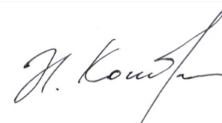


На правах рукописи



Кондратюк Николай Дмитриевич

**Предсказание транспортных свойств
углеводородов
методами молекулярной динамики**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» на кафедре физики высокотемпературных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенный институт высоких температур РАН.

Научный руководитель: **Норман Генри Эдгарович**

доктор физико-математических наук,
ФГАОУ ВО НИУ «Высшая школа экономики», главный научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Бриллиантов Николай Васильевич**

доктор физико-математических наук,
АНОО ВПО «Сколковский институт науки и технологий», профессор

Балабаев Николай Кириллович

кандидат физико-математических наук,
ФГУ ФИЦ «Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук», ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится 25 марта 2020 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.097.01 при ФГБУН Институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, расположенном по адресу: 108840, г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе, стр.14.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИФВД РАН www.hppi.troitsk.ru.

Автореферат разослан «_____» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к. ф.-м. н.



Валянская Т.В.

Общая характеристика работы

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Актуальность исследования молекулярных жидкостей заключается в том, что они входят в состав промышленных жидкостей и биологических систем. Коэффициенты диффузии и вязкости являются ключевыми свойствами, необходимыми для мультимасштабного моделирования физических процессов, дополняющего экспериментальный подход. Примерами подобных задач являются режимы течения жидкости в механизмах [1, 2] и в межпоровом пространстве [3]. В последние десятилетия методы классической молекулярной динамики (МД) широко применяются для получения физико-химических свойств [4–19].

Среди методов расчета транспортных свойств можно выделить две концептуально различающихся группы. Первая группа основывается на равновесных методах Грина-Кубо и Эйнштейна. В работе [5] в 2015 году разработан подход, позволяющий добиться сходимости интеграла Грина-Кубо для вязкости в сильно вязких молекулярных системах. Анализ вкладов компонент потенциала межатомного взаимодействия в интеграл Грина-Кубо был выполнен только для атомарных жидкостей в работах [7] и [8].

Вторая группа методов относится к неравновесной молекулярной динамике. Реологические свойства получаются из отклика вещества на возмущение. Последние работы демонстрируют хорошее согласие рассчитанной вязкости сквалена $C_{30}H_{50}$ [12] и изононана [13] с экспериментом для высоких давлений.

Определение предсказательной способности — важная фундаментальная задача, верифицирующая описание межатомного взаимодействия в веществе. В недавних работах [17, 18] проводится развернутое сравнение различных силовых полей класса I на предмет воспроизведения экспериментальных свойств углеводородов. Семейство потенциалов класса II, обладающих более детальным разложением внутримолекулярной энергии и другой формой дисперсионных взаимодействий, разрабатывается для промышленных задач [20].

Цели и задачи диссертационной работы:

1. Исследование особенностей диффузии молекул в углеводородах.
2. Решение проблемы эквивалентности методов Эйнштейна-Смолуховского и Грина-Кубо для расчета коэффициента самодиффузии в сложных системах.
3. Характеристика предсказательной способности потенциалов межатомного взаимодействия для жидких углеводородов.
4. Анализ вкладов валентных и невалентных компонент тензора вязких напряжений в интеграл Грина-Кубо для молекулярных систем.
5. Оптимизация метода расчета вязкости через формулу Грина-Кубо.
6. Предсказание зависимости коэффициента вязкости разветвленного алкана от давления в диапазоне от 0.1 МПа до 1 ГПа.

Научная новизна.

1. Показана связь механизмов движения молекул в жидкости $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$ с субдиффузионным участком зависимости среднеквадратичного смещения от времени. Рассматривается влияние температуры на субдиффузию.
2. Решена проблема эквивалентности методов Эйнштейна-Смолуховского и Грина-Кубо, встречающаяся во многих работах (например, [9, 21]), в которых метод Грина-Кубо систематически завышает коэффициент диффузии.
3. Регулярно публикуются работы, представляющие сравнение потенциалов по предсказательной способности [17, 18]. В диссертации исследована способность наиболее распространенных силовых полей согласованно воспроизводить уравнение состояния и транспортные коэффициенты жидких алканов.
4. Кинетический и потенциальный вклады в интеграл вязкости Грина-Кубо для атомарных систем рассматривались ранее [7, 8]. Разработан метод анализа компонент интеграла для молекулярных жидкостей. Показано, что вклад валентных взаимодействий в вязкость сопоставим с парным.
5. Авторы метода временной декомпозиции [5] не дают интерпретации параметрам аппроксимации интеграла вязкости. Показана связь параметров с характерными временами автокоррелятора тензора вязких напряжений.

6. Хорошим показателем научной новизны является ежегодный конкурс The Industrial Fluid Properties Simulation Challenge в США [22], проводящийся лидерами физико-химической индустрии. В конкурсе оценивается возможность предсказания вязкости смазочных жидкостей при высоких давлениях.

Научная значимость работы состоит в исследовании механизмов движения молекул в углеводородах, согласовании методов расчета для сложных молекулярных систем, сравнении существующих моделей вещества, анализе вкладов в интеграл Грина-Кубо для вязкости, интерпретации параметров аппроксимации для метода временной декомпозиции и демонстрации возможности точного расчета вязкости при высоких давлениях равновесным методом.

Практическая значимость работы заключается в разработке вычислительных методик получения свойств жидких углеводородов в областях фазовой диаграммы, где эксперимент затруднителен. Работа заняла 2-е место на конкурсе The 10th Industrial Fluid Properties Simulation Challenge, 2018, USA.

Методология и методы исследования. Применяется теоретический подход, основывающийся на результатах расчетов методами классической молекулярной динамики. Для описания межатомных взаимодействий в жидкостях используются различные классические силовые поля. Расчеты выполняются в пакете LAMMPS [23] на суперкомпьютерах МСЦ РАН и ОИВТ РАН.

Положения, выносимые на защиту:

1. В жидкости $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$ существует как минимум два механизма движения центров масс молекул: колебания центра масс молекулы в ограниченной области и проскальзывание молекулы целиком сквозь окружение. Скорость диффузии определяется преобладанием одного механизма над другим.

2. Решение проблемы эквивалентности методов Эйнштейна-Смолуховского и Грина-Кубо для самодиффузии заключается в разделении интеграла Грина-Кубо на численную и аналитическую части, являющуюся интегралом от асимптотики автокорреляционной функции скорости центров масс молекул.

3. Потенциалы класса I не позволяют согласованно рассчитать уравнение состояния (УРС) и коэффициент диффузии D жидкости n -C₃₀H₆₂. Силовое поле класса II COMPASS обладает лучшей предсказательной способностью: при точном описании УРС отклонение D от эксперимента составляет 20%.

4. Создана методика анализа вкладов валентных и невалентных компонент тензора вязких напряжений в интеграл вязкости Грина-Кубо. Вклад валентных взаимодействий в вязкость сопоставим с парным, а величина вкладов растет экспоненциально с увеличением длины молекулы n -алкана.

5. Предложена оптимизация метода временной декомпозиции для расчета вязкости. Использование двух характерных времен затухания автокоррелятора тензора вязких напряжений в качестве параметров аппроксимации интеграла Грина-Кубо улучшает сходимость метода.

6. Разработана предсказательная методика для расчета уравнения состояния и коэффициента вязкости смазочных жидкостей. На ее основании предсказана вязкость изононана в диапазоне от 0.1 МПа до 1 ГПа.

