

УДК 544.272 : 544.355

AB INITIO МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРВОЙ СОЛЬВАТНОЙ ОБОЛОЧКИ Li^+ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

© 2010 А. Н. Корсун, О. Н. Калугин

Выполнено моделирование первой сольватной оболочки (ПСО) катиона лития в ацетонитриле (АН) методом молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера при 298 К на уровне теории B-LYP&TM/90 Ry. Исследованы структурные свойства ПСО и эффекты поляризации молекул АН. Результаты моделирования указывают на максимальную устойчивость сольватоконплеса состава $[\text{Li}(\text{AN})_5]^+$. Эффективные заряды на атомах свидетельствуют о существенном переносе электронной плотности в ПСО лития с молекул растворителя на катион.

Ключевые слова: ацетонитрил, катион лития, координационное число, сольватоконплес, первая сольватная оболочка, эффективные атомные заряды, *ab initio* квантово-химические расчеты, *ab initio* молекулярно-динамическое моделирование.

Введение

Неводные растворы литиевых солей находят широкое применение в физико-химических исследованиях и прикладной электрохимии. Техничко-эксплуатационные характеристики литий-ионных аккумуляторов во многом определяются динамикой сольватированного катиона Li^+ под воздействием внешнего электрического поля [1]. Дальнейшее совершенствование подобного рода устройств во многом сдерживается отсутствием достоверной информации о микроскопической структуре сольватных оболочек Li^+ в неводных растворителях [2]. Возможности экспериментальных методов исследования в данной области существенно ограничены из-за усреднения регистрируемого сигнала по многим частицам в растворе [3].

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование является одним из наиболее информативных методов исследования структурных и динамических свойств неупорядоченных конденсированных систем на микроскопическом уровне. Классическая реализация метода, в основе которой лежит приближение парных эффективных потенциалов взаимодействия,

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i \left(\sum_{i \neq j} U_{ij}^{\text{effective}} \right) \quad (1)$$

как правило, игнорирует эффекты взаимной поляризации частиц в моделируемой системе [4, 5]. В растворах корректный учет эффектов переноса электронной плотности особенно важен при рассмотрении ион-молекулярных взаимодействий, что очень актуально для ПСО высокополяризующих катионов (Li^+ , Be^{2+} , Al^{3+} и т. д.).

Большинство проблем, связанных с неадекватностью межчастичных потенциалов взаимодействия в классическом МД моделировании может быть разрешено путем использования полного потенциала моделируемой системы,

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i \left(U_{\text{total}}^{\text{ab initio}} \right) \quad (2)$$

вычисляемого "из первых принципов" (*ab initio*) квантовой механики и квантовой химии. Методы МД моделирования, основанные на уравнении (2), получили общее название *ab initio* (квантового, неэмпирического) МД моделирования [6].

Точность вычисления полной потенциальной энергии $U_{\text{total}}^{\text{ab initio}}$, а, следовательно, и корректность *ab initio* МД моделирования существенным образом зависят от степени учета электронных корреляций в рамках используемого квантово-химического уровня теории. Среди современных методов квантовой химии, учитывающих энергию электронных корреляций в многочастичных системах, наиболее быстроедейственными являются методы функционала плотности [7].

В настоящей работе впервые выполнено исследование структурных свойств ПСО, а также эффектов переноса электронной плотности в пределах ПСО катиона лития в ацетонитриле методом *ab initio* МД моделирования на основе теории функционала плотности.

