

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.912+544.6.018.4+544.353.2

ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРОЕНИЯ
1 М РАСТВОРА LiClO_4 В СУЛЬФОЛАНЕ МЕТОДОМ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2022 г. Е. В. Кузьмина^{а,*}, Е. В. Карасева^а, В. С. Колосницын^а

^а Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450054, Уфа, Россия

*e-mail: kuzmina@anrb.ru

Поступила в редакцию 29.04.2021 г.

После доработки 10.07.2021 г.

Принята к публикации 16.07.2021 г.

Оценено влияние силового поля, парциальных зарядов атомов сульфолана и аниона перхлората, а также степени учета заряда противоионов на результаты моделирования физико-химических свойств 1 М раствора LiClO_4 в сульфолане методом молекулярной динамики (МД). При моделировании использованы силовые поля Opslaa, Amber (GAFF), Charmm и Gromos. Наилучшая корреляция между рассчитанными и измеренными физико-химическими свойствами раствора получена при применении силового поля Opslaa, использовании парциальных зарядов, рассчитанных методом B3LYP/aug-cc-pVTZ, и 80%-ном учете зарядов противоионов. Рассчитано координационное число катиона лития по сульфолану: 5.3 при 100%-ном учете зарядов ионов и 4.7 при 80%-ном учете. Показано, что сульфолан координируется с катионом лития одним атомом кислорода сульфоновой группы.

Ключевые слова: молекулярная динамика, сульфолан, перхлорат лития, функция радиального распределения, сольват, сольватная оболочка

DOI: 10.31857/S0044453722010174

Развитие современных энергоёмких накопителей энергии требует создания электролитных систем с высокой электропроводностью, электрохимической устойчивостью в широком диапазоне электродных потенциалов, находящихся в жидкофазном состоянии как при низких, так и при высоких температурах, дешёвых, доступных, безопасных для природы и человека. Разработка новых электролитных систем, обладающих всем комплексом необходимых физико-химических и электрохимических свойств, требует проведения подробных и всесторонних экспериментальных исследований. Однако не всегда результаты экспериментальных исследований оправдывают надежды исследователей — зачастую изученные электролитные системы не отвечают необходимым требованиям. Во многих случаях предварительные теоретические исследования служат важным компонентом поисковых исследований, позволяющим прогнозировать наиболее важные физико-химические свойства электролитных систем, судить об их строении и структурных свойствах, устанавливая взаимосвязи структура — свойство.

Для описания физико-химических и структурных свойств растворителей и электролитных си-

стем литиевых и литий-ионных аккумуляторов широко используется метод молекулярной динамики (МД) [1]. Анализ опубликованных данных показывает, что метод МД преимущественно используется для описания строения электролитных растворов, а расчетные величины физико-химических свойств растворов применяют в качестве критерия корректности описания их структурных свойств. Как правило, методом МД рассчитывают плотность [2–7], вязкость [6, 7], электропроводность [3] электролитных растворов, коэффициенты самодиффузии их компонентов [2–7] и числа переноса ионов [5, 6].

Методами МД наиболее подробно изучены растворы электролитов, применяемых в литий-ионных аккумуляторах, — растворы литиевых солей в карбонатных растворителях и/или их смесях [2, 8, 9]. Например, в работе [2] подробно описывается строение сольватов катиона лития в растворах гексафторфосфата лития в этиленкарбонате (ЭК), этилметилкарбонате (ЭМК) и их смеси ЭК/ЭМК (3/7). Несколько меньшее внимание уделено изучению свойств растворов литиевых солей в смеси диоксолана и диметоксиэтана, используемых в качестве электролитов для литий-серных аккумуляторов (например, [6]).

Один из перспективных растворителей для электролитов литий-ионных и литий-серных аккумуляторов — сульфолан (SL). Сульфолан обладает высокой диэлектрической проницаемостью, химической и электрохимической устойчивостью, хорошо растворяет и ионизирует электролитные соли, нетоксичен, пожаро-взрывобезопасен [1, 10–12]. Несмотря на перспективность применения сульфолана в качестве растворителя для электролитных растворов перспективных аккумуляторов, теоретическим исследованиям структуры и физико-химических свойств растворов литиевых солей в сульфолане уделено значительно меньшее внимание [3, 13–15].

Цель настоящей работы — исследование возможности моделирования методами МД физико-химических свойств растворов литиевых солей в апротонных диполярных растворителях и строения сольватных комплексов, влияние параметров моделирования на расчетные значения диэлектрической проницаемости, плотности, вязкости, коэффициентов самодиффузии компонентов раствора и выбор наиболее оптимальных параметров моделирования. В качестве модельного объекта был выбран 1 М раствор LiClO_4 в сульфолане.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделирование растворов перхлората лития в сульфолане методом классической молекулярной динамики

Моделирование растворов перхлората лития в сульфолане методом классической молекулярной динамики проводили в программном пакете Gromacs version 2019.1 [16]; использовали силовые поля, входящие в программный пакет GROMACS: Amber (GAFF) [17, 18], Oplsaa [19], Gromos [20] и Charmm [21].

Недостающие параметры (длины связей, валентные и тетраэдрические углы, заряды) для молекул сульфолана и аниона перхлората рассчитывали в программном пакете Gaussian 09 [22] методом B3LYP/ aug-cc-pVTZ. Выходные файлы с оптимизированным строением молекул или ионов преобразовывали в файлы, поддерживаемые программой Gromacs, с помощью интернет-сервисов [23–29]. Парциальные заряды на атомных центрах молекулы и анионов рассчитывали методами Маллекена и Мерц–Коллмана. Также парциальные заряды атомных единиц молекул сульфолана брали из [23, 30, 31].