Степень достоверности результатов заключается во внутренней самосогласованности расчетов коэффициентов переноса двумя методами и сравнении всех результатов с экспериментальными данными. Согласие при вычислении самодиффузии достигается использованием двух методов: Эйнштейна-Смолуховского и Грина-Кубо. Расчеты коэффициента вязкости проводятся как методом Грина-Кубо, так и из неравновесной молекулярной динамики.

Апробация результатов выполнена на следующих конференциях: Научные конференции МФТИ (Москва, 2014-2019), XV Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ (Москва, 2018), Российские симпозиумы «Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования» (Новый Афон, Абхазия, 2015-2019), International Conferences on Equations of State for Matter (Эльбрус, 2016, 2018), International Conferences on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (Эльбрус, 2015, 2017, 2019), XXth Research Workshop Nucleation Theory and Applications (Дубна, 2016), International Conference

"Supercomputer Simulations in Science and Engineering" (Москва, 2016), 7-th School-Conference on Atomistic Simulation of Functional Materials (Москва, 2018), XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Санкт-Петербург, 2019), Russian-Japanese Symposium on Computational Materials and Biological Sciences (Худжанд, Таджикистан, 2016), Workshop on Understanding Quantum Phenomena with Path Integrals (Trieste, Italia, 2018), Foundations of Molecular Modeling and Simulation 2018 (Delavan, USA, 2018), Workshop "Modeling Supramolecular Structures with LAMMPS" (Philadelphia, USA, 2018), 18th American Institute of Chemical Engineers Annual Meeting (Pittsburgh, USA, 2018).

Результаты представлены на конкурсах научных работ ОИВТ РАН (1 место в 2015, 3 место в 2017, 3 место в 2019) и на Международной конференции-конкурсе молодых физиков 2019 в ФИАН (1 место).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 29 печатных работах, из них 9 статей в рецензируемых журналах, 2 статьи в сборниках трудов конференций и 18 тезисов докладов.

Личный вклад автора. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Все включенные в диссертацию результаты получены лично автором. Автор принимал участие в обработке, анализе и обсуждении результатов, изложенных в настоящей работе, и в подготовке публикаций в печать.

Структура диссертации состоит из обзора литературы, трех глав, заключения, списка сокращений и библиографии. **Объем диссертации** 99 страниц, включая 32 рисунка. Библиография включает 151 наименование.

Содержание работы

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель, аргументированы научная новизна и практическая значимость исследований, представлены выносимые на защиту научные положения.

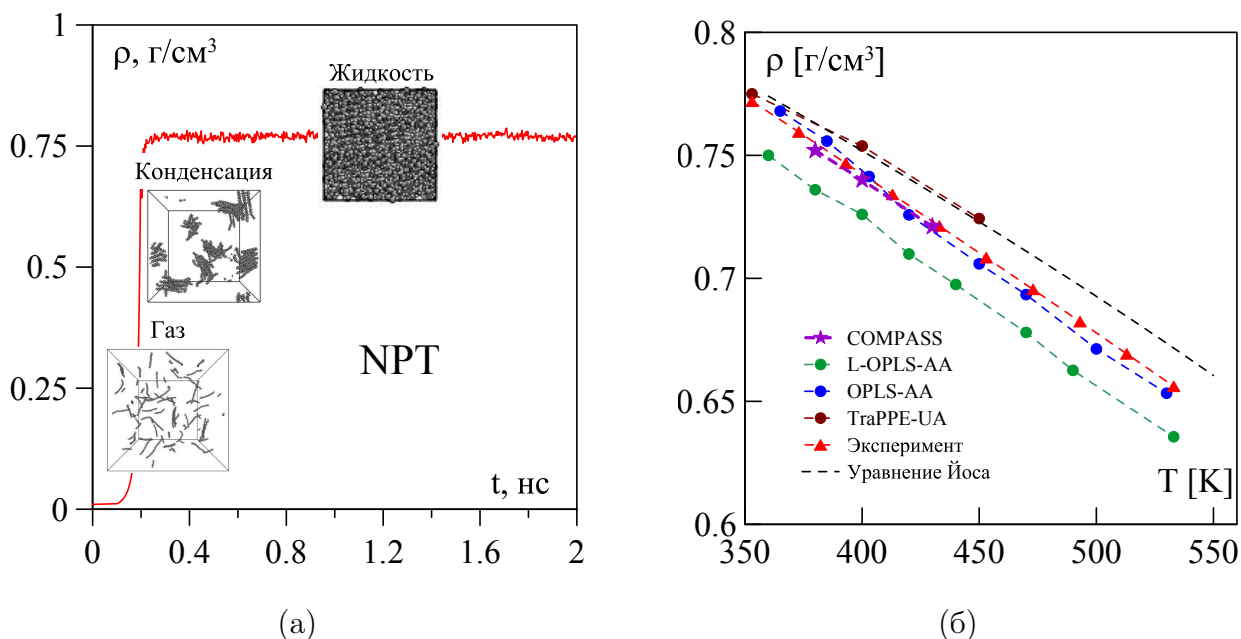


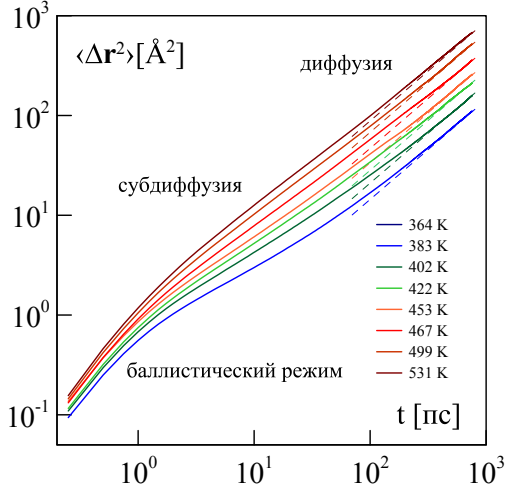
Рис. 1: **1a**: Зависимость плотности от времени в процессе получения равновесных конфигураций системы $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$. **1б**: Уравнение состояния жидкости $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$ при атмосферном давлении. Красные треугольники — эксперимент [24], черный пунктир — УРС [25].

В первой главе представлена информация об используемых в диссертации методах, а также история развития области. В разделе 1.1 кратко изложен метод молекулярной динамики. В разделе 1.2 описываются потенциалы межатомного взаимодействия. Методы расчета коэффициентов переноса с краткой теоретической справкой даны в разделе 1.3. В конце главы приводится литературный обзор по истории исследований свойств углеводородов.

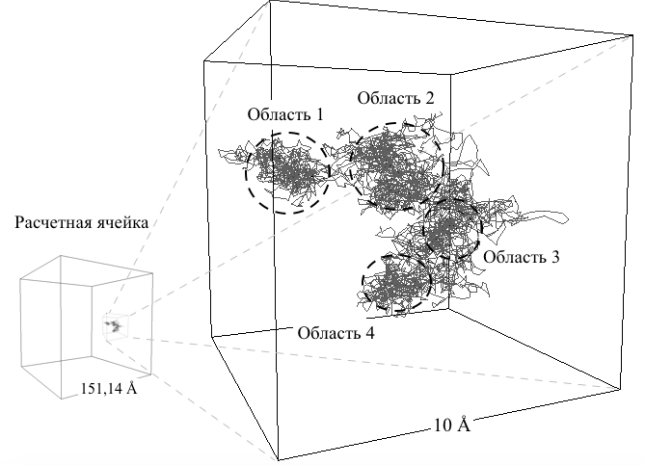
Во второй главе приведены результаты исследования самодиффузии в жидком n -триаконтане (высший алкан) в широком температурном диапазоне.

В разделе 2.1 описан процесс вывода модели жидкости $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$ на равновесие (см. Рис 1a). Равновесные конфигурации получаются путем сжатия газа разреженных молекул к плотности, соответствующей жидкости, и релаксации в изобарно-изотермическом ($P = 1$ атм.) и каноническом ансамблях.

