

Вязкость растворителей по данным модели OPLS-AA

М. А. Орехов

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: mo2411@mail.ru

Статья поступила в редакцию 7 ноября 2023 г.

Аннотация. Рассмотрены значения вязкости, полученные с использованием метода молекулярной динамики с межатомным потенциалом OPLS-AA. Показано, что отклонение вязкости в модели OPLS-AA от экспериментальных данных для стандартных растворителей существенно меньше отличия значений вязкости между наименее вязкими и наиболее вязкими растворителями. Однако, существенные отклонения возможны для молекул, отличающихся от выборки, на которой параметризован потенциал, и молекул, экспериментальные данные для которых получены вблизи температуры плавления. Это приводит к завышению вязкости на несколько порядков и может быть связано с некорректным описанием температуры стеклования этих молекул. Кроме того, показано, что расчеты вязкости могут быть с хорошей точностью проведены с применением формулы Стокса–Эйнштейна. <https://doi.org/10.33849/2023303>

1. ВВЕДЕНИЕ

Вязкость органических жидкостей, включая растворители, является для них одной из нескольких определяющих характеристик [1]. Вязкость определяет гидродинамические процессы, процессы диффузии. Наряду с эффективностью растворения и электрохимической устойчивостью, низкая вязкость раствора входит в число требований для растворителей в литий-ионных аккумуляторах нового поколения [1]. Это особенно актуально при низких температурах, когда вязкость может существенно увеличиваться [2, 3].

Вычисление вязкости методом молекулярной динамики сталкивается с двумя основными проблемами: проблема сходимости расчета и проблема точности потенциала межатомного взаимодействия. Проблема сходимости во многом решена, благодаря разработке и внедрению метода time decomposition [4, 5] и метода D-based [6, 7]. Метод time decomposition позволяет добиться сходимости интегралов в методе Грина–Кубо для вязкости. Метод D-based сводит задачу вычисления вязкости к вычислению коэффициентов диффузии для расчетных ячеек нескольких размеров. При этом не происходит снижение точности и общности расчета, так как метод D-based не использует никаких приближенных моделей. С применением же метода на основе формулы Стокса–Эйнштейна можно получить менее точную, но и менее затратную по вычислительным ресурсам оценку вязкости жидкости.

С другой стороны, имеются проблемы с точностью потенциалов межатомного взаимодействия. Разработано большое количество различных потенциалов для органических жидкостей, включая потенциалы типа class 2 [8], и машинно-обучаемые потенциалы [9–11]. Они позволяют существенно улучшить описание межатомного взаимодействия в жидкости и добиться лучшего согласия с экспериментом. В частности, это актуально для жидкостей под высоким давлением [12] и концентрированных растворов солей [10].

Однако, наиболее часто используемыми остаются потенциалы, имеющие классическую функциональную форму. Одним из наиболее популярных межатомных потенциалов такого вида является потенциал OPLS-AA (Optimized Potentials for Liquid Simulations) [13]. Расчеты с такими потенциалами могут быть эффектив-

но автоматизированы в силу наличия автоматических генераторов входных файлов для молекулярно-динамических кодов. К таким генераторам относятся, например LigParGen (Ligand parameter generator) [14] для потенциала OPLS и Automated topology builder [15] для потенциала GROMOS54A7. Исследования вязкости для однокомпонентных и многокомпонентных жидкостей с использованием потенциала OPLS активно ведутся, однако обычно исследователи фокусируются на конкретной молекуле. В частности, с использованием потенциала OPLS проведены исследования водных растворов полисахаридов [5], диоксиана [16], углеводов [7]. В каждой из данных работ рассмотрена или одна молекула, или несколько молекул из одного класса молекул. В целом, исследования вязкости не покрывают существенного числа молекул.

В данной работе мы провели исследование группы растворителей из разных классов (неполярные; полярные на основе кислорода; полярные, содержащие азот) и определили точность модели потенциала межатомного взаимодействия OPLS в предсказании их вязкости. Работа выполнена с использованием D-based метода вычисления вязкости. Это позволяет понизить вычислительную сложность задачи. Кроме того, использование подходов на основе коэффициента диффузии позволяет оценить применимость этих методов.

