

Правительство Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

Физический факультет
Кафедра статистической физики
Направление 03.03.02 «Физика»



Посысов Максим Владимирович

**Вычисление коэффициентов переноса с помощью
автокорреляционных функций**

Курсовая работа

Научный руководитель:
к.ф.-м.н., доцент
Волков Николай Александрович

Санкт-Петербург — 2018

Оглавление

Глава 1. Введение	3
1.1 Введение	3
1.2 Описание моделируемых систем	5
1.2.1 Конфигурация системы с жидким аргоном.	5
1.2.2 Мицеллярная система	6
Глава 2. Результаты и методы	9
2.1 Вычисление коэффициентов диффузии	9
2.1.1 Процедура вычисления коэффициентов диффузии	9
2.1.2 Жидкий аргон	10
2.1.3 Мицеллярная система	11
2.2 Вычисление сдвиговой вязкости	12
2.2.1 Процедура вычисления сдвиговой вязкости	12
2.2.2 Жидкий аргон	13
Глава 3. Заключение	17
Список литературы	18

Глава 1. Введение

1.1 Введение

Данная работа посвящена вычислению таких транспортных коэффициентов как сдвиговая вязкость и коэффициент диффузии с помощью молекулярного моделирования.

Молекулярное моделирование – это общее название группы методов, которые используются для исследования свойств различных многомолекулярных систем. Существует большое разнообразие методов молекулярного моделирования. Наиболее известными из них являются метод Монте-Карло, метод Бруновской динамики и метод молекулярной динамики. В данной работе мы применили метод молекулярной динамики к мицеллярной системе. Этот метод широко применяется в различных областях науки, таких как: физика, химия, биология. С помощью метода полноатомной молекулярной динамики мы можем получать свойства систем и изучать закономерности в них, которые очень сложно или вовсе невозможно получить экспериментально. История этого метода начинается примерно в середине прошлого столетия, когда стали доступны расчёты на первых компьютерах. Но тогдашние вычислительные мощности не позволяли моделировать системы с большим количеством частиц в течение больших времён. К тому же в молекулярном моделировании очень многое зависит от того, каков межмолекулярный потенциал.

Моделирование жидкого аргона проводится с 1964 года [1]. И до сих пор жидкий аргон используется в качестве тестовой системы, для проверки идей. В данной работе наши идеи были апробированы на аналогичной системе с 864 атомами.

Мицелла – это устойчивый агрегат поверхностно-активного вещества (ПАВ), который образуется в полярной среде при достижении концентрации выше, чем критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Молекула ПАВ обычно состоит из двух частей: гидрофильная голова и гидрофобный хвост. Образование мицелл осуществляется благодаря гидрофобному эффекту, из-за которого «хвосты» молекул ПАВ направляются внутрь мицеллы, а

гидрофильные головы располагаются наружу. Эта конфигурация оказывается энергетически выгодной. Однако существует и другой тип мицелл, у которых «хвосты» направлены наружу, а головы расположены внутри мицеллы, такие мицеллы называются обратными, но в данной работе речь пойдёт о прямых мицеллах.

Мицеллы представляют большой интерес для исследования потому что, ПАВ имеют очень широкое применение в нашей жизни. Например, в состав практически всех моющих средств входит такое поверхностно-активное вещество, как додецилсульфат натрия (ДСН) ($CH_3(CH_2)_{11}SO_4Na$). В состав многих зубных паст входят ПАВ. К тому же мембрана клеток из себя представляет липидный би-слой. Липиды – это тоже поверхностно-активные вещества.

Также ПАВ нашли своё применение в нефтедобывающей промышленности. Поверхностно-активные вещества используются в качестве реагента для увеличения нефтеотдачи пласта.

Задачей данной работы было проведение анализа молекулярно-динамических траекторий, полученных с помощью молекулярно-динамического моделирования. Для молекулярно-динамического моделирования использовался программный пакет MDynaMix v.5.2.7 [2] и классическое силовое поле CHARMM36 [3]. Все взаимодействия в системе описываются с помощью так называемого силового поля, которое представляет собой набор потенциалов взаимодействия, энергетических констант, частичных зарядов и т.д. Результатом молекулярно-динамического моделирования является последовательность координат и скоростей всех атомов в рассмотренном диапазоне времён. Для анализа молекулярно-динамических траекторий использовались программы написанные автором на языке программирования Python.

1.2 Описание моделируемых систем

1.2.1 Конфигурация системы с жидким аргоном.

В данной работе производилось моделирование системы жидкого аргона с 864 атомами. Взаимодействие между частицами было описано потенциалом Леннарда-Джонса (ЛД), который задаётся следующим выражением:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.1)$$

Первое слагаемое в данной формуле описывает отталкивание возникающее между частицами, когда они находятся близко друг к другу. Вторым слагаемым описывается притяжение. Ниже представлен график (1.1), на котором энергия выражена в единицах ε , а расстояние в единицах σ .