Расчеты самодиффузии жидкого n -триаконтана выполнены для полученных в ходе релаксации точек уравнения состояния (УРС), представленных на Рис. 1б. Потенциалы Optimized Potentials for Liquid Simulations All-Atom (OPLS-AA) [26] и Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation



(a)



(б)

Рис. 2: 2a: СКС центров масс молекул для различных температур. 2б: Динамика центра масс молекулы жидкости в течение 1 нс. В левом нижнем углу изображена расчетная ячейка.

Studies (COMPASS) [20] воспроизводят экспериментальные значения плотностей из книги Татевского [24]. Модель L-OPLS-AA [27] систематически занижает плотность исследуемой жидкости на 2-3 %. Модель Transferable Potentials for Phase Equilibria United-Atom (TraPPE-UA) [28] предсказывает величины плотностей, которые лежат близко к эмпирическому уравнению состояния [25].

В разделе 2.2 представлены результаты расчета среднеквадратичных смещений (СКС) $\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle(t)$ центров масс молекул. В простых системах СКС имеет два непрерывно связанных режима: баллистический режим $\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle = v^2 t^2$ на малых временах и диффузионный $\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle = 6Dt$, обусловленный стохастическими столкновениями. В работе [29] предсказывается общая асимптотика СКС:

$$\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle(t) \simeq 6Dt + \sum_{n=1}^{\infty} a_n t^{1/2^n} + const. \quad (1)$$

В простых жидкостях субдиффузии нет из-за доминирования первого члена.

В случае жидкости $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$, СКС имеет промежуточный субдиффузионный участок $\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle \sim t^\alpha$, $\alpha < 1$ (см. Рис. 2a). Явление субдиффузии соответствует второй части уравнения (1) для СКС. Субдиффузия изучается в ряде теоретических, расчетных и экспериментальных работ [30–33]. Причины наблю-

дения субдиффузии объясняются существованием двух временных масштабов. Для обоснования этого факта выполнен анализ отдельных траекторий молекул жидкости (пример на Рис. 26). Явно видны области локализации центра масс молекулы. Первый временной масштаб обусловлен нахождением центра масс молекулы в данных областях. Второе время — переход из одной области в другую, и его значение может быть на несколько порядков меньше. При повышении температуры время нахождения в области локализации уменьшается, что отражается на постепенном исчезновении субдиффузионного участка (Рис. 2а).

В разделе 2.3 рассматриваются автокорреляционные функции скоростей (АКФС) центров масс молекул (Рис. 3а). Отрицательная область АКФС типична для атомных жидкостей из-за большей частоты отскакивающих соударений, чем рассеивающих [34]. Природа отрицательной области АКФС в случае $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$ объясняется молекулярным запутыванием.

Поведение АКФС на больших временах имеет физическую природу [16, 35–37]. В общем виде АКФС молекул раскладывается в следующий ряд [29]:

$$C_v(t) \simeq \sum_{n=1}^{\infty} b_n t^{1/2^n - 2}. \quad (2)$$

Асимптотика $t^{-3/2}$ соответствует гидродинамическому режиму Навье-Стокса [38]. Сумма слагаемых ряда АКФС $\sum_{n=1}^{\infty} b_n t^{1/2^n - 2}$ может быть аппроксимирована эффективной функцией $Bt^{-\beta}$. Для простых жидкостей $\beta = 3/2$. В исследуемой жидкости из-за замедленной диффузии обнаружены другие значения показателя β (Рис. 36). Ситуация, когда $\beta \rightarrow 2$ ($n \rightarrow \infty$) проявляется в полноатомных моделях при низких температурах. β непрерывно уменьшается к доминирующему слагаемому ряда $3/2$ с увеличением температуры и уменьшением плотности. Подобное поведение показателя асимптотики отражает ускорение динамики молекул. Гидродинамический режим ($\beta = 3/2$, $n \rightarrow 1$) наблюдается при $T > 500$ К, что подтверждается отсутствием субдиффузии на $\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle(t)$.

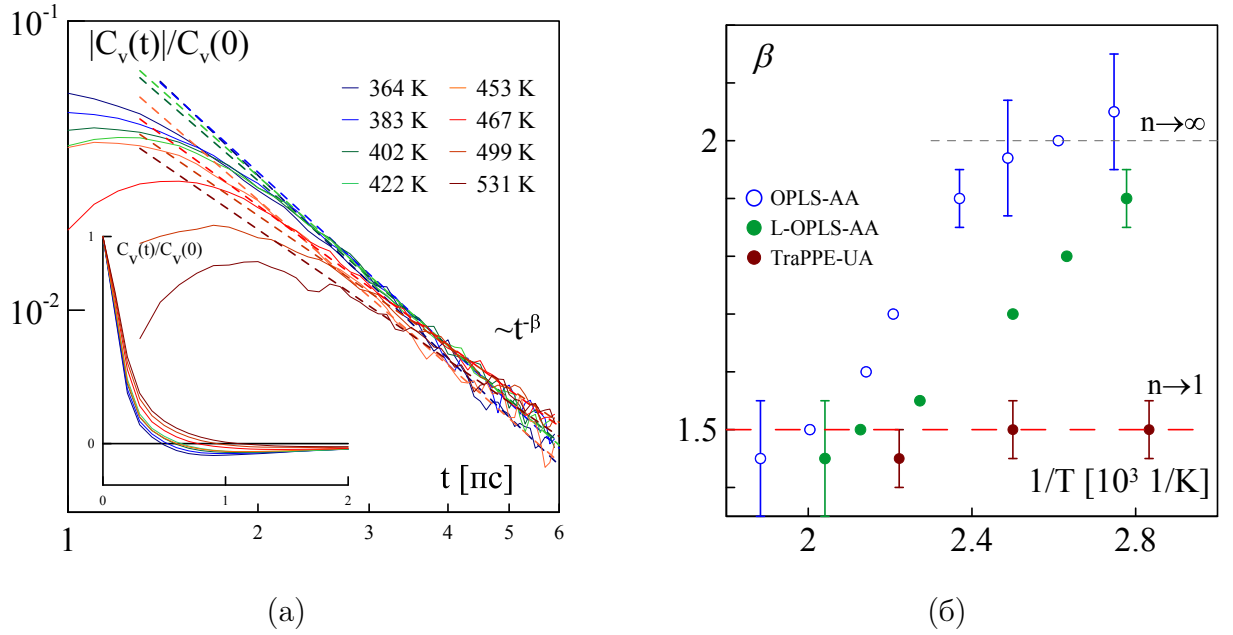


Рис. 3: **3a**: Нормированные АКФС в жидкости $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$ и модуль асимптотики АКФС для разных температур. **3б**: Зависимость показателя β от температуры для различных моделей.

В разделе 2.4 изложена проблема сходимости интеграла Грина-Кубо к значению Эйнштейна-Смолуховского. Если численно проинтегрировать АКФС (Рис. 3a) до момента, когда периодические граничные условия (ПГУ) начинают влиять на результат, то значение коэффициента диффузии D_{num}^{PBC} будет больше, чем значение, рассчитанное по формуле Э-С. Например, для 490 К метод Г-К дает $D_{num}^{PBC} = 18.7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, а значение из метода Э-С составляет $14.85 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Теоретически равнозначные методы дают разные величины.

