

ТЕОРИЯ
И МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541.64:532.72

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ
ДИФФУЗИИ ВЫСШИХ АЛКАНОВ¹

© 2016 г. Н. Д. Кондратюк*, Г. Э. Норман, В. В. Стегайлов

Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
125412 Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2

*e-mail: kondratyuk@phystech.edu

Поступила в редакцию 21.12.2015 г.

Принята в печать 18.03.2016 г.

На примере моделей *n*-триаконтана исследованы аномальные характеристики диффузии, проявляющиеся при использовании соотношения Эйнштейна–Смолуховского, и особенности асимптотического поведения автокоррелятора скорости центров масс молекул, применяющегося для расчета коэффициента диффузии по формуле Грина–Кубо. По данным комплементарных подходов охарактеризованы особенности микроскопических механизмов диффузии в высших алканах. Проиллюстрирована применимость соотношения Стокса–Эйнштейна для коэффициента вязкости.

DOI: 10.7868/S2308112016050072

ВВЕДЕНИЕ

Транспортные свойства веществ отражают специфику микроскопического движения образующих их атомов и молекул. Несмотря на длительную историю развития кинетической теории, восходящей к работе J.C. Maxwell [1] 1860 года, точные формулы, позволяющие проводить соответствующий расчет транспортных коэффициентов, появились лишь в 50-х годах XX века и получили название формул Грина–Кубо [2]. Формулы Грина–Кубо являются следствием флуктуационно-диссипативной теоремы и выражают транспортные коэффициенты как интегралы по времени от автокорреляционных функций соответствующих микроскопических потоков.

Появление компьютеров в 1950 г. позволило поставить задачу о численном решении уравнений движения систем многих атомов и молекул. Подобный теоретико-вычислительный подход получил название метода молекулярной динамики [3]. Таким образом, появилась возможность расчета переносных свойств практически любых веществ, исходя из их микроскопического описания.

Первой работой, в которой методами молекулярной динамики исследовались транспортные свойства жидкостей гибких цепных молекул, была [4], посвященная расчету коэффициента диффузии жидкого *n*-бутана. Уже в этой

пионерской работе показано, что метод Грина–Кубо дает завышенные значения коэффициента диффузии по сравнению с методом Эйнштейна–Смолуховского. Проблема согласия между двумя эквивалентными методами наблюдается и по сей день, например в работах по исследованию коэффициентов переноса ионных жидкостей [5, 6]. Значительные усилия были приложены для расчета простых одноатомных систем, взаимодействующих по потенциалу Леннарда–Джонса (см. работу [7] и ссылки в ней). Так, в работе [7] результаты использования формулы Грина–Кубо для расчета вязкости сопоставлены с вычислениями коэффициента вязкости непосредственно по соотношению Эйнштейна–Гельфанда (аналог соотношения Эйнштейна–Смолуховского для диффузии). Сравнение для расчетов вязкости было затруднено в связи с тем, что метод моментов Гельфанда [8] долгое время не был адаптирован для моделирования конечных систем в периодических граничных условиях. Однако данный вопрос был разрешен, и для случая леннард-джонсовской жидкости было показано, что расчеты по формулам Грина–Кубо и по соотношениям Эйнштейна–Смолуховского и Эйнштейна–Гельфанда дают эквивалентные результаты [7].

Существуют и другие методы предсказания коэффициентов переноса *n*-алкановых жидкостей. В статье [9] приводятся зависимости коэффициентов диффузии, вязкости и теплопровод-

¹ Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-50-00124).

ности от давления, построенные на основе метода молекулярной динамики расчетов для модели твердых сфер и соответствующих экспериментальных данных. Несферичность n -алкановых цепочек учитывается введением поправочных параметров, не зависящих от температуры и плотности. В работе [10] зависимость коэффициента диффузии в эквимольных растворах n -алканов от состава жидкости интерполируется по массиву экспериментальных данных.

Модельная система с межатомным потенциалом Леннарда–Джонса является универсальной моделью одноатомных жидкостей. Свойства более сложных систем определяются спецификой молекулярной структуры и межмолекулярного взаимодействия. Например, свойства жидкой воды в значительной степени обусловлены наличием дипольного момента молекул и возможностью образования водородных связей между ними. Атомистические модели водных систем должны учитывать эти особенности [11, 12]. Используя эмпирические межатомные потенциалы, можно описывать изменение типа гибридизации, разрыв и образование химических связей. В работе [13] подобный реакционный потенциал AIREBO был применен для моделирования плавления графита. В работах [14, 15] та же модель AIREBO служила для исследования динамики бензольных молекул в карбоновых нанотрубках и углеродных пор.

В данной работе рассматриваются жидкости, состоящие из цепочечных молекул достаточно большой молекулярной массы, межмолекулярные силы в которых имеют, главным образом, ван-дер-ваальсовскую природу. Примером служит жидкий n -триаконтан (представитель высших алканов). В работах [16, 17] проведено сравнение моделей объединенного атома с различными константами торсионного взаимодействия для n -пентана и n -декана, и показано, что в случае n -алканов сильное влияние на коэффициент диффузии оказывают внутримолекулярные взаимодействия. Мы используем три различные модели описания внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействия, чтобы охарактеризовать величину “систематической погрешности”, которую вносит в результаты расчетов приближенный характер описания межатомных взаимодействий.

Так, далее в разделах “Модель” и “Методы расчета” изложены модели внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействия, параметры расчетной ячейки и численного интегрирования уравнений движения атомов, процедура вывода системы на равновесие и принципы статистического усреднения. В разделе “Самодиффузия” представлены результаты вычислений коэффициента самодиффузии по соотношению Эйн-

штейна–Смолуховского и по формуле Грина–Кубо, исследованы асимптотики автокорреляционных функций скорости в рассматриваемых потенциалах, проведено сравнение двух методов для трех моделей жидкого n -триаконтана и описан специфический для высших алканов механизм диффузии. В разделе “Сдвиговая вязкость” представлены оценки вязкости для исследуемой системы.

МОДЕЛЬ

Взаимодействие в молекулярных системах может быть разделено на внутримолекулярное и межмолекулярное.

Внутримолекулярная часть описывает взаимодействия между атомами одной молекулы и может быть выражена как

$$E = E_{bond} + E_{angle} + E_{torsion} + E_{LJ} + E_{Coul},$$

где E_{bond} , E_{angle} и $E_{torsion}$ – валентные взаимодействия, такие как связь ближайших соседей, угловое и торсионное; E_{LJ} и E_{Coul} – невалентные взаимодействия: леннард-джонсовское и кулоновское. Первые два взаимодействия могут быть представлены в гармоническом виде:

$$E_{bond} = K_b(r - r_0)^2 \quad (1)$$

$$E_{angle} = K_a(\theta - \theta_0)^2, \quad (2)$$

здесь K_a и K_b – энергетические константы, r и θ – расстояние и угол между атомами, r_0 и θ_0 – равновесные значения длины связи и угла. Леннард-джонсовское взаимодействие задается в форме (6)–(12):

$$E_{LJ} = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], \quad (3)$$

где ε – константа взаимодействия, σ – расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю, r – расстояние между атомами. Кулоновское взаимодействие записывается как

$$E_{Coul} = Cq_i q_j / r, \quad (4)$$

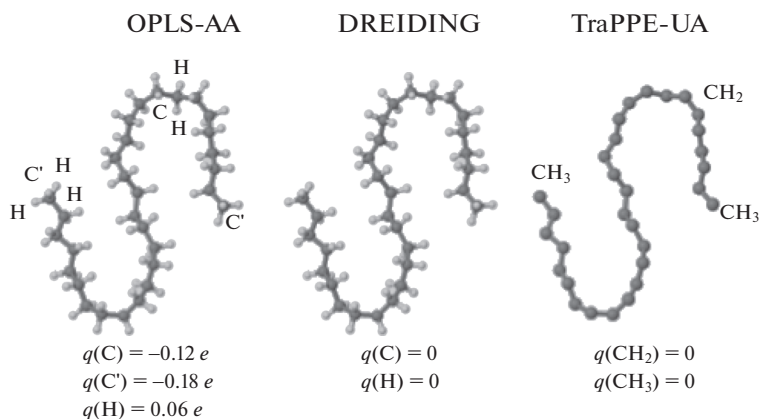
(q_i и q_j – заряды на i -м и j -м атомах, r – расстояние между ними).