В разделе “Метод расчета” описаны детали молекулярно-динамического моделирования и вычисления вязкости методом D-based. В разделе “Верификация вычислительного метода” приведено сравнение полученных значений вязкости воды и пентана с расчетными значениями в других работах. Это позволяет говорить о корректности расчетов. В разделе “Результаты расчетов” приведены результаты расчетов и сравнение с экспериментом.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Для расчетов использовался метод классической молекулярной динамики. Расчеты выполнены с использованием программного пакета LAMMPS [17]. Для описания межатомного взаимодействия использовались потенциалы OPLS-AA [13]. Входные файлы для LAMMPS созданы с использованием LigParGen [14]. Частичные заряды на атомах молекул генерировались с исполь-

зованием метода 1.14*СМ1А [14]. Получены результаты для следующих молекул: пропиленкарбонат, этиленкарбонат, диметилсульфоксид, тетрагидрофуран, циклопентан, пентан, 1,2-пропандиамин, N-метилацетамид и N-метилформамид.

Вычисления проводились с использованием D-based метода. Он основан на соотношении [18, 19]

$$D_{\infty} = D_L - \varepsilon kT / \pi \eta L, \quad (1)$$

где D_{∞} — коэффициент диффузии в системе бесконечного размера, D_L — коэффициент диффузии в расчетной ячейке размера L с периодическими граничными условиями, $\varepsilon = 2.83$ — числовая константа, k — постоянная Больцмана, T — температура, η — сдвиговая вязкость. Для получения значения η производится вычисление коэффициента диффузии при двух различных значениях L . Данные значения соответствуют числу частиц в системе 125 и 1000 при заданном давлении в 1 атмосферу. Соотношение (1) с хорошей точностью выполняется для числа частиц вплоть до 64 [18, 20]. Это следует, в том числе, из анализа нелинейных поправок к формуле (1) при малом размере системы [18, 20]. Дополнительные расчеты с другим числом частиц были проведены для SPC/E (extended simple point charge model) [21] воды, для подтверждения выполнения зависимости (1) в проводимом моделировании.

Коэффициент диффузии определяется по формуле Эйнштейна

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt, \quad (2)$$

где $\langle r^2 \rangle$ — среднеквадратичное смещение центра масс молекул за время t , D — коэффициент диффузии.

Кроме D-based метода, погрешность которого связана только с неточностью определения коэффициентов диффузии в молекулярной динамике, использовался приближенный метод на основе формулы Стокса–Эйнштейна

$$\eta = kT / CDR, \quad (3)$$

где $C = 6\pi$ — числовая константа, D — коэффициент диффузии, R — радиус молекулы. Использовалось следующее определение радиуса молекулы

$$R^2 = \sum_{i=1}^N (r_i - r_c)^2 / N, \quad (4)$$

где r_c — среднее значение радиус-векторов атомов молекулы (центр молекулы), r_i — радиус-вектор i -го атома молекулы, N — число атомов молекулы. Таким образом радиус молекулы вычислялся как среднеквадратичное отклонение атомов молекулы от ее центра. r_c определяется соотношением

$$r_c = \sum_{i=1}^N r_i / N. \quad (5)$$

Данное определение отличается от часто используемого в качестве радиуса молекул параметра — радиуса гирации. В радиусе гирации также учитывается масса атомов молекулы.

Таблица 1. Вязкость воды и пентана.

Молекула	η (мПа·с)	η в других работах (мПа·с)
Вода (SPC/E)	0.6	0.7 [22]
Пентан (OPLS-AA)	0.2	0.22 [7]

Температура системы выбиралась в соответствии с температурой в доступных экспериментах. В большинстве случаев она составляла 298 К. Давление 1 бар. Шаг численного интегрирования 1 фс. Молекулы добавлялись в расчетную ячейку в узлах кубической решетки. Проводился вывод системы на равновесие в расчете с применением термостата и баростата.

