

РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОГО Н-ТРИАКОНТАНА

Кондратьюк Н.Д.^{1*}, Норман Г.Э.², Стегайлов В.В.²

¹МФТИ, Долгопрудный, ²ОИВТ РАН, Москва,

*kondratyuk@phystech.edu

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 используются методы молекулярной динамики для расчета коэффициентов диффузии и вязкости жидкого н-триаконтана C₃₀H₆₂ [1].

Расчеты проводились с использованием полноатомных потенциалов DREIDING [2] и OPLS [3] (для всех атомов в системе) и потенциала объединенного атома TraPPE [4] (для псевдоатомов CH₂ и CH₃ групп). Энергия взаимодействия во всех моделях представляется в следующем виде: $E = E_{bond} + E_{angle} + E_{torsion} + E_{LJ} + E_{Coul}$. Первое слагаемое – взаимодействие (связь) ближайших соседей в молекуле, второе и третье – угловое и торсионное. Четвертое и пятое слагаемые описывают Леннард-Джонсовское и кулоновское взаимодействия соответственно, которые присутствуют как внутри одной молекулы, так и между молекулами жидкости. Проведено сравнение потенциалов по их вычислительной сложности, воспроизводимым физическим и кинетическим свойствам.

Вывод на равновесие проводится в несколько этапов. Во всех трех моделях газ разупорядоченных молекул конденсируется путем сжатия элементарной ячейки на протяжении 0.1 нс к экспериментальной плотности. Шаг интегрирования 1 фс. Далее проводится нагрев системы в течение 0.5 нс во избежание образования метастабильных состояний. В NPT ансамбле жидкость релаксирует 2 нс. Среднее значение плотности на последних 0.5 нс берется для дальнейшего расчета. Затем система находится в NVT ансамбле 2 нс при 353 К и полученной плотности.

Помимо классических критериев релаксации используется относительный параметр асимметрии $\kappa^2 = 3(\lambda_x^4 + \lambda_y^4 + \lambda_z^4)/2(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2)^2 - 1/2$, где $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ – собственные числа тензора инерции молекулы. Если $\kappa^2 = 0$ – молекула плоская, если $\kappa^2 = 1$ – сферически симметричная относительно центра масс. По выходу $\langle \kappa^2 \rangle$, усредненного по молекулам жидкости, на плато можно судить о наличии равновесия в системе.

Коэффициент диффузии D центров масс молекул рассчитывается с использованием формул Эйнштейна-Смолуховского $\langle \Delta r^2 \rangle = 6Dt$ и Грина-Кубо $3D = \int_0^\infty \langle v(0)v(t) \rangle dt$, где $\langle \Delta r^2 \rangle$ и $\langle v(0)v(t) \rangle$ – средний квадрат смещения и автокорреляционная функция скоростей центров масс молекул соответственно, t – время. Коэффициент вязкости $\eta_{\alpha\beta}$ рассчитан через соотношение Грина-Кубо $\eta_{\alpha\beta} = (V/k_B T) \int_0^\infty \langle \sigma_{\alpha\beta}(0)\sigma_{\alpha\beta}(t) \rangle dt$, где V – объем системы, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, $\langle \sigma_{\alpha\beta}(0)\sigma_{\alpha\beta}(t) \rangle$ – автокоррелятор поперечных компонент тензора вязких напряжений, α и β – направления x, y, z . Усреднения $\langle \Delta r^2 \rangle$, $\langle v(0)v(t) \rangle$, $\langle \sigma_{\alpha\beta}(0)\sigma_{\alpha\beta}(t) \rangle$ проводятся как по статистически независимым участкам одной равновесной траектории, так и по траекториям, заданным с разными начальными условиями.

В атомных системах (например, в жидком аргоне) автокорреляционная функция компонент тензора напряжений имеет плавно спадающий к нулю вид. В исследуемой жидкости наблюдаются осцилляции автокоррелятора, вызванные наличием связей в молекулах. Проведен Фурье анализ полученной функции и выявлен пик на частоте колебаний молекулярной связи.

Количество частиц в потенциале объединенного атома при одинаковом размере системы меньше, чем в полноатомном подходе. Следовательно, в первой модели движение центров масс молекул менее затруднено и “сила трения” между частицами меньше. В связи с этим значение коэффициента диффузии, рассчитанное в модели TraPPE, получается завышенным, а коэффициента вязкости заниженным по сравнению с DREIDING и OPLS.

Работа поддержана грантом № 14-50-00124 Российского научного фонда.

1. Kondratyuk N.D., Lankin A.V., Norman G.E., Stegailov V.V. // J. Phys. Conf. 2015.
2. Mayo S.L., Olafson B.D., Goddard III W.A. // J. Phys. Chem. 1990. V. 101. P. 8897.
3. Damm W., Frontera A., Rives J.T., Jorgensen W.L. // J. Comput. Chem. 1997. V. 18. P. 1955.
4. Martin M.G., Siepmann J.I. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 2569.