Молекулярно-динамическое исследование диизопропилового эфира: вязкость и растворимость

О. В. Кашурин[1,2], Н. Д. Кондратюк[1,2,3], А. В. Ланкин[1,2] и Г. Э. Норман[1,2,3]
[1] Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия
[2] Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия
[3] Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Мясницкая 20, Москва 101000, Россия

E-mail: kashurin.ov@phystech.edu

Статья поступила в редакцию 17 октября 2023 г.

Аннотация. Простые эфиры, включая диизопропил, являются перспективными компонентами жидких мембран — ион-селективных барьеров, которые могут использоваться для выделения из водных растворов редких элементов и создания новых электрохимических источников тока. Многообразие смесей органических веществ, содержащих диизопропил, делает целесообразным для их исследования использование методов молекулярной динамики. При этом необходимо определить межатомный потенциал, способный на качественном уровне моделировать жидкие мембраны на основе простых эфиров. С этой целью в данной работе проводится верификация четырех классических межатомных потенциалов: GAFF, OPLS-AA, CHARMM и COMPASS. Оценивается точность воспроизведения транспортных и термодинамических свойств диизопропила и его растворов. Для каждого из четырех потенциалов рассчитываются плотность и вязкость диизопропилового эфира в диапазоне температур 243–333 K. Было установлено, что все четыре потенциала хорошо воспроизводят плотность диизопропилового эфира. Однако GAFF и OPLS-AA в 1.5–2 раза завышают коэффициенты вязкости. При комнатных температурах потенциал CHARMM удовлетворительно воспроизводит вязкость: отклонение от эксперимента в пределах 20–40%. Потенциал COMPASS наиболее точно воспроизводит вязкость диизопропила, давая отклонение в области комнатных температур не более 2–4%. В работе также с использованием CHARMM и COMPASS оцениваются по порядку величины взаимная растворимость диизопропила и воды и коэффициенты распределения этанола в системе вода–диизопропил. Потенциал CHARMM попадает в тот же порядок растворимости и коэффициентов распределения, что и экспериментальные данные. Потенциал COMPASS дает отклонение на порядок для растворимости и коэффициентов распределения. По результатам проведенного сравнения установлено, что потенциал CHARMM является наиболее подходящим для качественного моделирования жидких мембран на основе простых эфиров. https://doi.org/10.33849/2023102

1. ВВЕДЕНИЕ

Диизопропиловый эфир — простой алифатический эфир с формулой $C_6H_{14}O$, представляет собой бесцветную жидкость, растворимую в органических растворителях. Он используется как органический растворитель в химической промышленности при производстве красителей и смол, а также для выделения и очистки различных веществ методом экстракции [1–3]. Добавление диизопропилового эфира к бензину, аналогично добавлению метил-трет-бутилового эфира, позволяет сократить выбросы частиц сажи и моноксида углерода при работе двигателей внутреннего сгорания [4–6].

Диизопропиловый эфир представляет практический интерес не только как промышленный растворитель и добавка к топливу, но и как компонент электрохимических источников тока и систем выделения редких металлов из растворов. Простые эфиры могут стать ключевым компонентом ион-селективных барьеров, представляющих собой “жидкую мембрану” [7, 8], где слой несмешивающейся с водой органической жидкости разделяет два слоя водного раствора. Селективная проницаемость такого слоя по отношению к разным ионам может использоваться как для выделения из водных растворов редких элементов, таких как литий или рубидий, так и при создании новых перспективных электрохимических источников тока типа проточных Red/Ox элементов [9–12].

Одними из наиболее интересных компонент, которые могут обеспечивать селективность “жидкой мембраны”, являются простые эфиры: краун-эфиры и криптанды. Причем, если по диизопропиловому эфиру в литературе имеется достаточно широкий набор экспериментальных данных [13–19], то для краун-эфиров и криптандов они значительно более скудны. Это делает диизопропиловый эфир удобным объектом отработки методов молекулярно-динамического моделирования, которые в перспективе должны быть пригодны для более широкого класса простых эфиров, включая краун-эфиры и криптанды.

Для изучения применимости метода молекулярной динамики (МД) необходимо определиться с набором свойств, по которым будет оцениваться качество модели. При описании работы ион-селективного барьера типа жидкой мембраны наибольшее значение имеет описание подвижности процессов в среде простого эфира и содержащих его растворов. Причем качество описания процессов переноса хорошо коррелирует с точностью описания транспортных свойств системы: вязкостью и диффузией. Кроме транспортных свойств важное значение при моделировании жидких мембран на

основе простых эфиров имеет правильное воспроизведение в МД термодинамических свойств системы: растворимости и коэффициентов распределения.

Хотя диизопропиловый эфир является широко используемым и легкодоступным веществом, исследование свойств его смесей с другими органическими веществами все еще является актуальной задачей [6, 20]. Многообразие смесей органических веществ, включающих диизопропиловый эфир, делает целесообразным для их исследования использование методов компьютерной химии, таких как метод молекулярной динамики, которые широко используются для исследования структуры и свойств жидкостей [21–23]. Примеры расчета динамических свойств водных растворов приведены в работах [24, 25].

Физической основой методов молекулярной динамики являются межатомные потенциалы — математические функции для расчета потенциальной энергии системы атомов с заданными положениями в пространстве. Поэтому точность моделирования при использовании МД определяется тем, насколько верно используемый межатомный потенциал воспроизводит силовое взаимодействие между атомами и молекулами исследуемого вещества. Верификация широкого многообразия межатомных потенциалов на основе экспериментальных или квантово-химических данных — важная задача современной МД [26–30].

Нужно отметить, что работы, посвященные молекулярно-динамическому моделированию диизопропилового эфира и его смесей с другими веществами, немногочисленны [31, 32]. В большинстве из них авторы проводили исследование только с использованием одного силового поля.

