

文章编号: 1673 - 9620 (2008) 04 - 0021 - 04

# 一种适用于纳米碳管储氢分子模拟研究新程序的开发<sup>\*</sup>

张雪红, 赵华平, 夏 庆, 殷开梁  
(江苏工业学院 化学化工学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 采用分子模拟法, 对不同时刻纳米碳管中的氢分子数进行统计分析, 可以研究氢气在纳米碳管中吸附和扩散的依时性质。为对动力学轨迹中吸附在纳米碳管内部的氢分子进行快速准确地计数, 开发了一种源于 FORTRAN 语言的专用的统计新程序——HNTSTAT。该程序的核心部分是将笛卡尔坐标系转换为纳米碳管的内坐标系, 因而可以使程序能用于对运动的纳米碳管中氢分子进行统计。将计算结果与轨迹图进行对照, 结果完全吻合。

**关键词:** HNTATAT 程序; 纳米碳管; 氢气; 分子模拟

**中图分类号:** TP 311

**文献标识码:** A

## New Program Developed for Molecular Simulation Study of Hydrogen Deposit in Nanotube

ZHANG Xue - hong, ZHAO Hua - ping, XIA Qing, YIN Kai - liang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Time - dependent properties of adsorption and/or diffusion of hydrogen molecules in the carbon nanotube could be investigated by molecular simulation through statistically analyzing the number of hydrogen molecules in the nanotube at different times. To count the adsorbed hydrogen molecules in the nanotube rapidly and accurately from the obtained trajectories, a new FORTRAN - based statistic program HNTSTAT was developed. The hardcore of the program is that Cartesian coordinates were converted to inner ones of the nanotube to make it applicable for the moving nanotube. The calculated results were accordant to those concluded from the trajectory frames.

**Key word:** HNTSTAT program; carbon nanotubes; hydrogen molecule; molecular simulation

作为新型材料的纳米碳管, 由于其具有明显的介观尺度效应以及奇异的理化性能, 因而被广泛认为极具理论和应用研究价值。自 1991 年纳米碳管问世以来<sup>[1]</sup>, 由于其独特的物质结构, 使得其有可能成为一种新型的储氢材料, 因而受到人们越来越多的关注。由分子动力学模拟 (MD)<sup>[2-8]</sup> 可以获得复杂的分子的热力学、力学性质和结构信息, 特别是可以观察体系的动态演变, 得到许多与时间有关

的动力学性质<sup>[9,10]</sup>。借助分子动力学模拟研究方法可以对氢气在纳米碳管中的吸附机理和吸附储氢过程进行更为精确的理论研究<sup>[11-13]</sup>, 这对解释氢在纳米碳管中的吸附和储存机理具有重要的理论和实际意义。

本课题对氢气在不同纳米碳管中的吸附和扩散行为进行了分子动力学模拟研究。通过对氢的动力学轨迹进行统计分析, 可以了解氢气在管内外扩散

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2007 - 10 - 15

作者简介: 张雪红 (1975 - ), 女, 新疆奎屯人, 硕士生。

及吸附情况, 这种分析一般通过编程来实现。当纳米碳管受限固定时, 以纳米碳管质心为原点的内坐标系也相应固定, 编程分析较为简单, 只需将各个氢原子的坐标通过简单的坐标变换转化为内坐标; 而当纳米碳管运动时, 内坐标系将随之变动, 此时分析时, 须根据纳米碳管中各个碳原子的瞬时坐标确定内坐标系, 再将氢原子的坐标转化为内坐标, 而这种转化对编程的要求非常高。目前, 国内外尚无这方面的报道。在较高数学基础知识的支撑下, 本课题组利用近两个月的时间, 自主开发了包含内坐标系转换的一种可以对氢原子进行自动计数和判别的新程序, 命名为 HNTSTAT。程序采用 FORTRAN 语言编写, 在 Microsoft Developer Studio 97 中进行编译。该程序的核心部分为矩阵变换的子程序 hdiag。该程序不仅可以适用于纳米碳管储氢的模拟研究, 也可以应用于纳米碳管对其它小分子吸附的模拟研究, 以及其它类型吸附剂运动时的吸附模拟研究, 具有较为广泛的应用前景。