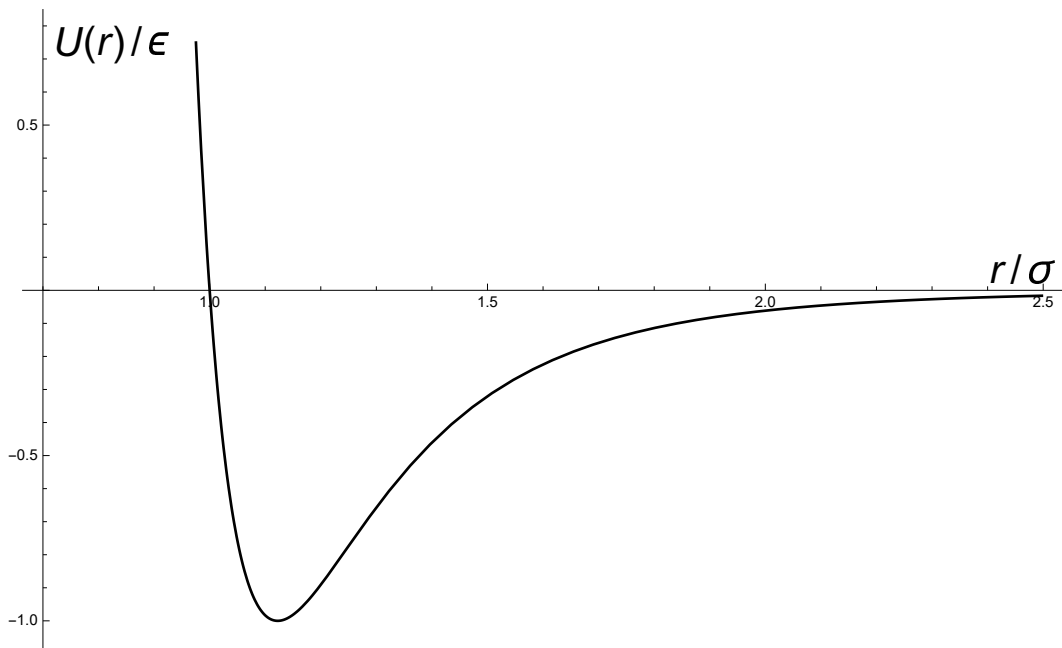


Рисунок 1.1 — Потенциал Леннарда-Джонса.

Моделирование проводилось в ячейке с периодическими граничными условиями при постоянном объёме $V = 34.78^3 \text{ \AA}^3$, при постоянной температуре $T = 94.4 \text{ К}$. Вид системы представлен на рисунке (1.2). Масса атомов аргона $M_{Ar} = 39.948 \text{ а.е.м.}$

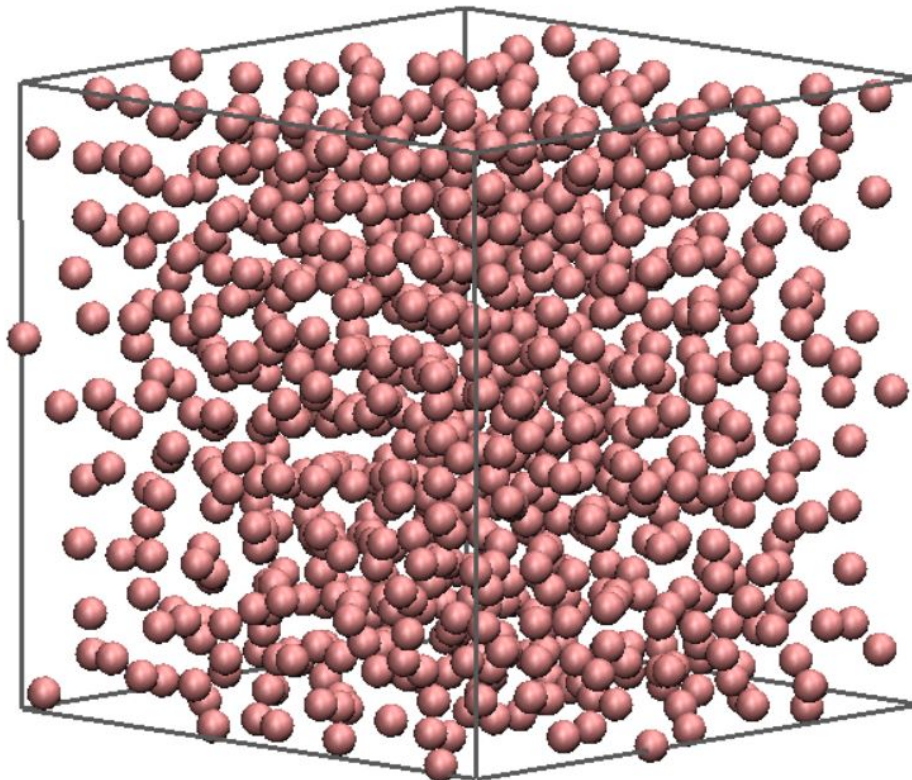


Рисунок 1.2 — Изображение моделируемой системы жидкого аргона, в фиксированный момент времени.

1.2.2 Мицеллярная система

Моделирование мицеллярной системы ДСН ($C_{12}H_{25}NaSO_4$) проводилось с использованием силового поля CHARMM. Атомам приписывались частичные заряды, остающиеся неизменными в процессе моделирования. Частичные заряды для молекулы ДНС, взятые из файла „CHARMM36 All-Hydrogen Lipid Topology File” с официального сайта разработчиков, представлены в таблице (1.1).