Константы, описывающие силовые поля, рассчитывали с помощью интернет-сервисов [23–29]. Параметры силовых полей приведены во вспомогательном материале.

Подготовку системы к МД проводили согласно процедуре, описанной в [32]. В бокс размером $50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$ с периодическими граничными

условиями помещали заданное количество ионов фоновой соли и/или молекул растворителя. Соотношение ионов фоновой соли и молекул растворителя было 1/10 для моделирования 1 М раствора LiClO_4 в сульфолане. После минимизации энергии с критериями сходимости 1000 кДж/моль проводили уравнивание системы следующим образом. Первоначально уравнивали систему в изобарно-изотермическом ансамбле (NPT) в течение 400 пс при 200 атм и 303 К, затем 20 нс при 1 атм и 303 К.

Для расчета плотности системы выполняли симуляцию в NPT-ансамбле для сбора данных 20 нс при 1 атм и 303 К. Для расчета вязкости, коэффициентов самодиффузии, электропроводности выполняли симуляцию в изохорно-изотермическом (NVT) ансамбле в течение 10–40 нс.

Время интегрирования составляло 1 фс. Постоянную температуру ($T = 303 \text{ К}$) поддерживали термостатом Нозе–Хувера [33, 34] с параметром $\tau = 0.2$ пс. Давление поддерживали постоянным (1 атм) баростатом Берендсен [35] с параметром $\tau = 0.2$ пс.

В начальный момент времени атомам придавали случайные (по величине и направлению) скорости, нормированные таким образом, чтобы кинетическая энергия системы соответствовала заданной температуре. Для каждого объекта выполняли несколько последовательных моделирований для подсчета данных и оценки погрешностей. В последовательных моделированиях результаты — статистически независимы и нормально распределены. Погрешность расчета плотности не превышала 0.5%, а электропроводности, коэффициентов диффузии и вязкости — 15%.

Размеры молекул сульфолана и аниона перхлората лития рассчитывали в программном пакете Chemcraft version 1.8. Диаметр частиц рассчитывали как диаметр столкновения частиц (collision diameter). Объекты моделирования представлены на рис. 1.

Анализ данных. Расчет физико-химических свойств растворов

Коэффициенты диффузии рассчитывали с использованием соотношения Эйнштейна [36] из среднеквадратичного смещения атомов из набора начальных положений с помощью пакетов моделирования, реализованных в GROMACS.

Электропроводность рассчитывали двумя методами — из автокорреляционной функции тока (соотношение вращательного и поступательного дипольного момента системы) с помощью аппроксимации Эйнштейна–Гельфанда и по уравнению Нернст–Эйнштейна [3, 37].

Вязкость рассчитывали из корреляционной функции поперечного тока с использованием по-

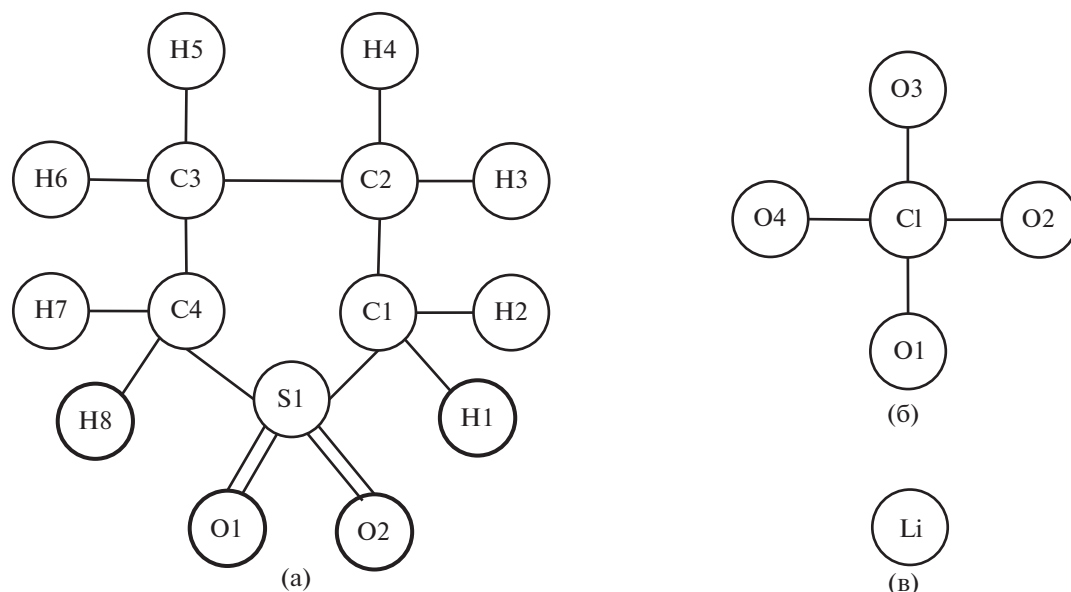


Рис. 1. Объекты моделирования: молекула сульфолана (а), анион перхлората (б) и катион лития (в).

лей поперечного импульса (автокорреляционная функция поперечного тока) с помощью пакетов моделирования, реализованных в GROMACS. Всего учитывали 16 автокорреляционных функций поперечного тока, соответствующих различным k -векторам, что дает 16 значений η . Значения η соответствуют $\eta(k) = \eta_{\infty}(1 - ak^2)$, что дает сдвиговую вязкость η_{∞} при $k = 0$.

Диэлектрическую проницаемость рассчитывали из автокорреляционной функции полного дипольного момента системы.