В нашей предыдущей работе [33] мы приводили результаты по расчетам плотности и коэффициентов вязкости диизопропила с использованием потенциалов GAFF, OPLS-AA и CHARMM. Однако недостаточная точность описания вязкости рассмотренными там потенциалами и необходимость оценки точности описания термодинамических свойств раствора диизпропила с водой побудила нас продолжить работу по верификации потенциалов.

В данной работе мы вводим в рассмотрение еще один распространенный потенциал — COMPASS, а также проводим более полное исследование с учетом термодинамических свойств раствора диизопропила с водой. Таким образом актуальность данной работы заключается в оценке применимости четырех классических межатомных потенциалов GAFF, OPLS-AA, CHARMM и COMPASS для качественного моделирования содержащих простые эфиры ион-селективных барьеров.

В рамках этой задачи оценивается точность воспроизведения транспортных свойств диизопропилового эфира в широком диапазоне температур при использовании выбранных потенциалов. Кроме того мы оцениваем термодинамические свойства диизопропила и его растворов. Для этого проводится сравнение влияния различных потенциалов на точность описания взаимной растворимости диизопропила и воды, а также коэффициентов распределения этанола в растворе воды и диизопропила. На основе полученных результатов делается вывод о пригодности каждого из потенциалов для качественного моделирования жидких мембран на основе простых эфиров.

2. МЕЖАТОМНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Для моделирования диизопропилового эфира в работе использовались 4 потенциала: General Assisted Model Building with Energy Refinement Force Field (GAFF) [34], Optimized Potentials for Liquid Simulations All-Atom (OPLS-AA) [35] с коррекцией зарядов, Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics (CHARMM) [36], версия 36, и COMPASS [37].

Функциональный вид потенциалов GAFF и OPLS-AA схож [34, 35]. В энергии учитываются валентные и невалентные взаимодействия между атомами:

$$E = E_{valent} + E_{non-valent}. \tag{1}$$

Валентные взаимодествия описываются гармоническими колебаниями ковалентных связей, углов между тремя атомами и торсионными взаимодействиями:

$$E_{valent} = E_{bond} + E_{angle} + E_{dihedral}, \tag{2}$$

где

$$E_{bond} = \sum_b k_b \left(b - b_0\right)^2$$

$$E_{angle} = \sum_a k_a \left(\theta - \theta_0\right)^2$$

$$E_{dihedral} = \sum_d \sum_n \frac{k_{d,n}}{2} \left[1 + \cos\left(n\phi - \gamma\right)\right].$$

Функциональный вид потенциала CHARMM также распадается на валентные и невалентные взаимодействия. При этом валентные взаимодействия содержат больше слагаемых [36]:

$$\begin{aligned} E_{valent} = E_{bond} + E_{angle} + E_{dihedral} + \\ + E_{Uray-Bradley} + E_{improper}, \end{aligned} \tag{3}$$

где

$$E_{improper} = \sum_{\text{impropers}} k_\omega \left(\omega - \omega_0\right)^2$$

$$E_{Uray-Bradley} = \sum_{\text{Urey-Bradley}} k_u \left(u - u_0\right)^2.$$

E_{bond}, E_{angle}, $E_{dihedral}$ имеют тот же функциональный вид, что и у потенциала GAFF. Сумма $E_{Uray-Bradley}$ называется суммой Юри–Брэдли. В ней суммирование идет по всем цепочкам из трех последовательно связанных атомов. Сумма $E_{improper}$ описывает энергию изгиба атомов вне плоскости, а суммирование идет по набору из четырех атомов, которые не связаны последовательно.

Для потенциалов GAFF, OPLS-AA, CHARMM невалентные взаимодействия атомов описываются Леннард-Джонсовским и электростатическим потенциалами:

$$E_{non-valent} = \sum_{i \neq j} \left(4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6} \right] + \frac{q_i q_j}{\epsilon_r r_{ij}} \right).$$

Для потенциалов GAFF и CHARMM для определения параметров ϵ_{ij} и σ_{ij} используется комбина-

ционное правило Лоренца–Бертло, а для потенциала OPLS-AA — среднегеометрическое комбинационное правило.

Функциональный вид потенциала COMPASS самый сложный среди рассмотренных потенциалов. Он состоит из множества вкладов в энергию, учитывающих как взаимодействие Ван-дер-Ваальса и Кулона, так и колебания связей, углов между тремя атомами, торсионные взаимодействия и различные их перекрестные взаимодействия [37]:

$$E_{\text{total}} = E_b + E_\theta + E_\phi + E_\chi + E_{b,b'} + E_{b,\theta} + E_{b,\phi} + \\ + E_{\theta,\phi} + E_{\theta,\theta'} + E_{\theta,\theta',\phi} + E_q + E_{\text{vdW}}, \quad (4)$$

где

$$E_b = \sum_b \left[k_2 (b-b_0)^2 + k_3 (b-b_0)^3 + k_4 (b-b_0)^4\right]$$

$$E_\theta = \sum_\theta \left[k_2 (\theta-\theta_0)^2 + k_3 (\theta-\theta_0)^3 + k_4 (\theta-\theta_0)^4\right]$$

$$E_\phi = \sum_\phi \left[k_1(1-\cos\phi) + k_2(1-\cos 2\phi) + k_3(1-\cos 3\phi)\right]$$

$$E_\chi = \sum_\chi k_2 \chi^2$$

$$E_{b,b'} = \sum_{b,b'} k\,(b-b_0)\,(b'-b'_0)$$

$$E_{b,\theta} = \sum_{b,\theta} k\,(b-b_0)\,(\theta-\theta_0)$$

$$E_{b,\phi} = \sum_{b,\phi} (b-b_0)\left[k_1\cos\phi + k_2\cos 2\phi + k_3\cos 3\phi\right]$$

$$E_{\theta,\phi} = \sum_{\theta,\phi} (\theta-\theta_0)\left[k_1\cos\phi + k_2\cos 2\phi + k_3\cos 3\phi\right]$$

$$E_{\theta,\theta'} = \sum_{\theta,\theta'} k\,(\theta-\theta_0)\,(\theta-\theta'_0)$$

$$E_{\theta,\theta',\phi} = \sum_{\theta,\theta',\phi} k\,(\theta-\theta_0)\,(\theta'-\theta'_0)\cos\phi$$

$$E_q = \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{\epsilon_r r_{ij}}$$

$$E_{\text{vdw}} = \sum_{ij} \epsilon_{ij}\left[2\left(\frac{r^0_{ij}}{r_{ij}}\right)^9 - 3\left(\frac{r^0_{ij}}{r_{ij}}\right)^6\right]$$

