Релаксация оболочки при использовании потенциала GROMOS обусловлена диффузией молекул из объема жидкости в окрестность сольватной оболочки.

6. ВЫВОДЫ

Показано, что время выхода сольватной оболочки ионов на равновесие в многокомпонентных смесях существенно больше, чем в однокомпонентных. Релаксация оболочки в многокомпонентной системе происходит на масштабах от наносекунд до десятков наносекунд. Этот процесс связан с медленной диффузией молекул из объема жидкости в окрестность сольватной оболочки и с редкими обменами между сольватной оболочкой и окружающей жидкостью.

При помещении иона в систему состав сольватной оболочки примерно соответствует соотношению концентраций молекул в системе. Это значит, что если в системе было равно количество молекул каждого вида, то равное количество молекул будет и в сольватной оболочке. При этом общее количество молекул в оболочке выходит на равновесие достаточно быстро. Затем в течение длительного времени выходит на равновесие состав оболочки.

Выделено два основных механизма релаксации сольватной оболочки ионов в многокомпонентных системах. Первый механизм связан с диффузией молекул из объема жидкости в локальную окрестность иона. Второй механизм связан с последующим переходом молекул из локальной окрестности иона в сольватную оболочку. Оба эти механизма могут реализовываться в разной степени, в зависимости от конкретных молекул и конкретного потенциала межатомного взаимодействия.

Результаты получены с использованием двух потенциалов межатомного взаимодействия (OPLS и GROMOS). Это подтверждает качественную общность результатов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Расчеты были проведены и использованием ресурсов Суперкомпьютерного центра ОИВТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pavlov S, Danilova V, Sivakov V and Kislenco S 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 16746–16754
2. Zhiyi Gao, Zongjing Lu, Yining Zhang, Jing Xia, Xuejing Zhang, Chao Sun, Yijun Yang, Yong Xu, Ke Wang, Xi Wang J Y 2022 *Chem. Eng. Sci.* **254** 117633
3. Orekhov M A 2021 *J. Mol. Liq.* **343** 117647
4. Orekhov M A 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 32398–32403
5. Liu H and Maginn E 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 114508
6. Dai J x, Zhang W, Ren C l and Guo X j 2020 *J. Mol. Liq.* 114059
7. Smirnov V and Kislenco S 2019 *ChemPhysChem* **20** 1960–1966
8. Kumar P and Yashonath S 2019 *J. Mol. Liq.* **277** 506–515
9. Borodin O, Olguin M, Spear C E, Leiter K W and Knap J 2015 *Nanotechnology* **26** 354003
10. Martínez-Crespo P, Otero-Lema M, Cabeza O, Montes-Campos H and Varela L M 2022 *J. Mol. Liq.* **359** 119188
11. Bakulin I K, Kondratyuk N D, Lankin A V and Norman G E 2021 *J. Phys.: Conf. Ser.* **1787**
12. Kondratyuk N D, Norman G E and Stegailov V V 2016 *Polymer Science Series A* **56** 825–836
13. Kondratyuk N D, Norman G E and Stegailov V V 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 204504
14. Garkul A and Stegailov V 2022 *Sci. Rep.* **12** 13325
15. Kuksin A Y, Morozov I V, Norman G E, Stegailov V V and Valuev I A 2005 *Mol Simul* **31** 1005–1017
16. Lankin A V, Norman G E and Orekhov M A 2015 *Journal of Physics: Conference Series* **653** 12155
17. Opexov M A 2021 *ЖФХ* **95** 1538–1543
18. Reddy S K and Balasubramanian S 2012 *J. Phys. Chem. B* **116** 14892–14902
19. Klasczyk B and Knecht V 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 0–12
20. Kuzmina E V, Karaseva E V and Kolosnitsyn V S 2022 *Russ. J. Phys. Chem. A* **96** 115–124
21. Berendsen H, van der Spoel D and van Drunen R 1995 *Comput. Phys. Commun.* **91** 43–56
22. Jorgensen W L, Maxwell D S and Tirado-Rives J 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 11225–11236
23. Malde A K, Zuo L, Breeze M, Stroet M, Poger D, Nair P C, Oostenbrink C and Mark A E 2011 *J. Chem. Theory Comput.* **7** 4026–4037
24. Dodda L S, Cabeza de Vaca I, Tirado-Rives J and Jorgensen W L 2017 *Nucleic Acids Research* **45** W331–W336
25. Yeh I C and and Gerhard Hummer 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 15873
26. Yeh I C and Hummer G 2004 *Biophys. J.* **86** 681–689
27. Dünweg B and Kremer K 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 6983–6997
28. Orekhov M A 2021 *J. Mol. Liq.* **322** 114554
29. Smirnov V S and Kislenco S A 2017 *Chem. Phys. Chem.* **19** 75–81