Координационное число молекул типа i в первичной сольватной оболочке, окружающей одиночную частицу j , рассчитывали интегрированием радиальной функции распределения с помощью пакетов моделирования, реализованных в GROMACS.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выбор силового поля для моделирования растворов литиевых солей на примере 1 М раствора LiClO_4 в сульфолане

Хорошо известно, что параметры силовых полей оказывают существенное влияние на результаты расчетов физико-химических свойств жидкостей. Парциальные заряды атомных центров молекулы сульфолана, используемые при моделировании методом МД в различных силовых полях, представлены в табл. 1S вспомогательных материалов.

Расчеты физико-химических свойств сульфолана, выполненные с применением различных силовых полей, показали, что ни одно из полей не

позволяет одновременно рассчитать близкие к экспериментальным значения диэлектрической проницаемости, плотности и вязкости (табл. 1). Рассчитанное значение диэлектрической проницаемости сульфолана наиболее близко к экспериментально определенному при применении силовых полей Amber и Oplaa, плотности – Oplaa, а вязкости – Gromos и Charmm.

В табл. 2 суммированы усредненные данные рассчитанных значений физико-химических свойств 1 М раствора перхлората лития в сульфолане с применением силовых полей, входящих в пакет GROMACS. Наиболее близки к измеренным рассчитанные величины плотности и вязкости 1 М раствора LiClO_4 в сульфолане при использовании силовых полей Gromos и Amber (табл. 2). При использовании силовых полей Oplaa и Charmm рассчитанные величины плотности и вязкости отличаются не более, чем на 30% от измеренных. Также близки к измеренным (меньше

Таблица 1. Влияние силового поля на результаты расчетов физико-химических свойств сульфолана при 303 К методом молекулярной динамики

Силовое поле	ϵ	d , г/мл	η , мПа с
Эксперимент	43.26	1.27	10.28
Gromos	11.6	1.41	9.8
Oplaa	46.6	1.275	18
Amber	40.4	1.29	20
Charmm	5.1	1.12	9.6

Обозначения: ϵ – диэлектрическая проницаемость, d – плотность, η – вязкость.

Таблица 2. Влияние силового поля на результаты расчетов физико-химических свойств 1 М раствора LiClO_4 в сульфолане при 303 К (методы: I – Эйнштейна–Гельфанда, II – Нернста–Эйнштейна)

Силовое поле	$\sigma \times 10^3, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$		$D \times 10^6, \text{ см}^2/\text{с}$			$\eta, \text{ мПа с}$	$d, \text{ г/мл}$
	I	II	Li^+	ClO_4^-	SL		
Эксперим. [28]	2.54		0.426	n/a	0.509	30	1.314
Gromos	0.006	0.002	0.001	0.002	0.008	25	1.310
Opslaa	1.23	1.61	0.106	0.323	0.340	39	1.343
Amber	0.015	0.560	0.03	0.05	0.07	29	1.311
Charmm	0.55	0.47	0.0252	0.0753	0.060	23	1.294

Обозначения: σ – удельная электропроводность, D – коэффициент самодиффузии, η – вязкость, d – плотность.

в 2–3 раза) значения электропроводности и коэффициентов диффузии, рассчитанные при использовании силового поля Opslaa. Таким образом, наилучшие результаты моделирования физико-химических свойств 1 М раствора LiClO_4 в сульфолане методом МД достигаются при применении силового поля Opslaa.

Структура сольватных оболочек катиона лития

Функция радиального распределения (ФРР) описывает статистически усредненные структурные свойства сольватов в растворах электролитов. ФРР подразумевает двумерное распределение вероятностей нахождения частицы (молекул растворителя, ионов или отдельных их атомов) на расстоянии r от эталонной частицы. Положение первого максимума функции радиального распределения атомов молекул растворителя и противоионов вокруг катионов лития соответствует

расстоянию между катионом лития и его первой сольватной оболочкой.

Выбор силового поля при моделировании 1 М раствора перхлората лития в сульфолане оказывает существенное влияние на форму ФРР (рис. 2а). Так, например, положение первого пика (и его высота) на кривой ФРР, описывающей распределение атомов кислорода молекул сульфолана вокруг катионов лития, изменяются следующим образом: Amber – 0.198 нм (45), Opslaa – 0.192 нм (42), Charmm – 0.146 нм (15) и Gromos – 0.414 нм (2.8).

Известно, что первая сольватная оболочка катиона лития обычно располагается на расстоянии 1.7–2.1 нм [2]. Расчетные величины расстояния между катионом лития и атомами кислорода сульфолана при использовании силовых полей Amber и Opslaa соответствуют этому диапазону. Расстояние между катионом лития и атомами кислорода молекул сульфолана, рассчитанное с применением силового поля Gromos, составляет