Методика МД моделирования

МД моделирование осуществлялось по поверхности потенциальной энергии Борна-Оппенгеймера в рамках плосковолновой псевдопотенциальной теории функционала плотности с помощью программного пакета CPMD [8, 9]. Для учета обменно-корреляционных взаимодействий использовался функционал B-LYP [10, 11]. Электроны атомных остовов были эффективно учтены с помощью нормосохраняющих псевдопотенциалов Трулли-Мартинса (TM) [12]. Радиусы остовов атомов C, H, Li и N составляли 1.00 а.е., 0.50 а.е., 2.20 а.е. и 1.12 а.е. соответственно. Для атома Li была применена нелинейная коррекция остова в пределах радиуса 1.80 а.е. [13]. Нелокальные компоненты псевдопотенциалов представлялись с помощью проекторов Клейнмана-Биландера [14]. Используемый нами метод B-LYP&TM ранее хорошо рекомендовал себя при моделировании многих ион-молекулярных систем [15, 16, 17]. Порог кинетической энергии плоских волн E_{cutoff} для представления орбиталей Кона-Шема был выбран в рамках описанной ниже процедуры тестирования метода B-LYP&TM и составил 90 Ry^* .

Исходная конфигурация сольватной оболочки представлялась в виде сольватоконплекса $[\text{Li}(\text{AN})_6]^+$, геометрия которого была предварительно оптимизирована на уровне теории B3-LYP/6-31+G(d) с помощью программы Gaussian 03 [18]. На рис. 1 представлена оптимальная структура сольватоконплекса $[\text{Li}(\text{AN})_6]^+$. Количество молекул ацетонитрила для моделирования ПСО было выбрано исходя из результатов классического МД моделирования, согласно которым Li^+ координирует не более шести молекул AN [3].

Стартовая конфигурация ПСО помещалась в кубическую ячейку с длиной ребра 1500 пм. К базовой ячейке были автоматически применены периодически граничные условия (ПГУ), что являлось естественным следствием использования базиса плоских волн. Так как моделируемая система содержала незначительное количество молекул AN, размер базовой ячейки был установлен с запасом из соображений недопущения обмена молекулами растворителя между соседними ячейками. Электростатические взаимодействия базовой ячейки с ячейками-образами были элиминированы посредством добавления компенсационного фонового заряда, что выполняется автоматически для заряженных систем программным пакетом CPMD [6]. МД моделирование было выполнено для NVT ансамбля при температуре 298 К на временном интервале 500 фс с шагом 0.2 фс. Температура в моделируемой системе контролировалась с помощью простого масштабирования скоростей в пределах 5 К.

Для оценки степени переноса электронной плотности в ПСО на катион лития вычислялись электростатические атомные заряды по методу, описанному в работе [19]. Расчеты осуществлялись для двух участков фазовой траектории, о чем будет сказано ниже дополнительно. Вычисленные из периодического потенциала заряды иногда могут носить качественно неверный характер [20]. С целью проверки атомных зарядов была дополнительно получена МД траектория в отсутствие ПГУ, для двух участков которой также были выполнены расчеты эффективных зарядов. Естественная трехмерная периодичность моделируемой системы в базисе плоских волн существенно осложняет вычисление электростатической составляющей полной энергии для изолированных объектов (кластеров). Методологическое отличие дополнительного МД моделирования состояло в численном решении уравнения Пуассона вне периодически граничных образов методом Мартины-Таккермана [21]. Моделирование выполнялось в кубической ячейке с длиной ребра 1850 пм. Размер ячейки был предварительно установлен по сходимости полной энергии исходной конфигурации ПСО от длины ребра ячейки.

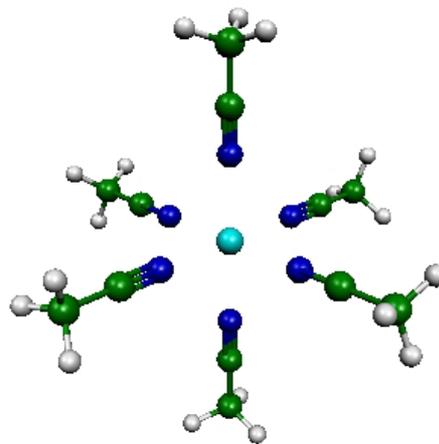


Рис. 1. Оптимальная структура сольватоконплекса $[\text{Li}(\text{AN})_6]^+$.