с использованием комбинационного правила Валдмана–Хаглера [38]:

$$r^0_{ij} = \left(\frac{\left(r^0_i\right)^6 + \left(r^0_j\right)^6}{2}\right)^{1/6}$$

и

$$\epsilon_{ij} = 2\sqrt{\epsilon_i \cdot \epsilon_j}\left(\frac{\left(r^0_i\right)^3 \cdot \left(r^0_j\right)^3}{\left(r^0_i\right)^6 + \left(r^0_j\right)^6}\right).$$

При моделировании в потенциале CHARMM для воды использовалась CHARMM-modified TIP3P модель [39]. Эта модель получена из стандартной TIP3P добавлением взаимодействия Леннарда-Джонса с атомами водорода [40]. Это сделано с целью предотвращать случаи, когда атомы водорода сближаются слишком близко с другими атомами и создают сингулярности при расчете кулоновского взаимодействия.

Параметризация потенциала GAFF была сформирована с помощью программы Antechamber [41]. Расчет парциальных зарядов на атомах проводился согласно [42], параметризация взаимодействий — согласно [41]. Параметры для OPLS-AA сгенерированы на сервере LigParGen [43]. Для парциальных зарядов использовалась коррекция 1.14*CM1A [44, 45]. Константы взаимодействий для CHARMM сформированы в CHARM-GUI [46–48]. Параметризация потенциала COMPASS произведена самостоятельно.

3. МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

3.1. Параметры МД

Расчеты с потенциалами GAFF, OPLS-AA, CHARMM проводились в программном пакете GROMACS [49–51], а расчеты с потенциалом COMPASS проводились в программе LAMMPS [52–54].

Во всех расчетах шаг интегрирования был 1 фс. Для избегания краевых эффектов использовались периодические граничные условия. В расчетах производилась обрезка взаимодействия Ван-дер-Ваальса и Кулона, радиус обрезки составлял 1.2 нм. При этом учитывались поправки к энергии и давлению компенсирующие обрезку потенциалов [55].

При использовании программы LAMMPS электростатическая часть взаимодействия рассчитывалась с помощью particle–particle particle–mesh метода [56, 57] с заданным параметром точности 10^{-4} кДж/моль. При использовании программы GROMACS электростатическая часть взаимодействия рассчитывалась методом PME [58].

При расчете в LAMMPS для поддержания NVT- и NPT-ансамбля использовались термостат и баростат Носе–Гувера [59–61]. При использовании GROMACS для поддержания NPT-ансамбля во время релаксации использовался баростат C-rescale [62] и термостат V-rescale [63], а для поддержания NVT-ансамбля использовался термостат Носе–Гувера.

Для достижения высокой вычислительной производительности проводилась оптимизация для гибридных архитектур [64, 65].

3.2. Метод расчета плотности

Для расчета плотности использовалась кубическая ячейка, содержащая 3375 молекул диизопропила. Начальная конфигурация задавалась в виде кубической решетки размером 15×15×15 молекул. Процесс релаксации системы состоял из 3-х этапов: сжатия ячейки до экспериментальной плотности, затем моделирование в NVT-ансамбле в течение 0.1 нс и моделирование в NPT-ансамбле в течение 0.1 нс. Расчет плотности проводился в NPT-ансамбле в течение 0.5 нс. Значения вязкости записывались каждые 0.100 пс. Равновесная плотность определялась как среднее по 5000 значениям. Погрешность определялась как погрешность среднего.

3.3. Метод расчета вязкости

Основным методом расчета вязкости является метод Грина–Кубо [66, 67]. Значение коэффициента вязкости определяется по формуле

$$\eta = \frac{V}{kT}\int_0^\infty C_\sigma dt, \tag{5}$$

где V — объем расчетной ячейки, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура системы, а C_σ — автокорреляционная функция недиагональных элементов тензора напряжений:

$$C_\sigma = \langle \sigma_{\alpha\beta}(0)\sigma_{\alpha\beta}(t)\rangle. \tag{6}$$

Угловые скобки означают усреднение по ансамблю и трем взаимно-перпендикулярным плоскостям xy, xz, yz. Тензор напряжений $\sigma_{\alpha\beta}$ рассчитывается по следующей формуле

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V}\left(\sum_{i=1}^{N} m_i v_{i,\alpha} v_{i,\beta} + \sum_{i=1}^{N'} r_{i,\alpha} f_{i,\beta}\right), \tag{7}$$

где $f_{i,\beta}$ — β-компонента силы, действующей на i-ю частицу, N — количество атомов системы, N' — количество атомов системы и ближайшего образа в случае периодических граничных условий.

Для расчета коэффициентов вязкости использовалась та же кубическая ячейка, что и для плотности. Ячейки другого размера не использовались, т.к. для системы, содержащей порядка 3000 молекул, значение коэффициента вязкости не подвержено влиянию размерных эффектов [68, 69].