Мы использовали следующие атомные веса, заряды и параметры потенциала Леннард–Джонса (ЛД) [4] для ионов натрия [5]: $M_{Na^+} = 22.9898$ а.е.м, $q_{Na^+} = e$ (один элементарный заряд), $\sigma_{Na^+} = 2.8215 \text{ \AA}$, $\epsilon_{Na^+} = 0.196$ кДж/моль.

Атом	Заряд	Атом	Заряд
Na ⁺	+1.0	C ₁	-0.28
S	+1.33	C ₂₋₁₁	-0.18
OS ₁	-0.28	C ₁₂	-0.27
OS ₂₋₄	-0.65	H	+0.09

Таблица 1.1

Таблица с зарядами

Параметры были взяты с официального сайта группы разработчиков силового поля CHARMM.

Мы использовали модель CHARMM TIP3P для воды – так называемую модель TIPS3P [6–8], которая является модификацией модели TIP3P [9]. В отличие от модели воды TIP3P, модель TIPS3P имеет ненулевой ЛД-потенциал для атомов водорода. Мы использовали следующие ЛД-параметры для атомов водорода: $\sigma = 0.4 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 0.192 \text{ кДж/моль}$.

Моделирование проводилось в NPT-ансамбле, использовалась кубическая ячейка моделирования с периодическими граничными условиями. Для контроля температуры и давления использовался термостат Нозе с температурой $T = 298 \text{ К}$, и баростат Нозе-Гувера с целевым давлением 1 атм. Вместо наложения ограничений на длины межатомных связей был использован алгоритм двойного шага по времени [10] с коротким шагом 0.2 фс и с длинным шагом 2 фс. Поступательное движение центра масс системы усреднялось каждые 200 фс. Для учёта электростатических взаимодействий использовался метод Эвальда [11].

Вид моделируемой системы представлен на рисунке (1.3).

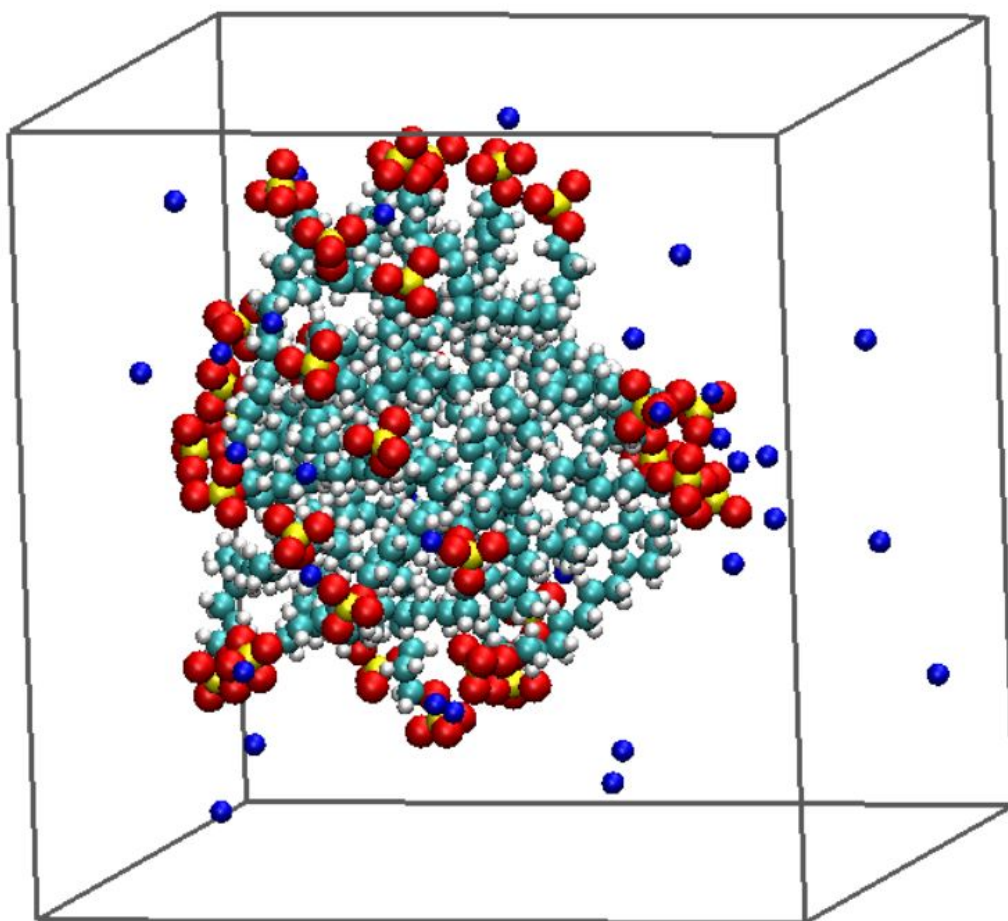


Рисунок 1.3 — Изображение моделируемой системы ДСН, в фиксированный момент времени. (Молекулы воды не изображены)

Глава 2. Результаты и методы

2.1 Вычисление коэффициентов диффузии

2.1.1 Процедура вычисления коэффициентов диффузии

В программе MDynaMix есть встроенная возможность вычислять скорости. Но мы попробовали вычислить скорости самостоятельно, используя координаты и в разные моменты времени, но точность программных скоростей оказалась выше, поэтому для всех дальнейших вычислений мы использовали программные скорости.