* Данная единица измерения является общепринятой в ab initio МД моделировании [6]. 1 Ry (Ридберг) соответствует 0.5 а.е. (Хартри).

Тестирование метода

Адекватность метода B-LYP&TM была проверена с помощью квантово-химических расчетов молекулы AN и комплекса $[\text{Li}(\text{AN})]^+$. На рис. 2 представлены графики зависимости оптимизированных геометрических свойств объектов от E_{cutoff} . Как видно из рисунка, после 70 Ry наблюдается приемлемая сходимость по всем оптимизируемым свойствам, что стало основой выбора значения 90 Ry в качестве оптимального для выполнения МД моделирования. Оптимизация геометрии молекулы AN и комплекса $[\text{Li}(\text{AN})]^+$ выполнялась в кубических ячейках с длинами ребер 1000 пм и 1250 пм соответственно. Размеры ячеек были установлены предварительно по сходимости значений полной энергии и геометрических свойств объектов от длины ребра при фиксированном значении E_{cutoff} . В ходе вышеуказанных квантово-химических расчетов решение уравнения Пуассона осуществлялось вне периодически граничных образов методом Мартины-Таккермана [21]. С целью ужесточения процедуры тестирования, в каждом расчете по оптимизации геометрии AN и $[\text{Li}(\text{AN})]^+$ предполагалось, что исходные структуры соответствуют точечной группе симметрии C_1 . Истинная группа симметрии C_{3v} восстанавливалась в ходе оптимизации.