Расчет тензора напряжений проводился в NVT-ансамбле. Для получения интеграла (5) усреднялось 64 автокорреляционных функций (6) длиной 100 пс, рассчитанных из 500 пс статистически независимых траекториий. На рисунке 1 представлен пример полученного в работе интеграла вязкости (5) в зависимости от времени для температуры 303.15 K.

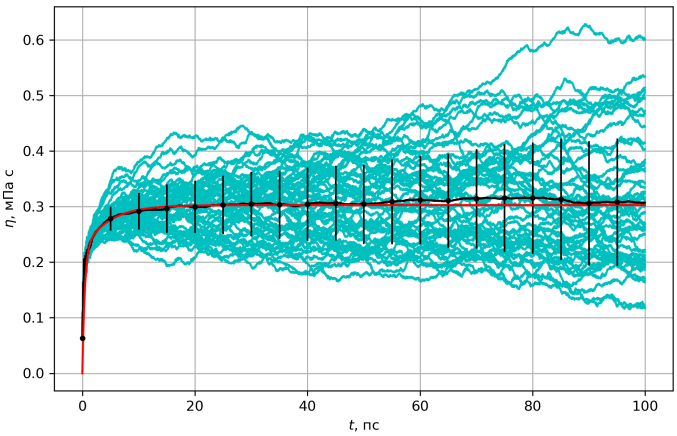

Рисунок 1. Зависимость интеграла вязкости от времени для температуры 303.15 K. Черная кривая — усредненный по траекториям интеграл вязкости. Красная кривая — аппроксимация усредненного интеграла уравнением (8). Синие кривые — интегралы вязкости для отдельных траекторий.

Численная процедура расчета вязкости проводилась согласно [70]. Рассчитанный интеграл вязкости аппроксимировался функцией вида

$$\begin{aligned}\eta(t) = A\alpha\tau_1\left(1-\exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)\right) + \\ + A(1-\alpha)\tau_2\left(1-\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)\right),\end{aligned} \tag{8}$$

где A, α, τ_1, τ_2 — параметры фиттирования. В таком случае значения коэффициента вязкости определяются выражением

$$\eta(t) = A(\alpha\tau_1 + (1-\alpha)\tau_2). \tag{9}$$

Погрешность коэффициента вязкости σ_η рассчитывалась из формулы

$$\begin{aligned}\sigma_\eta^2 = ((\alpha\tau_1 + (1-\alpha)\tau_2)\sigma_A)^2 + (A(\tau_1-\tau_2)\sigma_\alpha)^2 + \\ + (A\alpha\sigma_{\tau_1})^2 + (A(1-\alpha)\sigma_{\tau_2})^2,\end{aligned} \tag{10}$$

где σ_A, σ_α, σ_{τ_1}, σ_{τ_2} — погрешности соответствующих коэффициентов.

3.4. Метод оценки растворимости

Для оценки растворимости использовался авторский метод. Он основывается на получении в ячейке четко разделимого слоя водной фазы и органической фазы (в которой преобладает диизопропил), расположенных перпендикулярно оси 0z. Такая ячейка моделируется в течение определенного времени в NVT-ансамбле с целью набрать достаточно статистики для расчета установившегося профиля плотности вдоль оси 0z.

При достаточно долгом времени расчета зависимость плотности воды и диизопропила от координаты z будет иметь характерные горизонтальные участки в областях, соответствующих установившимся слоям фаз. Отношение молярной плотности одной из компонент фазы к сумме плотностей всех компонент фазы дает молярную долю рассматриваемой компоненты в фазе. В случае двойной системы вода–диизопропил это позволяет определить растворимость диизопропила в воде и воды в диизопропиле.

Стоит отметить, что данный метод не позволяет получать точных значений растворимости, но подходит для оценки по порядку величины. Как мы увидим дальше, такой точности будет достаточно для сравнения получаемых значений.

Для моделирования системы вода–диизопропиловый эфир в потенциале COMPASS создавалась ячейка, содержащая 68600 молекул воды и 6300 молекул диизопропила. Для генерации координат молекул использовалась программа Moltemplate [71]. Начальные координаты молекул задавались на решетке. Слой молекул диизопропила располагался между двумя слоями молекул воды. Слои располагались вдоль оси 0z.

Релаксация ячейки проводилась в NPT-ансамбле в течение 2 нс. Затем в течение 2 нс в NVT-ансамбле собиралась статистика по распределению плотности в ячейке вдоль оси 0z. На рисунке 2 представлен пример отре-

лаксированной ячейки с молекулами воды и диизопропила для расчета растворимости.

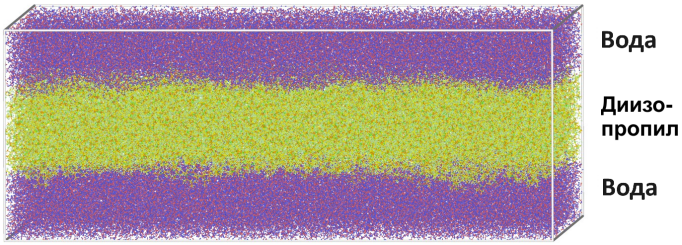

Рисунок 2. Пример расчетной ячейки для оценки растворимости, содержащей 6300 молекул диизопропила и 68600 молекул воды. Визуализация выполнена в программе OVITO [72].

Для моделирования системы вода–диизопропиловый эфир в потенциале CHARMM создавалась ячейка, содержащая 48708 молекул воды и 4350 молекул диизопропила. Ячейка создавалась с помощью программы GROMACS. Структура ячейки была такой же, как и в случае потенциала COMPASS. Релаксация проводилась сначала в NPT-ансамбле в течение 1 нс, а затем в NVT-ансамбле в течение 0.5 нс. После этого производился 5 нс NVT-расчет, по результатам которого для всех трех веществ рассчитывались установившееся распределения плотности вдоль оси 0z.

