

В работе исследованы особенности кинетических процессов в жидком *n*-триакоктане ($C_{30}H_{62}$) методами молекулярной динамики. Использованы три разномасштабных потенциала взаимодействия: два полноатомных и один объединенного атома. Проведено сравнение потенциалов по воспроизводимым физическим макронпараметрам (давление, температура, плотность), а также по коэффициентам переноса (диффузия, вязкость).

Диффузия

Проведены расчеты коэффициента диффузии центров масс молекул D для жидкого *n*-триакоктана по равновесной МД траектории через формулы Эйнштейна-Смолуховского: $\langle \Delta r^2 \rangle = 6Dt$, где $\langle \Delta r^2 \rangle$ - средний квадрат смещения центра масс молекул, t - время, и Грина-Кубо: $D = \int_{t=0}^{\infty} \langle v(0)v(t) \rangle dt / 3$, где $\langle v(0)v(t) \rangle$ - автокорреляционная функция (АКФ) скоростей.

Продемонстрировано, что в случае длинных алкановых цепей зависимость $\langle \Delta r^2 \rangle$ от времени не является классической 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.

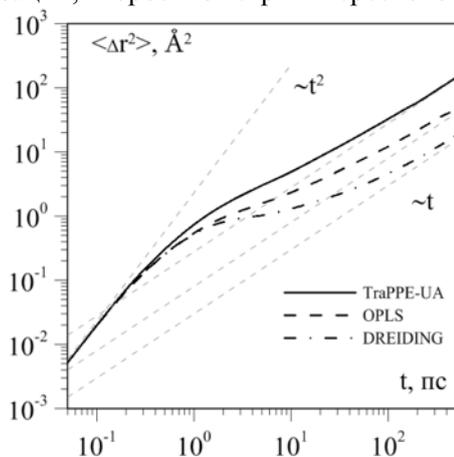


Рис. 1. Зависимость $\langle \Delta r^2 \rangle$ от времени в разномасштабных подходах

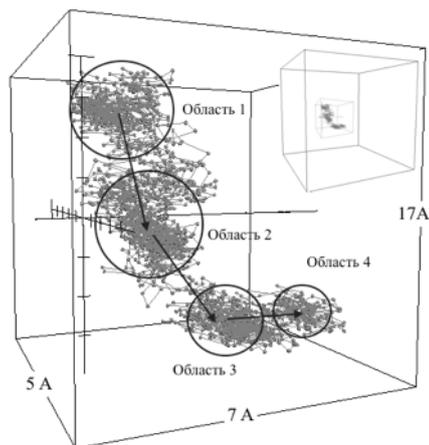


Рис. 2. Траектория центра масс молекулы в течение 1 нс в модели DREIDING

С целью проверки, что полученный эффект не является особенностью используемого приближения, были выполнены расчеты в трех разномасштабных потенциалах: TraPPE-UA (модель объединенного атома) и DREIDING, OPLS (полноатомные модели). Различие полноатомных потенциалов заключается в том, что OPLS учитывает кулоновское взаимодействие и имеет более сложную форму торсионного взаимодействия. В модели OPLS значение D , соответствующее линейному участку $\langle \Delta r^2 \rangle(t)$, 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 - $5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

Также получено, что 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. Расчет коэффициента самодиффузии через формулу Грина-Кубо с учетом асимптотического хвоста АКФ в TraPPE-UA с хорошей точностью совпадает со значением D , полученным из наклона линейного участка зависимости $\langle \Delta r^2 \rangle(t)$.

Вязкость

Помимо расчета диффузии были предприняты попытки вычисления коэффициента сдвиговой вязкости исследуемой системы. В методе Грина Кубо вязкость $\eta_{\alpha\beta}$ в плоскости $\alpha\beta$ может быть получена как: $\eta_{\alpha\beta} = V \int_{t=0}^{\infty} \langle \sigma_{\alpha\beta}(0) \sigma_{\alpha\beta}(t) \rangle dt / (k_B T)$, где $\langle \sigma_{\alpha\beta}(0) \sigma_{\alpha\beta}(t) \rangle$ - автокорреляционная функция поперечных компонент тензора вязких напряжений.