Торсионное взаимодействие имеет вид: $E_{torsion} = K_{JK}(1 - \cos[n_{JK}(\varphi - \varphi_{JK}^0)])$, где K_{JK} – энергетический барьер вращения; n_{JK} – периодичность связи; φ – текущий торсионный угол между плоскостями, проведенными через соответствующие тройки атомов; φ_{JK}^0 – равновесное значение угла. Константы взаимодействия зависят от типа химического окружения J -го и K -го атомов.

Межмолекулярная часть описывает силы, которые действуют между атомами разных молекул.

Она также представлена леннард-джонсовским и кулоновским взаимодействиями.

Ниже показана молекула *n*-триаконтана $C_{30}H_{62}$ в различных подходах:



Модель DREIDING [18] (названная в честь швейцарского химика André Dreiding) является полноатомной моделью, учитывающей все атомы в системе.

В данном потенциале пренебрегается электростатическим взаимодействием. Эта модель, первоначально созданная для исследования конформаций крупных молекул, используется для предсказания тепловых и механических свойств эпоксидных полимеров [19, 20].

Модель Optimized Potential for Liquid Simulations All-Atom (OPLS-AA) [21] также является полноатомным потенциалом. Разница заключается в том, что в данной модели в параметризацию входят заряды атомов в молекуле и, как следствие, учитывается кулоновское взаимодействие. Изменения в распределении электронной плотности, вызванные поляризацией связей, являются источниками зарядов. Углеродные атомы имеют заряд, равный $-0.18e$ (e – заряд электрона) в метиленовых группах (CH_2) и $-0.12e$ в метильных группах (CH_3). Атомы водорода несут заряд $0.06e$. Также данная модель имеет более сложный вид торсионного взаимодействия:

$$2E_{torsion} = K_1(1 + \cos(\varphi)) + K_2(1 + \cos(2\varphi)) + K_3(1 + \cos(3\varphi)) + K_4(1 + \cos(4\varphi)), \quad (5)$$

где K_1, K_2, K_3, K_4 – энергетические константы. OPLS-AA применяется для моделирования самодиффузии и структурных свойств *n*-алканов до *n*-декана [22]. В работе [23] с потенциалом, подобным OPLS-AA, но с иной параметризацией, рассчитываются коэффициенты диффузии, вязкости и теплопроводности ионных жидкостей.

Transferable Potential for Phase Equilibria – United Atom (TraPPE-UA) [24] является потенциалом объединенного атома. Метиловая и метиленовая

группы рассматриваются как две эффективные частицы. Положительно заряженные атомы водорода объединены с отрицательно заряженными углеродами, что делает частицы нейтральными. В связи с этим в модели нет кулоновского взаимодействия. Для задания взаимодействий между псевдоатомами TraPPE-UA использует формулы (1)–(5), но с другими значениями параметров. Из-за упрощений, связанных с объединением атомов в группы, количество констант взаимодействия уменьшается и параметризация становится проще, чем в полноатомных рассмотренных. TraPPE-UA применялся для предсказания структурных и термодинамических свойств *n*-гексана, *n*-декана и *n*-гептадекана [25]. Расчеты сдвиговой вязкости для *n*-декана и *n*-гексадекана проведены в работе [26], для изомеров C_{30} в работе [27]. Физические свойства жидкого *n*-гексана были изучены в работе [28]. Подобные модели, но с другими параметрами, служат для исследования пластической деформации олигомерных стекол (в частности, состоящих из разветвленного алкана $C_{13}H_{31}$) [29], конформационных свойств жидкостей $C_{20}H_{42}$ и $C_{48}H_{98}$ [30] и диффузии точечных структурных дефектов в полимерных кристаллах [31].

В табл. 1 и 2 представлены параметры ковалентных, угловых и торсионных взаимодействий в моделях DREIDING, OPLS-AA и TraPPE-UA. В табл. 3 отражена параметризация леннард-джонсовского и электростатического взаимодействий.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Метод молекулярной динамики

Расчеты проведены методом молекулярной динамики [32, 33]. Количество молекул в системе

Таблица 1. Параметры ковалентных связей и угловых взаимодействий в потенциалах TraPPE-UA, DREIDING и OPLS-AA

Потенциал	Связь	K_b , ккал/моль	r_0 , Å	Угол	K_a , ккал/моль	θ_0 , град
TraPPE-UA	CH_x-CH_x	268	1.54	$\text{CH}_x-\text{CH}_x-\text{CH}_x$	62.1	114
DREIDING	C–C	350	1.53	X–C–X	175	109.471
	C–H	350	1.09			
OPLS-AA	C–C	268	1.529	C–C–C	58.35	112.7
	C–H	340	1.09	H–C–C	37.50	110.7
				H–C–H	33.0	107.8

Таблица 2. Параметры торсионных взаимодействий в потенциалах TraPPE-UA, DREIDING и OPLS-AA

Потенциал	Угол	K_1 , ккал/моль	K_2 , ккал/моль	K_3 , ккал/моль	K_4 , ккал/моль
TraPPE-UA	$\text{CH}_x-\text{CH}_x-\text{CH}_x-\text{CH}_x$	1.411	–0.271	3.145	0
DREIDING	X–C–C–X	0	0	0.11111	0
OPLS-AA	H–C–C–H	0	0	0.318	0
	H–C–C–C	0	0	0.366	0
	C–C–C–C	1.740	–0.157	0.279	0

варьируется от 125 до 8000 (для исследования влияния размеров системы). Размер расчетной ячейки для 125 молекул – 48.38 Å, для 8000 – 193.52 Å. Температура 353 ± 5 К. Плотность в случае TraPPE-UA и OPLS-AA – 0.77 г/см³, в DREIDING – 0.69 г/см³, давление атмосферное. В расчетах используются периодические граничные условия. Шаг интегрирования траектории методом молекулярной динамики 1 фс. Радиус обрезки электростатического и лондон-дженсовского взаимодействий 12 Å для полноатомных потенциалов и 14 Å для потенциала TraPPE-UA. Дальнюю часть кулоновского взаимодействия рассчитывали методом частица–частица–сетка (PPPM) [34]. Расчеты реализовывали в молекулярно-динамическом пакете LAMMPS [35].