Раздел 2.5 посвящен решению проблемы эквивалентности методов Э-С и Г-К на практике. Если разделить интеграл D на численную часть $D_{num} = \int_0^{t_a} C_v(t) dt / 3 = 20.9 \text{ см}^2/\text{с}$ и асимптотическое продолжение $D_a = \int_{t_a}^{\infty} B t^{-\beta} dt = -5.6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, то можно добиться сходимости Г-К к значению Э-С: $D = D_{num} + D_a = 15.3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Данная техника позволяет достичь равенства результатов, полученных методами Э-С и Г-К, во всем диапазоне температур и для всех межатомных потенциалов (квадраты и круги на Рис. 4).

В разделе 2.6 выполнено сравнение результатов расчетов коэффициента диффузии с экспериментальными данными [39] при различных температурах.

Результаты $D(T)$ (Рис. 4) подчиняются уравнению Аррениуса:

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/k_B T), \quad (3)$$

где ΔE — активационная энергия, k_B — константа Больцмана.

Полноатомные модели достаточно точно предсказывают ΔE . Так, OPLS-AA дает значение 4.9 ± 0.2 ккал/моль, а L-OPLS-AA — 4.6 ± 0.1 ккал/моль. Экспериментальное значение составляет 4.5 ± 0.1 ккал/моль. Коэффициенты диффузии в 1.8 раза ниже экспериментальных в модели OPLS-AA. Предэкспоненциальный множитель D_0 совпадает с экспериментальным в модели L-OPLS-AA при равновесных значениях плотностей (Рис. 16), которые лежат на 2-3% ниже экспериментальных. В противоположность полноатомным моделям, модель объединенного атома TraPPE-UA систематически завышает зависимость $D(T)$.

Благодаря подробному описанию внутримолекулярных степеней свободы и другой форме дисперсионных взаимодействий, силовое поле COMPASS дает значения коэффициента диффузии, близкие к эксперименту (в пределах 20%). При этом, уравнение состояния описывается точнее, чем в L-OPLS-AA.

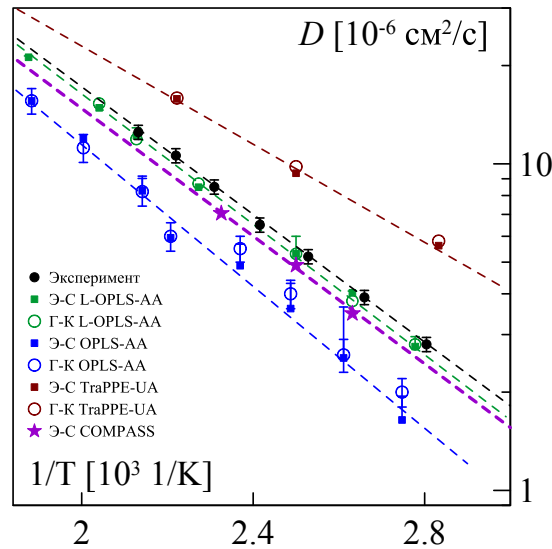


Рис. 4: Сравнение результатов МД расчета коэффициента самодиффузии $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$ при температурах T , полученных в разных моделях методами Э-С и Г-К, с экспериментом [39].

В разделе 2.7 выполнена оценка вязкости при 350 К через модифицированное соотношение Стокса-Эйнштейна для полимеров: $D\eta/k_B T = \rho \bar{h}^2/36M$, где \bar{h} — среднее расстояние между концевыми атомами молекулы, M — масса молекулы [40], D — коэффициент диффузии из OPLS-AA. Значение вязкости составило 5 ± 2 мПа·с. Экспериментальное значение равно 4.87 мПа·с [41].

В третьей главе представлены результаты молекулярно-динамических расчетов сдвиговой вязкости жидкостей нормальных алканов. Проведен анализ интеграла Грина-Кубо, выполнено сравнение с экспериментом.

В разделе 3.1 описывается получение равновесных конфигураций для алканов от n -этана до n -пентана, рассматривающихся при плотностях 0.501, 0.551, 0.581 и 0.601 г/см³ соответственно. На нулевом шаге молекулы распределяются случайным образом в ячейке, затем следует этап релаксации в каноническом ансамбле при 330 К. Расчеты вязкости проводятся после релаксации.

В разделе 3.2 приведен анализ интеграла Грина-Кубо для вязкости $\eta_{\alpha\beta}$ [42]:

$$\eta_{\alpha\beta} = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle \sigma_{\alpha\beta}(0) \sigma_{\alpha\beta}(t) \rangle dt, \quad (4)$$

где $\langle \sigma_{\alpha\beta}(0) \sigma_{\alpha\beta}(t) \rangle$ — автокорреляционная функция недиагонального элемента $\alpha\beta$ тензора вязких напряжений, V — объем. Тензор $\sigma_{\alpha\beta}$ определяется как:

$$\sigma_{\alpha\beta} V = \sum_{i=1}^N m_i v_{i_\alpha} v_{i_\beta} + \sum_{i=1}^{N'} r_{i_\alpha} f_{i_\beta}, \quad (5)$$

где N' , r_{i_α} и v_{i_α} — количество атомов системы + атомов ближайшего образа в случае ПГУ, α -компоненты координаты и скорости i -го атома, и f_{i_β} есть β -составляющая силы, действующей на i -й атом. Первый ряд, входящий в тензор, есть кинетическое слагаемое, а второй — потенциальное. Тогда интеграл вязкости разделяется на кинетическую, перекрестную и потенциальную части:

$$\text{Кинет.-Кинет.} = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle [\sum_{i=1}^N m_i v_{i_\alpha} v_{i_\beta}] (0) [\sum_{i=1}^N m_i v_{i_\alpha} v_{i_\beta}] (t) \rangle,$$

$$\text{Пот.-Пот.} = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle [\sum_{i=1}^{N'} r_{i_\alpha} f_{i_\beta}] (0) [\sum_{i=1}^{N'} r_{i_\alpha} f_{i_\beta}] (t) \rangle.$$

Последняя включает в себя валентные и невалентные слагаемые. Для того, чтобы наглядно провести анализ 25 вкладов в интеграл Грина-Кубо (кинетический, парный, связи, углы, торсионный и все перекрестные члены), слагаемые могут быть представлены в виде таблицы (Рис. 5).

В системах, описываемых потенциалом Леннарда-Джонса, парная часть дает доминирующий вклад в интеграл Грина-Кубо [7, 35]. Для жидких n -алканов самый большой вклад вносят диагональные элементы: парная и валентная уг-