3.5. Метод оценки коэффициентов распределения

Для оценки коэффициента распределения использовался метод, схожий с использовавшимся методом оценки растворимости, когда в ячейке создаются слои воды и диизопропила, ориентированные перпендикулярно оси 0z. Только теперь в систему добавляется третье вещество — этанол. По зависимостям плотности воды, диизопропила и этанола от координаты z, как и в случае двойной системы, можно определить состав обеих фаз. Используя доли этанола в диизопропиле n_1 и воде n_2, коэффициент распределения k определяется по формуле

$$k = \frac{n_1}{n_2}. \tag{11}$$

Для моделирования системы вода—диизопропиловый эфир–этанол в потенциале COMPASS использовалось несколько ячеек, которые отличались соотношением количества молекул различных веществ. Несколько различных ячеек нужно, чтобы получить системы с различным распределением этанола по фазам.

Для создания начальной конфигурации молекул использовалась программа Moltemplate. Размер ячеек различался и составлял 6–9 нм по осям 0x и 0y, и 12–20 нм по оси 0z. Начальные координаты молекул задавались на решетке. Как и случае системы вода–диизопропил слой молекул диизопропила располагался между двумя слоями воды, а молекулы этанола распределялись равномерно по ячейке. Релаксация ячейки проводилась в NPT-ансамбле в течение 2 нс. Затем в течение 4 нс в NVT-ансамбле собиралась статистика по распределению плотности в ячейке вдоль оси 0z.

Для моделирования системы вода–диизопропиловый эфир–этанол в потенциале CHARMM, как и в аналогичном случае с потенциалом COMPASS, использовалось несколько ячеек. Размер ячеек различался и составлял 6–9 нм по осям 0x и 0y, и 11–17 нм по оси 0z. Ячейки создавались с помощью программы GROMACS. Сначала создавалась ячейка только с диизопропилом, затем она последовательно 3 раза симметрично расширялась в обе стороны по оси 0z, и в свободное пространство после каждого расширения добавлялась вода, этанол и снова вода. После очередного расширения и добавления молекул, проводилась 0.2 нс релаксация ячейки в NPT-ансамбле, чтобы добавленные слои немного уплотнились.

После завершения указанных процедур в ячейке образовывалась слоистая структура: в центре слой с преобладанием молекул диизопропила (органическаая фаза), а по краям слои с преобладанием молекул воды (водная фаза), а молекулы этанола распределялся по этим двум фазам. Релаксация проводилась сначала в NPT-ансамбле в течение 1 нс, а затем в NVT-ансамбле в течение 0.5 нс. После этого производился 30–50 нс NVT-расчет, по результатам которого для всех трех веществ рассчитывались установившиеся распределения плотности вдоль оси 0z.

4. ПЛОТНОСТЬ

Плотность диизопропила с использованием всех четырех потенциалов была рассчитана при давлении 0.1 МПа для температур в диапазоне от 243.15 до 333.15 K. На рисунке 3 представлены полученные значения вместе с экспериментальными данными.

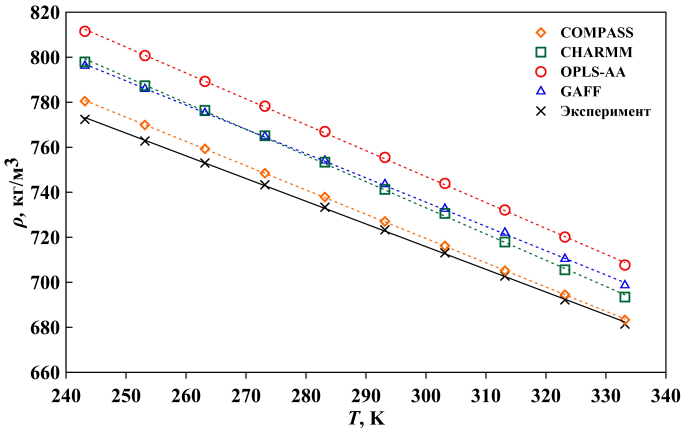

Рисунок 3. Зависимость плотности диизопропилового эфира от температуры при использовании различных потенциалов. Крестики построены по экспериментальным данным из работы [13]. Прямыми линиями показаны аппроксимации зависимостей по методу наименьших квадратов. Погрешности меньше, чем размер маркеров.

Из рисунка 3 видно, что все потенциалы завышают значения плотности. При этом разница между рассчитанными значениями и экспериментальными данными линейно уменьшается при увеличении температуры.

Потенциал OPLS-AA обеспечивает наихудшее согласие полученных значений с экспериментом [13] среди рассмотренных потенциалов. Отклонение достигает 5% при 243.15 K и 3.8% при 333.15 K.

Значения вязкости, рассчитанные с использованием потенциала GAFF, завышены на 3–2.5% на всем диапазоне температур.

Потенциал CHARMM немного проигрывает в точности потенциалу GAFF в области 243–273 K, но дает лучшую сходимость при более высоких температурах. Так, для него оклонение значений плотности от эксперимента изменяется от 3.3% при 243.15 K до 1.8% при 333.15 K.

Из полученных результатов следует, что COMPASS обеспечивает наиболее точное согласие между МД и экспериментом. Для него максимальное отклонение достигается при 243.15 K и составляет не более 1.0%, а минимальное отклонение наблюдается при 333.15 K и составляет 0.3%.

В целом, можно сказать, что потенциалы CHARMM и COMPASS хорошо воспроизводят плотность диизопропилового эфира. При этом COMPASS обеспечивает лучшую сходимость с экспериментом.

5. КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЯЗКОСТИ

Для давления 0.1 МПа и температур в диапазоне от 243.15 до 333.15 K были рассчитаны значения коэффициентов вязкости с использованием потенциала COMPASS. На рисунке 4 представлен график зависимости полученных коэффициентов вязкости от обратной температуры, в логарифмическом масштабе.