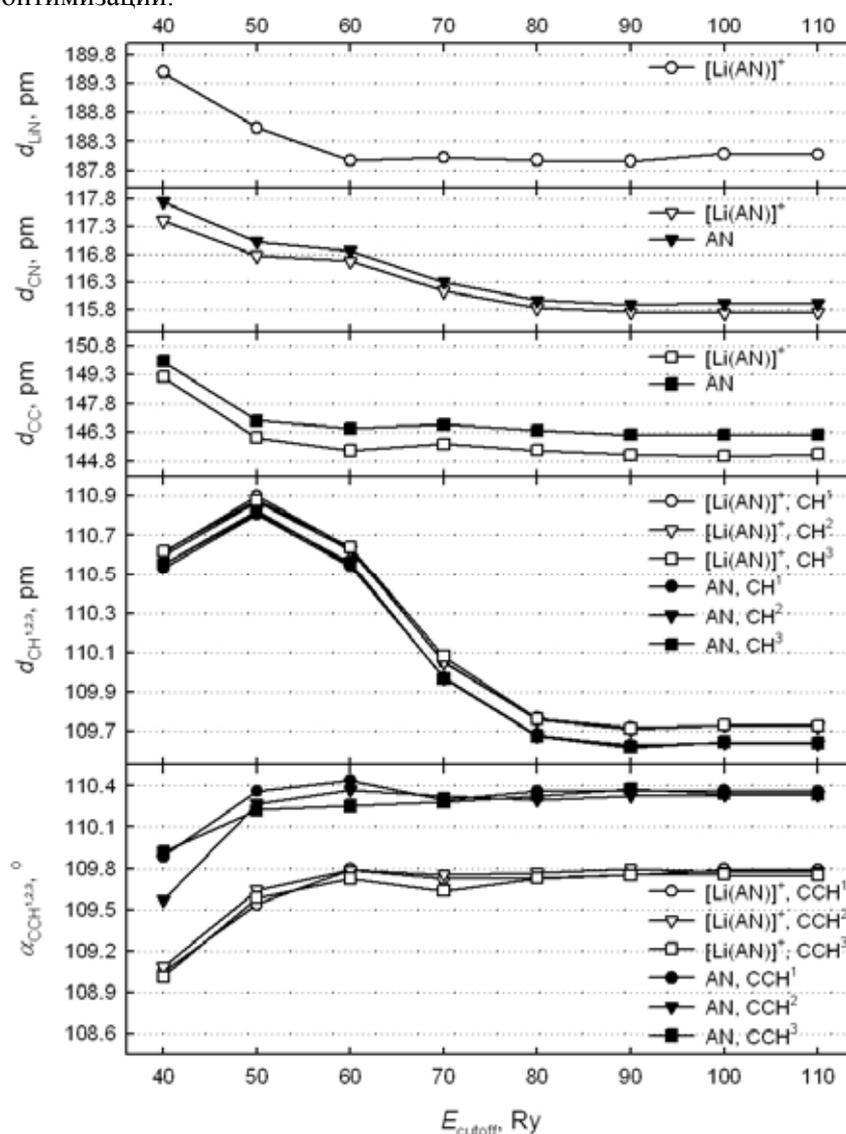


Рис. 2. Зависимость геометрических свойств молекулы AN и комплекса $[\text{Li}(\text{AN})]^+$ от параметра E_{cutoff} после оптимизации на уровне теории B-LYP&TM/ E_{cutoff} .

Точность моделирования молекулы AN была подтверждена путем сопоставления результатов на уровне теории B-LYP&TM/90 Ry с экспериментальными данными по геометрическим свойствам и дипольному моменту в газовой фазе (таблица 1). С целью проверки геометрических свойств комплекса $[\text{Li}(\text{AN})]^+$ были дополнительно получены необходимые референсные данные. Для этого была проведена серия квантово-химических расчетов молекулы AN в рамках метода связанных кластеров CCSD(full) с использованием широкого спектра базисных наборов Данинга. Расчеты выполнялись с помощью программы Gaussian 03 [18]. На основании сопоставления результатов метода CCSD(full) с экспериментальными данными были отобраны в качестве оптимальных базисные наборы aug-cc-pVDZ и cc-pVTZ. Последние были использованы для осуществления высокоточной оптимизации молекулы AN и комплекса $[\text{Li}(\text{AN})]^+$, т. е. для получения референсных данных. В таблице 1 представлены результаты квантово-химических расчетов молекулы AN и комплекса $[\text{Li}(\text{AN})]^+$ в рамках различных уровней теории.

Таблица 1. Результаты квантово-химических расчетов молекулы AN и комплекса $[\text{Li}(\text{AN})]^+$, экспериментальные данные для молекулы AN.

Объект	Свойство	B-LYP&TM/ 90 Ry	CCSD(full)/ aug-cc-pVDZ	CCSD(full)/ cc-pVTZ	Эксперимент
AN	d_{CN} , пм	115.9	116.975	115.093	115.710 [22]
	d_{CC} , пм	146.2	147.756	145.708	145.836 [22]
	d_{CH} , пм	109.6	109.98	108.43	110.36 [22]
	α_{CCH} , °	110.4	109.73	109.87	109.45 [22]
	μ , Д	4.021	3.940	3.857	3.913 [23]
$[\text{Li}(\text{AN})]^+$	d_{LiN} , пм	188.0	189.247	189.333	–
	d_{CN} , пм	115.8	116.503	114.744	–
	d_{CC} , пм	145.1	147.170	145.194	–
	d_{CH} , пм	109.7	109.99	108.48	–
	α_{CCH} , °	109.8	109.06	109.19	–

Из таблицы 1 следует, что результаты, полученные на уровне B-LYP&TM/90 Ry, хорошо согласуются с экспериментальными данными для молекулы AN и референсными результатами для комплекса $[\text{Li}(\text{AN})]^+$. Основываясь на этом, был сделан вывод об адекватности квантово-химического уровня теории B-LYP&TM/90 Ry.

Детальный анализ данных таблицы 1 указывает на нетривиальное изменение геометрических свойств молекулы AN под воздействием катиона лития. В частности, длина связи в нитрильной группе уменьшается при переходе от AN к $[\text{Li}(\text{AN})]^+$ в противоположность ожидаемому удлинению под влиянием поляризующего действия катиона. Уменьшение длины связи фактически означает увеличение силовой константы соответствующего валентного колебания, что должно приводить к коротковолновому смещению в спектре. Подобный факт был обнаружен ранее экспериментально для растворов некоторых солей Na^+ в ацетонитриле [24]. Характер изменения длины связи в нитрильной группе, вероятно, может быть трактован образованием трехцентрового π -связывания при взаимодействии нитрильной группы с катионом.