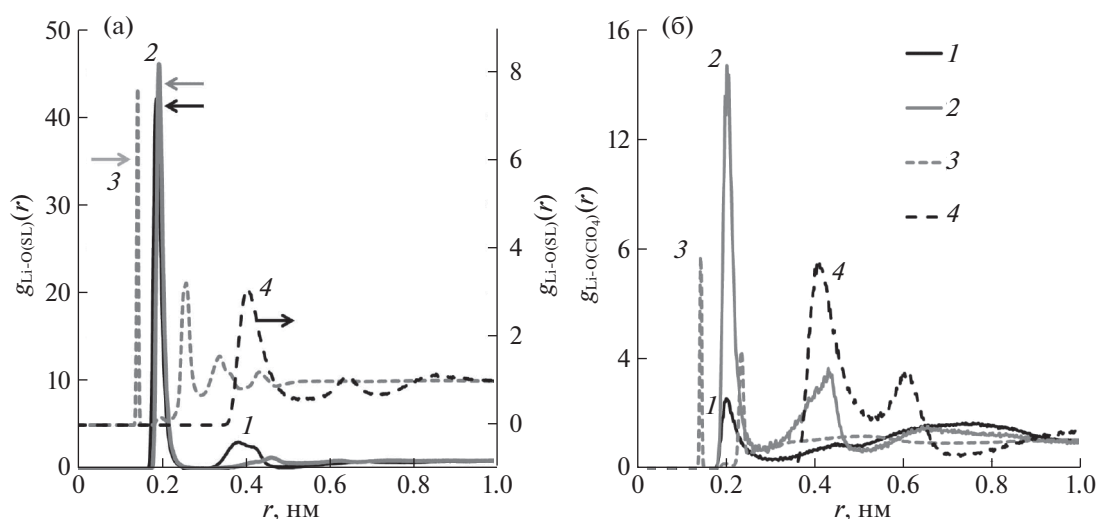


Рис. 2. Влияние силового поля на функции радиального распределения атомов кислорода, входящих в молекулы сульфолана (а) и аниона перхлората (б), вокруг катиона Li^+ в 1М LiClO_4 в сульфолане; 1 – Amber, 2 – Opslaa, 3 – Charmm, 4 – Gromos.

Таблица 3. Парциальные заряды (усл. ед.) на атомных центрах аниона перхлората

Атом	1*	2**	3 [25]	4 [27]
Cl	+1.032	+0.880	+0.816	+2.3143
O1...O4	-0.508	-0.470	-0.454	-0.6528

* Рассчитаны в этой работе в программном продукте Gauss09 методом Мерц–Коллмана.

** Рассчитаны в этой работе в программном продукте Gauss09 методом Маллекена.

0.41 нм, что существенно больше расстояния между катионом лития и его первичной сольватной оболочкой. В случае применения силового поля Charmm рассчитанное расстояние между катионом Li^+ и атомами кислорода сульфолана меньше расстояния до первой сольватной оболочки катиона лития и составляет 0.146 нм.

Выбор силового поля также оказывает влияние на форму кривых ФРП, описывающих распределение атомов кислорода, входящих в состав аниона ClO_4^- , вокруг катиона лития Li^+ (рис. 26). Положение первого пика на кривой ФРП $\text{Li}-\text{ClO}_4^-$, рассчитанной на основе результатов моделирования МД в силовых полях Gromos и Charmm, существенно отличается от положения аналогичных пиков, рассчитанных в силовых полях OpSlaa и Amber, и выходит за диапазон размещения первой сольватной оболочки катиона лития. Положения первых пиков и их высоты кривых ФРП $\text{Li}-\text{O}(\text{ClO}_4^-)$ составляют при использовании силового поля Amber – 0.202 нм (15), OpSlaa – 0.238 нм (2.7), Charmm – 0.144 нм (7.7) и Gromos – 0.412 нм (7.5).

Существенное отличие форм и положений максимумов кривых функций радиального распределения $\text{Li}-\text{O}(\text{SL})$ и $\text{Li}-\text{O}(\text{ClO}_4^-)$, рассчитанных на основе результатов моделирования МД в силовых полях Gromos и Charmm, указывает на некорректное описание взаимодействий катионов лития с анионами перхлората и молекулами сульфолана.

На основе анализа рассчитанных величин физико-химических свойств сульфолана и 1 М раствора LiClO_4 в сульфолане, а также функций радиального распределения вокруг катиона лития атомов кислорода сульфолана и аниона перхлората для дальнейшей работы нами было выбрано силовое поле OpSlaa.

Влияние распределения зарядов на атомных центрах компонентов раствора на физико-химические свойства 1 М раствора LiClO_4 в сульфолане

Характер распределения зарядов на атомных центрах растворителей и анионов неизбежно будет влиять на рассчитанные значения физико-химических свойств электролитных систем. Поэтому нами было изучено влияние величин парциальных зарядов атомных центров молекул сульфолана и анионов перхлората на результаты расчетов физико-химических свойств 1 М раствора LiClO_4 в сульфолане. Использованные в расчетах величины зарядов атомных центров перхлоратного аниона и сульфолана приведены в табл. 3 и 4.

Следует отметить, что свойства сульфолана, рассчитанные в работах [3, 29, 31] с применением зарядов атомных центров, представленных в табл. 4, очень хорошо совпадали с измеренными величинами. Однако наши исследования показали, что при моделировании свойств 1 М раствора LiClO_4 в сульфолане значения зарядов атомных центров сульфолана оказывают более сильное влияние на результаты расчетов (табл. 5). Независимо от используемых величин зарядов атомных центров расчетные величины плотности 1 М раствора LiClO_4 в сульфолане близки между собой (разброс значений не превышает 4%) и близки к экспериментально измеренным (табл. 5). Однако при расчете транспортных свойств (вязкости, электропроводности и коэффициентов самодиффузии) разброс рассчитанных значений достигает 350–400%.

Наиболее близки к измеренным величинам физико-химических свойств 1 М раствора LiClO_4 в сульфолане (табл. 5) рассчитанные с зарядами

Таблица 4. Парциальные заряды (усл. ед.) на атомных центрах молекулы сульфолана

Атом	1 [2, 23]	2*	3 [3]	4 [29]	5 [31]	6 [27]
S	+0.8412	+0.942	+1.1744	+1.560	+1.067020	+1.3007
O1, O2	-0.5093	-0.554	-0.5711	-0.780	-0.562630	-0.5649
C1, C4	-0.1759	-0.175	-0.4274	-0.120	-0.324400	-0.5095
C2, C3	-0.0400	-0.032	-0.1517	-0.120	-0.135542	-0.1572
H1, H2, H7, H8	+0.0138	+0.045	+0.1134	+0.060	+0.102144	+0.1135
H3, H4, H5 H6	+0.0485	+0.100	+0.1680	+0.060	+0.142387	+0.1749

* Рассчитаны в этой работе в программном продукте Gauss09 методом Маллекена.

