

Автономная некоммерческая
образовательная организация высшего образования
«НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «СИРИУС»

Научный центр информационных технологий и искусственного интеллекта
направление «Математическое моделирование в биомедицине и геофизике»

К ЗАЩИТЕ ДОПУСТИТЬ
Руководитель направления
«Математическое моделирование в
биомедицине и геофизике»
к.т.н., д.э.н.
_____ М.В. Ширяев
« ____ » _____ 2025 г.

**«ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ДЛЯ ОЦЕНКИ
МАКРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕВОДОРОДОВ»**

Магистерская диссертация
по направлению подготовки 01.04.02 «Прикладная математика и
информатика»
направленность (профиль) «Математическое моделирование процессов и
материалов»

Студент гр. М01ММ-23
_____ А.А. Смакотина
« ____ » _____ 2025 г.

Руководитель
профессор направления
«Математическое моделирование в
биомедицине и геофизике»,
к.ф.-м.н., PhD
_____ С.Ю. Малясов
« ____ » _____ 2025 г.

Автономная некоммерческая
образовательная организация высшего образования
«НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «СИРИУС»

Научный центр информационных технологий и искусственного интеллекта
направление «Математическое моделирование в биомедицине и геофизике»

УТВЕРДИТЬ

Руководитель направления
«Математическое моделирование в
биомедицине и геофизике»

К.Т.Н., Д.Э.Н.,

_____ М.В. Ширяев
« ____ » _____ 2025 г.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации
по направлению подготовки 01.04.02 Прикладная математика и
информатика
направленность (профиль) «Математическое моделирование процессов и
материалов»

Смакотина Алина Александровна

1. Тема: «Использование молекулярной динамики для оценки макроскопических свойств углеводородов».
2. Цель: Прогнозирование макроскопических свойств углеводородов и их смесей методами молекулярной динамики с использованием протоколов моделирования для различных внешних условий.
3. Задачи:
 1. Построение и параметризация молекулярных моделей:
 - а) создание моделей линейных алканов с использованием полноатомных силовых полей (CHARMM36) и моделей с неявно заданными атомами водорода (TraPPE-UA);
 - б) создание библиотеки молекулярных структур и топологий.
 2. Сравнение и оптимизация силовых полей:

а) апробация параметризаций CHARMM36 и TraPPE-UA для расчета;

б) анализ точности и вычислительной эффективности полей, выбор силового поля.

3. Разработка и апробация протоколов моделирования:

а) настройка и тестирование протоколов МД-симуляций для расчёта плотности, поверхностного натяжения и вязкости при различных условиях;

б) автоматизация расчетов для масштабирования на сложные смеси.

4. Проведение вычислительных экспериментов и анализ результатов с использованием статистических методов:

а) расчёт макроскопических свойств углеводородов и их смесей при различных внешних условиях;

б) валидация результатов через сравнение с экспериментальными данными.

4. Рабочий график (план) выполнения магистерской диссертации:

№	Перечень заданий	Сроки выполнения
1.	Написание литературного обзора: изучение силовых полей, методов молекулярной динамики, свойств углеводородов	13.01.2025 – 11.05.2025
2.	Построение и параметризация молекулярных моделей: создание моделей линейных алканов (CHARMM36, TraPPE-UA), формирование библиотеки структур и топологий	12.05.2025 – 18.05.2025
3.	Сравнение и оптимизация силовых полей: апробация параметризаций, анализ точности и вычислительной эффективности, выбор оптимального силового поля	19.05.2025 – 25.05.2025
4.	Разработка и апробация протоколов моделирования: настройка и тестирование МД-протоколов для расчёта	26.05.2025 – 05.06.2025

	плотности, вязкости и поверхностного натяжения, автоматизация расчетов	
5.	Проведение вычислительных экспериментов и анализ результатов: расчёт макроскопических свойств, валидация с экспериментальными данными, подготовка и оформление результатов	06.06.2025 – 13.06.2025

Дата выдачи: «___» _____ 20__ г.

Руководитель:

_____ С.Ю. Малясов

Задание принял к исполнению:

Студент группы М01ММ-23

_____ А.А. Смакотина

«___» _____ 20__ г.