本文简要报道了 HNTSTAT 程序的设计思路, 并对程序正确性进行了验证。

## 1 模拟实验部分

分子模拟实验采用 Materials Studio (MS) 2.2 软件完成。建立一定压力 (数目) 的氢气在指定纳米碳管中进行扩散和吸附的周期性模型 (立方盒)。MD 模拟条件为: NVT 系综, 温度设定为 298 K, 控温方法为 Andersen 方法<sup>[14]</sup>, 积分步长为 1 fs; 每 1 000 步 (1.0 ps) 收集一次坐标和速度轨迹, 共收集 1 000 个骨架以供分析。

## 2 程序设计思路

为对动力学轨迹中每个骨架吸附在纳米碳管内的氢分子进行快速和精确地计数和识别, 利用 FORTRAN 语言编写了一种新的分析程序 HNTSTAT。该程序设计的思路是: 读出轨迹文件中的各原子坐标数据, 并对原子进行分类和编号; 利用周期性对称原理及影像规则<sup>[15]</sup>, 将氢分子坐标全部转移至模拟盒内; 找出纳米碳管的质心, 将笛卡尔坐标系的原点转移至纳米碳管的质心; 利用坐标系的正交变换, 将笛卡尔坐标系转换为纳米碳管的内坐标系, 将纳米碳管的对称轴设定为  $z$  轴, 这样就可以使程序能应用于作三维运动的纳米碳管; 设定一定的判据, 将  $z$  坐标的绝对值小于纳米管半高以及在  $xy$  平面与纳米碳管质心的距离

小于纳米管半径的氢原子判断为吸附于纳米管中的氢原子; 输出每个骨架吸附于纳米管中的氢原子的编号及总数, 以及所有骨架吸附氢原子的总和。

### 2.1 主要程序块

#### 2.1.1 周期性变换

将氢原子坐标通过周期对称和影像规则全部转移至模拟盒内。程序如下:

```
do ih = 1, nh (nh 为氢原子总数)
  read (1, 30) xh (ih), yh (ih), zh (ih)
  (xh, yh, zh 为氢原子坐标)
  ix = int (xh (ih) / b) (b 为立方盒长)
  iy = int (yh (ih) / b)
  iz = int (zh (ih) / b)
  xxh (ih) = xh (ih) - float (ix) * b
  (对 x 坐标进行周期性变换)
  if (xxh (ih) .lt. 0.0) then
    xxh (ih) = xxh (ih) + b
  endif
  ..... (对 y 和 z 坐标进行类似处理, 略)
enddo
```

#### 2.1.2 坐标系迁移

先通过对所有碳原子坐标的加和得到碳管的质心坐标  $xsum$ 、 $ysum$ 、 $zsum$ , 将所有原子坐标减去质心坐标即得以质心为原点即将坐标系迁移至碳管质心后的新坐标。以  $x$  坐标为例, 相关部分程序如下:

```
do ic = 1, nc (nc 为碳原子总数)
  xsum = xsum + xc (ic)
enddo
xcm = xsum / float (nc)

do i = 1, nh
  xxh (ih) = xh (ih) - xcm
  (xxh 为以碳管质心为原点的氢原子的新坐标)
enddo
```

```
do i = 1, nc
  xc (ic) = xc (ic) - xcm
  (xc 为以碳管质心为原点的碳原子的新坐标)
enddo
```

#### 2.1.3 计算 $3 \times 3$ 向量矩阵

计算  $3 \times 3$  向量矩阵, 并转化为对角化矩阵:

```
do i = 1, nc
```

```

ai (1, 1) = ai (1, 1) + (yc (i) * *2 + zc (i) * *2)
ai (2, 2) = ai (2, 2) + (xc (i) * *2 + zc (i) * *2)
ai (3, 3) = ai (3, 3) + (xc (i) * *2 + yc (i) * *2)
ai (1, 2) = ai (1, 2) + xc (i) * yc (i)
ai (1, 3) = ai (1, 3) + xc (i) * zc (i)
ai (2, 3) = ai (2, 3) + yc (i) * zc (i)
enddo
ai (2, 1) = ai (1, 2)
ai (3, 1) = ai (1, 3)
ai (3, 2) = ai (2, 3)

```

找出对角线上 3 个元素的最大、最小及中间值, 重新排序, 目的是使碳管的对称轴设定为  $z$  轴:

```

xmax = max (ai (1, 1), ai (2, 2))
xxmax = max (xmax, ai (3, 3))
xmin = min (ai (1, 1), ai (2, 2))
xxmin = min (xmin, ai (3, 3))
xmid = min (xmax, ai (3, 3))
xxmid = max (xmid, xmin)
ai (1, 1) = xxmax
ai (2, 2) = xxmid
ai (3, 3) = xxmin