Таблица 5. Физико-химические свойства 1 М раствора LiClO₄ в сульфолане (методы: I – Эйнштейна–Гельфанда, II – Нернста–Эйнштейна)

Распределение заряда		$\sigma \times 10^3, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$		$D \times 10^6, \text{ см}^2/\text{с}$			$d, \text{ г/мл}$	$\eta, \text{ мПа с}$
ClO ₄ ⁻	SL	I	II	Li ⁺	ClO ₄ ⁻	SL		
Эксперимент [30]		2.54		0.426	n/a	0.509	1.314	30
1	1	0.10	0.18	0.042	0.075	0.075	1.304	3
	2	0.29	0.14	0.011	0.027	0.017	1.299	6
	3	0.56	0.34	0.035	0.058	0.102	1.306	9
	4	0.53	0.67	0.048	0.132	0.208	1.342	4
	5	0.23	0.74	0.062	0.138	0.050	1.308	5
	6	0.12	0.59	0.024	0.156	0.273	1.165	4
2	1	0.02	0.18	0.023	0.027	0.163	1.295	14
	2	0.02	0.01	0.015	0.026	0.029	1.311	3
	3	0.16	0.06	0.011	0.021	0.057	1.300	3
	4	1.23	1.61	0.106	0.343	0.350	1.343	39
	5	0.17	0.16	0.010	0.033	0.039	1.309	19
	6	0.14	0.26	0.036	0.044	0.320	1.18	6
3	1	0.33	0.42	0.048	0.068	0.1065	1.323	16
	2	0.34	0.24	0.017	0.47	0.059	1.311	9
	3	0.45	0.23	0.015	0.048	0.121	1.308	15
	4	0.54	0.48	0.040	0.091	0.130	1.344	11
	5	0.18	0.13	0.008	0.027	0.033	1.307	55
	6	0.16	0.14	0.016	0.029	0.260	1.161	5
4	1	2.37	7.30	0.268	1.770	1.330	1.221	10
	2	0.214	0.070	0.036	0.166	0.136	1.295	32
	3	0.325	0.540	0.014	0.135	0.065	1.304	11
	4	0.358	1.390	0.065	0.318	0.191	1.288	4
	5	0.106	0.065	0.020	0.158	0.077	1.299	20
	6	0.216	0.121	0.032	0.332	0.149	1.178	7

на атомных центрах перхлората (представленными в колонке 2 табл. 3) и сульфолана (колонка 4 табл. 4). Для дальнейших расчетов использовали эти заряды на атомных центрах сульфолана и аниона перхлората.

В неполяризуемых силовых полях переоцениваются межмолекулярные взаимодействия [38–40]. Это приводит к занижению расчетных величин электропроводности и коэффициентов самодиффузии. Для нивелирования данного эффекта заряды катионов и анионов растворенных солей уменьшают обычно на 10–30% [38–40]. С целью более точного описания свойств и строения 1 М раствора перхлората лития в сульфолане нами было выполнено моделирование растворов методом МДС применением указанного подхода – заряды катиона лития и аниона перхлората были уменьшены до 70, 80 и 90%.

Уменьшение зарядов катиона и аниона привело к увеличению расчетных величин электропроводности и коэффициентов самодиффузии (табл. 6). Рассчитанная электропроводность 1 М раствора LiClO₄ в сульфолане и коэффициент самодиффузии катиона лития стали сопоставимы с измеренными величинами. Однако рассчитанный коэффициент самодиффузии сульфолана стал в 4–5 раз выше измеренного.

Электропроводность растворов перхлората лития в сульфолане, рассчитанная по уравнению Эйнштейна–Гельфанда, ниже рассчитанной по уравнению Нернста–Эйнштейна. Это может быть объяснено тем, что уравнение Эйнштейна–Гельфанда учитывает все взаимодействия: анион–анион, анион–катион и катион–катион, в то время как уравнение Нернста–Эйнштейна учитывает только самодиффузию ионов [37].

Таблица 6. Влияние учета величин заряда катиона лития и аниона перхлората на расчетные величины физико-химических свойств 1 М раствора LiClO_4 в сульфолане (методы: I – Эйнштейна–Гельфанда, II – Нернста–Эйнштейна)

Заряд, %	$\sigma \times 10^3, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$		$D \times 10^6, \text{ см}^2/\text{с}$			$\eta, \text{ мПа с}$	$d, \text{ г/мл}$
	I	II	Li^+	ClO_4^-	SL		
Эксперимент [30]	2.54		0.426	n/a	0.509	30	1.314
100	1.23	1.61	0.11	0.34	0.35	39	1.343
90	2.48	7.66	0.72	1.33	2.35	26	1.324
80	2.24	7.65	0.57	1.49	2.24	18	1.321
70	1.20	11.06	1.04	1.99	2.58	12	1.316

Независимо от доли учета зарядов катиона лития и аниона перхлората коэффициенты самодиффузии компонентов 1 М раствора LiClO_4 в сульфолане уменьшаются в ряду $D_{\text{SL}} > D_{\text{ClO}_4} > D_{\text{Li}}$.

Согласно уравнению Стокса–Эйнштейна, коэффициент диффузии частицы обратно пропорционален ее радиусу и вязкости раствора. Диаметр сольватного катиона лития больше диаметра сульфолана и аниона перхлората. Таким образом, тот факт, что коэффициент самодиффузии катиона лития меньше коэффициента диффузии сульфолана, указывает на то, что катион лития в 1 М растворе перхлората лития в сульфолане переносится в сольватированном виде.