3. ВЕРИФИКАЦИЯ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО МЕТОДА

Для проверки корректности результатов проведения верификация вычислительного метода. Для этого проведено сравнение вычисленных значений вязкости с вязкостью систем, для которых известна вязкость в соответствующих моделях. Рассмотрены две системы: SPC/E вода и пентан с потенциалом OPLS-AA.

Зависимость коэффициента диффузии от обратного размера ячейки моделирования в воде приведена на рисунке 1. Данная зависимость хорошо аппроксимируется прямой линией. Это подтверждает корректность проводимых расчетов. Наклон данной зависимости определяет вязкость жидкости, согласно уравнению (1).

Сравнение с результатами расчетов в других работах, а не с экспериментальными данными, позволяет исключить ошибку, связанную с неточностью потенциала межатомного взаимодействия и проанализировать возможные ошибки, связанные с методом расчета вязкости. Результаты сравнения с расчетными данными приведены в таблице 1. Наблюдается хорошее согласие полученных данных с литературными данными. Отметим, что вычисления для пентана проведены при плотности $\rho = 0.601$ г/см³, которая не соответствует давлению в 1 атмосферу в рамках модели OPLS-AA.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Результаты расчетов с применением D-based метода приведены на рисунке 2. Наблюдается достаточно хорошее согласие расчетных результатов с экспериментальными данными [23] для всех растворителей кроме 1,2-пропандиамина. Отметим, что наблюдаемый разброс существенно меньше общего диапазона вязкостей растворителей. Вязкость рассмотренных жидкостей меняется в диапазоне от 0.4 мПа·с у неполярного циклопентана до 2–3 мПа·с у пропиленкарбоната. Наиболее важной задачей является именно разделение растворителей высокой и низкой вязкости. Таким образом, модель OPLS является достаточно точной для описания вязкости в стандартных растворителях.

Наиболее существенное отклонение наблюдается для 1,2-пропандиамина. Амины как класс не рассмотрены при оригинальной параметризации OPLS. Это мо-

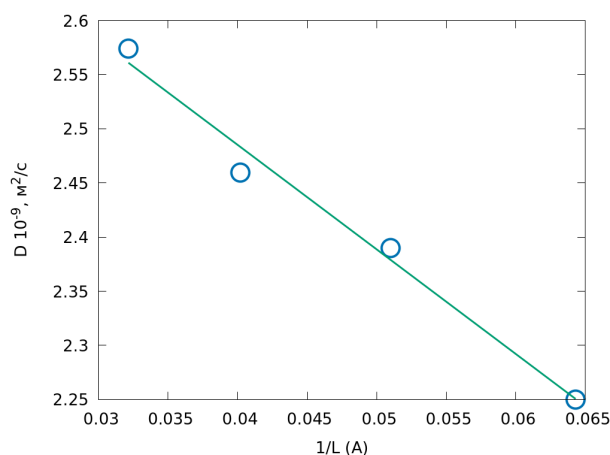


Рисунок 1. Зависимость коэффициента диффузии SPC/E модели воды от $1/L$, где L — размер ячейки молекулярно-динамического моделирования. Прямой показана аппроксимация с использованием соотношения (1). Минимальное число частиц $N = 125$, максимальное число частиц $N = 1000$. Хорошая аппроксимация точек прямой подтверждает применимость соотношения (1) вплоть до $N = 125$ частиц.

жет быть причиной отклонения расчетов от экспериментального значения для пропандиамина.

На рисунке 2 не показаны две молекулы, для которых были получены результаты: N-метилацетамид и N-метилформамид. Для данных молекул и D-based метод и метод на основе соотношения Стокса–Эйнштейна предсказывает значения вязкости более 50 мПа·с. При этом экспериментальные значения вязкости составляют 3.3 мПа·с и 1.7 мПа·с соответственно. Таким образом, данные жидкости в модели OPLS ведут себя как избыточно вязкие. Это можно объяснить тем, что температура плавления N-метилацетамида 28 °С, что всего на 5 °С ниже, чем температура, при которой получены экспериментальные данные по вязкости. Таким образом, завышение вязкости моделью OPLS может быть связано с близостью температуры фазового перехода и некорректным описанием стеклования жидкости. Отметим также, что мы не рассматриваем влияние солей на вязкости раствора, которое может достаточно плохо описываться моделью OPLS.