Обсуждение результатов

Временные зависимости потенциальной энергии системы при моделировании с использованием и в отсутствии ПГУ представлены на рис. 3. Следует отметить, что данные зависимости имеют идентичный характер, но незначительно отличаются по абсолютной величине на протя-

жении всей фазовой траектории. В интервале 100 фс – 280 фс на графиках наблюдаются всплески величины потенциальной энергии, что может свидетельствовать о структурной реорганизации моделируемой системы.

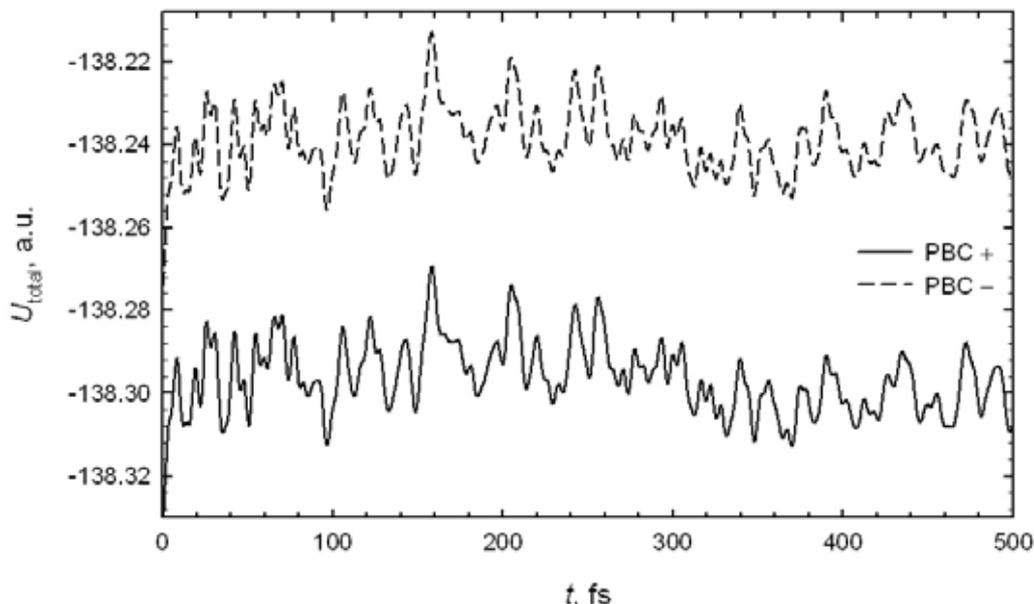


Рис. 3. Временная зависимость потенциальной энергии системы (U_{total}) при моделировании с использованием (+) и в отсутствии (-) ПГУ (PBC).

Для проверки гипотезы о реорганизации сольватной оболочки в интервале от 100 фс до 280 фс нами были проанализированы временные зависимости расстояний между атомом Li и атомами N молекул ацетонитрила, графики которых представлены на рис. 4. Как следует из данного рисунка, сольватоккомплекс $[\text{Li}(\text{AN})_6]^+$ является короткоживущим и подвергается необратимому разрушению после 80 фс. Начиная с 300 фс наблюдается стабильное координирование литием пяти молекул AN с образованием сольватоккомплекса $[\text{Li}(\text{AN})_5]^+$. Покидая пределы ПСО, одна из молекул AN приближается ближе к границам базовой ячейки. Так как размер ячейки для МД моделирования в отсутствие ПГУ был выбран на основе стартовой конфигурации, то расширение системы служит причиной возникновения погрешностей при вычислении электростатической составляющей полного потенциала, что проявляется в виде незначительного расщепления линий во второй половине фазовой траектории (рис. 4).