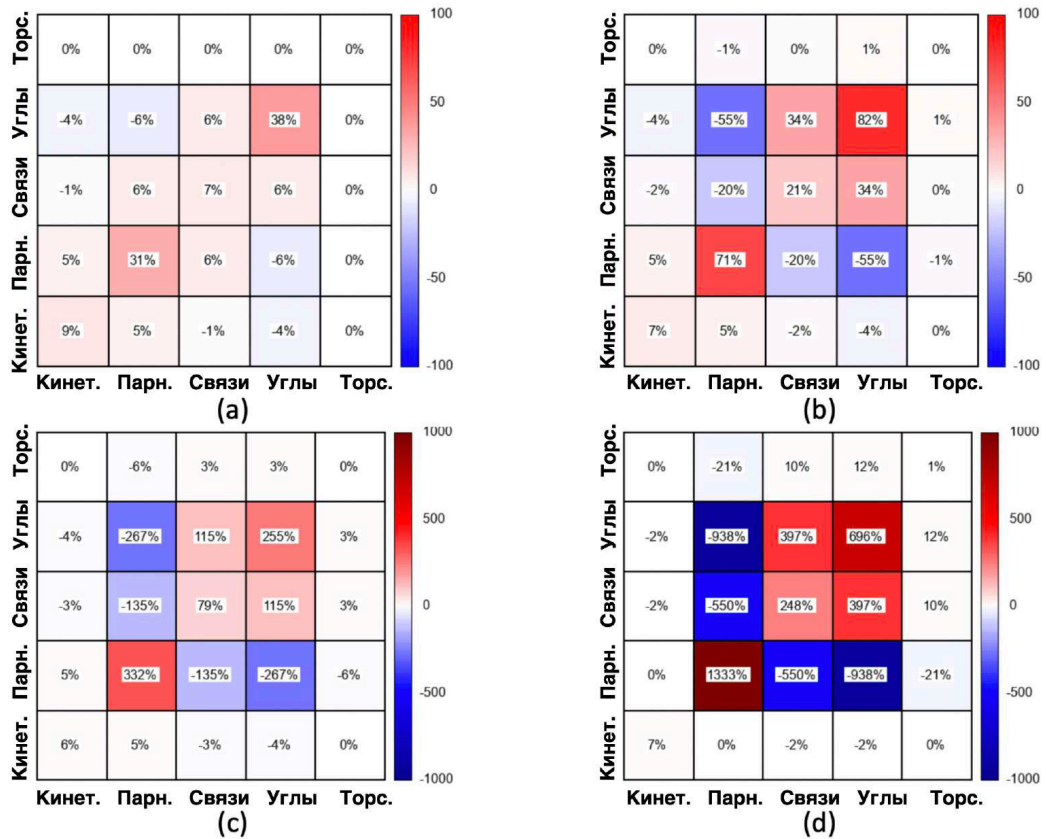


Рис. 5: Вклады в интеграл Грина-Кубо различных составляющих тензора вязких напряжений, нормированные на сдвиговую вязкость для n -этана (a), n -пропана (b), n -бутана (c) и n -пентана (d). Красный цвет соответствует положительному значению интеграла, синий — отрицательному. Вязкость может быть получена как сумма всех вкладов таблицы.

ловая части. С увеличением длины цепи вклады растут экспоненциально. Отрицательные вклады интерпретируются как реакция слоя молекул на случайную флуктуацию сдвига в плоскости $\alpha\beta$. В подобном рассмотрении, валентные связи и углы противостоят сдвигу, что и отражается на отрицательной корреляции.

В случае сильно вязких жидкостей сходимость интеграла (4) становится серьезной проблемой из-за долговременных корреляций $C_\sigma(t)$, чего не наблюдается в простых жидкостях [43, 44]. Для решения этой проблемы предложен метод временной декомпозиции [5], заключающийся в аппроксимации интеграла Г-К функцией четырех параметров A , α , τ_1 и τ_2 :

$$\eta(t) = A \cdot \alpha \cdot \tau_1 \cdot (1 - \exp(-t/\tau_1)) + A \cdot (1 - \alpha) \cdot \tau_2 \cdot (1 - \exp(-t/\tau_2)). \quad (6)$$

Авторы не дают физической интерпретации параметров уравнения A , α , τ_1 , τ_2 . Значения временной зависимости $\eta(t)$ учитываются с весом $1/t^2$.

В работе обнаружено, что данный метод сходится лучше с предопределенными параметрами τ_1 и τ_2 , соответствующими временам затухания парной

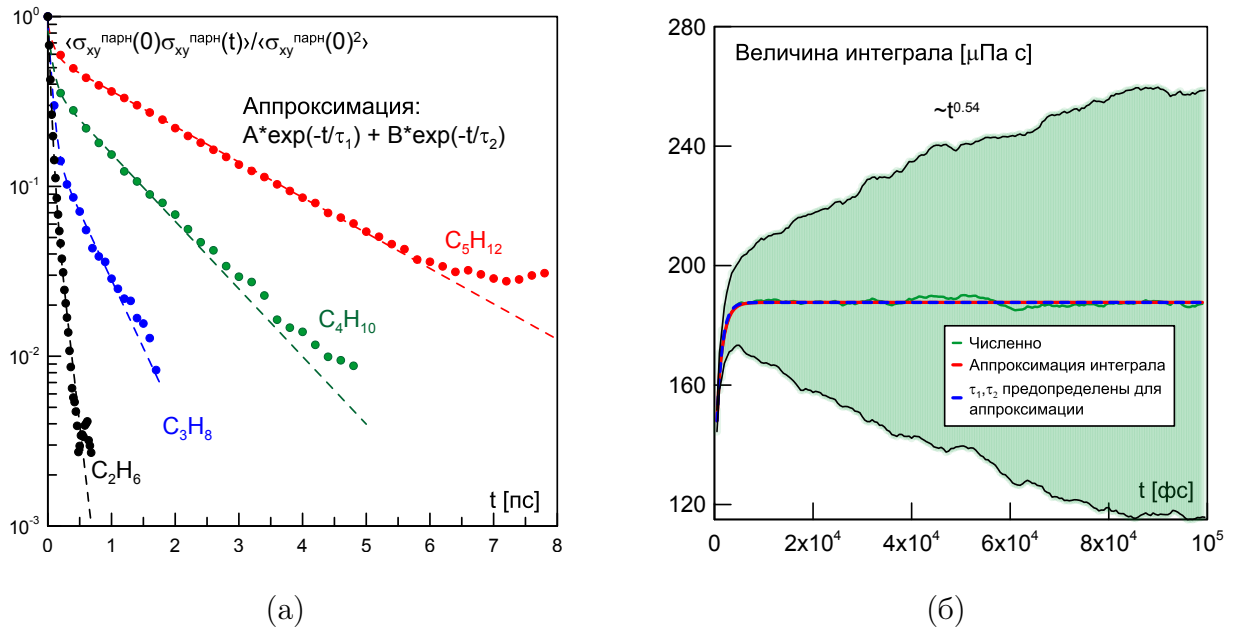


Рис. 6: 6a: Нормированные автокорреляторы парной части сдвиговых напряжений для алканов различной длины цепи. 6б: Зависимость интеграла Грина-Кубо от времени для n -бутана.

автокорреляционной функции (Рис. 6a). Величины τ_1 и τ_2 , полученные в ходе фитирования функцией четырех параметров A , α , τ_1 и τ_2 , совпадают по порядку с временами затухания. К примеру, в случае *n*-бутана времена затухания автокоррелятора парных взаимодействий составляют 75 и 1090 фс, а результат аппроксимации — 143 и 1270 фс. Обе аппроксимации (с предопределенными значениями τ_1 и τ_2 и без) дают одинаковые значения зависимости интеграла вязкости, что отражено на Рис. 6б. Это подтверждает гипотезу о выборе времен затухания автокорреляционной функции тензора вязких напряжений как начальных значений τ_1 и τ_2 для уравнения (6).

Раздел 3.3 посвящен расчету вязкости неравновесным методом Мюллера-Плате (М-П), основывающемся на законе Ньютона:

$$\eta = -\frac{j_z(p_x)}{\partial v_x / \partial z}, \quad (7)$$

где $j_z(p_x)$ — поток x -компоненты момента импульса вдоль оси z . Искусственный поток импульса вдоль оси z создается путем обменов x -компонент скоростей атомов углерода, направленных в противоположные стороны, в нижнем и среднем слоях вычислительной ячейки. Данная процедура создает линейный профиль скорости, соответствующий течению Куэтта. Обмены скоростей между 2 атомами углерода производятся каждые 10 фс. Скорости для обмена выбираются близкими к 0.001 Å/фс. Величина потока импульса порядка 4800 а.е.м.·Å/пс².

Метод М-П требует меньше статистики, чем Г-К, для получения достаточно аккуратных профилей скорости (см. Рис. 7a). Однако стоит отметить, что метод М-П дает выигрыш над Г-К только если ньютоновский режим, где вязкость не зависит от скорости сдвига, достижим в рамках МД. В противном случае техника экстраполяции данных неравновесной МД в область малых скоростей сдвига требует сопоставимых методу Г-К вычислительных ресурсов [12].

