

Самосогласованный молекулярно-динамический расчет коэффициента диффузии высших алканов

Н.Д. Кондратьев^{1,2}, Г.Э. Норман², В.В. Стегайлов²

¹Московский физико-технический институт (ГУ)

²Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

Задачи исследования и оптимизации свойств углеводородных жидкостей (как составляющих смазочных, изоляционных и топливных смесей) представляют как научную, так и прикладную ценность. В работе исследуются механизмы движения молекул в жидком *n*-триаконтане (C₃₀H₆₂) методами молекулярной динамики (МД).

Существует два эквивалентных подхода для расчета коэффициента диффузии: метод Эйнштейна-Смолуховского (Э-С) и метод Грина-Кубо (Г-К). Первый подход позволяет получить коэффициент диффузии молекул через среднеквадратичное смещение (СКС), второй – через интеграл автокорреляционной функции скоростей (АКФС). В современных работах метод Э-С используется гораздо чаще потому, что зависимость СКС от времени проще анализировать и из-за проблемы интегрирования до бесконечности в методе Г-К. Согласие между данными методами продемонстрировано в случае простых жидкостей (см., например, [1]). Проблемы с эквивалентностью появляются в случае жидкостей многоатомных молекул: метод Г-К дает завышенные значения по сравнению с методом Э-С [2-3].

В данной работе мы используем *n*-триаконтан *n*-C₃₀H₆₂ как пример многоатомной молекулы. Потенциал взаимодействия молекулярной жидкости (рис. 1) может быть представлен в виде: $E = E_{bond} + E_{angle} + E_{dihedral} + E_{LJ} + E_{Coul}$. Чтобы исключить влияние модели на результаты расчета, используются три различных потенциала взаимодействия: один объединенного атома TraPPE-UA [4] и два полноатомных OPLS-AA [5], L-OPLS-AA [6]. В TraPPE-UA метильная (CH₃) и метиленовая (CH₂) группы рассматриваются как эффективные частицы. L-OPLS-AA является модифицированной версией OPLS-AA, предназначенной для воспроизведения термодинамических и транспортных свойств высших алканов.

Коэффициент диффузии жидкого *n*-C₃₀H₆₂ рассчитывается через соотношения Э-С и Г-К. Максимальные размеры рассматриваемых систем – 3375 молекул в OPLS-AA, L-OPLS-AA и 8000 молекул в TraPPE-UA. СКС и АКФС получены из равновесных МД траекторий длиной 1 нс. Моделирование выполнено в пакете LAMMPS [7].

СКС молекул имеют субдиффузионный участок ($\langle \Delta r^2 \rangle \sim t^\alpha, \alpha < 1$), обусловленный запутыванием молекул [8]. Коэффициенты диффузии получаются из линейных асимптотик СКС. В работе учитываются размерные эффекты, связанные с конечным размером ячейки [9]. Итоговое значение рассчитывается как предел зависимости коэффициента диффузии D от $N^{-1/3}$: $\lim D(N^{-1/3})$ при $N^{-1/3} \rightarrow 0$.

АКФС центров масс молекул рассчитываются из тех же МД траекторий, что и СКС. Численное интегрирование АКФС дает в 1.5 раза большие значения коэффициента диффузии, чем в методе Э-С. Авторы [10] показали, что интеграл Г-К может быть разделен на численную и асимптотическую части в случае простой жидкости. Подобная техника применяется и в данной работе. Проведен анализ асимптотического поведения АКФС на больших временах. Обнаруженные асимптотики имеют форму $At^{-\beta}$. Значения β в различных потенциалах отражены на рис. 2. β отличаются от классической асимптотики $-3/2$, продемонстрированной для простых жидкостей [11]. Причины подобного несоответствия имеют физическую природу и будут рассмотрены в докладе.

Проведено сравнение результатов с экспериментальными значениями коэффициента диффузии в широком температурном диапазоне [12]. Наши результаты,

как и экспериментальные, соответствуют уравнению Аррениуса $D = D_0 \exp(-\Delta E / k_b T)$. В потенциалах OPLS-AA и L-OPLS-AA активационные барьеры ΔE равны 4.9 ± 0.2 ккал/моль и 4.6 ± 0.1 ккал/моль соответственно, при экспериментальном значении 4.5 ± 0.1 ккал/моль. Однако, значение предэкспоненты D_0 в 1.8 раз ниже в OPLS-AA.