Зависимость коэффициента вязкости η от температуры хорошо описывается уравнением Гузмана–Андраде [73]:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \tag{12}$$

где E_a — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура системы, η_0 — предэкспоненциальный множитель. Соответственно логарифмическая зависимость вязкости от обратной температуры представляет собой линейную функцию.

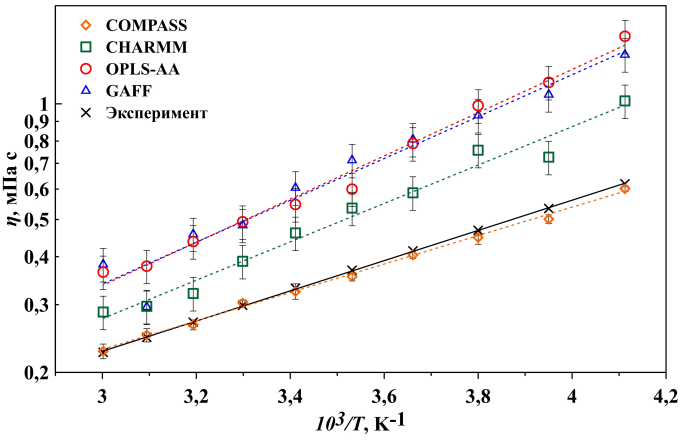

Рисунок 4. Зависимость коэффициента вязкости от обратной температуры при использовании различных потенциалов. Крестики построены по экспериментальным данным из работы [13]. Прямыми линиями показаны аппроксимации зависимостей уравнением Гузмана–Андраде (уравнение (12)).

Из полученных результатов можно видеть, что потенциалы GAFF, OPLS-AA и CHARMM завышают значения коэффициентов вязкости. При этом, как и с плотностью, для всех четырех потенциалов с увеличением температуры сходимость с экспериментом улучшается.

Потенциалы GAFF и OPLS-AA обеспечивают примерно одинаково плохую точность сходимости с экспериментом [13]. Отклонение от эксперимента изменяется от 140% при низких температурах до 60% при высоких.

Потенциал CHARMM на всем диапазоне температур завышает значение вязкости, но обеспечивает удовлетворительную сходимость с экспериментом в области комнатных температур. Отклонение коэффициентов вязкости составляет 40–60% при 243.15–283.15 K и 20–40% при 293.15–333.15 K.

Потенциал COMPASS обеспечивает хорошую сходимость с экспериментом. В области температур 243.15–283.15 K потенциал COMPASS немного занижает значения вязкости: максимальное отклонение от эксперимента — 6%. Наилучшая сходимость с экспериментальными данными достигается в области 293.15–333.15 K: максимальное отклонение не превышает 2%. При этом относительная погрешность значений в этой области составляет 2–4%.

6. ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ДИИЗОПРОПИЛА И ВОДЫ

Моделирование проводилось при температуре 298.15 K и давлении 0.1 МПа. Использовались потенциалы CHARMM и COMPASS, показавшие себя при расчете плотности и вязкости как наиболее перспективные.

Из-за малой взаимной растворимости диизопропила и воды, а также особенности использованного метода полученные результаты следует считать оценочными.

В таблице 1 приведены с точностью по порядку величины значения растворимости диизопропила в воде, а в таблице 2 — значения растворимости воды в диизопропиле. Растворимость указана в единицах молярной концентрации.

Таблица 1. Растворимость диизопропила в воде. Экспериментальное значение взято из [18].

COMPASS	CHARMM	Эксп. [18]
10^{-5}	10^{-4}	0.0020

Таблица 2. Растворимость воды в диизопропиле. Экспериментальное значение взято из [18].

COMPASS	CHARMM	Эксп. [18]
10^{-3}	10^{-2}	0.0289

При использовании потенциала COMPASS, растворимость диизопропила в воде занижена на 2 порядка, а растворимость воды в диизопропиле занижена на 1 порядок. При использовании же CHARMM растворимость диизопропила в воде занижена на порядок, а растворимость воды в диизопропиле попадает в порядок с экспериментальным значением.

7. КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭТАНОЛА

Моделирование проводилось для температуры 298.15 K и давления 0.1 МПа. Использовались потенциалы CHARMM и COMPASS.

Для обоих потенциалов коэффициенты распределения были рассчитаны для нескольких ячеек с различным содержанием этанола: для COMPASS содержание этанола в органической фазе изменялось от 0.2 до 0.4, для CHARMM — от 0.05 до 0.2. Тем не менее и для COMPASS, и для CHARMM полученные коэффициенты распределения отличались не более чем на 10% друг от друга, поэтому с учетом оценочной точности метода в таблице приведено только одно значение для каждого потенциала.

Результаты моделирования приведены в таблице 3. Как видно, при использовании потенциала COMPASS коэффициенты распределения завышены на порядок, а при использовании CHARMM они имеют тот же порядок, что и экспериментальные коэффициенты распределения.

Таблица 3. Коэффициент распределения этанола. Экспериментальное значение взято из [18].

COMPASS	CHARMM	Эксп. [18]
10	1	0.75 – 2.12

8. ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе, используя диизопропиловый эфир как удобный образец, мы оцениваем возможность моделировать жидкие мембраны на основе простых эфиров. В рамках этой задачи рассматриваются потенциалы GAFF, OPLS-AA, CHARMM и COMPASS.

Потенциалы GAFF и OPLS-AA обеспечивают хорошую сходимость с экспериментом зависимости плотности диизопропилового эфира от температуры. Однако они плохо воспроизводят температурную зависимость коэффициентов вязкости. Полученные с помощью них значения завышены в 1.5–2 раза. Такое плохое описание транспортных свойств диизопропилового эфира позволяет заключить, что GAFF и OPLS-AA плохо подходят для качественного описания процессов переноса в простых эфирах и их растворах с водой.