В разделе 3.4 подытоживаются результаты расчета, полученные двумя методами: Грина-Кубо и Мюллера-Плате (Рис. 7б). Коэффициенты вязкости

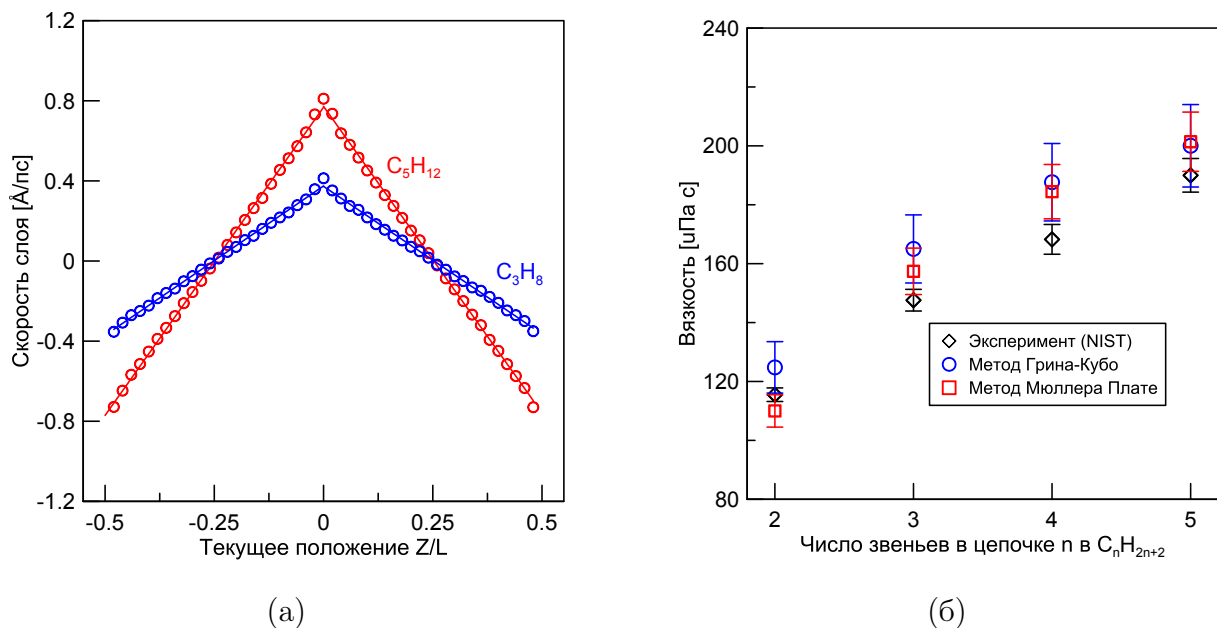


Рис. 7: 7a: Профили скорости, полученные в неравновесной МД. 7б: Результаты расчета вязкости n -акланов методами Г-К и М-П, а также экспериментальные значения.

совпадают друг с другом в рамках погрешностей методов. Рассчитанные значения лежат близко (в пределах 10%) к экспериментальным данным [45–47].

В четвертой главе изложены результаты предсказания свойств 2,2,4-триметилгексана (изононана) в диапазоне давлений от 0.1 МПа до 1 ГПа.

В разделе 4.1 описывается процедура вывода жидкости на равновесие. На первом шаге система находится в изобарно-изотермическом (NPT) ансамбле в течение 2 нс для каждой точки давления от 0.1 МПа до 1 ГПа. Затем система 2 нс релаксирует в каноническом ансамбле (NVT) при плотности, полученной в ходе NPT расчета. Коэффициенты вязкости вычисляются из независимых траекторий, начинающихся с полученных равновесных конфигураций (Рис. 8a).

В разделе 4.2 сравниваются методы Мюллера-Плате и Грина-Кубо для предсказания вязкости изононана. Проблема заключается в том, что рассматриваемая жидкость является неньютоновской. Поэтому требуется экстраполяция вязкости в область малых значений скоростей сдвига, недостижимых в МД (Рис. 8б). В работе продемонстрирована сходимость методов М-П и Г-К (желтые точки и стрелка на Рис. 8б). Предпочтение отдается равновесному методу, позволяющему получить вязкость при нулевой скорости сдвига.

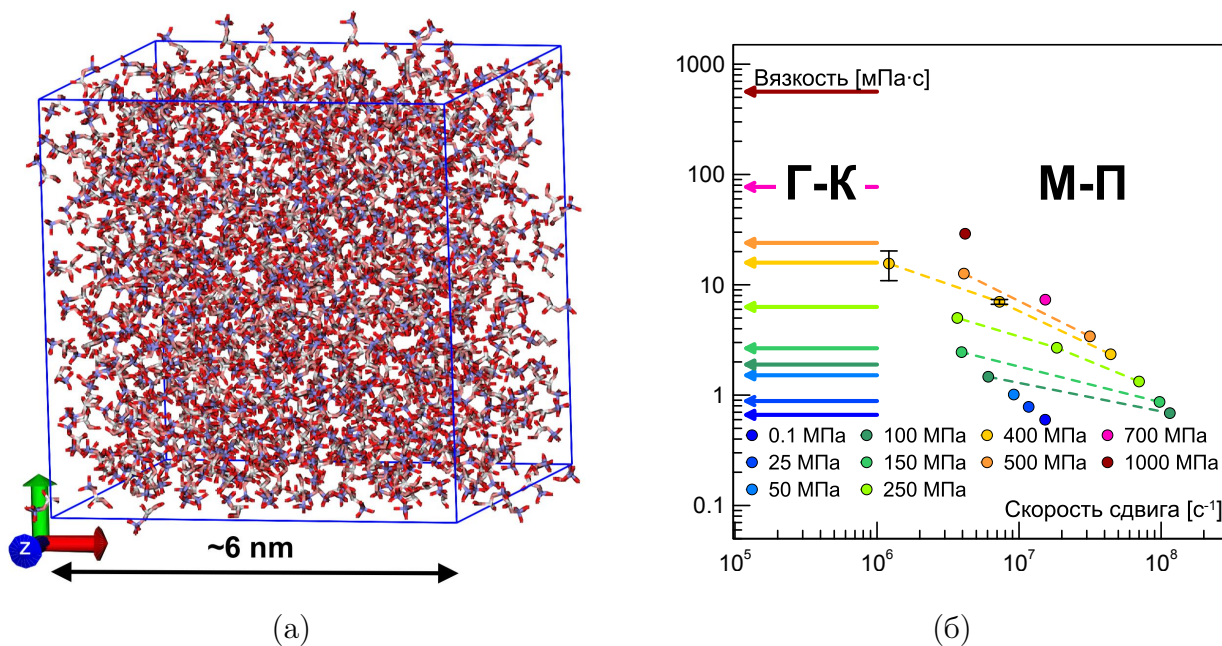
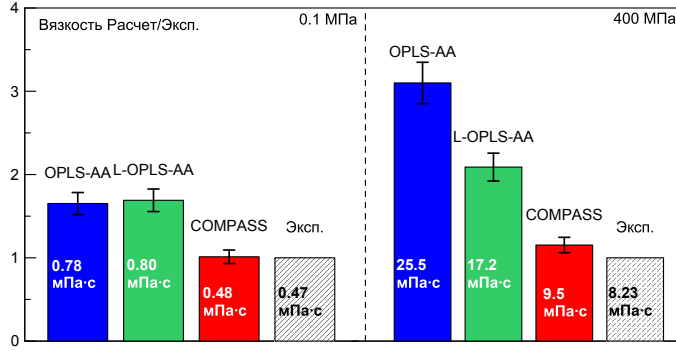