Вопрос расчета вязкости осложняется тем, что, в отличие от диффузии, это величина коллективная, так как все атомы системы дают вклад в расчет тензора напряжений. В связи с этим увеличение моделируемой системы не улучшает статистику, а усреднение автокоррелятора проводится только по времени. Также дополнительной трудностью является тот факт, что в молекулярных системах поведение автокоррелятора сложнее (наблюдаются осцилляции, обусловленные колебаниями связей), чем в атомных.

Выводы

1. Механизм диффузии в системах высших алканов является скачкообразным и в связи с этим имеет два временных масштаба.
2. Для сходимости методов Эйнштейна-Смолуховского и Грина-Кубо необходимо вычисление гидродинамической асимптотики АКФ скоростей и последующий учет аналитического вклада данного хвоста зависимости в интеграл.
3. Вопросы корректного вычисления вязкости и определения асимптотик АКФ напряжений требуют дополнительного исследования

Публикации:

1. Kondratyuk N.D., Lankin A.V., Norman G.E. and Stegailov V.V. *Relaxation and transport properties of liquid n-triacontane* // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. (принята в печать)
2. Кондратюк Н.Д., Норман Г.Э., Стегайлов В.В. *Молекулярная динамика высших n-алканов. Диффузия.* // Труды 58-й научной конференции МФТИ. Мол. модел. 2015. (приняты в печать)
3. Кондратюк Н.Д., Орехов Н.Д., Норман Г.Э., Писарев В.В., Смирнов Г.С. *Перспективы экзафлопсных вычислений в разработке новых технологий энергетики* // Тезисы Russian Supercomputing Days. 2015.
4. Кондратюк Н.Д., Норман Г.Э., Стегайлов В.В. *Расчет кинетических свойств жидкого n-триаконтана* // Тезисы докладов 12-го российского симпозиума «Атомистическое моделирование, теория и эксперимент». 2015. С. 11.
5. Кондратюк Н.Д., Ланкин А.В., Норман Г.Э., Стегайлов В.В. *Расчет сдвиговой вязкости жидкого n-триаконтана* // Доклады Пятой Всероссийской конференции «Фундаментальные основы МЭМС- и нанотехнологий». 2015. Вып. 5 Т. 1. С. 231.
6. Kondratyuk N.D., Norman G.E. *Relaxation and transport properties of liquid n-triacontane* // Book of abstracts. 2015. P. 190-191.
7. Кондратюк Н.Д. *Релаксация и кинетические параметры супрамолекулярных жидкостей* // Труды 57-й научной конференции МФТИ. Мол. и хим. физика. 2014.

Выступления:

1. 12-й Российский симпозиум «Атомистическое моделирование, теория и эксперимент». Абхазия, Новый Афон. 16.08.15-27.08.15. Кондратюк Н.Д., Норман Г.Э., Стегайлов В.В. *Расчет кинетических свойств жидкого n-триаконтана*
2. Пятая Всероссийская конференция «Фундаментальные основы МЭМС- и нанотехнологий». Новосибирск. 15.06.15-18.06.15. Кондратюк Н.Д., Ланкин А.В., Норман Г.Э., Стегайлов В.В. *Расчет сдвиговой вязкости жидкого n-триаконтана*
3. XXX International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. Эльбрус, Кабардино-Балкария. 01.03.15-06.03.15. Кондратюк Н.Д., Норман Г.Э. *Relaxation and transport properties of liquid n-triacontane*
4. 57-я международная научная конференция МФТИ в секции молекулярной и химической физики. 24.11.14-29.11.14. *Релаксация и кинетические параметры супрамолекулярных жидкостей*