Строение 1 М раствора перхлората лития в сульфолане (структура сольватных оболочек катиона лития)

Для более детального исследования строения раствора перхлората лития в сульфолане были построены функции радиального распределения атомов кислорода и серы сульфолана и атомов кислорода и хлора перхлоратного аниона вокруг катиона лития.

Учет заряда катиона лития и аниона перхлората не оказывает влияния на форму функций радиального распределения атомов кислорода и серы сульфолана вокруг катиона лития (рис. 3), поэтому ФРП показаны только для 100%-ного учета заряда. На ФРП атомов кислорода сульфолана вокруг катиона лития наблюдаются два пика (рис. 3): первый узкий четкий при 0.19 нм и второй уширенный при 0.41 нм. Расстояние между положениями максимумов пиков (0.22 нм) сопоставимо с расстоянием между атомами кислорода в молекуле сульфолана (0.256 нм). Это указывает на то, что второй нечеткий уширенный пик на кривой ФРП Li-O(SL) обусловлен вторым атомом кислорода той же молекулы сульфолана. Поскольку молекула сульфолана может ориентироваться под разными углами по отношению к катиону лития, второй пик – уширенный с нечетким максимумом.

На кривой ФРП Li-S(SL) наблюдается только один узкий максимум при 0.33 нм, положение которого смещено относительно положения максимума ФРП Li-O на 0.14 нм, что сопоставимо с длиной связи S-O (0.148 нм). Это подтверждает то, что катион лития взаимодействует лишь с одним атомом кислорода сульфолана, а второй атом кисло-

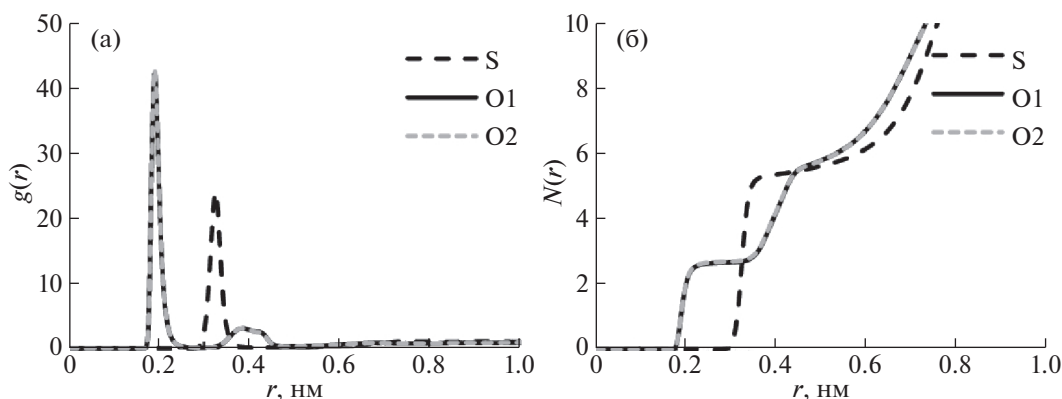


Рис. 3. Функция радиального распределения атомов O и S сульфолана (а) и ее интеграл (б).

Таблица 7. Координационное число катиона лития, рассчитанное по атомам кислорода и серы сульфолана в 1 М растворе LiClO_4 в сульфолане

Заряд ионов, %	O1	O2	O (все)	S
100	2.67	2.67	5.34	5.35
90	2.37	2.37	4.74	4.67
80	2.34	2.34	4.68	4.71
70	2.14	2.14	4.28	4.27

рода не участвует в сольватации катиона лития и обращен в противоположную от него сторону.

ФРР второго атома кислорода сульфолана вокруг катиона лития полностью совпадает с ФРР первого атома кислорода сульфолана (рис. 3). Это указывает на одинаковую вероятность сольватации катиона лития первым или вторым атомом кислорода сульфолана, что подтверждается равнозначностью рассчитанных координационных чисел катиона лития по атомам кислорода (табл. 7). Координационное число катиона лития по каждому атому кислорода составило 2.67 при 100%-ном учете зарядов ионов (табл. 7). Общее координационное число катиона лития по обоим атомам

кислорода составляет 5.34, а координационное число Li^+ по атомам серы – 5.35. Таким образом, наиболее вероятное расстояние $\text{Li}-\text{O}$ в районе 0.2 нм совместно с координационным числом, равным 5.3, свидетельствует об образовании достаточно структурированной первой сольватной оболочки катиона Li^+ в растворе перхлората в сульфолане. Рассчитанные величины координационного числа лития согласуются с литературными данными. Обычно координационное число катиона лития в электролите изменяется в диапазоне 4–5 [41]. Уменьшение доли заряда ионов привело к снижению рассчитанных координационных чисел катиона лития по атомам кислорода и серы сульфолана (табл. 7).