В работах [12; 13] было предложено соотношение для вычисления коэффициента диффузии, оно носит название соотношение Грина-Кубо и выглядит следующим образом:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{+\infty} \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle dt, \quad (2.1)$$

где под интегралом стоит автокорреляционная функция скоростей системы, далее будем использовать $VACF(t)$ для подынтегрального выражения. Угловые скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по всем частицам и временам. Это было использовано для улучшения статистики моделирования.

Вычисление и усреднение $VACF(t)$ производилось следующим образом: для начала вычисляется автокорреляционная функция в момент времени 0, т.е. вычисляются произведение скорости в момент времени 0 со скоростями в остальные моменты времени. Эта процедура выполняется для всех атомов. Далее, нулевой момент времени сдвигается на один шаг, т.е. в момент 2 фс. Выполняется та же самая процедура. И так далее, до выбранного нами момента времени. Чтобы усреднить, получившиеся значения нужно разделить на количество атомов в системе и количество различных начал отсчёта для $VACF(t)$.

2.1.2 Жидкий аргон

Расчёты для системы аргона с потенциалом Леннард-Джонса показали, что значение в нуле $VACF(0) \approx 58 \cdot 10^{-7} \text{ \AA}^2/\text{фс}^2$. К счастью есть возможность проверить это значение теоретически.

Для одноатомной жидкости (которой является жидкий аргон), средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну частицу, равна $\langle E_{kin} \rangle = 3kT/2$. С другой стороны, средняя кинетическая энергия частицы $\langle E_{kin} \rangle = m\langle v^2 \rangle/2$, где m – масса частицы. Значение автокорреляционной функции скорости $VACF(t)$ при $t = 0$, $VACF(0) = \langle v_x \cdot v_x + v_y \cdot v_y + v_z \cdot v_z \rangle = \langle v^2 \rangle$, равно среднему квадрату скорости частицы. Получаем, что $VACF(t) = 3kT/m$. В нашем случае $T = 94.4 \text{ К}$, $m = 39.95 \text{ а.е.м.}$ Получаем, что $VACF(0) \approx 59 \cdot 10^{-7} \text{ \AA}^2/\text{фс}^2$.

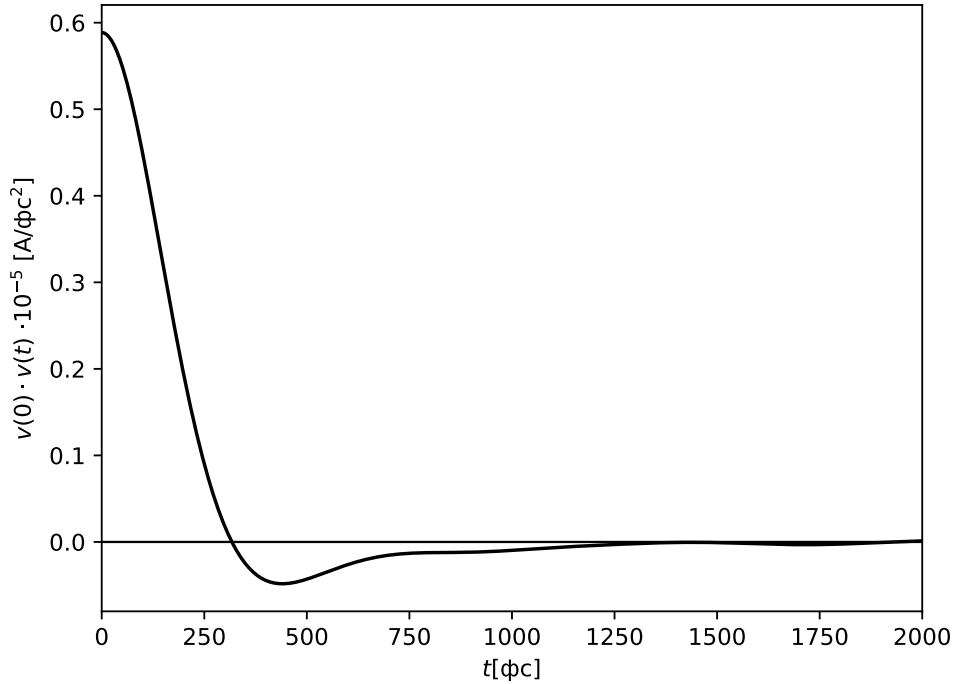


Рисунок 2.1 — Автокорреляционная функция скорости для жидкого аргона.

В статье [14] можно наблюдать похожий график для аналогичной системы с 256 атомами и $T = 94.4 \text{ К}$. При интегрировании автокорреляционной функции и умножении этого значения на $1/3$ получается значение для коэффициента вязкости: $D = 2.583 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Этот результат достаточно согласуется со статьёй [14]. Экспериментально измеренное значение равно: $D_{exp} = 2.83 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Однако, это не единственный способ теоретически получить значение для коэффициента диффузии. Существует так называемое соотношение Эйнштейна:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r^2(t) \rangle}{6t}, \quad (2.2)$$

где $\Delta r(t) = |r(0) - r(t)|$ – смещение центра масс частицы за время t .