Таблица 3. Параметры лондон-дженсовских и кулоновских взаимодействий в потенциалах TraPPE-UA, DREIDING и OPLS-AA

Потенциал	Атом	ϵ , ккал/моль	σ , Å	q/e
TraPPE-UA	CH_2	0.0914	3.95	0
	CH_3	0.195	3.75	0
DREIDING	C	0.0951	3.47	0
	H	0.0152	2.85	0
OPLS-AA	$\text{C}(\text{CH}_3)$	0.066	3.5	+0.18
	$\text{C}(\text{CH}_2)$	0.066	3.5	+0.12
	H	0.03	2.5	–0.06

Вывод системы на равновесие

Для проведения корректных расчетов коэффициента самодиффузии система должна находиться в равновесии. Задание равновесной конфигурации в жидкостях со сложными молекулами считается нетривиальной задачей. Помимо основных термодинамических величин (температура, давление) в процессе релаксации необходимо следить за конфигурационной динамикой молекул. Подобного рода задачи могут быть решены с помощью относительного параметра асимметрии κ^2 , который показывает, как расположены атомы в молекуле относительно центра масс. Он используется для анализа конфигурационных свойств больших молекул [36] и выражается как $\kappa^2 = \frac{3}{2} \frac{\lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4}{(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)^2} - \frac{1}{2}$ ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ – собственные числа тензора инерции молекулы $S_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^{N_{atoms}} m_i (r_i^\alpha - r_{CM}^\alpha)(r_i^\beta - r_{CM}^\beta) / m$, где m_i, r_i^α – масса и координата i -й частицы в α -м направлении, m, r_{CM}^α – масса и координата центра масс молекулы в α -м направлении).

Если $\kappa^2 = 1$, то все атомы молекулы лежат на одной прямой, если $\kappa^2 = 0$ – атомы расположены сферически симметрично относительно центра масс. Когда система выходит на равновесие, относительный параметр асимметрии, усредненный по всем молекулам, должен принимать постоянное значение. Подобный критерий уже применялся ранее при получении предваритель-

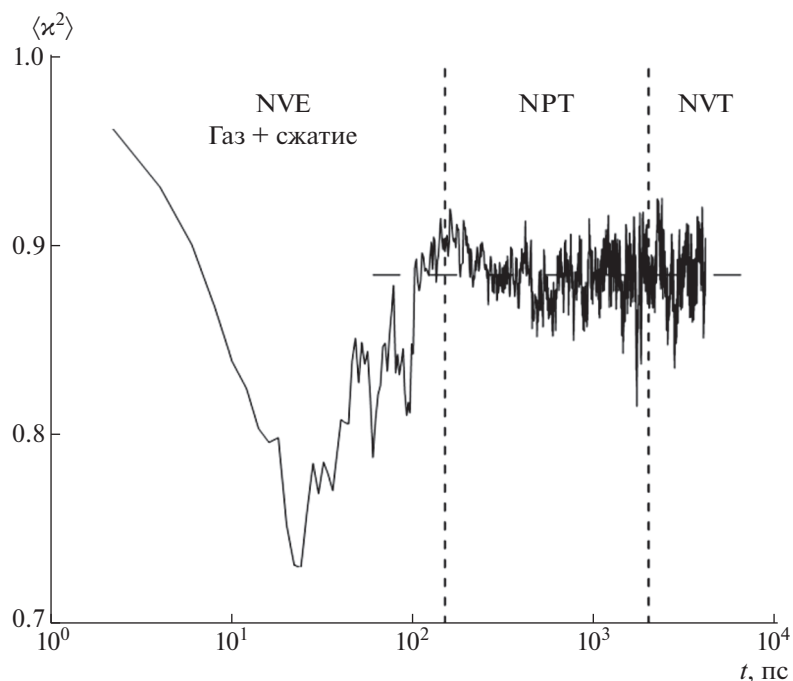


Рис. 1. Динамика усредненного относительного параметра асимметрии $\langle \kappa^2 \rangle$ в процессе вывода системы на равновесие в модели TraPPE-UA. Пояснения в тексте.

ных результатов [37], но в ходе данной работы программа для расчета $\langle \kappa^2 \rangle$ (усреднение по молекулам) была существенно доработана.

Зависимость $\langle \kappa^2 \rangle$ от времени в процессе вывода на равновесие в модели TraPPE-UA представлена на рис. 1. Начальной конфигурацией является газ одинаковых вытянутых молекул, находящихся на расстоянии большем, чем радиус обрезки потенциала, чему соответствует $\langle \kappa^2 \rangle \approx 1$. Молекулам сообщается скорость, соответствующая 500 К. Затем $\langle \kappa^2 \rangle$ начинает уменьшаться, что свидетельствует о начале их движения и скручивании относительно центра масс. В процессе сжатия элементарной ячейки к физической плотности молекулы образуют капли и вытягиваются внутри них (зависимость плотности от времени представлена на рис. 2). На следующем этапе полученная жидкость релаксирует в NPT-ансамбле 2 нс при атмосферном давлении и 353 К. Среднее значение плотности берется на последних 0.5 нс, и при этой плотности жидкость релаксирует в NVT-ансамбле на протяжении 2 нс. При релаксации жидкости в термостатах NPT и NVT $\langle \kappa^2 \rangle$ выходит на постоянное значение и испытывает естественные флуктуации, обусловленные размером ячейки. Данный факт свидетельствует о наличии конфигурационного равновесия в системе. На заключительном этапе производится нагрев жидко-

сти до 700 К в течение 0.1 нс с целью разрушения метастабильных состояний, которые могли образоваться в процессе конденсации (молекулы в силу своей длины могут запутываться и образовывать клубки), и последующая термализация к 353 К. Дальнейшие расчеты проводятся для полученной равновесной конфигурации.

В модели OPLS-AA применяется такой же механизм получения равновесной системы, и плотность с хорошей точностью совпадает с экспериментальной. В модели DREIDING плотность при данных условиях в процессе релаксации в NPT ансамбле получается на 10% ниже экспериментального значения. Из двух возможных вариантов использования потенциала DREIDING (при экспериментальной плотности или при атмосферном давлении) был выбран второй вариант, так как при экспериментальной плотности коэффициент диффузии занижен примерно на порядок по сравнению с экспериментальной величиной.

Основные соотношения

Классическим методом расчета коэффициента самодиффузии является формула Эйнштейна–Смолуховского $\langle \Delta r^2 \rangle = 6Dt$, где $\langle \Delta r^2 \rangle$ – средний квадрат смещения центра масс молекул, t – вре-