Реферат

Выпускная квалификационная работа, 89 страниц, 17 рисунков, 10 таблиц, 13 приложений, 14 источников.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА, УГЛЕВОДОРОДЫ, TRAPPE-UA, CHARMM36, ПЛОТНОСТЬ, ВЯЗКОСТЬ, ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ, GROMACS, ЛИНЕЙНЫЕ АЛКАНЫ

Объект исследования: линейные алканы ($C_{12}H_{26}$ и $C_{28}H_{58}$ и их смеси). Предмет исследования: макроскопические свойства углеводородов (плотность, вязкость, поверхностное натяжение), моделируемые методами молекулярной динамики.

Цель работы: прогнозирование макроскопических свойств углеводородов и их смесей методами молекулярной динамики с использованием универсальных протоколов моделирования для различных внешних условий.

Методы: молекулярно-динамическое моделирование в GROMACS, силовые поля CHARMM36 и TraPPE-UA, анализ плотности, вязкости и поверхностного натяжения.

Показано, что силовое поле TraPPE-UA обеспечивает хорошее согласие моделирования с экспериментальными данными при существенно меньших вычислительных затратах. Разработаны протоколы, обеспечивающие точный расчёт свойств углеводородов, валидированные на экспериментальных данных. Полученные результаты могут быть использованы при проектировании технологических процессов в нефтегазовой промышленности.

The Abstract

Master's Thesis, «Using Molecular Dynamics to Evaluate the Macroscopic Properties of Hydrocarbons», 89 pages, 17 figures, 10 tables, 13 appendices, 14 references.

MOLECULAR DYNAMICS, HYDROCARBONS, TRAPPE-UA, CHARMM36, DENSITY, VISCOSITY, SURFACE TENSION, GROMACS, LINEAR ALKANES

Research object: linear alkanes ($C_{12}H_{26}$ and $C_{28}H_{58}$) and their binary mixtures. Subject of the research: macroscopic properties of hydrocarbons (density, viscosity, surface tension) studied using molecular dynamics methods.

Aim of the study: to predict the macroscopic properties of hydrocarbons and their mixtures using molecular dynamics simulations under various temperature and pressure conditions, based on unified simulation protocols.

Methods: molecular dynamics simulations in GROMACS, CHARMM36 and TraPPE-UA force fields, analysis of density, viscosity, and surface tension.

It has been shown that the TraPPE-UA force field provides good agreement with experimental data while requiring significantly lower computational costs. Protocols for accurate prediction of hydrocarbon properties have been developed and validated against experimental results. The obtained data can be used for the design of technological processes in the oil and gas industry.

Сокращения, обозначения, термины и определения

В настоящей работе применяют следующие сокращения и обозначения:

- МД – молекулярная динамика;
- UA – united atom, объединённая атомная модель;
- CHARMM – Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics, полноатомное силовое поле;
- TraPPE-UA – Transferable Potentials for Phase Equilibria, united atom силовое поле;
- NPT – ансамбль с постоянными числом частиц, давлением и температурой;
- NVT – ансамбль с постоянными числом частиц, объёмом и температурой;
- VMD – Visual Molecular Dynamics, программа визуализации;
- .gro – файл координат и параметров симуляционной ячейки;
- .top – файл топологии системы;
- .mdp – файл параметров моделирования;
- EnerPres – энергетическая и давленческая дисперсионная коррекция в GROMACS;
- LJ – потенциал Леннарда-Джонса;
- γ – поверхностное натяжение;
- η – вязкость;
- ρ – плотность;
- k_B – постоянная Больцмана.