```

#### 2.1.4 坐标系的变换

先通过调用矩阵变换子程序 hdiag, 计算出变换矩阵  $u$ , 然后再进行坐标系正交变换, 将新坐标系转化为碳管的内坐标系, 同样以  $x$  轴为例:

```

igen = 0
call hdiag (ai, 3, igen, u) (hdiag 子程序略)
do ih = 1, nh
  xhnew (ih) = u (1, 1) * xxh (ih) + u (1, 2) * yyh (ih) + u (1, 3) * zzh (ih)
  (氢原子新坐标)
enddo
do ic = 1, nc
  xcnew (ic) = u (1, 1) * xc (ic) + u (1, 2) * yc (ic) + u (1, 3) * zc (ic)
  (碳原子新坐标)
enddo

```

#### 2.1.5 吸附氢原子的判别与计数

将与内坐标系  $z$  轴的距离  $sq$  小于纳米管半径  $rcar$  以及新  $z$  坐标的绝对值小于纳米管半高  $hhalf$  的氢原子识别为吸附在纳米碳管内部的氢原子, 记下编号并计数:

index = 0 (每个骨架开始时计数器置零)

```

do ih = 1, nh
  sq = sqrt (xhnew (ih) * *2 + yhnew (ih) * *2)
  if (sq .lt. rcar. and. abs (zhnew (ih)) .lt. hhalf)
    then
      index = index + 1 (对吸附的氢原子进行累加)
      write (2, 51) ih (记录氢原子编号)
    endif
  enddo
  write (2, 50) index (记录氢原子个数)

```

## 2.2 参数控制

参数控制主要是对动力学轨迹参数和模拟体系物性参数进行控制, 这样, 只要在程序头对参数设置值进行简单地更改, 就可以使 HNTSTAT 程序应用于本实验所有的模拟系统。轨迹参数有文件头及文件尾的长度、保存轨迹的数目 (骨架数); 物性参数包括纳米碳管的长度、半径, 氢气分子的个数 (与密度或压力相对应), 盒长等。

## 2.3 程序编译及运行

设定参数后, 利用 Microsoft Developer Studio 97 编译器对 HNTSTAT 程序进行编译, 并生成可执行文件。运行执行文件, 输出若干个结果文件。

## 3 结果分析

以椅型单壁纳米碳管 (10, 10) 为例, 主要参数为: 骨架数  $nstep = 1\ 000$ , 模拟盒长  $b = 55.69$ , 氢原子数目  $nh = 1\ 000$ , 碳原子数目  $nc = 360$ , 碳管半高  $hhalf = 10.57$ , 碳管半径  $rcar = 6.952$ 。纳米碳管不固定, 可以在系统中自由运动。由输出结果文件, 得到吸附的氢原子数  $N_{Had}$  随模拟时间  $t$  的变化关系, 示于图 1 中。

从图 1 可以看出, 吸附达平衡后, 氢气的吸附量呈现出波动现象。为和计算结果进行比较, 以模拟时间为 6 ps 为例, 图 1 中显示出吸附的氢原子数为 20, 即碳管中吸附了 10 个  $H_2$  分子。从软件的轨迹动画中找出模拟时间为 6 ps 的骨架, 将纳米碳管部分显示, 两种角度的效果图示于图 2 中。从图 2 可以看出, 吸附在纳米碳管中的氢分子亦为 10, 与计算结果完全吻合。为确保 HNTSTAT 程序对纳米碳管内的氢原子 (分子) 识别及计数的准确性, 又对不同模拟条件及系统的分子动力学轨迹的程序计算结果和动画显示人工计数结果进行了数