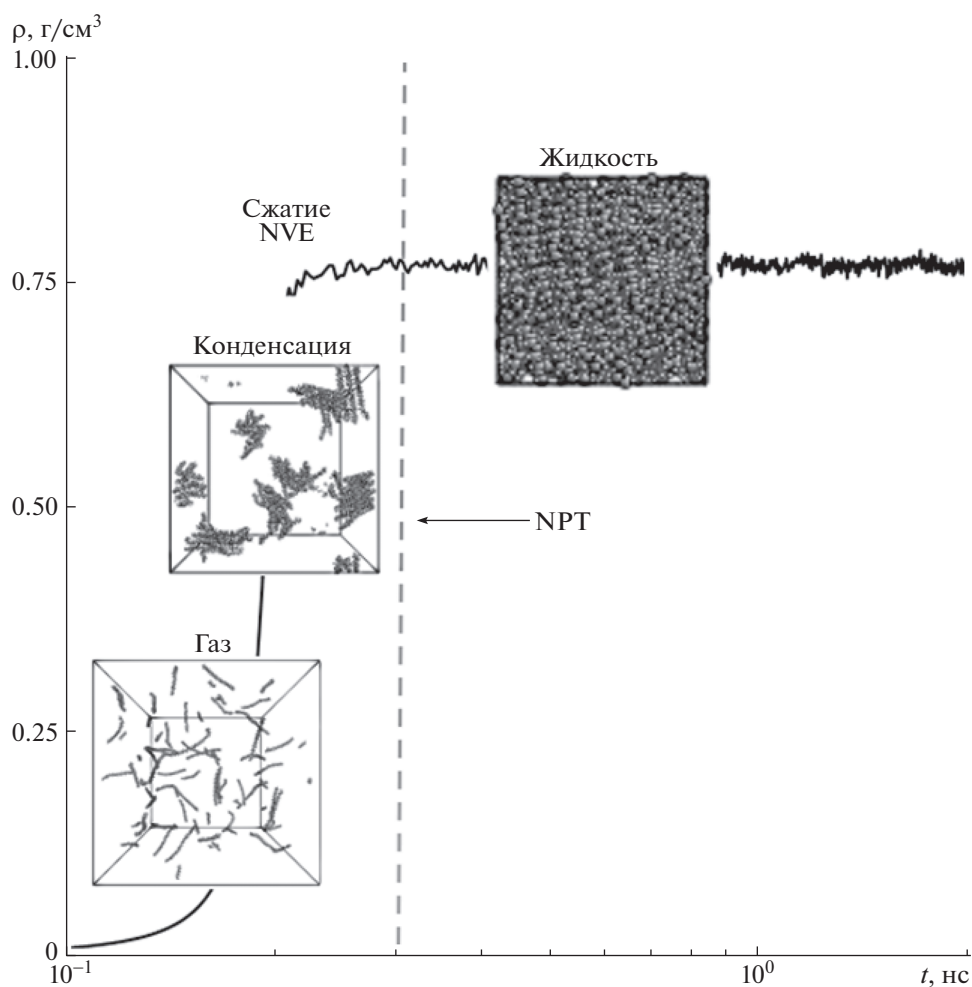


Рис. 2. Зависимость плотности ρ от времени в процессе вывода системы на равновесие в модели TraPPE-UA. На вставках показаны характерные фазы системы, соответствующие текущей плотности.

мя. Усреднение проводится по времени и по молекулам.

Формулы Грина–Кубо, следующие из флуктуационно-диссипационной теоремы, представляют собой более сложные методы расчета коэффициентов переноса. Для коэффициента самодиффузии молекул жидкости D формула имеет вид:

$$D = \int_{t=0}^{\infty} \langle v(0)v(t) \rangle dt / 3, \quad (6)$$

здесь $\langle v(0)v(t) \rangle$ – автокорреляционная функция скоростей (АКФС) центров масс молекул, t – время.

Статистическое усреднение

Результаты расчета должны сопровождаться усреднением по молекулярно-динамической траектории. Для реализации подобного усреднения

траектория может быть разделена на статистически независимые участки. Длина таких участков может быть определена временем динамической памяти t_m . Это время, по прохождении которого система забывает свои начальные условия. Причина данного явления заключается в том, что уравнения Ньютона для каждой частицы решаются численно и, как следствие, отличаются от гипотетического точного решения [3]. Время динамической памяти может быть получено из асимптотики выражений:

$$\begin{aligned} \langle \Delta r^2 \rangle &= \sum_{i=1}^N (r_i(t) - r_i'(t))^2 / N \\ \langle \Delta v^2 \rangle &= \sum_{i=1}^N (v_i(t) - v_i'(t))^2 / N, \end{aligned} \quad (7)$$

где (r, v) и (r', v') – траектории с одинаковыми начальными условиями, но интегрируемые с разными шагами по времени. Асимптотики у данных выражений имеют вид $\langle \Delta r^2 \rangle = A \exp(Kt)$ и

$\langle \Delta v^2 \rangle = B \exp(Kt)$, когда $t < t_m$, и $\langle \Delta r^2 \rangle = 12D(t - t_m)$, $\langle \Delta v^2 \rangle = 2v_{th}^2$, когда $t > t_m$, где D – коэффициент диффузии, $v_{th}^2 = 3k_B T/m$ – тепловая скорость.

Расчет невязок (7) выполняли для центров масс молекул с шагами интегрирования 0.5 и 1.0 фс. В данной системе время памяти составляет около 3 пс.

Сбор статистики для АКФС проводится в несколько этапов. Первый этап является классическим: $\langle v(0)v(t) \rangle = \sum_{i=1}^{N_{mol}} v_i(0)v_i(t)/N_{mol}$, усреднение по молекулам. На втором этапе сдвигается точка отсчета, относительно которой рассчитывается $\langle v(0)v(t) \rangle$, на значение, равное времени динамической памяти t_m : $\langle v(0)v(t) \rangle = \sum_{i=1}^{N_{mol}} v(t_m)v(t_m + t)$. Итоговая АКФС – среднее по всем молекулам системы и статистически независимым точкам отсчета.

В случае расчета среднего квадрата смещений частиц $\langle \Delta r^2 \rangle$ метод усреднения применяется такой же, как и при расчете АКФС.

САМОДИФФУЗИЯ

Формула Эйнштейна–Смолуховского

Классическая зависимость (для Леннард-Джонсовской системы) имеет два степенных участка: баллистический (начальный, обусловлен свободным движением молекулы без столкновений), на котором $\langle \Delta r^2 \rangle \sim t^2$, и диффузионный (обусловлен случайными столкновениями молекул друг с другом), на котором $\langle \Delta r^2 \rangle = 6Dt$.

Расчеты коэффициента самодиффузии для центров масс молекул во всех трех моделях проведены вдоль 1 нс траекторий. Результаты расчетов представлены на рис. 3 в двойном логарифмическом масштабе для отображения степенной зависимости $\langle \Delta r^2 \rangle$ от времени. Пунктирными линиями показаны линейные и квадратичная зависимости.

Степень зависимости на начальном участке равна двум, как и в классических системах. Во всех трех моделях наблюдается промежуточный участок, на котором показатель зависимости меньше единицы. В литературе данный участок называют субдиффузионным [38]. Подобные результаты были получены при исследовании методами молекулярной динамики ионных жидкостей [39] и диффузии мономеров в состоянии со специфичной упаковкой, свойственной расположению хроматина в ядрах клеток эукариот [40]. Принято считать, что субдиффузия отражает ка-

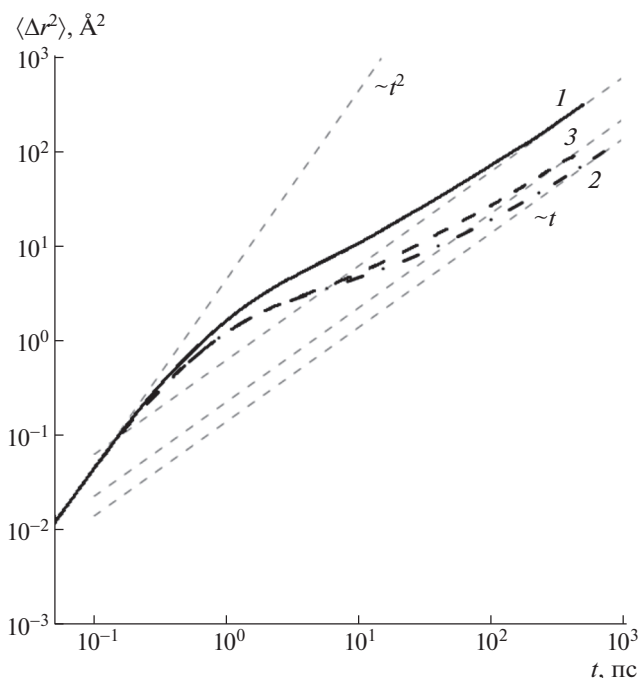


Рис. 3. Зависимость среднеквадратичного смещения центра масс от времени в моделях TraPPE-UA (1), DREIDING (2) и OPLS-AA (3). Серыми пунктирными линиями обозначены классические асимптотики баллистического и диффузионного режимов.