Оглавление

Введение.....	11
1 ОБЗОР ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И МЕТОДОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	14
1.1 Углеводороды и их макроскопические свойства.....	14
1.2 Роль макроскопических свойств в нефтегазовой промышленности	16
1.3 Молекулярная динамика	17
1.3.1 Основы МД.....	17
1.3.2 Интегратор Leap-Frog	18
1.3.3 Ансамбли, граничные условия и выбор параметров	21
1.4 Силовые поля и их роль в моделировании углеводородов	22
1.4.1 Сравнение CHARMM36 и TraPPE-UA	24
1.5 Преимущества и ограничения метода молекулярной динамики	28
1.6 Программное обеспечение для МД.....	29
2 МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ И ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ	31
2.1 Выбор объектов исследования и условий моделирования.....	31
2.2 Вычислительная среда и программное обеспечение	32
2.3 Подготовка молекулярных моделей	33
2.4 Параметры симуляции.....	36
2.5 Расчет макроскопических свойств: плотность.....	37
2.6 Расчет макроскопических свойств: вязкость	38
2.7 Расчет макроскопических свойств: поверхностное натяжение	40
2.8 Выводы.....	42
3 РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ АНАЛИЗ	44
3.1 Проведение вычислительных экспериментов.....	44
3.2 Полученные значения плотности	44
3.2.1 Полученные значения плотности для C ₁₂ H ₂₆	44
3.2.2 Полученные значения плотности для C ₂₈ H ₅₈	48
3.2.3 Полученные значения плотности для C ₁₂ H ₂₆ /C ₂₈ H ₅₈	50
3.3 Результаты расчёта вязкости	52
3.3.1 Полученные значения вязкости для C ₁₂ H ₂₆	53
3.3.2 Полученные значения вязкости для C ₁₂ H ₂₆ /C ₂₈ H ₅₈	55

3.4 Результаты расчёта поверхностного натяжения.....	56
3.4.1 Полученные значения поверхностного натяжения для C12H26	57
3.4.2 Полученные значения поверхностного натяжения для C28H58	58
3.4.3 Полученные значения поверхностного натяжения для C12H26/ C28H58.....	60
Заключение	65
Список использованных источников	67
Приложение А (обязательное) Файл настроек параметров для расчета плотности – энергетическая минимизация перед уравниванием.....	69
Приложение Б (обязательное) Файл настроек параметров для расчета плотности – уравнивание температуры при фиксированном объеме (NVT-ансамбль).....	70
Приложение В (обязательное) Файл настроек параметров для расчета плотности – выход на равновесное давление и объем (NPT-ансамбль).....	72
Приложение Г (обязательное) Файл настроек параметров для расчета плотности – производственный этап.....	74
Приложение Д (обязательное) Файл настроек параметров для расчета вязкости – энергетическая минимизация перед уравниванием.....	76
Приложение Е (обязательное) Файл настроек параметров для расчета вязкости – уравнивание температуры при фиксированном объеме (NVT-ансамбль)	77
Приложение Ж (обязательное) Файл настроек параметров для расчета вязкости – выход на равновесное давление и объем (NPT-ансамбль)	79
Приложение И (обязательное) Файл настроек параметров для расчета вязкости – производственный этап (в NVT-ансамбле)	81
Приложение К (обязательное) Файл настроек параметров для расчета поверхностного натяжения – энергетическая минимизация перед уравниванием	83
Приложение Л (обязательное) Файл настроек параметров для расчета поверхностного натяжения – уравнивание температуры при фиксированном объеме (NVT-ансамбль)	84
Приложение М (обязательное) Файл настроек параметров для расчета поверхностного натяжения – производственный этап.....	86
Приложение Н (обязательное) Скрипт расчёта статистической обработки результатов для значений поверхностного натяжения	88

Приложение П (обязательное) Скрипт расчёта статистической обработки результатов для значений вязкости.....	89
--	----

Введение

Углеводороды занимают важное место в химической, нефтехимической и энергетической сферах, выступая в качестве основных компонентов топлива, масел и смазочных материалов. Их физико-химические свойства напрямую влияют на эффективность добычи, транспортировки и переработки сырья. В таких задачах, как расчёт гидродинамики, проектирование оборудования и контроль технологических процессов, важно обладать достоверной информацией о плотности, вязкости и межфазных характеристиках углеводородов.

Традиционные методы изучения этих свойств базируются на экспериментальных исследованиях, которые зачастую требуют больших затрат времени и ресурсов и имеют ограничения при исследовании экстремальных условий и сложных смесей [1, 2]. В этой связи возрастают возможности численного моделирования, в частности, молекулярной динамики (МД) – метода, позволяющего изучать поведение молекул во времени на основе решений уравнений движения. Применение МД позволяет существенно сократить время и затраты по сравнению с экспериментальными исследованиями, исключая необходимость многократного проведения дорогостоящих опытов. Использование обширных экспериментальных данных и проверенных параметризаций позволяет с высокой степенью достоверности моделировать поведение углеводородных систем в различных термодинамических условиях.

