

УДК 536.421

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ ПРОПАНА ЧЕРЕЗ НАНОКАНАЛ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Крючков Н.П., студент

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Физика»*

Научный руководитель: Юрченко С.О., к.ф.-м.н. доцент

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана
bauman@bmstu.ru*

Задача обеспечения устойчивого и стабильного развития современного общества тесно связана с задачей удовлетворения его энергетических потребностей. Нефть является одним из важнейших энергоносителей современности, соответственно актуальны задачи повышения эффективности процессов нефтедобычи. Подавляющая часть мировых запасов нефти содержится в пористых горных породах. Для разработки эффективных методов извлечения полезного вещества из пористых пород, необходимо понимание свойств и особенностей состояния полезного вещества, заключенного в нанопоры, а также особенностей его протекания через наноразмерные структур.

Значительное развитие вычислительных технологий в последние годы, привело к тому, что большую популярность приобрели методы компьютерного моделирования. Для исследования свойств молекулярных структуры, а также процессов, протекающих в молекулярных масштабах, разработана совокупность методов известных как методы молекулярной динамики (МД). Методом МД успешно применяется для решения широкого спектра задач, начиная от изучения свойств воды в переохлажденном состоянии [1], или при протекании через наномасштабные структуры [2], и заканчивая исследованиями структуры и временной эволюции протеинов и других органических макромолекул [3, 4, 5, 6].

В связи со сказанным выше, актуальными являются задачи изучения особенностей свойств различных нефтяных компонент, в частности алканов, заключенных в наноразмерные структуры. В последние годы было разработано несколько моделей углеводородов, однако для решения указанного спектра задач наибольшую важность имеют модели, относящиеся к классу coarse-grained моделей, такие как TraPPE[7], AUA4[8]. Использование этих моделей позволяет получить результаты, которые находятся

в хорошем согласии с экспериментальными данными для достаточно широкого диапазона углеводородов. Данные модели достаточно точно воспроизводят фазовую диаграмму в области жидкость-газ, а также приводят к хорошему согласию температурных зависимостей коэффициентов поверхностного натяжения. Однако, несмотря на актуальность упомянутых выше задач, моделирований, посвященных изучению протекания углеводородов через наноразмерные структуры, практически не проводилось. В связи с чем, было решено начать изучение особенностей свойств алканов, заключенных в наноразмерные структуры. В частности данная работа посвящена изучению особенностей свойств пропана, находящегося в канале с характерным поперечным размером 4.5 нм. Одной из особенностей пропана является то, что его критическая температура соответствует 369 К, в то время как характерная температура газа, находящегося в горной породе 350 К. С учетом возможных температурных колебаний, связанных с географическим положением, сезоном года, глубиной залегания ресурса итд, вполне возможно ситуация, когда пропан нагревается до температуры выше критической. Таким образом, актуальна задача изучение качественных различий течения пропана через наноразмерные структуры при температурах выше и ниже критической.

Описание методики построения ФРР жидкости. Моделирования методами МД выполнялись при помощи пакет LAMMPS [9]. Для визуализации полученных данных использовался пакет VMD [10]. В качестве модели пропана использовалась модель TraPPE. В данной модели пропан представляется как совокупность трех взаимодействующих силовых центров (СЦ). Взаимодействия силовых центров можно разделить на межмолекулярные и внутримолекулярные. К межмолекулярным взаимодействиям относятся взаимодействия СЦ, принадлежащих разным молекулам пропана. Внутримолекулярные взаимодействия осуществляются только внутри заранее заданных фиксированных троек СЦ, что обеспечивает целостность молекул пропана в процессе моделирования. Полная потенциальная энергия системы U может быть представлена следующим образом:

$$U = U_{\text{внеш}} + U_{\text{внутр}} + U_{\text{д}}$$

Где $U_{\text{внеш}}$ – вклад межмолекулярных сил взаимодействия, $U_{\text{внутр}}$ – потенциальная энергия внутримолекулярных сил, $U_{\text{д}}$ – слагаемое отражающее влияние стенок или добавочных сил. Потенциальная энергия межмолекулярных взаимодействий может быть представлена следующим образом:

$$U_{\text{внеш}} = \sum_{\substack{j,k \\ j < k}} \sum_{f,s=1}^3 U_{fs}(r_{jfsk})$$