Формы ФРР различных атомов кислорода перхлоратного аниона различны (рис. 4): отличаются высоты пиков, максимумы которых расположены на расстояниях 0.21 и 0.46 нм от Li^+ , а высота третьего пика ФРР (при 0.76 нм) примерно одинакова для всех атомов кислорода перхлоратного аниона. На кривой ФРР атома хлора вокруг катиона лития находятся два пика, максимумы которых расположены при 0.36 и 0.66 нм. Это может указывать на то, что перхлоратный анион мо-

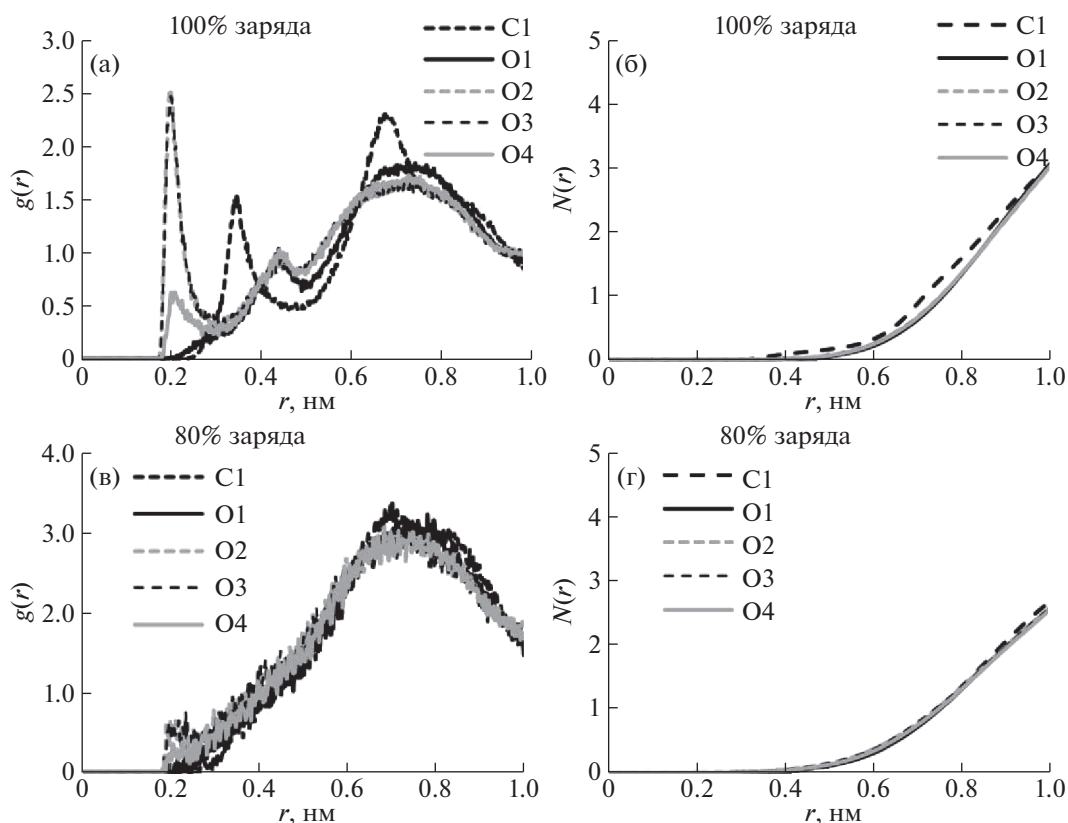


Рис. 4. Радиальные функции распределения атомов кислорода и хлора перхлоратного аниона вокруг катиона лития в 1 М растворе LiClO_4 в сульфолане (а, в) и их интегралы (б, г).

Таблица 8. Координационное число катиона лития по аниону перхлората в 1 М растворе LiClO_4 в сульфолане

Заряд ионов, %	O1	O2	O3	O4	O(все)	Cl
100	0.001	0.002	0.002	0.001	0.006	0.164
90	0	0.005	0.004	0.001	0.01	0.110
80	0	0	0	0	0	0
70	0	0	0	0	0	0

жет входить как в первую, так и во вторую сольватные оболочки катиона лития.

Учет зарядов ионов оказывает существенное влияние на формы ФРП атомов кислорода и хлора аниона перхлората вокруг катиона лития (рис. 4). Соотношение высот первого пика с высотами второго и третьего на кривых ФРП $\text{O}(\text{ClO}_4^-)\text{-Li}$ уменьшается с уменьшением доли заряда ионов в растворе. В случае 70 и 80% от зарядов ионов на кривой функции радиального распределения первый и второй пики практически исчезают. Аналогичным образом исчезает первый пик на кривой ФРП $\text{Cl}(\text{ClO}_4^-)\text{-Li}$. С уменьшением доли заряда ионов взаимодействие катиона лития и аниона перхлората лития ослабевает.

На кривых интеграла функций радиального распределения $\text{O}(\text{ClO}_4^-)\text{-Li}$ отсутствуют плато (рис. 4). Это указывает на то, что расположение перхлората в первой сольватной оболочке катиона лития не структурировано в отличие от молекул сульфолана.

Уменьшение доли зарядов ионов привело к снижению рассчитанных координационных чисел катиона лития по атомам кислорода и хлора аниона перхлората (табл. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценено влияние силового поля на результаты моделирования физико-химических свойств 1 М раствора LiClO_4 в сульфолане методом молекулярной динамики. Моделирование свойств 1 М раствора LiClO_4 в сульфолане выполнено с применением силовых полей OpSlaa, Amber (GAFF), Charmm и Gromos. Наилучшие результаты расчетов получены при применении силового поля OpSlaa.

Показано существенное влияние парциальных зарядов атомов сульфолана и аниона перхлората, а также степени учета заряда противоионов (Li^+ и ClO_4^-) на результаты моделирования свойств растворов 1 М LiClO_4 в сульфолане. Наилучшая корреляция между рассчитанными и измеренными физико-химическими свойствами раствора была получена при использовании пар-

циальных зарядов, рассчитанных методом V3LYP/ aug-cc-pVTZ, и 80%-ном учете зарядов противоионов. Рассчитаны координационные числа катиона лития в 1 М LiClO_4 в сульфолане. Координационное число катиона лития составило 5.3 при 100%-ном учете зарядов ионов и 4.7 при 80%-ном учете. Показано, что сульфолан координируется с катионом лития одним атомом кислорода сульфоновой группы.