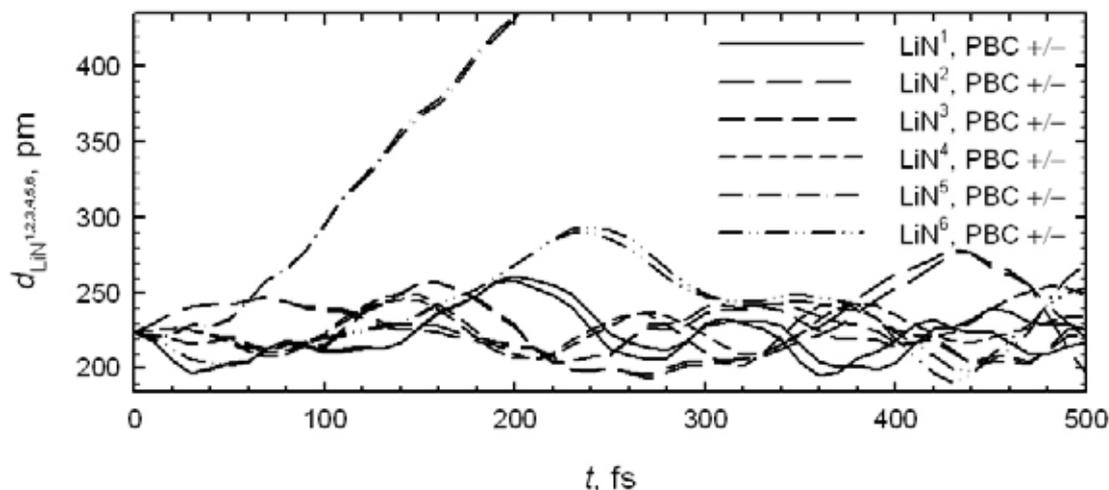


Рис. 4. Временная зависимость расстояний между атомом Li и атомами N молекул ацетонитрила (d_{LiN^i}) при моделировании с использованием (+) и в отсутствии (-) ПГУ (PBC).

Анализ мгновенных МД конфигураций моделируемой системы указывает на то, что для сольватоккомплексов $[\text{Li}(\text{AN})_6]^+$ и $[\text{Li}(\text{AN})_5]^+$ характерна тетрагонально-бипирамидальная и тригонально-бипирамидальная координация молекул AN соответственно (рис. 5).

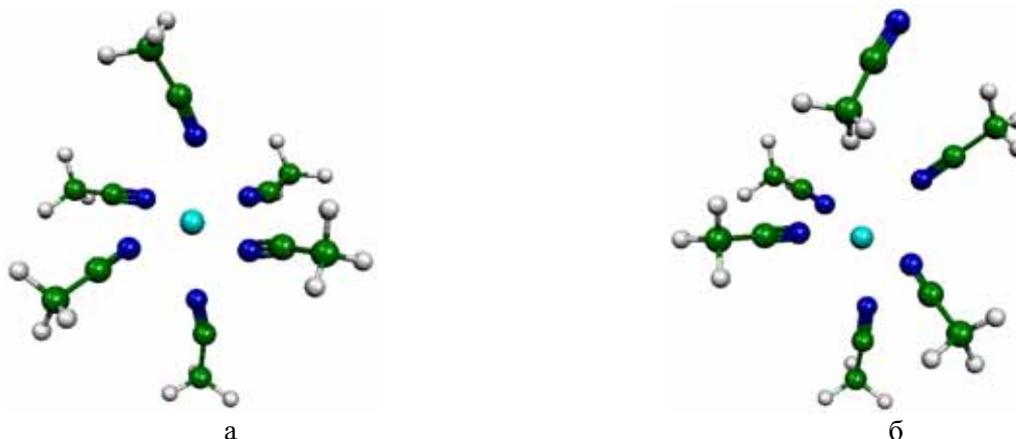


Рис. 5. Мгновенные МД конфигурации сольватоккомплексов $[\text{Li}(\text{AN})_6]^+$ (а) и $[\text{Li}(\text{AN})_5]^+$ (б).