Потенциал CHARMM показал хорошее воспроизведение плотности диизопропилового эфира и удовлетворительное описание коэффициентов вязкости при комнатных температурах. Кроме того, он обеспечивает удовлетворительное воспроизведение термодинамических свойств диизопропила и его раствора в воде. Это позволяет полагать, что CHARMM может быть использован для качественного предсказания свойств жидких мембран на основе простых эфиров.

COMPASS обеспечивает отличную сходимость с экспериментом температурных зависимостей плотности и коэффициентов вязкости диизопропилового эфира. Однако он показал удовлетворительное воспроизведение термодинамических свойств диизопропила и воды. При этом по этому показателю он уступает потенциалу CHARMM. Из-за этого при качественном моделировании селективных барьеров на основе простых эфиров COMPASS, вероятно, будет уступать в точности моделирования потенциалу CHARMM.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе в диапазоне температур 243–333 K были рассчитаны значения плотности и коэффициентов вязкости для диизопропилового эфира с использованием потенциалов GAFF, OPLS-AA, CHARMM и COMPASS. Для последних двух потенциалов была также проведена оценка взаимной растворимости диизопропила и воды и коэффициентов распределения этанола в системе вода–диизопропил. Полученные результаты используются для оценки применимости каждого потенциала для качественного моделирования жидких мембран на основе простых эфиров.

1. Потенциалы GAFF и OPLS-AA обеспечивают хорошую сходимость с экспериментом значений плотности, но плохо воспроизводят коэффициенты вязкости диизопропилового эфира. Из-за этого данные потенциалы плохо подходят для моделирования селективных барьеров на основе простых эфиров.
2. Потенциал COMPASS отлично воспроизводит и плотность, и вязкость диизопропилового эфира. Но при этом он обеспечивает достаточно плохое описание взаимной растворимости диизопропила и воды, а также коэффициентов распределения этанола в растворе воды и диизопропила. В связи с этим можно ожидать, что данный потенциал будет хорошо воспроизводить транспортные свойства простых эфиров, но при этом плохо себя показывать при моделировании раствора простых эфиров с водой.
3. Потенциал CHARMM хорошо воспроизводит плотность диизопропилового эфира. Он также на качественном уровне описывает коэффициенты вязкости и термодинамические свойства раствора диизопропила и воды. От сюда можно заключить, что CHARMM подходит для качественного моделирования жидких мембран на основе простых эфиров.

Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства “Приоритет–2030” (соглашение 075–02-2021–1316 от 30.09.2021): О.В. Кашурин (расчеты, анализ, написание текста статьи), Н.Д. Кондратюк (расчетные методы, анализ результатов) и А.В. Ланкин (постановка задачи, анализ результатов, обзор литературы), и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № 075-01129-23-00): Г.Э. Норман (анализ результатов и структура статьи). Авторские расчеты в работе выполнены на кластере Лаборатории многомасштабного моделирования в физике мягкой материи МФТИ Soft cluster и кластере МФТИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Assuncao M, Cote G, Andre M, Halleux H and Chagnes A 2017 *RSC Adv.* **7** 6922–6930
2. Milošević M, Schuur B and Haan A 2011 *Chem. Eng. Trans.* **24** 733–738
3. Pedersen K, Nielsen K, Fonslet J, Jensen M and Zhuravlev F 2019 *Solvent Extr. Ion Exch.* **37** 376–391
4. Pineiro A 2004 *Fluid Phase Equilib.* **216** 245–256
5. Kammerer K and Lichtenthaler R 1998 *Thermochim. Acta* **310** 61–67