кие-либо затруднения в движении частиц [41, 42]. Исследование диффузии в терминах дробных распределений, частным случаем которых является этот механизм, выполнено в работах [43–46]. В рассматриваемом в данной статье случае замедление диффузии молекул связано с их длиной.

Для определения характера проявляющегося субдиффузионного участка проведен анализ отдельных траекторий молекул исследуемой жидкости. На рис. 4 показана 1 нс траектория центра масс молекулы системы в потенциале DREIDING (количество молекул в расчетной ячейке 3375). Средний пробег центра масс молекулы за такое большое время получается меньшим, чем размер расчетной ячейки (151.14 Å). Отчетливо видны области локализации центра масс. Получается, что диффузия в подобных системах имеет скачкообразный характер с двумя временными масштабами. Первое время обусловлено нахождением внутри области локализации. Второе является временем перехода из одной области в другую, и его значение может быть на несколько порядков меньше. Перескоки положений центров масс молекул обусловлены изменениями их формы.

В модели объединенного атома зависимость $\langle \Delta r^2 \rangle(t)$ выходит на линейный участок, тогда как в случае полноатомных моделей для наблюдения

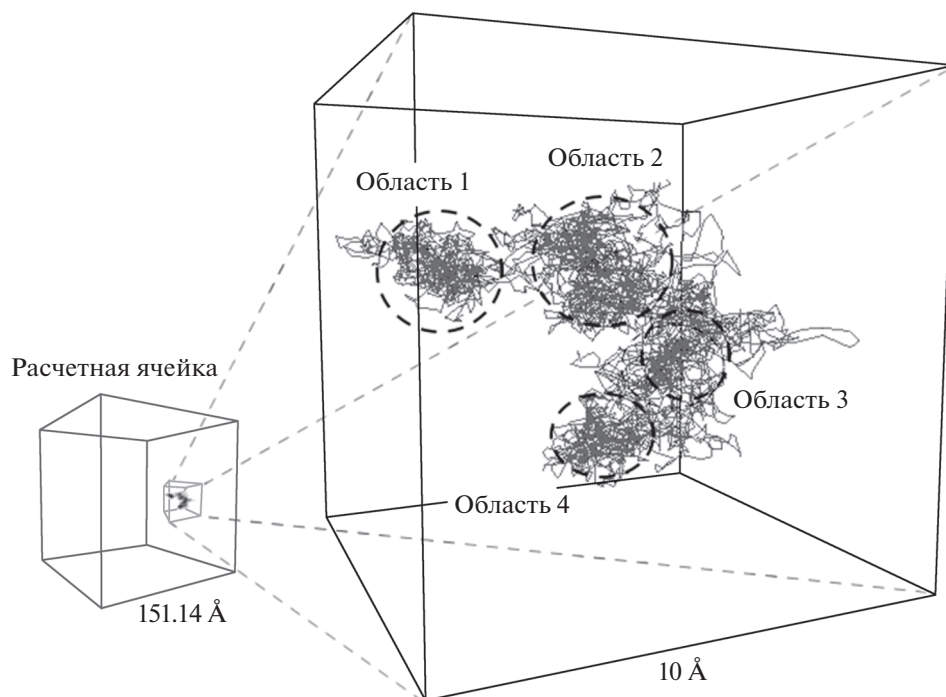


Рис. 4. Динамика центра масс молекулы жидкости в течение 1 нс в модели DREIDING. Для масштаба в левом нижнем углу изображена расчетная ячейка.

диффузионного режима необходимы большие времена. Для этого необходимо как минимум вдвое увеличить длину равновесной траектории. Поэтому коэффициенты самодиффузии в DREIDING и OPLS-AA на текущем этапе рассчитываются из асимптотических аппроксимаций данных зависимостей. Коэффициенты D_{ES} , соответствующие данным асимптотикам, представлены в табл. 4.

Коэффициент диффузии в модели TraPPE-UA получился большим, чем в полноатомных моделях. Причина этого явления заключается том, что молекулы менее затруднены в движении в модели объединенного атома, так как водород исключен из рассмотрения. Подобные эффекты, обусловленные сокращением определенных степеней свободы, обсуждаются в работах по исследованию больших полимерных и белковых молекул [47, 48].

Таблица 4. Коэффициенты самодиффузии, рассчитанные в различных моделях при 353 ± 5 К и 1 атм

Модель	$D_{GK} \times 10^6$ см ² /с	$D_{ES} \times 10^6$ см ² /с
TraPPE-UA	5.8 ± 0.6	5.40 ± 0.38
DREIDING	1.5 ± 0.7	1.03 ± 0.07
OPLS-AA	1.74 ± 0.40	1.68 ± 0.12

Примечание. Экспериментальная величина 2.8×10^{-6} см²/с [57].

Влияние размера системы на коэффициент диффузии при вычислении методом Эйнштейна–Смолуховского почти не проявляется. На рис. 5 показаны результаты расчетов среднеквадратичного смещения в модели TraPPE-UA для 125, 1000 и 8000 молекул. В случае полноатомных потенциалов DREIDING и OPLS-AA зависимость также остается слабой.

Формула Грина–Кубо

АКФС центров масс молекул, нормированные на тепловую скорость, изображены на рис. 6 для трех моделей. Длина расчетной траектории 1 нс.

В газах и жидкостях с небольшими плотностями АКФС спадает к нулю асимптотически [49, 50]. При рассмотрении ионных кластеров в нейтральном газе наблюдаются осцилляции АКФС, связанные с колебаниями иона [51]. В данной работе АКФС уходят в отрицательную область (рис. 6). Причина этого явления заключается в том, что при определенной плотности случаи отскока молекул от эффективного слоя жидкости начинают преобладать над рассеиванием при парных столкновениях [52]. В связи с этим, вектор скорости меняет знак на противоположный, что и отражается на виде АКФС.

В потенциале объединенного атома TraPPE-UA в течение 1 пс АКФС имеет явно завышенный участок, что обусловлено особенностями модели:

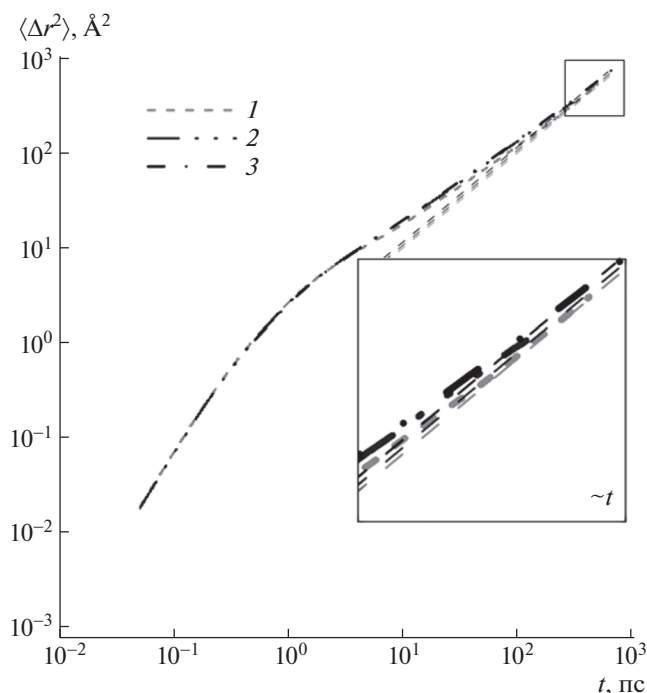


Рис. 5. Зависимость результатов расчета среднеквадратического смещения молекул от размеров системы (количество молекул 125 (1), 1000 (2) и 8000 (3)) в модели TraPPE-UA. Вставка – выделенный крупнее диффузионный участок.