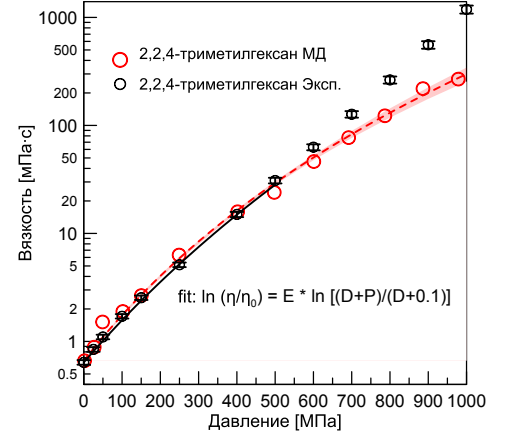
Рис. 8: 8a: Вычислительная ячейка с жидким изононаном. 8б: Зависимость вязкости от скорости сдвига. Г-К — расчет равновесным методом, М-П — результаты неравновесной МД.

В разделе 4.3 проводится верификация используемого метода на родственном соединении 2,2,4-триметилпентане (изооктане), хорошо изученном экспериментально. Выполняется сравнение потенциалов взаимодействия OPLS-AA, L-OPLS-AA и COMPASS по воспроизведению уравнения состояния и вязкости при 0.1 МПа и 400 МПа (Рис. 9a). Показано, что при повышении давления до 400 МПа только COMPASS позволяет аккуратно рассчитывать коэффициент вязкости. Так, расчет в потенциале OPLS-AA дает 25.5 ± 2 мПа·с при давлении в 400 МПа, а экспериментальное значение составляет 9.5 ± 0.7 мПа·с. Потенциал L-OPLS-AA предсказывает величину вязкости 17.2 ± 1.4 мПа·с, что ближе к эксперименту, но различие остается существенным. Так как COMPASS требует сопоставимого с OPLS-AA количества вычислительных ресурсов, он был выбран для расчета большего количества точек для изооктана и для слепого предсказания зависимости вязкости от давления изононана.

В разделе 4.4 изложены результаты предсказания плотности и вязкости изононана для давлений до 1 ГПа, а также сравнение с экспериментальными данными, опубликованными после проведения расчетов в рамках конкурса The 10th Industrial Fluid Properties Simulation Challenge [22].



(a)



(б)

Рис. 9: 9a: Нормированные на эксперимент результаты расчета вязкости изооктана в различных моделях при 0.1 и 400 МПа. 9б: Предсказание коэффициента вязкости для изононана до 1 ГПа методом Г-К в потенциале COMPASS. Черные точки — экспериментальные значения.

Зависимость плотности изононана от давления $\rho(P)$ при 293 К соответствует уравнению Тэйти [48]: $(\rho - \rho_0)/\rho = C \cdot \log_{10}[(B + P)/(B + P_0)]$, где ρ_0 — плотность при определенном давлении P_0 , B и C — параметры аппроксимации. Это значит, что потенциал COMPASS воспроизводит сжимаемость жидкости при высоких давлениях. Значения плотности могут быть завышены относительно экспериментальных, как и для 2,2,4-триметилпентана.

Зависимость вязкости от давления, полученная из равновесной МД, аппроксимирована модифицированным уравнением Тэйти [49]: $\ln(\eta(P)/\eta_0) = E \cdot \ln[(D + P)/(D + P_0)]$, где η_0 — сдвиговая вязкость при давлении P_0 , E и D — параметры аппроксимации. Аппроксимация предсказывает экспериментальные значения до 500 МПа в рамках погрешности методов. При больших давлениях вязкость растет быстрее, чем результаты МД расчета.

Величина отклика вязкости на изменение давления [1]

$$\alpha^* = \left[\int_0^\infty \frac{\eta_0 dp}{\eta(P)} \right]^{-1} \approx \left[\frac{\eta_0}{\alpha_N \eta_N} + \sum_{i=1}^N \frac{\eta_0}{\alpha_i} \frac{\eta_i - \eta_{i-1}}{\eta_i \eta_{i-1}} \right]^{-1},$$

где $\alpha_i = \ln(\eta_i/\eta_{i-1})/(P_i - P_{i-1})$, рассчитанная вдоль всей кривой для изононана, получилась равной 8.73 ГПа⁻¹, экспериментальное значение — 8.85 ГПа⁻¹.

Основные результаты и выводы работы

Диссертация посвящена транспорту в жидких углеводородах. Выполнен согласованный расчет уравнений состояний (УРС), коэффициентов самодиффузии и вязкости методами классической молекулярной динамики в различных силовых полях. В итоге получены следующие результаты:

1. Субдиффузионный участок $\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle(t)$ в жидкости $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$ объясняется наличием механизмов движения молекул с разными временными масштабами: колебаниями центра масс молекулы в ограниченной области и стохастическими проскальзываниями молекулы сквозь окружение. С ростом температуры доля проскальзываний увеличивается, и субдиффузионный участок исчезает.

2. Разделение интеграла Грина-Кубо на численную и аналитическую части решает проблему эквивалентности методов Эйнштейна-Смолуховского и Грина-Кубо для самодиффузии. Аналитическая часть есть интеграл от гидродинамической асимптотики автокорреляционной функции скоростей молекул.

3. Согласованное воспроизведение УРС и коэффициента самодиффузии $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$ невозможно в моделях класса I TraPPE-UA, OPLS-AA и L-OPLS-AA. Силовое поле класса II COMPASS, обладающее более сложным разложением энергии, точно предсказывает УРС и занижает коэффициент диффузии на 20%.

4. Вычислены диагональные и перекрестные вклады различных типов взаимодействий в интеграл вязкости Грина-Кубо в случае молекулярных жидкостей. Показано, что вклад валентных взаимодействий в вязкость сопоставим с парным, а величина вкладов растет экспоненциально с длиной цепи n -алкана.

5. Продемонстрирована связь параметров метода временной декомпозиции с временами затухания автокоррелятора тензора вязких напряжений. Использование времен затухания в качестве параметров функции (6) облегчает процедуру поиска аппроксимации интеграла Грина-Кубо.

6. Предсказана зависимость коэффициента вязкости изононана от давления в диапазоне от 0.1 МПа до 1 ГПа. Коэффициенты вязкости при давлениях

до 0.6 ГПа, рассчитанные в модели COMPASS, совпадают с опубликованными позднее экспериментальными данными в пределах погрешности методов. При $P > 0.6$ ГПа реальные значения растут быстрее, чем результаты расчета.

Публикации автора по теме диссертации

N. Kondratyuk. Contributions of force field interaction forms to Green-Kubo viscosity integral in n-alkane case. // J. Chem. Phys. 2019. Vol. 151, no 7. P. 074502.

N. Kondratyuk. Comparing different force fields by viscosity prediction for branched alkane at 0.1 and 400 MPa // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. Vol. 1385. P. 012048.

N.D. Kondratyuk and V.V. Pisarev. Calculation of viscosities of branched alkanes from 0.1 to 1000 MPa by molecular dynamics methods using compass force field. // Fluid Phase Equilib. 2019. Vol. 498. P. 151–159.

V Pisarev, N Kondratyuk. Prediction of viscosity-density dependence of liquid methane+n-butane+ n-pentane mixtures using the molecular dynamics method and empirical correlations. // Fluid Phase Equilib. 2019. Vol. 501. P. 112273.