Где первое суммирование отражает перебор всех молекул пропана в системе, а j и k соответственно номера этих молекул, второе суммирование выражает непосредственно энергию взаимодействия j -той и k -той молекулы. Потенциальная энергия взаимодействия f -того СЦ j -той молекулы с s -тым СЦ k -той молекулы выражается функцией $U_{fs}(r_{jfsk})$, где r_{jfsk} - расстояние между соответствующими СЦ. В модели TraPPE межмолекулярное взаимодействие силовых центров $U_{fs}(r_{jfsk})$ описывается потенциалом Леннарда-Джонса:

$$U_{fs}(r) = 4\varepsilon_{fs} \left(\left(\frac{\sigma_{fs}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{fs}}{r} \right)^6 \right)$$

Где значения параметров ε_{fs} и σ_{fs} определяются на основе соответствующих параметров СЦ по правилу Лоренца-Бертело:

$$\varepsilon_{fs} = \sqrt{\varepsilon_f \varepsilon_s}$$

$$\sigma_{fs} = \frac{1}{2}(\sigma_s + \sigma_f)$$

Энергия внутримолекулярных взаимодействий может быть представлена в следующей форме:

$$U_{\text{внутр}} = \sum_k (U_{k,12} + U_{k,23} + U_{k,\text{angle}})$$

Где суммирование производится по всем молекулам пропана в системе, $U_{k,12}$ и $U_{k,23}$ - вклады в потенциальную энергию внутримолекулярных взаимодействий связанные с расстоянием между первым и вторым или вторым и третьи СЦ k -той молекулы, $U_{k,\text{angle}}$ – вклад, связанный с величиной угла, образуемого 1-2-3 СЦ. В модели TraPPE расстояния между 1 и 2 или 2 и 3 СЦ фиксируются равными 1.535 Å, а слагаемое $U_{k,\text{angle}}$ имеет вид $U_{k,\text{angle}} = 0.5 k_\theta (\theta - \theta_0)^2$, где θ – угол, образуемый 1-2-3 СЦ.

На Рис.1 представлена начальная конфигурация системы. Система представляет собой молекулы пропана, помещенные в канал диаметром 4.5 нм. Канал сформирован в виде совокупности неподвижных СЦ, взаимодействующих с СЦ пропана по потенциалу Леннарда-Джонса. Для формирования стенок канала, из гексагонального плотно упакованного кристалла, был вырезан прямой цилиндр с диаметром 4.5 нм, после чего, для придания неровной формы каналу, СЦ канала были подвергнуты случайному смещению. Для обеспечения течения пропана по каналу, к силовым центрам пропана прикладывалась постоянная сила F , направленная вдоль канала. Для поддержания температуры системы, к

молекулам пропана было применено термостатирование Брендстона.

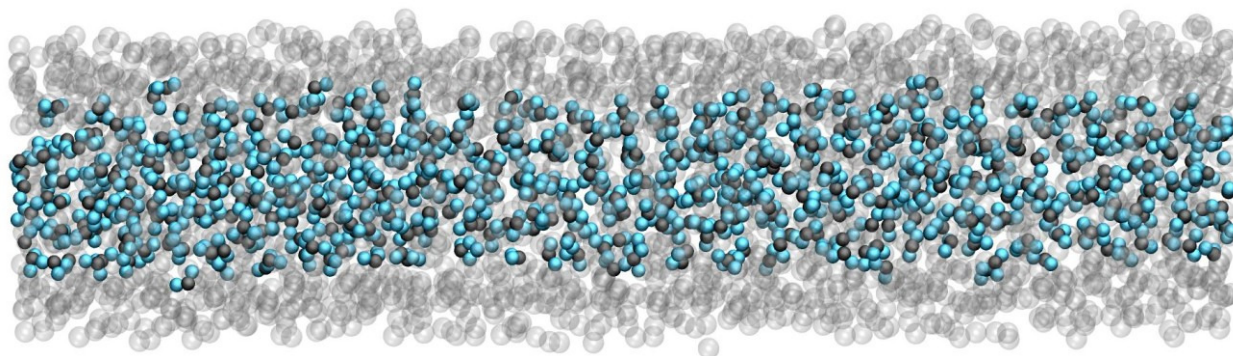


Рис.1 Изображение начальной конфигурации системы. Синие шарики – силовые центры, соответствующие CH_3 группам, черные шарики – силовые центры, соответствующие CH_2 группам, прозрачные – стенки канала

Результаты. Для верификации воспроизведенной модели пропана, было выполнено построение фазовой диаграммы свободного пропана в области жидкость-газ. На Рис.2 представлены полученные результаты. Наблюдается хорошее совпадение экспериментальных результатов с результатами МД, это свидетельствует о том, что воспроизведенная модель пригодна для исследований свойств пропана. Необходимо отметить, что такое согласие результатов наблюдается только при использовании достаточно большого радиуса учета взаимодействий (в данной работе 2.2 нм).