В отличие от полноатомных рассмотрений, расчеты в модели объединенного атома TraPPE-UA демонстрируют завышение коэффициента диффузии. Расхождение может быть объяснено отсутствием атомов водорода в модели, что увеличивает свободный объем в системе. Величина ΔE составила 3.5 ± 0.1 ккал/моль, что значительно ниже, чем экспериментальное значение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 14-50-00124. Расчеты проведены на следующих кластерах: “МВС-10П” Межведомственного Суперкомпьютерного Центра РАН, “Ангара-C1” АО НИЦЭВТ и МФТИ (ГУ).

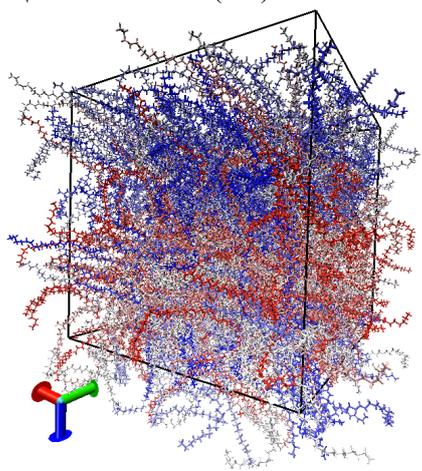


Рис. 1. Исследуемая жидкость $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$ в полноатомной модели.

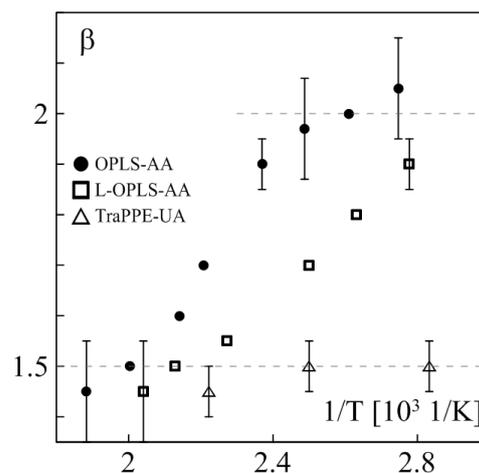


Рис. 2. Зависимость показателя асимптотик АКФС от обратной температуры в различных моделях.

Литература

1. Śmiechowski, M. Molecular hydrogen solvated in water - A computational study // J. Chem. Phys., 2015. V. 143(24). P. 244505.
2. Kowsari, M. H. [et al.]. Molecular dynamics simulation of imidazolium-based ionic liquids. I. Dynamics and diffusion coefficient // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. P. 224508.
3. Liu, H [et al.]. Thermal and Transport Properties of Six Ionic Liquids: An Experimental and Molecular Dynamics Study // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51(21). P. 7242.
4. Martin, M. G. and Siepmann, J. I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of *n*-Alkanes // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 2569.
5. Jorgensen, W. L. [et al.]. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties ... // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 11225.
6. Siu, S. W. I. [et al.]. Optimization of the OPLS-AA Force Field for Long Hydrocarbons // J. Chem. Theory Comput. 2012. V. 8. P. 1459.
7. Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. P. 1.
8. Kondratyuk, N. D., Norman, G. E. and Stegailov, V. V. Microscopic Mechanisms of Diffusion of Higher Alkanes // Polym. Sci. Ser. A. 2016. V. 56(5). P. 825.
9. Yeh, I. C. and Hummer G. System-size dependence of diffusion coefficients and viscosities from molecular dynamics simulations with periodic ... // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108(40). P. 15873.
10. Nichols, J. W. and Wheeler, D. R. Fourier Correlation Method for Simulating Mutual Diffusion Coefficients in Condensed Systems at Equilibrium // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54(48). P. 12156.
11. Alder, B. J. and Wainwright, T. E. Decay of the velocity autocorrelation function // Phys. Rev. A. 1970. V. 1(1). P. 18.
12. Vardag, T. [et al.]. Temperature and Pressure Dependence of Self Diffusion in Long Liquid *n*-Alkanes // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1991. V. 95(8). P. 859.