

Релаксация и кинетические параметры супрамолекулярных жидкостей

Н.Д. Кондратюк

Московский физико-технический институт (государственный университет)

Объединенный институт высоких температур РАН

Старение трансформаторного масла – важная экономическая проблема, так как оно используется в качестве изоляционной системы в большинстве современных трансформаторов и постоянно нуждается в обслуживании. Параметры, при которых происходит пробой, уже детально изучены, но теоретической модели на молекулярном уровне до сих пор нет. Основной задачей данной работы является создание реалистичной модели триаконтановой жидкости, которая впоследствии предоставит возможность исследовать предпробойное состояние вещества.

Системы подобного рода ранее рассматривались только в приближении объединенного атома [1]. В данной работе использовался потенциал DREIDING [2], который позволяет более аккуратно рассмотреть внутримолекулярное взаимодействие. Расчеты производились в пакете молекулярного моделирования LAMMPS [3].

Критериями выхода системы на равновесие являлись постоянство температуры и стремление моментов скоростей атомов системы $\langle v^k \rangle = \int_0^\infty v^k f(v) dv$, v - абсолютная скорость атома, $f(v)$ - распределение по скоростям, к теоретически предсказанным значениям с определенной точностью [4]. Было получено, что время изменения конфигурации системы много больше, чем время максвеллизации. Также рассматривается релаксация геометрических параметров, отвечающих за конфигурацию молекул.

Был рассчитан коэффициент вязкости для отрелаксировавшей системы через формализм Грина – Кубо $\eta_{\alpha\beta} = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^\infty \langle P_{\alpha\beta}(0) P_{\alpha\beta}(t) \rangle dt$, V - объем системы, T -

температура, $P_{\alpha\beta} = \frac{\sum_k^N m_k v_{k\alpha} v_{k\beta}}{V} + \frac{\sum_k^N r_{k\alpha} f_{k\beta}}{V}$ - поперечная компонента тензора вязких

напряжений, $v_{k_i}, r_{k_i}, f_{k_i}$ - i -е составляющие скорости, координаты и силы k -й частицы соответственно, усреднение проводится по всем частицам, интегрирование ведется по времени. Наблюдались сильные осцилляции автокорреляционной функции (рис. 1), которые объясняются колебаниями атомов в молекулах, но не сложностью самих молекул [5]. Для подтверждения этого факта были построены автокорреляционные функции для жидкого аргона и для элементарного алкана – метана. В случае метана появлялись характерные осцилляции автокорреляционной функции (рис. 2), т.к. скорости при

колебаниях атомов в молекулах метана дают вклад в вычисление $P_{\alpha\beta}$, для аргона же функция имела классический вид (рис. 3).