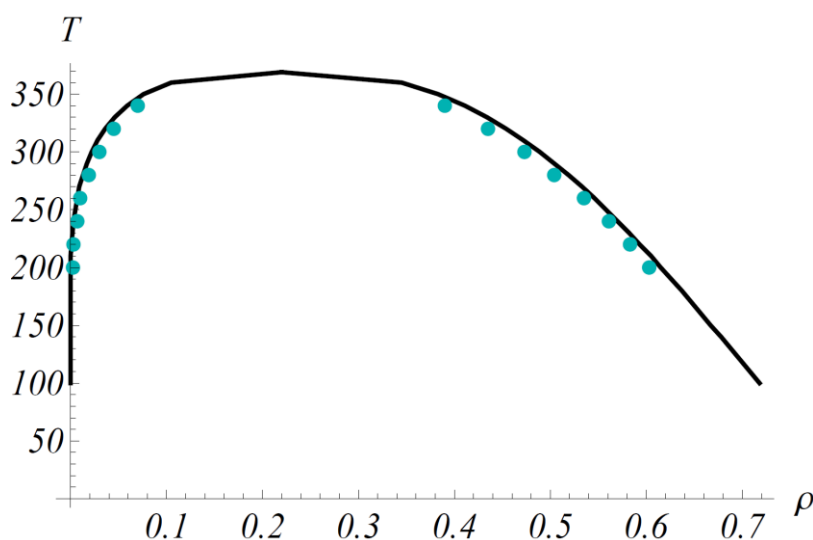


Рис.2 Фазовая диаграмма пропана в области жидкость-газ. Сплошная линия – экспериментальные результаты по данным NIST[11], синие точки – результаты полученные в настоящей работе методами МД

На Рис.3 представлены начальные и конечные состояния системы. Можно сделать вывод, что в процесс течения немалую роль играет процесс диффузии, особенно этому

способствуют неровности стенок.