Для двух участков фазовой траектории, от 11 фс до 29 фс с шагом 2 фс и от 145 фс до 235 фс с шагом 10 фс, которые соответствуют существованию $[\text{Li}(\text{AN})_6]^+$ и $[\text{Li}(\text{AN})_5]^+$, а также для изолированного комплекса $[\text{Li}(\text{AN})]^+$ вычислялись эффективные атомные заряды. В таблице 2 сведены результаты для атома Li. Анализ данных таблицы однозначно указывает на нефизичность результатов, полученных при использовании ПГУ для сольватоккомплекса $[\text{Li}(\text{AN})_6]^+$. Возможность получения подобных артефактов отмечалась выше, что и послужило причиной выполнения дополнительного МД моделирования. Вычисленные в отсутствие ПГУ эффективные заряды на атоме Li, более чем в два раза меньше заряда катиона Li^+ , что свидетельствует о существенном перераспределении электронной плотности при образовании сольватоккомплексов. Следует также подчеркнуть, что заряды атома Li в составе сольватоккомплексов $[\text{Li}(\text{AN})_6]^+$ и $[\text{Li}(\text{AN})_5]^+$ совпадают в пределах среднеквадратичного отклонения.

Таблица 2. Эффективные заряды на атоме Li в составе различных комплексов

Объект	с ПГУ	без ПГУ
$[\text{Li}(\text{AN})]^+$	–	0.94
$[\text{Li}(\text{AN})_5]^+$	0.59 ± 0.07	0.43 ± 0.07
$[\text{Li}(\text{AN})_6]^+$	1.05 ± 0.10	0.34 ± 0.05

Выводы

Подтверждено, что результаты моделирования геометрических и электрических свойств на уровне теории B-LYP&TM/90 Ru хорошо согласуются с *ab initio* квантово-химическими расчетами.

Обнаружено нетривиальное изменение геометрических свойств молекулы AN под воздействием катиона Li^+ при образовании комплекса $[\text{Li}(\text{AN})]^+$.

Показано, что результаты *ab initio* МД моделирования геометрических свойств не зависят от наличия ПГУ, в то время как эффективные атомные заряды, вычисляемые из электростатического потенциала, являются нефизичными в случае использования ПГУ.

Установлена максимальная устойчивость тригонально-бипирамидального сольватоккомплекса $[\text{Li}(\text{AN})_5]^+$ в ацетонитриле при 298 К, в пределах которого наблюдается существенный перенос электронной плотности с молекул ацетонитрила на катион лития.

Благодарности

Авторы выражают благодарность исполнителю директору Украинско-американской лаборатории компьютерной химии д.х.н. О. В. Шишкину за доступ к вычислительным ресурсам,

а также сотруднику лаборатории Р. И. Зубатюку за содействие в организации расчетов с помощью программного пакета CPMD.