Этим способом в статье [14] было посчитано значение для коэффициента диффузии. Оно оказалось равно $D_{Einstein} = 2.3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Как можно заметить, значение полученное с помощью соотношения Грина-Кубо получилось немного больше, чем значение посчитанное с помощью соотношения Эйнштейна. Это явление представляет собой известную проблему [15].

2.1.3 Мицеллярная система

Алгоритм, который был применён для расчёта системы с жидким аргонном и показал хорошее согласование с другой статьёй [14], был применён к водному раствору ДСН. Автокорреляционная функция скоростей для ДНС представлена на рисунке (2.2)

Как и в предыдущем случае можно теоретически оценить правильность полученного графика, вычислив значение автокорреляционной функции в нуле. $VACF(t) |_{t=0} = \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle |_{t=0} = 3k_bT/M_{Na+} = 3.23 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^2/\text{фс}^2$. Значение полученное в результате моделирования оказалось равным $3.28 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^2/\text{фс}^2$

При вычислении коэффициента диффузии по формуле (2.1), получилось значение $D = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$.

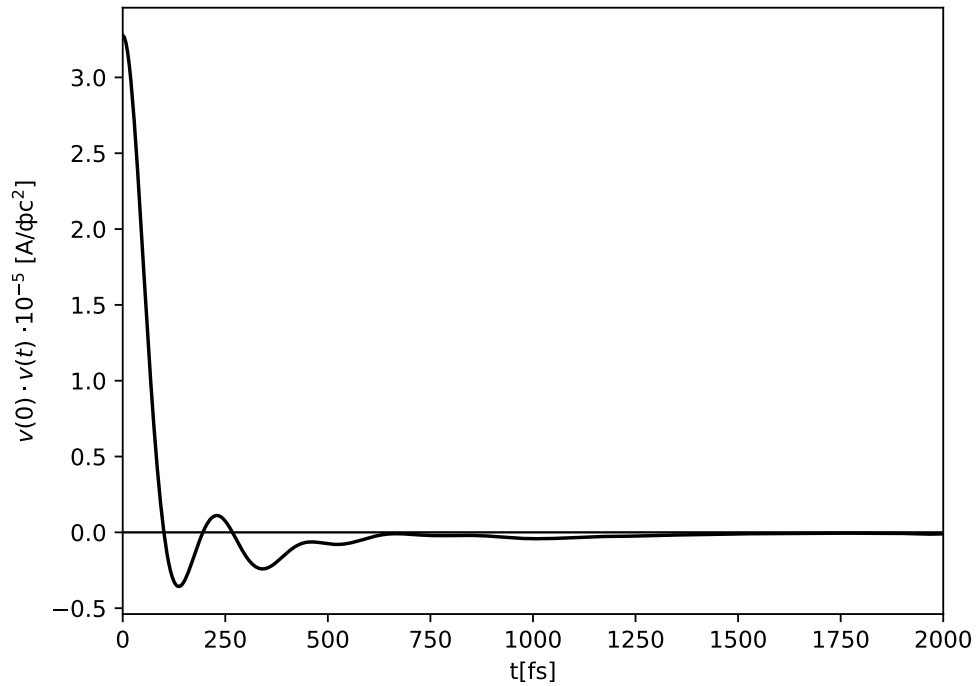


Рисунок 2.2 — Автокорреляционная функция скорости для ДСН.

2.2 Вычисление сдвиговой вязкости

2.2.1 Процедура вычисления сдвиговой вязкости

Как и в предыдущем случае, вычисление сдвиговой вязкости было осуществлено с помощью интегрирования автокорреляционной функции. В этот раз мы воспользовались одним из соотношений Грина-Кубо, которое было предложено в работах [12; 13] и успешно использовалось в работе [16] для получения вязкости расплава алюминия. В приведённом ниже соотношении Грина-Кубо для сдвиговой вязкости (2.3) подынтегральным выражением является автокорреляционная функция тензора давления. Как и в предыдущем случае угловые скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение. В данном случае оно проводится только по различным началам отсчёта, так как усреднение по молекулам уже учтено в компонентах тензора.

$$\eta = \frac{V}{k_b T} \int_0^{+\infty} \langle P(0) \cdot P(t) \rangle dt, \quad (2.3)$$

Для улучшения точности значения, были построены три разных автокорреляционных функции, для различных компонент (XY, YZ, XZ). Вычисление остальных компонент не дало бы ничего нового ввиду симметричности тензора. Компоненты тензора давления для каждого момента времени были вычислены по следующей формуле:

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left[\sum_{i=1}^N \frac{p_i^\alpha p_i^\beta}{m_i} - \alpha_i F_i^\alpha \right], \quad (2.4)$$

где α, β – индекс компоненты, который может быть X, Y или Z.