Рис. 1

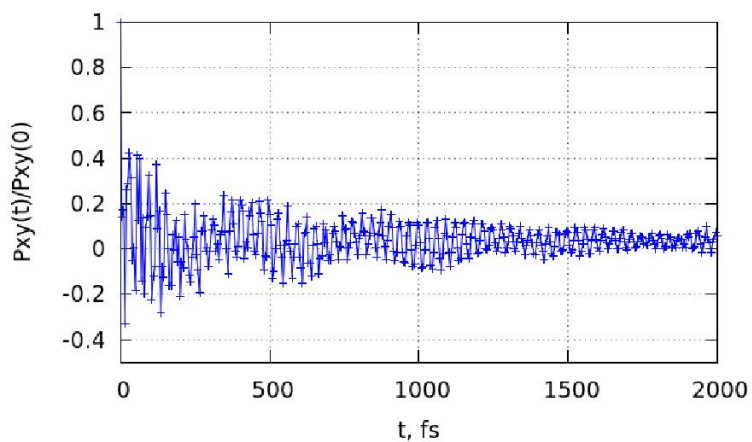


Рис. 2

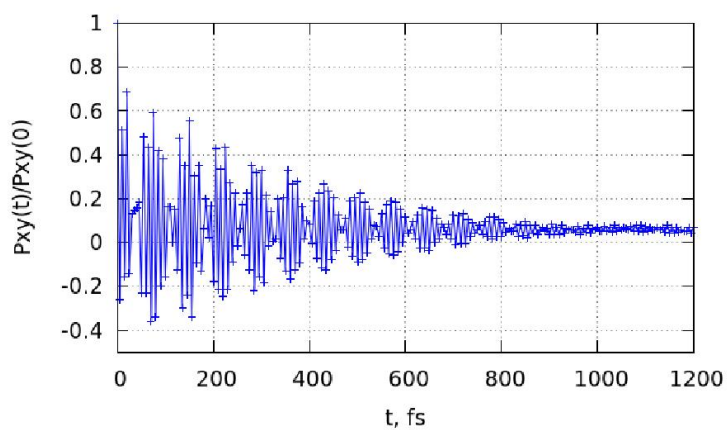
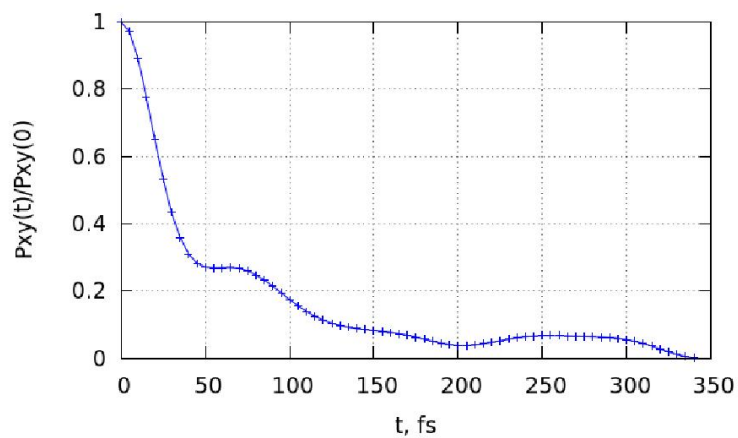


Рис. 3



Исследуется сходимость рассчитанного коэффициента вязкости для триактановой системы к экспериментальному значению [6] с увеличением размеров системы.

Был рассчитан коэффициент диффузии методом Эйнштейна-Смолуховского по формуле $\langle \Delta r^2 \rangle = 6Dt$, $\langle \Delta r^2 \rangle$ - среднеквадратичное смещение частицы, t - время. В связи с тем, что молекулы в системе длинные, исследуется наличие эффекта аномальной диффузии, то есть нелинейного эффекта в зависимости среднеквадратичного отклонения от времени [6].

Выражаю благодарность Г. Э. Норману за предложенную тему и руководство, Апфельбауму М.С. [7], Ланкину А.В. и Стегайлову В.В. за обсуждения. Работа частично поддержана по грантам РФФИ 13-08-01022 а и 14-08-31550 мол_а. Расчёты проведены на суперкомпьютере “МВС-100К”.

Литература

1. *Huajie Feng, Wei Gao [et.al]* MD simulation of self-diffusion and structure in some n-alkanes over a wide temperature range at high pressures. – J Mol Model. – 2013. – V. 19 – P. 73–82.
2. *Mayo S.L., Olafson B.D., Goddard III W.A.* DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations. – J. Phys. Chem. – 1990. – V. 94. – P. 8897-8909.
3. <http://lammps.sandia.gov/>
4. *Morozov I. V., Norman G. E., Smyslov A. A.* Volumetric Relaxation in Simple Liquid: Molecular Dynamics Simulation. – High Temperature. – 2008. – V. 46. – N. 6. – P. 768-774.
5. *Gordon P.A.* Influence of Simulation Details on Thermodynamic and Transport Properties in Molecular Dynamics of Fully Flexible Molecular Models. – Molecular Simulation. – 2003. – V. 29(8). – P.479–487.
6. *Banks D.S., Fradin C.* Anomalous Diffusion of Proteins Due to Molecular Crowding. – Biophysical Journal. – 2005 – V. 89 – P. 2960–2971.
7. *Apfelbaum M.S., Apfelbaum E.M.* One model of electric conduction and electric field distributions in a liquid insulator. – Journal of Electrostatics. – 2001. – V. 50 – P. 129-142.