в системе, где водород исключен из рассмотрения, центры масс молекул движутся более свободно. Это обстоятельство и влияет на более плавное затухание АКФС. Обе полноатомные модели на начальном участке хорошо согласуются друг с другом. В данном рассмотрении водороды способствуют “зацеплению” молекул жидкости и, как следствие, АКФС спадают быстрее.

Важным вопросом при исследовании диффузии является получение асимптотик АКФС. Например, в работе [53] продемонстрировано наличие двух экспоненциальных участков в случае диффузии наночастицы лития в аргоне. Поведение АКФС на больших временах для сложных молекул является важным результатом данной работы.

При рассмотрении систем недостаточно большого размера не удастся выделить определенной аналитической зависимости на больших временах из-за отсутствия достаточной статистики и влияния периодических граничных условий (рис. 7). При расчете со 125 молекулами корреляции скорости наблюдаются до времени L_{125}/v_s (v_s оценивается через скорость звука в алканах – 1500 м/с), в течение которого звуковая волна, возникающая из-за периодичности, успевает пересечь систему [53, 54]. Расчет для системы с 1000 молекул демонстрирует тот факт, что помимо граничных

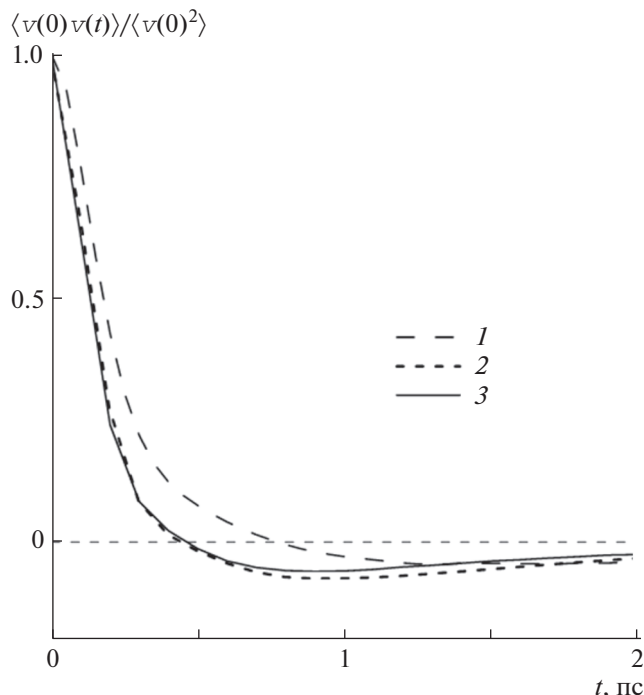


Рис. 6. Нормированные автокорреляционные функции скорости в моделях TraPPE-UA (1), DREIDING (2) и OPLS-AA (3).

условий свой вклад вносят вычислительные особенности. Поэтому для наблюдения асимптотики необходимо рассмотрение больших систем, включающих в себя больше 2×10^5 атомов, что эквивалентно 8000 молекулам в модели TraPPE-UA и 3375 молекулам в полноатомных моделях DREIDING и OPLS-AA.

В модели TraPPE-UA отчетливо виден переход АКФС в степенной режим $\langle v(0)v(t) \rangle \sim t^{-1.5}$ при 3 пс (рис. 8). Подобная асимптотика имеет теоретическое обоснование для газов и жидкостей при небольших плотностях (когда АКФС строго положительна). Причина такого поведения заключается в коллективном движении молекул жидкости [52, 55, 56]. Проявление данной асимптотики свидетельствует о том, что в TraPPE-UA механизм диффузии почти не отличается от классического, что также подтверждается относительно незаметным субдиффузионным участком в зависимости Эйнштейна–Смолуховского.

Отклонения от классического представления (режим $\langle v(0)v(t) \rangle \sim t^{-2.0}$) наблюдаются в полноатомных подходах (рис. 8). Существование областей локализации центров масс молекул замедляет процесс диффузии, что и отражается на более быстром спаде АКФС к нулю.

Вопрос обрезки интеграла (6) является ключевым на протяжении многих лет и обсуждается во

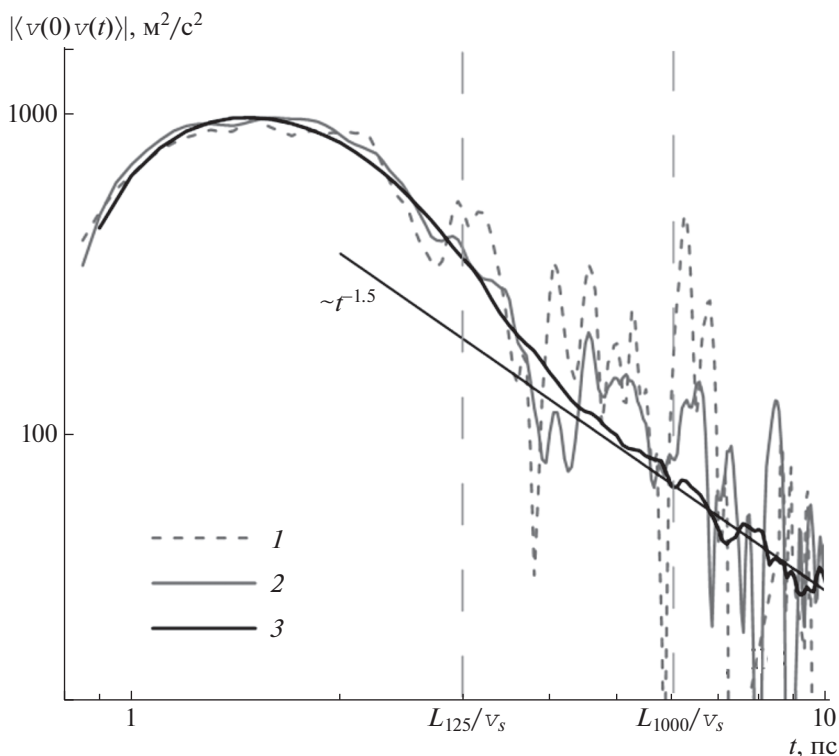


Рис. 7. Зависимость модуля автокорреляционной функции от размеров системы (количество молекул 125 (1), 1000 (2) и 8000 (3)) в модели TraPPE-UA.

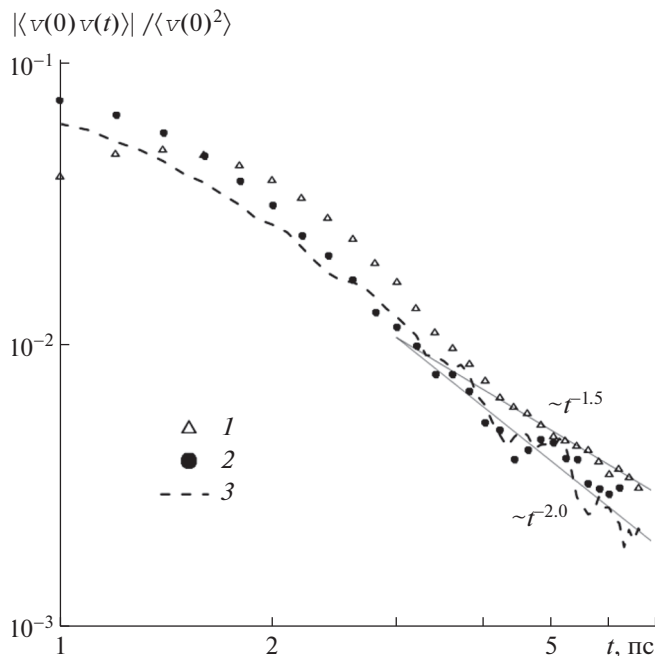


Рис. 8. Асимптотики модуля нормированной автокорреляционной функции в TraPPE-UA (1), DREIDING (2) и OPLS-AA (3). В модели TraPPE-UA расчет для 8000 молекул, в DREIDING и OPLS-AA – для 3375. Серыми линиями изображены аналитические продолжения.