十次比对, 两种结果均完全相符。

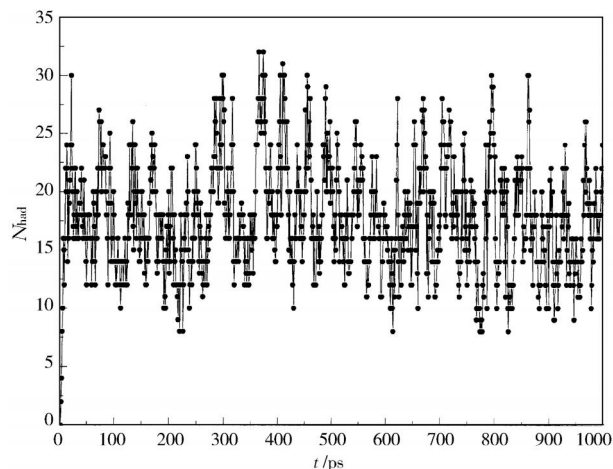


图1 吸附的氢原子数随模拟时间变化图

Fig.1 Plot of the number of adsorbed hydrogen atom vs. simulation time

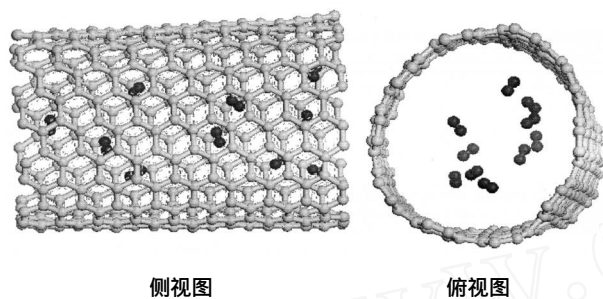


图2 纳米碳管吸附氢气图 (黑球为氢)

Fig.2 Illustrations of the nanotube adsorbing hydrogen molecules

## 4 结 论

利用 FORTRAN 语言编制出一种新的统计程序 HNTSTAT。应用该程序对模拟实验的动力学轨迹进行统计分析, 可以得到不同模拟时刻吸附在运动着的纳米碳管中的氢分子的序号及数目。将计算得到的统计结果与模拟实验得到的轨迹动画进行对照, 结果完全一致。这说明 HNTSTAT 程序完全可以用于本课题模拟体系中氢气吸附行为的分析。将该程序的设计思路稍作修改即可应用于其它类似系统的吸附和扩散的分子模拟研究。

## 参考文献:

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature (London), 1991, 354: 56 - 58.
- [2] Yin K L, Xia Q, Xu D J, et al. Computer simulation of a gold nanoparticle coated by thiol - terminated hydroquinonyl oligoethers [J]. Macromol Theory Simul, 2003, 12: 593 - 598.
- [3] Yin K L, Xia Q, Xi H T, et al. Molecular simulation of inner structure of a self assembled gold cluster passivated with thiol - terminated asymmetric hydroquinonyl oligoethers [J]. Mol Struct (Theochem), 2004, 674: 159 - 165.
- [4] 殷开梁, 徐端钧, 夏庆. 正十六烷体系凝固过程的分子动力学模拟 [J]. 物理化学学报, 2004, 20 (3): 302 - 305.
- [5] Yin K L, Xu D J. Study on permeation of acetone/ nitrogen mixed gas through  $Al_2O_3$  microporous membranes: molecular dynamics [J]. Chem Eng Commun, 2006, 193: 1 678 - 1 688.
- [6] Yin K L, Xia Q, Xu D J, et al. Development of an empirical force field CRACK for n - alkanes that allows for classical molecular dynamics simulations investigating the pyrolysis reactions [J]. Comp Chem Eng, 2006, 30: 1 346 - 1 353.
- [7] 殷开梁, 邹定辉, 张雪红, 等. 含银纳米粒子中不对称硫醚链相关性的探讨 [J]. 计算机与应用化学, 2006, 24 (6): 734 - 740.
- [8] 殷开梁, 邹定辉, 张雪红, 等. 含金纳米粒子链相关性探讨及其热稳定性的分子模拟 [J]. 物理化学学报, 2007, 23 (8): 1 207 - 1 212.
- [9] 杨小震. 分子模拟与高分子材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2002: 47 - 49.
- [10] Frenkel & Smit. 分子模拟 - 从算法到应用 [M]. 汪文川, 译. 北京: 化学工业出版社, 2002: 18 - 21.
- [11] Skoulidas T, Travis C B, Christopher M D. Comparing atomistic simulations and experimental measurements for  $CH_4/CF_4$  mixture permeation through silicalite membranes [J]. J Membrane Sci, 2003, 15: 123 - 136.
- [12] Garberoglio G, Vallauri R. Single particle dynamics of molecular hydrogen in carbon nanotubes [J]. Phys Lett A, 2003, 316: 407 - 412.
- [13] Zütel A, Nuüzénadela Ch, Sudana P. Hydrogen sorption by carbon nanotubes and other carbon nanostructures [J]. J Alloy Compd, 2002, 330: 676 - 682.
- [14] Adams D J. Alternatives to the periodic cube in computer simulation [J]. CCP5 Quarterly, 1983, 10: 30 - 36.
- [15] Anderson H C. Rattle: A 'Velocity' version of the shake Algorithm for molecular dynamics calculations [J]. Comput Phys, 1983, 54: 24 - 34.