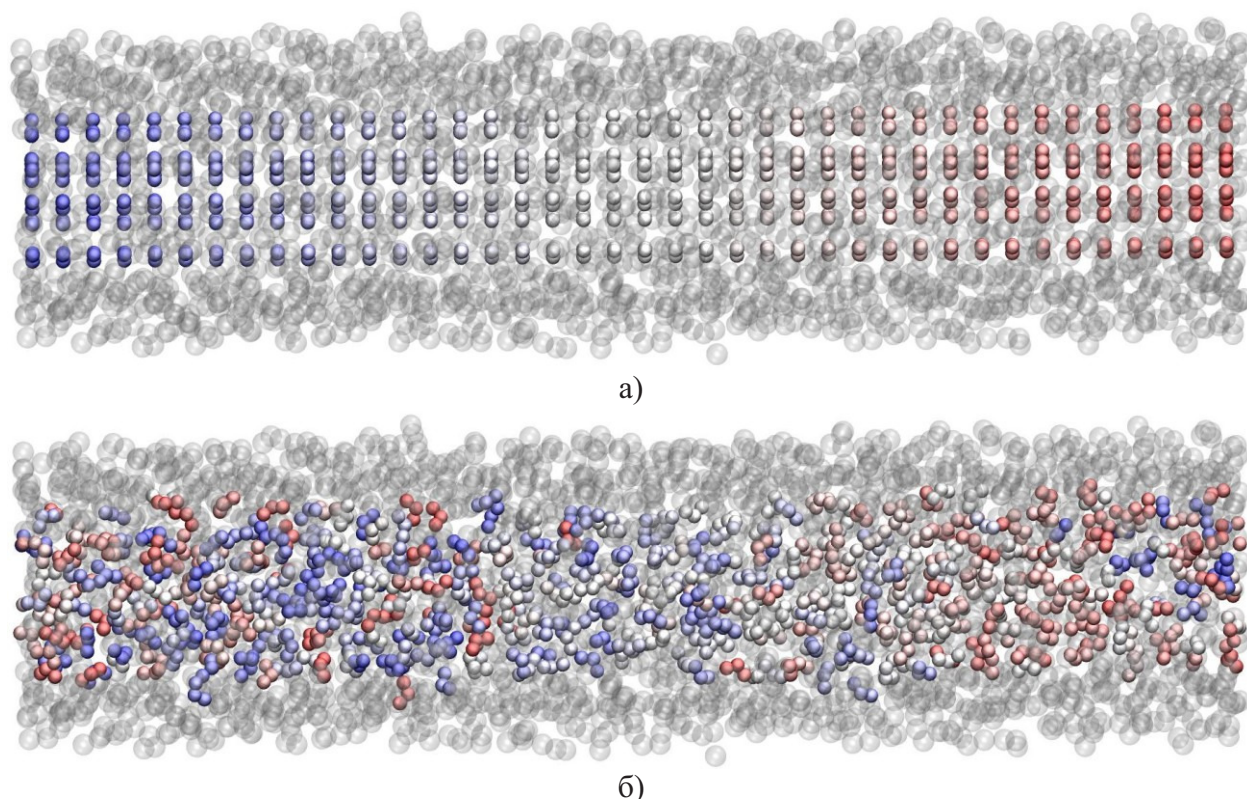


Рис.3 Начальное (а) и конечное (б) состояние системы в процессе ее течение через канал.

Молекулы пропана окрашены таким образом, что в начальный момент их цвет плавно
изменяется вдоль канала

На Рис.4 представлены полученные зависимости скорости центра масс пропана, находящегося в канале, от величины прикладываемой силы. Синяя зависимость соответствует 350К, что приблизительно соответствует условиям содержания газа в месторождениях, красная зависимость - 390К. Что выше критической точки для свободного пропана. Можно прийти к выводу, что в данном случае принципиальные отличия между полученными зависимостями отсутствуют. Однако, можно было бы ожидать, что свойства течения должны отличаться при температурах выше и ниже критической. Необходимо учитывать, что характерный радиус учета взаимодействий (2.2 нм) сопоставим с диаметром канала (4.5 нм), что в свою очередь приводит к огромному влиянию стенок на свойства системы, заключенной в них. Свойства системы, заключенной в наноразмерные структур, могут принципиально отличаться от свойств свободной системы, в первую очередь это связано с тем, что объем граничной области системы становится сопоставим с объемом «внутренней» части системы, что существенным образом сказывается на ее свойствах. А изменение свойств системы влечет за собой изменение ее фазовой диаграммы. Таким образом, могло оказаться, что оба значения температуры, при которых выполнялось моделирование, находятся по одну сторону от

критической точки. Более точный ответ можно было бы получить, имея фазовую диаграмму пропана, заключенного в нанопору, однако на данный момент, упоминаний о таких работах в литературе не встречается.