многих работах, связанных с расчетом коэффициентов переноса методами Грина–Кубо. Пороговым значением, до которого из физических соображений нужно интегрировать АКФС, является время $t_s \sim L/v_s$, но в случае сложных жидкостей необходимо введение дополнительных поправок. С данной проблемой столкнулись авторы работ [5, 6] при расчете коэффициентов диффузии ионных жидкостей: метод Грина–Кубо давал более высокие значения, чем соотношение Эйнштейна–Смолуховского.

В простых системах асимптотический вклад не играет большой роли, так как АКФС затухает гораздо быстрее, чем в исследуемой жидкости. При пренебрежении данным вкладом и обрезке АКФС на времени L/v_s в исследуемой жидкости коэффициент диффузии получается в полтора–два раза бóльшим, чем значение, найденное методом Эйнштейна–Смолуховского. Например, в TraPPE-UA в методе Грина–Кубо значение D_{GK} оказалось равным $8.41 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, а $D_{ES} = 5.4 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Ситуация изменяется, если к численному интегралу D_{Num} добавить вклад асимптотического предела АКФС D_{Asimp} : $D_{GK} = D_{Num} + D_{Asimp}$. В этом случае наблюдается лучшее согласие методов.

Результаты расчетов D_{ES} и D_{GK} , а также экспериментальное значение при заданных условиях [57] представлены в табл. 4. В случае метода Эйнштейна–Смолуховского указанные погрешности являются статистическими (усреднение проводится по независимым начальным конфигурациям). При расчете методом Грина–Кубо ошибка определяется вариацией степени асимптотики АКФС, так как небольшое изменение значения показателя влечет за собой достаточно существенное изменение величины соответствующего интеграла. Средние значения D_{GK} и погрешности σ_{GK} вычисляются из соотношений: $D_{GK} = (D_{max} + D_{min})/2$, $\sigma_{GK} = D_{max} - D_{min}$ (D_{min} и D_{max} – минимальные и максимальные коэффициенты диффузии, определяемые соответствующими вариациями степени аналитического продолжения функции).

При вычислении коэффициента диффузии с заданной точностью соотношение Эйнштейна–Смолуховского требует в несколько раз меньший объем статистики, чем метод Грина–Кубо. Это объясняется тем, что такие факторы, как периодические граничные условия, время памяти, недостаток статистики влияют на определение асимптотического предела АКФС, используемой в формуле Грина–Кубо.

СДВИГОВАЯ ВЯЗКОСТЬ

Для броуновской частицы существует соотношение Стокса–Эйнштейна, связывающее коэффициенты вязкости η и диффузии D при заданной температуре T через радиус частицы r : $D\eta/kT = 1/6\pi r$.

В случае полимеров имеется модифицированное соотношение, основанное на ряде экспериментальных данных и последующем теоретическом обосновании: $D\eta/k_B T = \rho \bar{h}^2/36M$, где ρ – плотность исследуемой жидкости, \bar{h} – среднее расстояние между концевыми атомами молекулы, M – молекулярная масса [58].

Для оценки коэффициента вязкости n -триаконтана использовали модифицированную формулу Стокса–Эйнштейна, так как данная молекула имеет вытянутую форму и не может быть аппроксимирована сферической частицей. Также в исследуемой жидкости наблюдаются особенности диффузии (свойственные сложным системам), которые демонстрируют невозможность использования классического соотношения для коэффициентов переноса.

Длина C–C-связи l в алканах составляет около 1.5 Å. Равновесный угол C–C–C может быть принят равным 109.5°, так как атомы углерода в молекулах алканов имеют гибридизацию sp^3 .

Поэтому длина молекулы L в равновесной конфигурации может быть представлена как $L = 29l/\sin(109.5/2)$ (в скелете молекулы 30 атомов углерода). Значение L составляет соответственно 35.5 Å. Средняя длина молекулы n -триаконтана \bar{h} в жидкости с учетом всевозможных изгибов лежит в диапазоне 20–30 Å.

Оценку коэффициента вязкости проводили при следующих параметрах: $\rho = 0.77$ г/см³, $\bar{h} = 25$ Å, $M = 422.5$ г/моль, $T = 353$ К и $D = 1.68 \times 10^{-6}$ см²/с (коэффициент диффузии, рассчитанный в потенциале OPLS-AA). Основной вклад в погрешность оценки вносит определение среднего расстояния между концевыми атомами молекулы. При учете данного факта можно оценить относительную ошибку полученного значения: $\sigma_\eta/\bar{\eta} = 2\sigma_h/\bar{h} = 0.4$. Сдвиговая вязкость при этом составила 5.5 ± 2.2 мПа·с. Экспериментальная величина при данной температуре равна 4.87 мПа·с [59].

Совпадение оценки коэффициента вязкости с экспериментальным значением в пределах погрешности свидетельствует о применимости соотношения Стокса–Эйнштейна, предложенного для полимеров, в случае высших n -алканов. Данный результат также подтверждает тот факт, что классические соотношения, полученные для броуновских частиц, не применимы в случае n -алканов из-за их относительно большой длины. В перспективе многомасштабные модели подобных систем, возможно, дадут возможность уточнить модели пробойных явлений в трансформаторных маслах (см., например, работы [60, 61]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована применимость классических методов расчета коэффициентов диффузии и вязкости в случае жидкого n -триаконтана, а также соответствующие механизмы диффузии.

Расчеты в трех разномасштабных моделях посредством соотношения Эйнштейна–Смолуховского продемонстрировали, что в случае длинных n -алканов механизм диффузии отличается от классического и существует выраженный субдиффузионный участок (рис. 3). Причиной появления этого участка является скачкообразный механизм движения молекул, имеющий два масштаба по времени. Первое время обусловлено нахождением центра масс молекулы внутри метастабильной области локализации, второе – быстрым перескоком в соседнюю область (рис. 4). Коэффициент диффузии может быть найден из линейного участка зависимости среднеквадратичного смещения центров масс от времени.

Метод Грина–Кубо в случае сложных жидкостей является более вычислительно затратным,

чем соотношение Эйнштейна—Смолуховского, так как требует рассмотрения больших систем для наблюдения асимптотики автокорреляционной функции скоростей (рис. 7). Аналитический вклад данной асимптотики в интеграл обеспечивает совпадение значений коэффициента диффузии во всех моделях с величинами, полученными из соотношения Эйнштейна—Смолуховского, в пределах вычислительной точности.

Особенности используемой модели межатомного взаимодействия отражаются на результатах расчета коэффициента диффузии. В случае соотношения Эйнштейна—Смолуховского зависимость $\langle \Delta r^2 \rangle(t)$ в TгаPPE-УА имеет почти классический вид (из-за отсутствия в системе водорода молекулы движутся более свободно), в полноатомных потенциалах более явно заметно замедление диффузии вследствие “зацепления” водородов. При расчете методом Грина—Кубо особенности подхода сказываются на показателях степени асимптотических хвостов АКФС — в полноатомных моделях функция затухает быстрее.