В формулу (2.4) для компонент тензора давления входит ускорение, которое изначально не было записано в файлы с молекулярно-динамическими траекториями. Оно было вычислено по следующей формуле:

$$a(t) = \frac{v(t + \Delta t) - v(t - \Delta t)}{2}$$

Однако выражение для компонент тензора давления можно упростить и привести в такой вид, это было сделано с учётом того, что массы всех частиц одинаковы.

$$P_{\alpha\beta} = \frac{m}{V} \left[\sum_{i=1}^N v_i^\alpha v_i^\beta - \alpha_i a_i^\beta \right]$$

2.2.2 Жидкий аргон

Как видно из графика (2.3), каждая из компонент имеет очень сильные колебания, но при этом у них схожее поведение, красной линией на рисунке обозначено их усреднение, оно заметно гасит эти колебания и даёт более точное значение. Итоговое усреднение по всем файлам и компонентам представлено на рисунке (2.4).

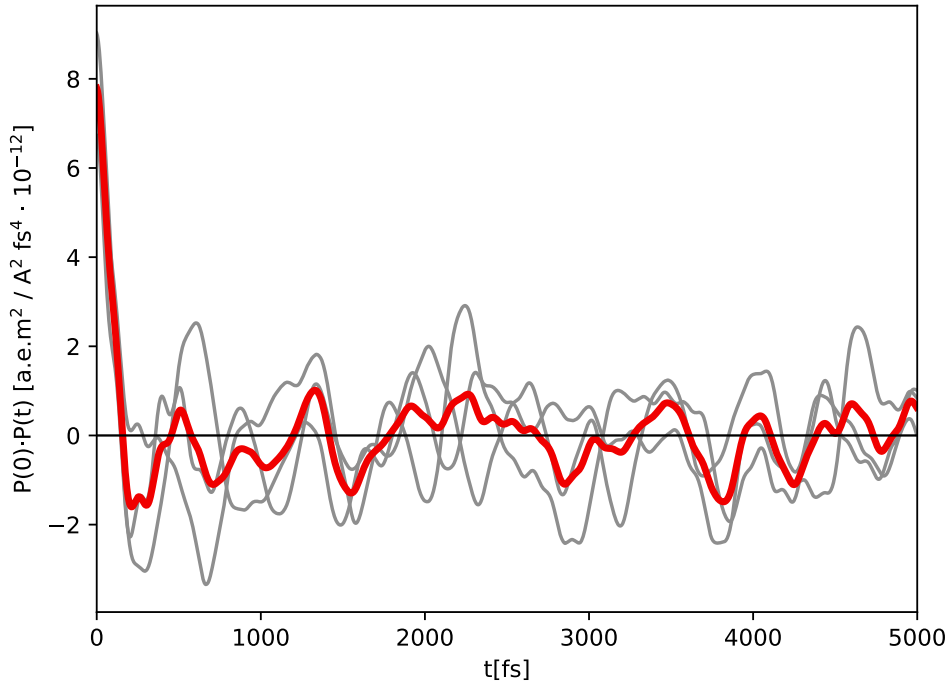


Рисунок 2.3 — Автокорреляционная функция тензора давления для жидкого аргона. Три различные компоненты тензора давления и их среднее.

К сожалению, у этой автокорреляционной функции оказались очень сильные колебания, и интеграл от неё очень плохо сходится. Для разъяснения вопроса сходимости были построены дополнительно графики значения сдвиговой вязкости в зависимости от переменного верхнего предела. Результаты представлены на рисунке (2.6).

На графике (2.6) наблюдается общий нисходящий тренд.

Полученное нами значение менялось за последние 500 фс примерно в рамках $\eta = (2 \div 8) \cdot 10^{-4}$ Па · сек. Экспериментальное значение: $\eta_{exp} = 1.97 \cdot 10^{-4}$ Па · сек. Значение полученного через соотношение Грина-Кубо в статье [14]: $\eta = 2.6 \cdot 10^{-4}$ Па · сек, по методу Эйнштейна-Хельфанда: $\eta = 2.4 \cdot 10^{-4}$ Па · сек.

По крайней мере одной из причин такой неточности является то, что верхний предел в нашем интегрировании ограничен конечным числом, пускай и относительно большим для нашего моделирования.