Квантово-химические расчеты выполнены на оборудовании ЦКП “Химия” УФИХ РАН и РЦКП “Агидель” УФИЦ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (совместный проект с Государственным фондом естественных наук Китая, NSFC), проект RSF-NSFC №21-43-00006 “Ион-сольватные комплексы полисульфидов лития и их электрохимическое поведение в литий-серных аккумуляторах”.

Настоящая статья не содержит каких-либо исследований с использованием животных и людей в качестве объектов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries / Ed. by T. R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue. Modern Aspects of Electrochemistry, Springer, 2014. P. 476. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3>
2. Ong M.T., Verners O., Draeger E.W. et al. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. I. 4. P. 1535. <https://doi.org/10.1021/jp508184f>
3. Kumar G., Kartha T.R., Mallik B.S. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. I. 46. P. 26315. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06581>
4. Nakanishi A., Ueno K., Watanabe D. et al. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 14229. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02625>
5. Shim Y. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. 28649. <https://doi.org/10.1039/c8cp05190a>
6. Park C., Kanduč M., Chudoba R. et al. // J. Power Sources. 2018. V. 373. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.10.081>
7. Yamaguchi T., Yamada H., Fujiwara T. et al. // J. Mol. Liq. 2020. V. 312. 113288. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113288>
8. Lim J., Lee K.-K., Liang C. et al. // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. P. 6651. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02026>
9. Boyer M.J., Vile 'iauskas L., Hwang G.S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. 27868. <https://doi.org/10.1039/c6cp05140e>
10. Karaseva E.V., Kuzmina E.V., Kolosnitsyn D.V. et al. // Electrochim. Acta. 2019. V. 296. P. 1102. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.019>

11. *Sheina L.V., Kuz'mina E.V., Karaseva E.V. et al.* // Russ. J. App. Chem. 2018. V. 91. I. 9. P. 1427.
12. *Borchardt L., Oschatz M., Kaskel S.* // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. P. 7324.
<https://doi.org/10.1002/chem.201600040>
13. *Alvarado J., Schroeder M.A., Zhang M. et al.* // Materials Today. 2018. V. 21. P. 341.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.02.005>
14. *Lourenço T.C., Zhang Y., Costa L.T. et al.* // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. 193834.
<https://doi.org/10.1063/1.5016276>
15. *Mukherji S., Avula N.V.S., Balasubramanian S.* // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 28285.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04243>
16. *van der Spoel D., Lindahl E., Hess B. et al.* // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. I. 16. P. 1701.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20291>
17. *Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 5179.
<https://doi.org/10.1021/ja00124a002>
18. *Wang J., Wolf R.M., Caldwell J.W. et al.* // J. Comput. Chem. 2004. V. 25. I. 9. P. 11157.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20035>
19. *Jorgensen W.L., Tirado-Rives J.* // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 1657.
<https://doi.org/10.1021/ja00214a001>
20. *Schmid N., Eichenberger A.P., Choutko A. et al.* // Eur. Biophys J. 2011. V. 40. I. 7. P. 843.
<https://doi.org/10.1007/s00249-011-0700-9>
21. *Bjellmar P., Larsson P., Cuendet M.A. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. I. 2. P. 459.
<https://doi.org/10.1021/ct900549r>
22. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng, Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery Jr. J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J., Gaussian 09, Revision C, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.*
23. *Malde A.K., Zuo L., Breeze M. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2011. V. 7. P. 4026.
<https://doi.org/10.1021/ct200196m>
24. <http://www.swissparam.ch> / *Zoete V., Cuendet M.A., Grosdidier A. et al.* SwissParam, a Fast Force Field Generation Tool For Small Organic Molecules, to be submitted.
25. *Jorgensen W.L., Tirado-Rives J.* // PNAS. 2005. V. 102. P. 6665.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0408037102>
26. *Dodda L.S., Vilseck J.Z., Tirado-Rives J. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2017. V. 121. I. 15. P. 3864.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00272>
27. *Dodda L.S., Cabeza de Vaca I., Tirado-Rives J. et al.* // Nucleic Acids Research. 2017. V. 45. I. W1. P. W331.
28. URL: <http://erg.biophys.msu.ru/wordpress/archives/32>
29. *Malde A.K., Zuo L., Breeze M. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2011. V. 7. P. 4026.
<https://doi.org/10.1021/ct200196m>
30. *Dokko K., Watanabe D., Ugata Y. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. I. 47. P. 10736.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09439>
31. *Mukherji S., Avula N.V.S., Balasubramanian S.* // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 28285.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04243>
32. *Yamaguchi T., Yamada H., Fujiwara T. et al.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 312. 113288.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113288>
33. *Nose S.* // Mol. Phys. 1984. V. 52. P. 255.
<https://doi.org/10.1080/00268978400101201>
34. *Hoover W.G.* // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. P. 1695.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.31.1695>
35. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. I. 8. P. 3684.
<https://doi.org/10.1063/1.448118>
36. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulations of Liquids. Oxford: Oxford Science Publications, 1987.
37. *France-Lanord A., Grossman J.C.* // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 122. 136001.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.136001>
38. *Leontyev I., Stuchebrukhov A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 2613.
<https://doi.org/10.1039/c0cp01971b>
39. *Self J., Fong K.D., Persson K.A.* // ACS Energy Lett. 2019. V. 4. P. 2843.
<https://doi.org/10.1021/acseenergylett.9b02118>
40. *Liu H., Maginn E.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. P. 124507.
<https://doi.org/10.1063/1.3643124>
41. *Kameda Y., Umebayashi Y., Takeuchi M. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 6104.
<https://doi.org/10.1021/jp072597b>