В последние годы классические методы молекулярной динамики получили широкое признание как эффективный инструмент для прогнозирования свойств жидкостей на молекулярном уровне. Они позволяют моделировать движение и взаимодействия молекул, раскрывая механизмы таких процессов, как диффузия и вязкость, которые трудно исследовать экспериментально [1, 3]. Особое внимание уделяется применению МД к углеводородам, учитывая их сложную молекулярную структуру и

разнообразие смесей, что требует создания универсальных и проверенных протоколов моделирования.

Для точного описания межмолекулярных взаимодействий используются различные силовые поля. Среди них CHARMM36 и TraPPE-UA зарекомендовали себя как надёжные и универсальные инструменты для моделирования углеводородных систем [1, 4]. Однако точность и вычислительная эффективность этих моделей требуют тщательной апробации и оптимизации в контексте конкретных задач.

Данная работа сосредоточена на современных методах изучения взаимодействия углеводородных молекул и их смесей, что имеет важное значение для нефтегазовой отрасли. Исследования в этой области способствуют более глубокому пониманию и прогнозированию макроскопических свойств углеводородов, необходимых для оптимизации процессов добычи, транспортировки и переработки нефти и газа. Молекулярно-динамические методы позволяют моделировать сложные физико-химические процессы в углеводородных системах, что важно для повышения эффективности нефтегазохимического комплекса, разработки новых технологий и материалов, а также для решения экологических задач отрасли.

Цель: Прогнозирование макроскопических свойств углеводородов и их смесей методами молекулярной динамики с использованием универсальных протоколов моделирования для различных внешних условий.

Задачи:

1. Построение и параметризация молекулярных моделей:

а) создание моделей линейных алканов с использованием полноатомных силовых полей (CHARMM36) и моделей с неявно заданными атомами водорода (TraPPE-UA);

б) создание библиотеки молекулярных структур и топологий.

2. Сравнение и оптимизация силовых полей:

а) апробация параметризаций CHARMM36 и TraPPE-UA для расчета;

б) анализ точности и вычислительной эффективности полей, выбор силового поля.

3. Разработка и апробация протоколов моделирования:

а) настройка и тестирование протоколов МД-симуляций для расчёта плотности, поверхностного натяжения и вязкости при различных условиях;

б) автоматизация расчетов для масштабирования на сложные смеси.

4. Проведение вычислительных экспериментов и анализ результатов с использованием статистических методов:

а) расчёт макроскопических свойств углеводородов и их смесей при различных внешних условиях;

б) валидация результатов через сравнение с экспериментальными данными.

1 ОБЗОР ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И МЕТОДОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Углеводороды и их макроскопические свойства

Углеводороды – класс органических соединений, состоящих исключительно из атомов углерода и водорода. Они являются фундаментальной основой органической химии и ключевым компонентом ископаемого топлива, включая нефть, природный газ и уголь. Углеводороды также встречаются в биологических системах и играют важную роль в углеродном цикле Земли.

Их молекулы могут образовывать гомологические ряды, в которых каждый последующий член отличается на одну группу $-CH_2$. Эта регулярность объясняет закономерное изменение физических свойств, таких как температура кипения и плавления, вязкость и плотность. Благодаря своей химической стабильности, углеводороды используются не только как топливо, но и как растворители, сырьё для полимеров и в производстве материалов различного назначения.

Классификация углеводородов производится по строению углеродного скелета и типу химических связей:

1. Алифатические (ациклические) – молекулы с линейными или разветвлёнными открытыми цепями (алканы, алкены, алкины).
2. Циклические, включая:
 - а) алициклические (циклоалканы, циклоалкены);
 - б) ароматические (арены), содержащие бензольное ядро с чередующимися простыми и двойными связями.

По типу химической связи углеводороды подразделяются на:

- насыщенные (алканы) – только одинарные связи;
- ненасыщенные (алкены, алкины) – одна или несколько кратных связей.

Углеводороды являются основным сырьём нефтегазовой отрасли. В зависимости от строения молекул они подразделяются на группы, различающиеся по физико-химическим свойствам и технологическому поведению. Эти свойства критичны при проектировании процессов добычи, транспортировки и переработки.