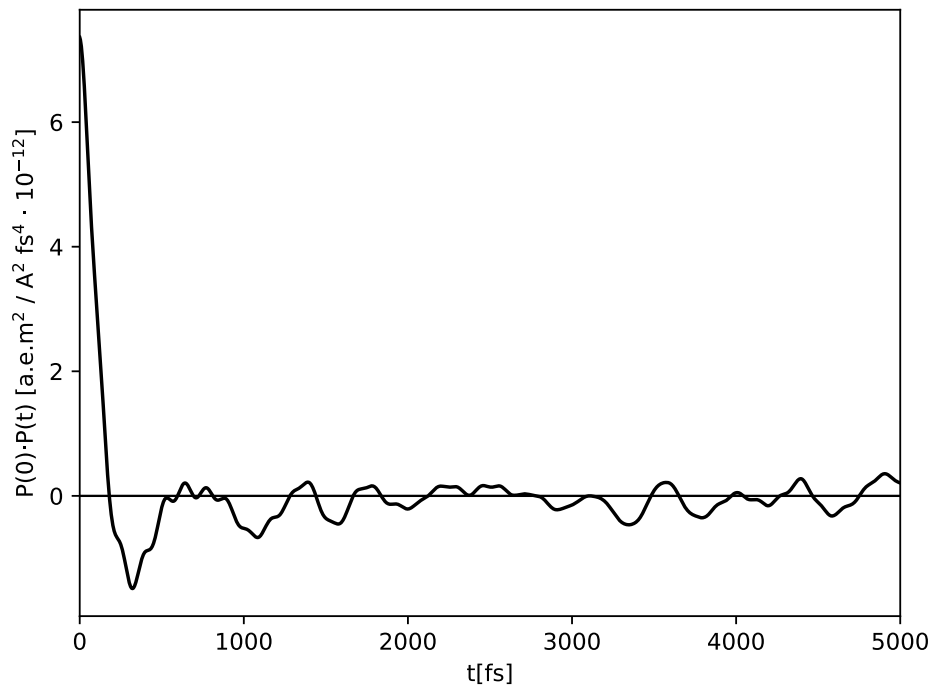


Рисунок 2.4 — Автокорреляционная функция тензора давления для жидкого аргона.

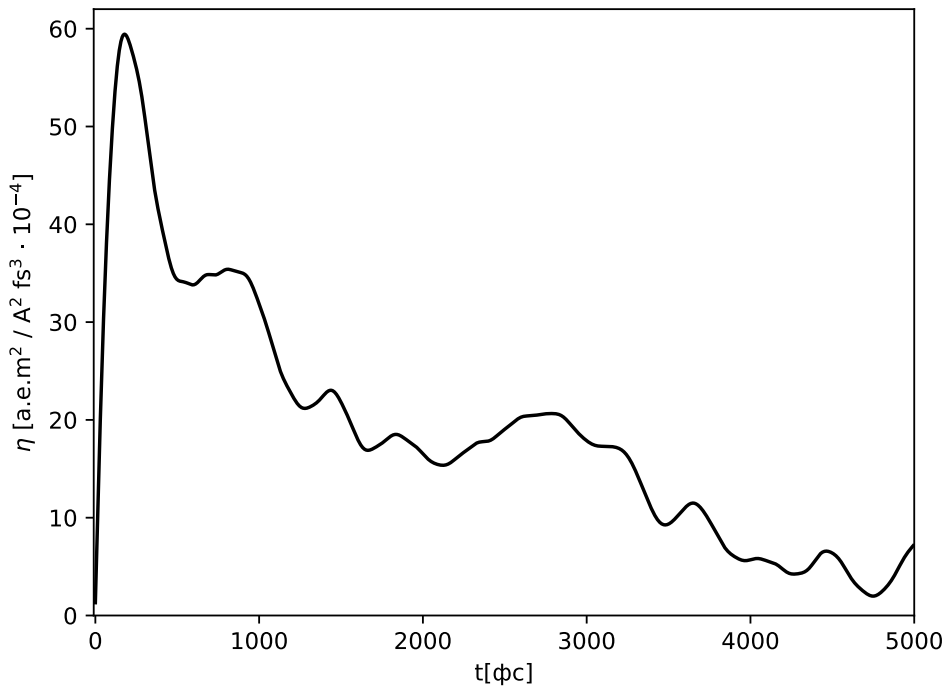


Рисунок 2.5 — Значение вязкости в зависимости от переменного верхнего предела

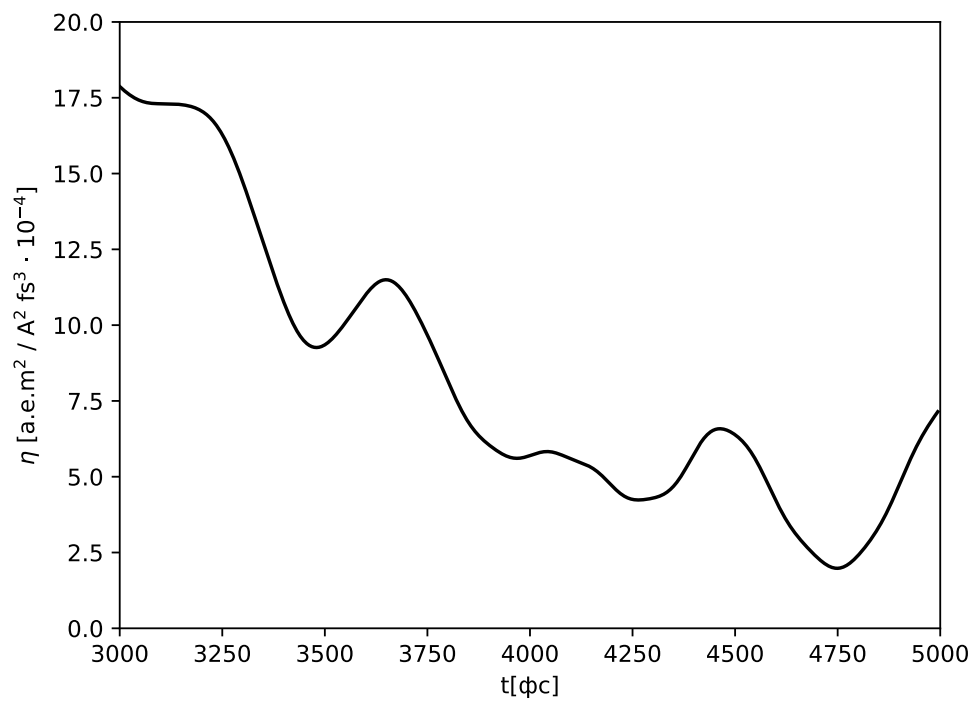


Рисунок 2.6 — Значение вязкости в зависимости от переменного верхнего предела (подробней)