Литература

1. van Schalkwijk W.A. and Scrosati B., "Advances in Lithium-Ion Batteries", Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2002).
2. Xu K., Chem. Rev. **104**, 4303 (2004).
3. Калугин О.Н., Колесник Я.В. и Волобуев М.Н. "Микроскопическая структура и динамика частиц в ион-молекулярных системах на основе ацетонитрила, диметилсульфоксида и метанола: молекулярно-динамическое моделирование" в "Научное наследие Н. А. Измайлова и актуальные проблемы физической химии" под редакцией Лебедева В.И., Мчедлова-Петросяна Н.О. и Холина Ю.В., 408, ХНУ имени В. Н. Каразина, Харьков (2007).
4. Frenkel D. and Smit B., "Understanding Molecular Simulation – From Algorithms to Applications", Academic Press, San Diego (1996).
5. Tuckerman M.E. and Martyna G.J., J. Phys. Chem. B **104**, 159 (2000).
6. Marx D. and Hutter J., "Ab Initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation" in "Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry", NIC Series **3**, 329, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, (2000).
7. Martin R.M., "Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods", Cambridge University Press, Cambridge (2004).
8. CPMD V3.11.1, Copyright IBM Corporation (1990-2006) and MPI für Festkörperforschung Stuttgart (1995-2001).
9. Andreoni W. and Curioni A., Parallel Computing **26**, 819 (2000).
10. Becke A.D., Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
11. Lee C., Yang W. and Parr R.G., Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
12. Troullier N. and Martins J.L., Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
13. Louie S.G., Froyen S. and Cohen M.L., Phys. Rev. B **26**, 1738 (1982).
14. Kleinman L. and Bylander D.M., Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
15. Amira S., Spangberg D. and Hermansson K., J. Chem. Phys. **124**, 104501 (2006).
16. Faralli C., Pagliai M., Cardini G. and Schettino V., Theor. Chem. Acc. **118**, 417 (2007).
17. Faralli C., Pagliai M., Cardini G. and Schettino V., J. Chem. Theory Comput. **4**, 156 (2008).
18. Gaussian 03, Revision B.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
19. Cox S.R. and Kollman P.A., J. Comput. Chem. **5**, 129 (1984).
20. Manual for CPMD version 3.13.2, "CPMD. Car-Parrinello Molecular Dynamics: An *ab initio* Electronic Structure and Molecular Dynamics Program", The CPMD consortium, <http://www.cpmc.org> (2008).
21. Martyna G.J. and Tuckerman M.E., J. Chem. Phys. **110**, 2810 (1999).
22. Costain C.C., J. Chem. Phys. **29**, 864 (1958).
23. Steiner P.A. and Gordy W., J. Mol. Spectrosc. **21**, 291 (1966).

24. Калугін О.Н., Нерух Д.А., Еременко С.А. и Ванькевич А.В., Журн. неорг. химии. **41**, 261 (1996).

Поступила в редакцію 24 марта 2010 г.

О. М. Корсун, О. М. Калугін. *Ab initio* молекулярно-динамічне моделювання першої сольватної оболонки Li^+ в ацетонітрилі.

Виконано моделювання першої сольватної оболонки (ПСО) катіону літію в ацетонітрилі (АН) методом молекулярної динаміки Борна-Оппенгеймера при 298 К на рівні теорії B-LYP&TM/90 Ry. Досліджено структурні властивості ПСО та ефекти поляризації молекул АН. Результати моделювання вказують на максимальну стійкість сольватоконплексу складу $[\text{Li}(\text{AN})_5]^+$. Ефективні заряди на атомах свідчать про суттєве перенесення електронної густини в ПСО літію з молекул розчинника на катіон.

Ключові слова: ацетонітрил, катіон літію, координаційне число, сольватоконплекс, перша сольватна оболонка, ефективні атомні заряди, *ab initio* квантово-хімічні розрахунки, *ab initio* молекулярно-динамічне моделювання.

O. M. Korsun, O. N. Kalugin. *Ab initio* molecular dynamics simulation of the first solvent shell of the Li^+ in acetonitrile.

Simulation of the first solvent shell (FSS) of the lithium cation in acetonitrile (AN) has been performed by Born-Oppenheimer molecular dynamics method at 298 K at the B-LYP&TM/90 Ry level. Structural characteristics of the FSS and effects of the AN molecules polarization were studied. Results of the simulation indicates the maximal stability of the $[\text{Li}(\text{AN})_5]^+$ solvatocomplex. Effective charges on atoms point out a considerable transfer of the electron density from the solvent molecules on the lithium cation in its FSS.

Key words: acetonitrile, lithium cation, coordination number, solvatocomplex, first solvent shell, effective atomic charges, *ab initio* quantum chemical calculations, *ab initio* molecular dynamics simulation.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18(41).