В нефтегазовой промышленности особое внимание уделяется линейным алканам (парафинам), которые представляют собой насыщенные углеводороды с цепочечной структурой. Они широко распространены в нефти и газе и существенно влияют на свойства сырья, такие как вязкость и температура застывания. Кроме того, важны циклоалканы (нафтены) и ароматические углеводороды, которые также присутствуют в составе углеводородных смесей и оказывают влияние на технологические параметры переработки. Понимание классификации и состава углеводородов позволяет прогнозировать их поведение в различных условиях добычи, транспортировки и переработки, что критично для оптимизации процессов и повышения эффективности нефтегазового производства.

Термодинамические свойства и фазовое поведение n-алканов имеют прямое отношение к самым разным областям науки и техники. Нефтегазовая и химическая промышленности широко используют многокомпонентные углеводородные смеси в производстве потребительских товаров и косметики [5]. Такое широкое применение делает изучение алканов особенно актуальным. n-алканы также участвуют в биологических процессах: они входят в состав липидных структур и способствуют самосборке мицелл. Кроме того, в экологических исследованиях важны фазовое поведение и накопление длинноцепочечных n-алканов на поверхности растений, а их распределение по длинам цепей используется в палеовегетационном анализе как биомаркер растительного происхождения [5].

Макроскопические свойства углеводородов – такие как плотность, вязкость и поверхностное натяжение – играют ключевую роль в нефтегазовой индустрии. Они определяют характеристики потока нефти и газа в скважинах

и трубопроводах, влияют на процессы сепарации, очистки и переработки сырья.

Например, вязкость напрямую связана с энергозатратами на транспортировку нефти, а поверхностное натяжение влияет на процессы эмульгирования и разделения фаз. Точная оценка этих свойств необходима для разработки эффективных технологий добычи, предотвращения образования отложений и коррозии, а также для контроля качества нефтепродуктов.

Экспериментальные данные, особенно для высокомолекулярных или многокомпонентных систем, зачастую фрагментарны или недоступны. В этой связи применение численного моделирования, в частности молекулярной динамики, даёт возможность не только воспроизводить свойства известных соединений, но и прогнозировать поведение новых систем при различных условиях.

1.2 Роль макроскопических свойств в нефтегазовой промышленности

В условиях нефтегазовой промышленности особенно важны точные данные о вязкости, плотности и поверхностном натяжении. Эти параметры необходимы для расчёта дебитов, проектирования насосных систем, колонн и теплообменников. Их значение возрастает при переходе от лабораторных к промысловым условиям – при высоких давлениях и температурах.

Экспериментальные методы определения макроскопических свойств широко распространены. Однако они часто сопряжены с высокими финансовыми затратами, необходимостью специального оборудования и длительностью подготовки и измерения. Кроме того, экспериментальные данные по многокомпонентным смесям, особенно в экстремальных условиях (до 500 К и выше), могут быть фрагментарными или отсутствовать вовсе.

В таких случаях на помощь приходят методы молекулярного моделирования. Молекулярная динамика (МД) позволяет воспроизводить

свойства систем на основе атомистических представлений о взаимодействии молекул. В частности, моделирование алканов даёт возможность прогнозировать поведение жидкостей, где эксперимент невозможен, например, в глубоководных скважинах или при высоком давлении в реакторах.

При проектировании химико-технологических процессов необходимы точные данные о парожидкостном равновесии (VLE), вязкости и межфазном натяжении на границе жидкость–пар. Однако экспериментальные данные по этим величинам при высоких температурах крайне ограничены. Это осложняет практические измерения при экстремальных условиях. В таких случаях прибегают к расчётным методам. Молекулярно-динамические симуляции позволяют воспроизводить жидкие плотности, поверхностное натяжение и вязкость *n*-алканов в широком диапазоне температур. Полученные данные дополняют экспериментальные и дают возможность уточнять расчётные модели фазовых равновесий и течения, что особенно важно для надёжного проектирования процессов [5].

1.3 Молекулярная динамика

1.3.1 Основы МД

Молекулярная динамика (МД) – это численный метод, возникший в середине XX века, который позволяет моделировать движение и взаимодействие частиц (атомов и молекул) во времени, решая классические уравнения движения Ньютона. С момента своего появления МД стала одним из ключевых инструментов в физике, химии и материаловедении для изучения структурных, динамических и термодинамических свойств веществ.