Глава 3. Заключение

В данной работе было проведено исследование того, как с помощью молекулярного моделирования можно вычислить транспортные коэффициенты для таких систем как: Леннард-Джонсовская жидкость и раствор додецилсульфат натрия. С помощью соотношений Грина-Кубо были вычислены коэффициенты диффузии для этих веществ. И коэффициент сдвиговой вязкости для жидкого аргона.

Благодарности

Исследования были проведены с использованием вычислительных ресурсов Ресурсного Центра "Вычислительный центр СПбГУ" (<http://www.cc.spbu.ru/>).

Список литературы

- [1] *Rahman A.* Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon // *Phys. Rev.* — 1964. — Oct. — Vol. 136. — Pp. A405–A411. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.A405>.
- [2] *Lyubartsev Alexander P., Laaksonen Aatto.* M.DynaMix – a scalable portable parallel MD simulation package for arbitrary molecular mixtures // *Computer Physics Communications.* — 2000. — Vol. 128, no. 3. — Pp. 565 – 589. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465599005299>.
- [3] Update of the CHARMM All-Atom Additive Force Field for Lipids: Validation on Six Lipid Types / Jeffery B. Klauda, Richard M. Venable, J. Alfredo Freites et al. // *The Journal of Physical Chemistry B.* — 2010. — Vol. 114, no. 23. — Pp. 7830–7843. — PMID: 20496934. <https://doi.org/10.1021/jp101759q>.
- [4] On the determination of molecular fields. —II. From the equation of state of a gas // *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* — 1924. — Vol. 106, no. 738. — Pp. 463–477. <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/106/738/463>.
- [5] *Beglov Dmitrii, Roux Benoit.* Finite representation of an infinite bulk system: Solvent boundary potential for computer simulations // *The Journal of Chemical Physics.* — 1994. — Vol. 100, no. 12. — Pp. 9050–9063. <https://doi.org/10.1063/1.466711>.
- [6] CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations / Brooks Bernard R., Bruccoleri Robert E., Olafson Barry D. et al. // *Journal of Computational Chemistry.* — Vol. 4, no. 2. — Pp. 187–217. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.540040211>.
- [7] *Durell Stewart R., Brooks Bernard R., Ben-Naim Arieh.* Solvent-Induced Forces between Two Hydrophilic Groups // *The Journal of Physical Chemistry.* — 1994. — Vol. 98, no. 8. — Pp. 2198–2202. <https://doi.org/10.1021/j100059a038>.

- [8] *Neria Eyal, Fischer Stefan, Karplus Martin*. Simulation of activation free energies in molecular systems // *The Journal of Chemical Physics*. — 1996. — Vol. 105, no. 5. — Pp. 1902–1921. <https://doi.org/10.1063/1.472061>.
- [9] Comparison of simple potential functions for simulating liquid water // William L. Jorgensen, Jayaraman Chandrasekhar, Jeffry D. Madura et al. // *The Journal of Chemical Physics*. — 1983. — Vol. 79, no. 2. — Pp. 926–935. <https://doi.org/10.1063/1.445869>.
- [10] *Tuckerman M., Berne B. J., Martyna G. J.* Reversible multiple time scale molecular dynamics // *The Journal of Chemical Physics*. — 1992. — Vol. 97, no. 3. — Pp. 1990–2001. <https://doi.org/10.1063/1.463137>.
- [11] *P. Ewald P.* Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale // *Annalen der Physik*. — Vol. 369, no. 3. — Pp. 253–287. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19213690304>.
- [12] *Green Melville S.* Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids // *The Journal of Chemical Physics*. — 1954. — Vol. 22, no. 3. — Pp. 398–413. <https://doi.org/10.1063/1.1740082>.
- [13] *Kubo Ryogo*. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 1957. — Vol. 12, no. 6. — Pp. 570–586. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.12.570>.
- [14] *Kirova E M, Norman G E*. Viscosity calculations at molecular dynamics simulations // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2015. — Vol. 653, no. 1. — P. 012106. <http://stacks.iop.org/1742-6596/653/i=1/a=012106>.
- [15] *Kondratyuk Nikolay D., Norman Genri E., Stegailov Vladimir V.* Self-consistent molecular dynamics calculation of diffusion in higher n-alkanes // *The Journal of Chemical Physics*. — 2016. — Vol. 145, no. 20. — P. 204504. <https://doi.org/10.1063/1.4967873>.
- [16] *Kirova E M, Pisarev V V*. Study of viscosity of aluminum melt during glass transition by molecular dynamics and Green-Kubo formula // *Journal of*

Physics: Conference Series. — 2016. — Vol. 774, no. 1. — P. 012032.
<http://stacks.iop.org/1742-6596/774/i=1/a=012032>.