

Задачи исследования и оптимизации свойств углеводородных жидкостей представляют как научную, так и прикладную ценность. Это объясняется тем, что углеводороды входят в состав смазочных, изоляционных и топливных смесей. В работе исследуются механизмы движения молекул в жидком n-триаконтане ($C_{30}H_{62}$) методами молекулярной динамики (МД). Коэффициент диффузии рассчитывается через соотношения Эйнштейна-Смолуховского и Грина-Кубо.

Для расчета коэффициента диффузии центров масс молекул D используется классическая формула Эйнштейна-Смолуховского: $\langle \Delta r^2 \rangle = 6Dt$, где $\langle \Delta r^2 \rangle$ - средний квадрат смещения центра масс молекул, t - время. Также применяется формула Грина-Кубо, являющаяся следствием флуктуационно-диссипационной теоремы: $D = \int_{t=0}^{\infty} \langle v(0)v(t) \rangle dt / 3$, где $\langle v(0)v(t) \rangle$ - автокорреляционная функция (АКФ) скоростей центров масс молекул.

Потенциал межмолекулярного взаимодействия в системе представляется в виде: $E = E_{bond} + E_{angle} + E_{torsion} + E_{LJ} + E_{Coul}$. Первое слагаемое – взаимодействие ближайших соседей в молекуле (связь), второе и третье – угловое и торсионное. Четвертое и пятое слагаемые описывают Леннард-Джонсовское и кулоновское взаимодействия соответственно.

В расчетах используются три разномасштабные модели: две полноатомных (DREIDING [1] и OPLS [2]) и одна объединенного атома (TraPPE-UA [3]). Различие полноатомных потенциалов заключается в том, что OPLS учитывает кулоновское взаимодействие и имеет более сложную форму торсионного взаимодействия. В TraPPE-UA метильная (CH_3) и метиленовая (CH_2) группы рассматриваются как эффективные частицы.

Расчеты выполняются в пакете LAMMPS. Количество молекул в системе варьируется от 125 до 8000 (для исследования сходимости по размеру системы). Размер расчетной ячейки для 125 молекул – 48.83 Å, для 8000 – 193.52 Å. Температура 353 К. Плотность – 0.77 г/см³, давление атмосферное. Используются периодические граничные условия. Шаг интегрирования МД траектории – 1 фс.

В случае длинных n-алканов механизм диффузии отличается от классического и имеет явно выраженный субдиффузионный участок (рис. 1, $\langle \Delta r^2 \rangle \sim t^\alpha$, $\alpha < 1$). Из анализа

траекторий центров масс отдельных молекул следует, что причиной данного явления является скачкообразный механизм движения молекул, имеющий два масштаба по времени (рис. 2). Первое время обусловлено нахождением внутри метастабильной области локализации, второе – быстрым перескоком в соседнюю область.

В случае Грина-Кубо вычисление АКФ скоростей на больших временах является вычислительно емкой задачей, так как для этого необходимо рассмотрение больших систем. В асимптотическом пределе АКФ выходит на гидродинамическую асимптотику $t^{-3/2}$, обусловленную коллективным движением молекул [4]. Расчет коэффициента самодиффузии через формулу Грина-Кубо с учетом асимптотического хвоста АКФ с хорошей точностью совпадает со значением D , полученным из наклона линейного участка зависимости $\langle \Delta r^2 \rangle(t)$.

В модели OPLS значение D составило $1.33 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, в DREIDING $0.53 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, в TraPPE-UA $5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Анализ данных результатов будет представлен на устном докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 14-50-00124. Расчеты проведены на суперкомпьютере “МВС-100К”.

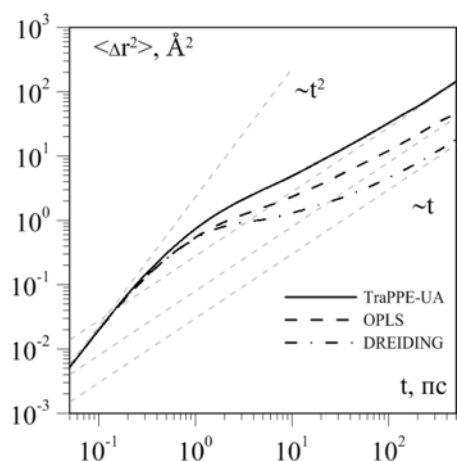


Рис. 1. Зависимость $\langle \Delta r^2 \rangle$ от времени в разномасштабных подходах

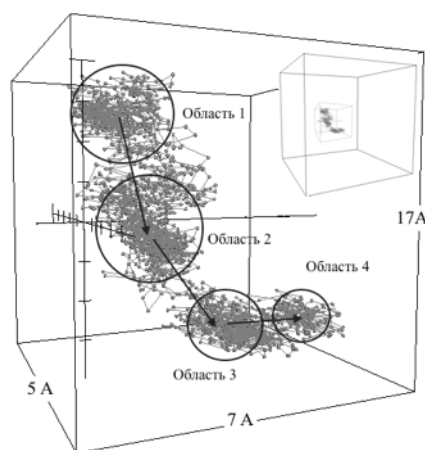


Рис. 2. Траектория центра масс молекулы в течение 1 нс в модели DREIDING

Литература

1. Mayo S. L., Olafson B. D., Goddard III W. A. DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations // J. Chem. Phys. – 1990. – V. 101. – P. 8897–8909.
2. Jorgensen W. L., Maxwell, D. S., Tirado-Rives J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids // J. American Chem. Soc. – 1996. – V. 118. N. 45. – P. 11225–11236.
3. Martin, M. G., Siepmann, J. I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes. // J. Phys. Chem. B. – 1998. – V. 102 N. 14 – P. 2569–2577.
4. Haile J. M., Molecular dynamics simulation, elementary methods – Chichester: Wiley, 1992