V. Stegailov, E. Dlinnova, T. Ismagilov, M. Khalilov, N. Kondratyuk, D. Makagon, A. Semenov, A. Simonov, G. Smirnov and A. Timofeev. Angara interconnect makes GPU-based Desmos supercomputer an efficient tool for molecular dynamics calculations. // Int. J. High Perform. Comput. Appl. 2019. Vol. 33, no. 3. P. 507–521.

N.D. Kondratyuk, G.E. Norman and V.V. Stegailov. Self-consistent molecular dynamics calculation of diffusion in higher n-alkanes. // J. Chem. Phys. 2016. Vol. 145, no. 20. P. 204504.

Н.Д. Кондратюк, Г.Э. Норман, В.В. Стегайлов. Микроскопические механизмы диффузии высших алканов. // Высокомолек. соедин. А. 2016. Т. 58, № 5. С. 519–531.

N.D. Kondratyuk, G.E. Norman and V.V. Stegailov. Rheology of liquid n-triacontane: Molecular dynamics simulation. // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. Vol. 774, no. 1. P. 012039.

N.D. Kondratyuk, A.V. Lankin, G.E. Norman and V.V. Stegailov. Relaxation and transport properties of liquid n-triacontane. // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. Vol. 653, no. 1. P. 012107.

Список литературы

1. Bair S., Liu Y., Wang Q. J. // J. Tribol. 2006. Vol. 128, no. 3. P. 624.
2. Bair S., Martinie L., Vergne P. // Tribol. Lett. 2016. Vol. 63, no. 3. P. 1–10.
3. Loganathan N., Bowers G. M., Ngouana Wakou B. F. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. Vol. 21. P. 6917–6924.
4. Maginn E. J., Elliott J. R. // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. Vol. 49, no. 7. P. 3059–3078.
5. Zhang Y., Otani A., Maginn E. J. // J. Chem. Theory Comput. 2015. Vol. 11, no. 8. P. 3537–3546.
6. Lyulin A. V., Balabaev N. K., Baljon A. R. et al. // J. Chem. Phys. 2017. Vol. 146, no. 20. P. 203314.
7. Rudyak V. Y., Krasnolutsii S. L. // Phys. Lett. A. 2014. Vol. 378, no. 26–27. P. 1845–1849.
8. Фомин Ю., Бражкин В. В., Рыжов В. Н. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95. С. 179.
9. Liu H., Maginn E., Visser A. E. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. Vol. 51, no. 21. P. 7242–7254.
10. Зленко Д. В. // Биофизика. 2012. Т. 57, № 2. С. 197–204.
11. Зленко Д. В., Стовбун С. В. // Компьют. исслед. и модел. 2013. Т. 5, № 5. С. 813–820.
12. Jadhao V., Robbins M. O. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2017. P. 201705978.
13. Galvani Cunha M. A., Robbins M. O. // Fluid Phase Equilib. 2019. Vol. 495. P. 28–32.
14. Feng G., Chen M., Bi S. et al. // Phys. Rev. X. 2019. Vol. 9, no. 2. P. 021024.
15. Щёкин А., Волков Н. А., Посысоев М. В. // Колл. ж. 2018. Т. 80, № 3. С. 264–271.
16. Ryltsev R. E., Chtchelkatchev N. M. // J. Chem. Phys. 2014. Vol. 141, no. 12. P. 124509.
17. Ewen J. P., Gattinoni C., Thakkar F. M. et al. // Materials. 2016. Vol. 9, no. 8. P. 1–17.
18. Glova A. D., Volgin I. V., Nazarychev V. M. et al. // RSC Adv. 2019. Vol. 9. P. 38834–38847.
19. Hu H., Bao L., Priezjev N. V., Luo K. // J. Chem. Phys. 2017. Vol. 146, no. 3. P. 034701.
20. Sun H. // J. Phys. Chem. 1998. Vol. 5647, no. 98. P. 7338–7364.
21. Sheng H. W., Kramer M. J., Cadien A. et al. // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 83, no. 13. P. 134118.
22. Результаты для 10th Industrial Fluid Properties Simulation Challenge.
<http://fluidproperties.org/10th-benchmarks>.
23. Plimpton S. // J. Comput. Phys. 1995. — mar. Vol. 117, no. 1. P. 1–19.
24. Татаевский В. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Москва: Гостоптехиздат, 1960. С. 108.
25. Yaws C. Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons. NY, USA: William Andrew, 2008. P. 194.
26. Jorgensen W. L., Maxwell D. S., Tirado-Rives J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118, no. 45.

- P. 11225–11236.
27. Siu S. W. I., Pluhackova K., Bo R. A. // *J. Chem. Theory Comput.* 2012. Vol. 8. P. 1459.
 28. Martin M. G., Siepmann J. I. // *J. Phys. Chem. B.* 1998. Vol. 102, no. 14. P. 2569–2577.
 29. Pomeau Y. // *Phys. Rev. A.* 1973. Vol. 7, no. 3. P. 1134–1147.
 30. Banks D. S., Fradin C. // *Biophys. J.* 2005. Vol. 89, no. 5. P. 2960–71.
 31. Metzler R., Jeon J.-H., Cherstvy A. G., Barkai E. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16, no. 44. P. 24128–24164.
 32. Tamm M. V., Nazarov L. I., Gavrilov A. A., Chertovich A. V. // *Phys. Rev. Lett.* 2015. Vol. 114, no. 17. P. 178102.
 33. Смирнов Г. С., Стегайлов В. В. // *TBT.* 2015. Т. 53, № 6. С. 872–880.
 34. Haile J. M. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods.* Chichester: John Wiley and Sons, 1992.
 35. Meier K., Laesecke A., Kabelac S. // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 121, no. 19. P. 9526–9535.
 36. Rudyak V. Y., Krasnolutsii S. L., Ivanov D. A. // *Microfluid. Nanofluidics.* 2011. Vol. 11, no. 4. P. 501–506.
 37. Lankin A. V., Norman G. E., Orekhov M. A. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2015. Vol. 653, no. 1. P. 012155.
 38. Alder B. J., Wainwright T. E. // *Phys. Rev. A.* 1970. Vol. 1, no. 1. P. 18–21.
 39. Vardag T., Karger N., Lüdemann H.-D. // *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie.* 1991. Vol. 95, no. 8. P. 859–865.
 40. Beuche F. // *J. Chem. Phys.* 1952. Vol. 20. P. 1959.
 41. Wohlfarth C., Wohlfahrt B. *References for Pure Organic Liquids.* Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag. P. 1044–1085.
 42. Helfand E. // *Phys. Rev.* 1960. Vol. 119, no. 1. P. 1–9.
 43. Рудяк В. Я., Краснолуцкий С. Л. // *ЖТФ.* 2015. Т. 85, № 6. С. 9–16.
 44. Chen M., Vella J. R., Panagiotopoulos A. Z. et al. // *AIChE J.* 2015. Vol. 61, no. 9. P. 2841–2853.
 45. Friend D. G., Ingham H., Fly J. F. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1991. Vol. 20, no. 2. P. 275–347.
 46. Vogel E., Kuechenmeister C., Bich E., Laesecke A. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1998. Vol. 27, no. 5. P. 947–970.
 47. Vogel E., Küchenmeister C., Bich E. // *High Temp. High Press.* 1999. Vol. 31, no. 2. P. 173–186.
 48. Dymond J. H., Malhotra R. // *Int. J. Thermophys.* 1988. Vol. 9, no. 6. P. 941–951.
 49. Kashiwagi H., Makita T. // *Int. J. Thermophys.* 1982. Vol. 3, no. 4. P. 289–305.

Кондратюк Николай Дмитриевич

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук на тему:
Предсказание транспортных свойств углеводов
методами молекулярной динамики