В связи с этим коэффициент диффузии в модели TгаPPE-УА получился завышенным 5.4×10^{-6} см²/с. В полноатомных подходах найденные значения лежат ближе к экспериментальному (2.8×10^{-6} см²/с): в DREIDING 1.03×10^{-6} см²/с, в OPLS-AA 1.68×10^{-6} см²/с.

Модифицированное соотношение Стокса—Эйнштейна для полимеров, учитывающее эффекты, обусловленные длиной молекул, позволяет оценивать вязкость высших *n*-алканов. Полученное значение 5.5 ± 2.2 (мПа с) в пределах погрешности метода совпадает с экспериментальным (4.87 мПа с).

Расчеты в настоящей работе проведены на суперкомпьютере МВС-100К Межведомственного компьютерного центра Российской академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maxwell J.C. // Philos. Mag. 1860. V. 4. Ser. 19. P. 19.
2. Green M.S. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 398.
3. Норман Г.Э., Стегайлов В.В. // Матем. моделирование. 2012. Т. 24. № 6. С. 3.
4. Ryckaert J.P., Bellemans A. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 30. P. 123.
5. Kowsari M.H., Alavi Saman, Ashrafizaadeh Mahmud, Najafi Bijan // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. P. 224508.
6. Liu H., Maginn E., Visser A.E., Bridges N.J., Fox E.B. // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. P. 7242.
7. Viscardy S., Servantie J., Gaspard P. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. № 18. P. 1.
8. Helfand E. // Phys. Rev. 1960. V. 119. P. 1.
9. Assael M.J., Dymond J.H., Papadaki M., Patterson P.M. // Int. J. Thermophys. 1992. V. 13. P. 269.
10. Blanco P., Bou-Ali M.M., Platten J.K., Urteaga P., Madariaga J.A., Santamaria C. // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. P. 174504.
11. Carlos Vega, Abascal Jose L.F. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 19663.
12. Smirnov G.S., Stegailov V.V. // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V. 4. P. 3560.
13. Orekhov N.D., Stegailov V.V. // Carbon. 2015. V. 87. P. 358.
14. Fomin Yu.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N. // J. Comp. Chem. 2015. V. 36. № 12. P. 901.
15. Fomin Yu.D. // J. Comp. Chem. 2013. V. 34. P. 2615.
16. Padilla P., Toxvaerd S. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 1. P. 509.
17. Padilla P., Toxvaerd S. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 8. P. 5650.
18. Mayo S.L., Olafson B.D., Goddard III W.A. // J. Chem. Phys. 1990. V. 101. P. 8897.
19. Li C., Strachan A. // Polymer. 2011. V. 52. № 13. P. 2920.
20. Li C., Medvedev G.A., Lee E.W., Kim J., Caruthers J.M., Strachan A. // Polymer. 2012. V. 53. № 19. P. 4222.
21. Jorgensen W.L., Maxwell D.C., Tirado-Rives J. // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 45. P. 11225.
22. Feng H., Gao W., Nie J., Wang J., Chen X., Chen L., Liu X., Ludeman H., Sun Z. // J. Mol. Model. 2013. V. 19. № 1. P. 73.
23. Liu H., Maginn E., Visser A.E., Bridges N.J., Fox E.B. // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. P. 7242.
24. Martin M.G., Siepmann J.I. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 14. P. 2569.
25. Campañá C., Miller R.E. // Mol. Simulat. 2013. V. 39. № 11. P. 882.
26. Hernandez D.A., Domínguez H. // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. № 13. P. 134702.
27. Moore J.D., Cui S.T., Cochran H.D., Cummings P.T. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 19. P. 8833.
28. Payal R.S., Balasubramanian S., Rudra I., Tandon K., Mahlke I., Doyle D., Cracknell R. // Mol. Simulat. 2012. V. 38. № 14–15. P. 1234.
29. Berlin A.I., Mazo M.A., Strel'nikov I.A., Balabaev N.K. // Pol. Sci. Ser. D. 2015. V. 8. № 2. P. 85.
30. Tsige M., Curro J.G., Grest G.S., McCoy J.D. // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 2158.
31. Зубова Е.А., Балабаев Н.К., Маневич Л.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2002. Т. 121. № 4. С. 884.
32. Rapaport D.C. The Art of Molecular Dynamics Simulation. Cambridge: Cambridge Univ. Press. Sci., 2004.
33. Norman G.E., Stegailov V.V. // Mathem. Mod. Comp. Simul. 2013. V. 5. P. 305.
34. Hockney R.W., Eastwood J.W. Computer Simulation Using Particles. New York: Adam Hilger, 1989.
35. Plimpton S. // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. № 1. P. 1.
36. Blavatska V., Janke W. // J. Chem. Phys. 2010. V. 133. № 18. P. 184903.
37. Kondratyuk N.D., Norman G.E., Lankin A.V., Stegailov V.V. // J. Phys., Conf. Ser. 2015. V. 653. P. 012107.
38. Дворецкая О.А., Кондратенко П.С., Матвеев Л.В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2010. Т. 137. № 1. С. 67.

39. *Ивановскис Г., Норман Г.Э., Усманова Д.Р.* // Докл. РАН. 2012. Т. 447. № 2. С. 150.
40. *Tamm M.V., Nazarov L.I., Gavrilov A.A., Chertovich A.V.* // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. P. 178102.
41. *Фаткуллин Н.Ф., Яценко Г.А., Kimmich R., Fisher E.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1998. Т. 114(2). № 8. С. 538.
42. *Banks D.S., Fradin C.* // Biophys. J. 2005. V. 89. № 5. P. 2960.
43. *Шкилев В.П.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2010. Т. 137. № 1. С. 183.
44. *Шкилев В.П.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2007. Т. 132(5). № 11. С. 1214.
45. *Учайкин В.В.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2003. Т. 124(4). № 10. С. 903.
46. *Учайкин В.В.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2013. Т. 143(6). С. 1039.
47. *Hess B., Len S., van der Vegt N., Kremer K.* // Soft Matter. 2006. V. 2. № 5. P. 409.
48. *Harmandaris V.A., Kremer K.* // Soft Matter. 2009. V. 5. № 20. P. 3920.
49. *Рудяк В.Я., Белкин А.А., Иванов Д.А., Егоров В.В.* // ТВТ. 2008. Т. 46. № 1. С. 35.
50. *Chtchelkatchev N.M., Ryltsev R.E.* // Pis'ma v ZhETF. 2015. V. 102. № 10. P. 732.
51. *Lankin A.V., Norman G.E., Orekhov M.A.* // J. Phys., Conf. Ser. 2015. V. 653. P. 012155.
52. *Haile J.M.* Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods. Chichester: Wiley, 1992.
53. *Rudiyak V.Ya., Krasnolutskii S.L., Ivanov D.A.* // Microfluid. Nanofluid. 2011. V. 11. № 4. P. 501.
54. *Рудяк В.Я., Харламов Г.В., Белкин А.А.* // ТВТ. 2001. Т. 39. № 2. С. 283.
55. *Alder B.J., Wainwright T.E.* // Phys. Rev. A. 1970. V. 1. № 1. P. 18.
56. *Ryltsev R.E., Chtchelkatchev N.M.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. P. 124509.
57. *Vardag T., Karger N., Lüdemann H.D.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 8. P. 859.
58. *Beuche F.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 1959.
59. *Wohlfarth C., Wohlfahrt B.* Pure Organic Liquids 18B. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2002.
60. *Apfelbaum M.S., Apfelbaum E.M.* // J. Electrostat. 2001. V. 50. P. 129.
61. *Apfelbaum M.S.* // Surf. Eng. Appl. Electrochem. V. 45. № 2. P. 102.