6. Ali M and Samad N 2021 *Phys. Chem. Liq.* **59** 537–548
7. Liu G, Zhao Z and Ghahreman A 2019 *Hydrometallurgy* **187** 81–100
8. Xiao J, Jia Y, Shi C, Wang X, Wang S, Yao Y and Jing Y 2017 *J. Mol. Liq.* **241**
9. Chen W, Zhao C, Li B, Jin Q, Zhang X, Yuan T, Zhang X, Jin Z, Kaskel S and Zhang Q 2020 *Energy Environ. Mater.* **3** 160–165
10. Zhang X, Jin Q, Nan Y, Hou L, Li B, Chen X, Jin Z, Zhang X, Huang J and Zhang Q 2021 *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **60** 15503–15509
11. Sun Y, Wang Q, Wang Y, Yun R and Xiang X 2021 *Sep. Purif. Technol.* **256** 117807
12. Zhang C, Zhang L, Ding Y, Peng S, Guo X, Zhao Y, He G and Yu G 2018 *Energy Stor. Mater.* **15** 324–350
13. Meng X, Wu J and Liu Z 2009 *J. Chem. Eng. Data* **54** 2353–2358
14. Montaño D, Guerrero H, Bandrés I, López M and Lafuente C 2010 *Int. J. Thermophys.* **31** 488–501
15. Ahmadi S and Almasi M 2020 *J. Chem. Thermodyn.* **142** 106025
16. Frere F 1949 *Ind. Eng. Chem.* **41** 2365–2367
17. Ye K, Wu J and Deng G 2007 *Fluid Phase Equilib.* **260** 262–265
18. Arce A, Marchiaro A, Rodríguez O and Soto A 2002 *J. Chem. Eng. Data* **47** 529–532
19. Hwang I, Park S and Choi J 2008 *Fluid Phase Equilib.* **269** 1–5
20. Rani M, Maken S and Park S 2019 *Korean J. Chem. Eng.* **36** 1401–1409
21. Orekhov N, Kondratyuk N, Logunov M, Timralieva A, Shilovskikh V and Skorb E 2021 *Cryst. Growth Des.* **21** 1984–1992
22. Zêzere B, Portugal I, Silva C and Gomes J 2023 *J. Mol. Liq.* **371** 121068
23. Dingcheng X, Yipan D, Zhenyao W, Tianhao L and Yinshui L 2023 *J. Mol. Liq.* **387** 122387
24. Gupta A and Gohil S 2022 *J. Mater Sci.* **57** 10569–10584
25. Zhou M, Cheng K and Jia G 2017 *J. Mol. Liq.* **230** 137–142
26. Ewen J, Gattinoni C, Thakkar F, Morgan N, Spikes H and Dini D 2016 *Materials* **9** 651
27. Glova A, Volgin I, Nazarychev V, Larin S, Lyulin S and Gurtovenko A 2019 *RSC Adv.* **9** 38834–38847
28. Orekhov N, Ostroumova G and Stegailov V 2020 *Carbon* **170** 606–620
29. Nazarychev V, Glova A, Volgin I, Larin S, Lyulin A, Lyulin S and Gurtovenko A 2021 *Int. J. Heat Mass Transfer* **165**
30. Deshchenya V, Kondratyuk N, Lankin A and Norman G 2022 *J. Mol. Liq.* **367** 120456
31. Sun R, Qi H, Liu P and Lv F 2020 *J. Mol. Eng. Mater.* **08** 2050001
32. Dai Y, Chen Z, Liu X, Xing J, Jiao Y, Fan D, Zhu Z, Cui P, Lu Y and Wang Y 2021 *Sep. Purif. Technol.* **279** 119717
33. Kashurin O, Kondratyuk N, Lankin A and Norman G 2023 *Russ. J. Phys. Chem.* **97** 1183–1189
34. Wang J, Wolf R, Caldwell J, Kollman P and Case D 2004 *J. Comput. Chem.* **25** 1157–1174
35. Jorgensen W, Maxwell D and Tirado-Rives J 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 11225–11236
36. Vanommeslaeghe K *et al* 2010 *J. Comput. Chem.* **31** 671–690
37. Sun H 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 7338–7364
38. Waldman M and Hagler A 1993 *J. Comput. Chem.* **14** 1077–1084
39. Boonstra S, Onck P and van der Giessen E 2016 *J. Phys. Chem. B* **120** 3692–3698
40. Ong E and Liow J 2019 *Fluid Phase Equilib.* **481** 55–65
41. Wang J, Wang W, Kollman P and Case D 2006 *J. Mol. Graphics Modell.* **25** 247–260
42. Walker R, Crowley M and Case D 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 1019–1031
43. Dodda L, Cabeza de Vaca I, Tirado-Rives J and Jorgensen W 2017 *Nucleic Acids Res.* **45** W331–W336
44. Dodda L, Vilseck J, Tirado-Rives J and Jorgensen W 2017 *J. Phys. Chem. B* **121** 3864–3870
45. Jorgensen W and Tirado-Rives J 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102** 6665–6670
46. Jo S, Kim T, Iyer V and Im W 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 1859–1865
47. Brooks B *et al* 2009 *J. Comput. Chem.* **30** 1545–1614
48. Lee J *et al* 2016 *J. Chem. Theory Comput.* **12** 405–413
49. Abraham M, Murtola T, Schulz R, Páll S, Smith J, Hess B and Lindahl E 2015 *SoftwareX* **1-2** 19–25
50. Páll S, Abraham M J, Kutzner C, Hess B and Lindahl E 2015 Tackling Exascale Software Challenges in Molecular Dynamics Simulations with GROMACS *Solving Software Challenges for Exascale* ed Markidis S and Laure E (Cham: Springer International Publishing) pp 3–27 ISBN 978-3-319-15976-8
51. Pronk S *et al* 2013 *Bioinformatics* **29**
52. Thompson A *et al* 2022 *Comput. Phys. Commun.* **271** 108171
53. Brown W, Wang P, Plimpton S and Tharrington A 2011 *Comput. Phys. Commun.* **182** 898–911
54. Brown W, Kohlmeyer A, Plimpton S and Tharrington A 2012 *Comput. Phys. Commun.* **183** 449–459
55. Frenkel D and Smit B 2001 *Understanding Molecular Simulations* 2nd ed (San Diego: Academic Press)
56. Hockney R W and Eastwood J W 1988 *Computer simulation using particles* (Bristol [England]; Philadelphia: A. Hilger)
57. Pollock E and Glosli J 1996 *Comput. Phys. Commun.* **95** 93–110
58. Essmann U, Perera L, Berkowitz M, Darden T, Lee H and Pedersen L 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 8577–8593
59. Nosé S 1984 *Mol. Phys.* **52** 255–268
60. Hoover W 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1695–1697
61. Shinoda W, Shiga M and Mikami M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 134103
62. Bernetti M and Bussi G 2020 *J. Chem. Phys.* **153** 114107
63. Bussi G, Donadio D and Parrinello M 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 014101
64. Kondratyuk N, Nikolskiy V, Pavlov D and Stegailov V 2021 *Int. J. High Perform. Comput. Appl.* **35** 312–324
65. Stegailov V *et al* 2019 *Int. J. High Perform. Comput. Appl.* **33** 507–521
66. Green M 2004 *J. Chem. Phys.* **22** 398–413
67. Kubo R 1957 *J. Phys. Soc. Jpn.* **12** 570–586
68. Yeh I C and Hummer G 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 15873–15879
69. Kim K S, Han M, Kim C, Li Z, Karniadakis G and Lee E 2018 *J. Chem. Phys.* **149** 044510
70. Zhang Y, Otani A and Maginn E 2015 *J. Chem. Theory Comput.* **11** 3537–3546
71. Jewett A *et al* 2021 *J. Mol. Biol.* **433** 166841
72. Stukowski A 2009 *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **18** 015012
73. De Guzman J 1913 *Anales Soc. Espan. Fis. Y. Quim* **11** 353–362