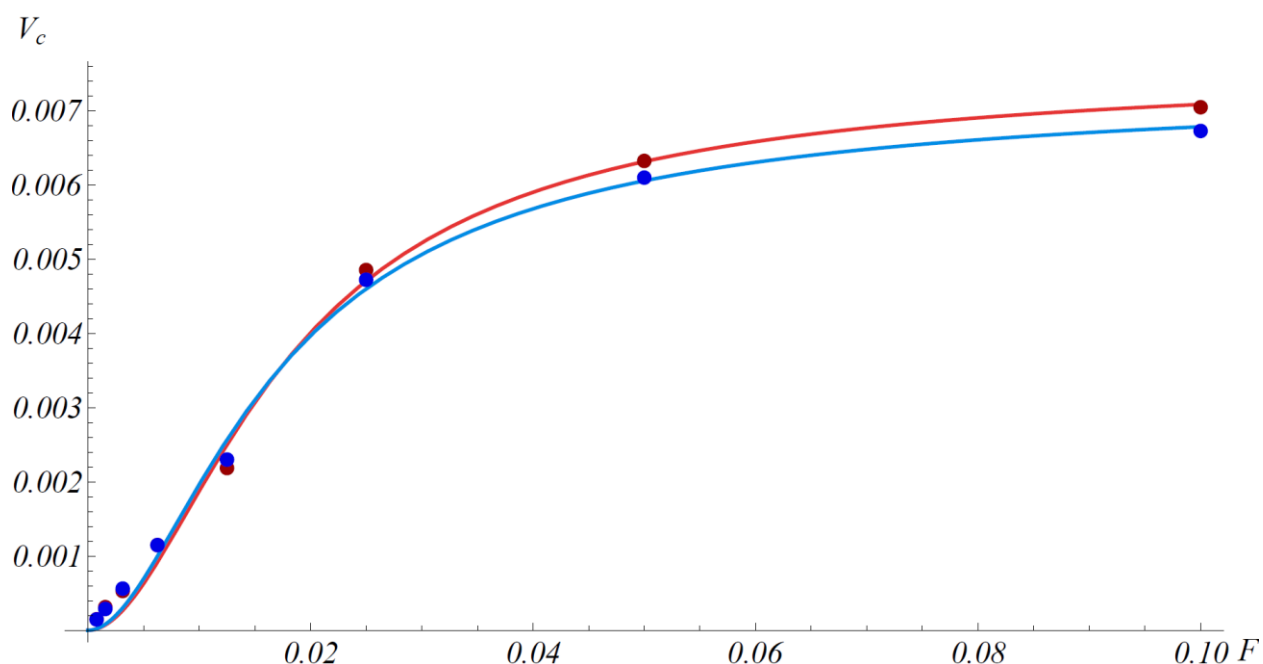


Рис.4 Зависимость скорости центра масс пропана от прикладываемой силы. Синяя зависимость соответствует температуре 350K, красная – 390K

Заклучение. В данной работе было выполнено моделирование пропана, находящегося в наноразмерном канале под действием сдвиговой силы. Было выполнено построение фазовой диаграммы свободного пропана в области жидкость-газ. Было показано, что выполненная в данной работе реализация модели пропана находится в хорошем согласии, как с экспериментальными результатами, так и с более ранними работами по этой тематике. Было произведено построение зависимости скорости центра масс пропана от величины прикладываемой силы для температур системы, соответствующих точкам на фазовой диаграмме свободного пропана как выше, так и ниже критической температуры. Вопреки ожиданиям, принципиальные различия между полученными зависимостями отсутствуют. Вполне вероятно, что это связано с тем, что фазовая диаграмма пропана, заключенного в наноканал, отличается от фазовой диаграммы свободного пропана. Однако, в связи с отсутствием работ по построению фазовой диаграммы пропана, заключенного в наноразмерные структуры, дать более точный ответ затруднительно.

Список литературы

1. Dickey Allison N., Stevens Mark J. Site-dipole field and vortices in confined water // Phys. Rev. E. - 2012. - Nov.- Vol. 86.- P. 051601.
2. Limmer David T., Chandler David. Phase diagram of supercooled water confined to hydrophilic nanopores // The Journal of Chemical Physics.- 2012.- Vol. 137, no. 4.- P. 044509.
3. Cheatham III Thomas E., Kollman Peter A. MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF NUCLEIC ACIDS // Annual Review of Physical Chemistry.- 2000.- Vol. 51, no. 1.- P. 435-471.
4. Karplus Martin, McCammon J. Andrew. Molecular dynamics simulations of biomolecules // Nat Struct Mol Biol.- 2002.- Vol. 9, no. 9.- P. 646-652.
5. Norberg Jan, Nilsson Lennart. Molecular Dynamics Applied to Nucleic Acids // Accounts of Chemical Research.- 2002.- Vol. 35, no. 6.- P. 465-472.
6. Moraitakis George, Purkiss Andrew G, Goodfellow Julia M. Simulated dynamics and biological macromolecules // Reports on Progress in Physics.- 2003.- Vol. 66, no. 3.- P. 383.
7. Martin Marcus G., Siepmann J. Ilja. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes // The Journal of Physical Chemistry B.- 1998.- Vol. 102, no. 14.- P. 2569–2577.
8. Optimization of the anisotropic united atoms intermolecular potential for n-alkanes / Philippe Ungerer, Christ`ele Beauvais, J'er`ome Delhommelle et al. // The Journal of Chemical Physics.- 2000.-Vol. 112, no. 12.- P. 5499–5510.
9. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator <http://lammps.sandia.gov/> (дата обращения: 30.09.2013г.).
10. Visual Molecular Dynamics <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/> (дата обращения: 30.09.2013г.).
11. Linstrom P.J., P.J.Mallard. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database, NIST Standard Reference Database No. 69 (National Institute of Standards and Technology,2013).