Помимо точного D-based метода был рассмотрен метод на основе формулы Стокса–Эйнштейна. Данный метод позволяет использовать существенно более короткие молекулярно-динамические траектории, однако является приближенным. Однако, как видно из рисунка 3, погрешность, связанная с приближенным характером данного метода, является малой по сравнению с диапазоном вязкости растворителей. Таким образом, возможно применение данного метода для расчета вязкости растворителей.

Отметим, что в формуле Стокса–Эйнштейна возможно значение множителя C , отличное от 6π . В общем случае, значение множителя лежит в диапазоне от 4π до 6π . Изменение множителя с 6π на 4π соответствует погрешности в 50%. Однако, наблюдаемые отклонения существенно меньше этой величины.

Применение различных определений радиуса молекулы (среднего радиуса из формулы (4) и радиуса гирации) показывает, что точность расчетов с использо-

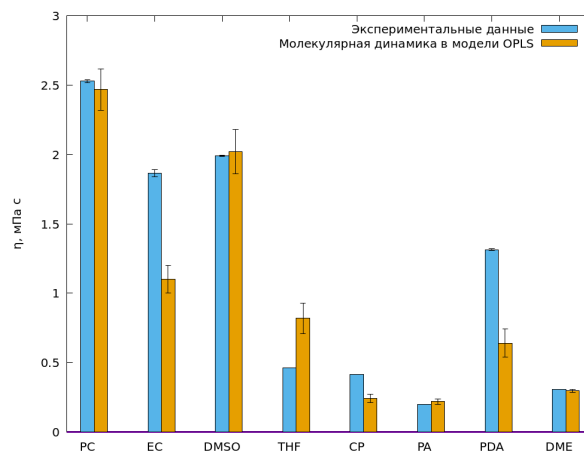


Рисунок 2. Сравнение расчетных (с применением D-based метода) и экспериментальных значений вязкости молекул. Приведены данные для следующих молекул: PC — пропиленкарбонат, EC — этиленкарбонат, DMSO — диметилсульфоксид, THF — тетрагидрофуран, CP — циклопентан, PA — пентан, PDA — 1,2-пропандиамин, DME — диметоксиметан.

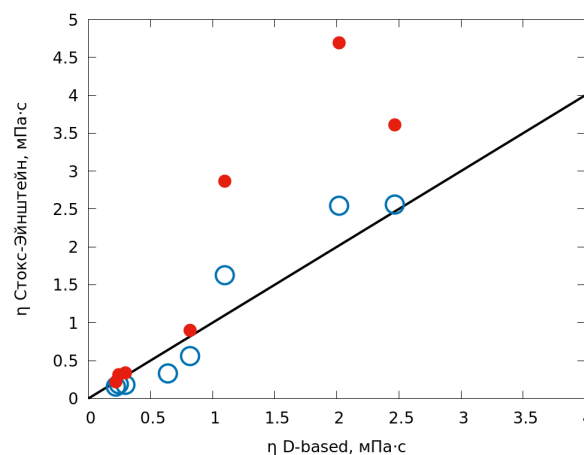


Рисунок 3. Сравнение полученных с применением формулы Стокса–Эйнштейна и D-based метода значений вязкости молекул. Синие открытые круги соответствуют формуле Стокса–Эйнштейна со средним радиусом молекулы, полученным по формуле (4). Красные круги соответствуют формуле Стокса–Эйнштейна с радиусом гирации молекулы. Диагональная линия соответствует идеальному совпадению методов расчета коэффициента диффузии. Отклонение от этой линии соответствует расхождению методов.

ванием радиуса гирации ниже, чем с использованием среднего радиуса. Отклонения наблюдаются для молекул с атомами кислорода и серы, локализованными в одной из частей молекулы. Это приводит к снижению радиуса молекулы и завышению вязкости. Данный эффект менее выражен для углеводов.

5. ВЫВОДЫ

Показано, что потенциал OPLS является достаточно точным для предсказания вязкости стандартных растворителей (DME, EC, PC, DMSO, THF, CP, PA, PDA, NMA, NMF). Существенные отклонения наблюдаются для растворителей вблизи точки плавления, и для растворителей, не рассмотренных при разработке парамет-

ров модели OPLS. В частности, плохое согласие с экспериментом получено для N-метилацетамида, температура плавления которого всего на 5 °C ниже, чем температура, при которой получены экспериментальные данные по вязкости. Важным аспектом также является то, что вязкости не используются при параметризации данного потенциала.

Кроме того, показано, что расчеты могут проводиться с использованием формулы Стокса–Эйнштейна, что снижает вычислительную сложность моделирования. Диапазон вязкостей растворителей от 0.2 мПа·с до 3 мПа·с. При этом отклонение предсказаний модели OPLS от экспериментальных данных составляет около 0.5 мПа·с. Таким образом, хотя погрешность вязкости для некоторых жидкостей может составлять до 100%, в целом возможно достаточно точно определить — является ли вязкость растворителя высокой.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации (Государственное задание № 075-01129-23-00). Расчеты были проведены с использованием ресурсов Суперкомпьютерного центра ОИВТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flamme B, Rodriguez Garcia G, Weil M, Haddad M, Phansavath P, Ratovelomanana-Vidal V and Chagnes A 2017 *Green Chemistry* **19** 1828–1849
2. Xu J *et al* 2023 *Nature* **614** 694
3. Zhiyi Gao, Zongjing Lu, Yining Zhang, Jing Xia, Xuejing Zhang, Chao Sun, Yijun Yang, Yong Xu, Ke Wang, Xi Wang J Y 2022 *Chemical Engineering Science* **254** 117633
4. Zhang Y, Otani A and Maginn E J 2015 *Journal of Chemical Theory and Computation* **11** 3537–3546
5. Deshchenya V I, Kondratyuk N D, Lankin A V and Norman G E 2022 *Journal of Molecular Liquids* **367** 120456
6. Jamali S H, Hartkamp R, Bardas C, Söhl J, Vlught T J H and Moulto O A 2018 *J. Chem. Theory Comput.* **14** 5959–5968
7. Kondratyuk N D and Orekhov M A 2020 *Journal of Physics: Conference Series* **1556**
8. Hwang M J, Stockfisch T P and Hagler A T 1994 *Journal of the American Chemical Society* **116** 2515–2525
9. Kondratyuk N, Ryltsev R, Ankudinov V and Chitchelekatheev N 2023 *J Mol Liq* **380** 121751
10. Dajnowicz S, Agarwal G, Stevenson J M, Jacobson L D, Ramezanghorbani F, Leswing K, Friesner R A, Halls M D and Abel R 2022 *Journal of Physical Chemistry B* **126** 6271–6280
11. Jacobson L D, Stevenson J M, Ramezanghorbani F, Ghoreishi D, Leswing K, Harder E D and Abel R 2022 *Journal of Chemical Theory and Computation* **18** 2354–2366
12. Kondratyuk N D and Pisarev V V 2021 *Fluid Phase Equilibria* **544-545** 113100
13. Jorgensen W L, Maxwell D S and Tirado-Rives J 1996 *Journal of the American Chemical Society* **118** 11225–11236
14. Dodda L S, De Vaca I C, Tirado-Rives J and Jorgensen W L 2017 *Nucleic Acids Research* **45** W331–W336
15. Malde A K, Zuo L, Breeze M, Stroet M, Poger D, Nair P C, Oostenbrink C and Mark A E 2011 *J. Chem. Theory Comput.* **7** 4026–4037
16. Bakulin I, Kondratyuk N, Lankin A and Norman G 2021 *J. Chem. Phys.* **155** 154501
17. Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
18. Yeh I C and Gerhard Hummer 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 15873
19. Moulto O A, Zhang Y, Tsimpanogiannis I N, Economou I G and Maginn E J 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 074109
20. Orekhov M A 2021 *Journal of Molecular Liquids* **322** 114554
21. Smith P E and van Gunsteren W F 1993 *Chemical Physics Letters* **215** 315–318
22. González M A and Abascal J L 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 096101
23. Landolt H and Bornstein R 2013 *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* (Springer)