В нефтегазовой промышленности МД получила широкое применение для прогнозирования свойств углеводородных систем, таких как линейные алканы, которые составляют основу нефти и нефтепродуктов. Это особенно

важно для условий, где экспериментальные данные ограничены или получение их затруднено, например, при высоких температурах и давлениях.

В основе МД лежит численное интегрирование уравнений движения Ньютона, описывающих поведение частиц под действием межмолекулярных сил. Это уравнение имеет вид:

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i, \quad (1.1)$$

$$F_i = \sum_j F_{ji} \quad (1.2)$$

где m_i – масса частицы r_i ;

r_i – ее координаты;

F_i – суммарная сила, действующая на нее, вычисляемая из потенциала взаимодействия с другими частицами;

F_{ji} – сила, действующая на j -ую частицу.

Поскольку аналитическое решение этой системы уравнений невозможно для макроскопического числа частиц, применяется численное интегрирование с дискретным шагом по времени Δt . Выбор интегратора и его настроек напрямую влияет на точность, устойчивость и энергосохранение симуляции.

1.3.2 Интегратор Leap-Frog

В данной работе в качестве интегратора выбран алгоритм Leap-Frog (прыгающая лягушка), реализованный в GROMACS при использовании опции `integrator = md`. Это один из самых широко применяемых интеграторов в классической молекулярной динамике благодаря его простоте, численной устойчивости и хорошей энергии-консервативности.

Суть метода заключается в том, что скорости и координаты рассчитываются на «смещённых» временных точках. То есть скорости определяются в моменты времени $t + \frac{1}{2}\Delta t$, а координаты – в моменты $t, t + \Delta t$ и т. д.:

$$v_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = v_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{F_i(t)}{m_i}\Delta t, \quad (1.4)$$

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t \quad (1.5)$$

где $v_i(t)$ – вектор скорости частицы i в момент времени t , м/с;

$r_i(t)$ – вектор положения частицы i в момент времени t , м;

Δt – шаг интегрирования по времени, с;

$F_i(t)$ – результирующая сила, действующая на частицу i в момент времени t , Н;

m_i – масса частицы i , кг;

t – текущий момент времени, с.

Такой подход обеспечивает простое и стабильное обновление координат и скоростей без необходимости хранения большого количества предыдущих значений. Кроме того, Leap-Frog хорошо сохраняет энергию системы при малом шаге по времени и используется по умолчанию во многих пакетах, включая GROMACS, AMBER, LAMMPS и NAMD.

Преимущества метода Leap-Frog:

- численная устойчивость: метод устойчив при разумных значениях Δt и не требует сложных корректировок;
- симплектичность: интегратор сохраняет фазовый объём (площадь в пространстве координат и скоростей), что важно для корректного описания микроскопической динамики;
- скорость и эффективность: требует минимальных ресурсов по сравнению с более сложными алгоритмами (например, Velocity Verlet);

- поддержка внешнего контроля температуры и давления: легко сочетается с термостатами (например, Нозе–Гувера) и баростатами (например, Паррина–Рамана).

В данной работе использовался шаг интегрирования $\Delta t = 2$ фс (или 0.002 пс), что является стандартом для молекулярных систем, в которых ограничения на валентные связи реализованы через алгоритм LINCS. В системах, содержащих водород, высокочастотные колебания сглаживаются благодаря этому алгоритму, позволяя безопасно использовать более крупный шаг, не теряя точности.

Однако, выбор шага – это всегда компромисс:

- при слишком большом шаге возможна потеря точности, накопление численных ошибок и даже развал симуляции (взрыв энергии);
- при слишком малом – симуляция становится излишне затратной по времени, без значительного прироста в точности.

В результате длительность одной производственной симуляции составляла 5,000,000 шагов, что при шаге 2 фс эквивалентно 10 нс моделируемого времени. Такой интервал обеспечивает достаточную статистическую выборку для расчёта макроскопических свойств: плотности, вязкости и поверхностного натяжения. Хотя в литературе встречаются и другие схемы интегрирования (например, Velocity Verlet, Beeman или Runge-Kutta), Leap-Frog остаётся предпочтительным выбором по следующим причинам:

- GROMACS изначально оптимизирован под него (что важно для производительности);
- его реализация отлично сочетается с термостатами и баростатами без дополнительных адаптаций;
- в тестовых расчётах Leap-Frog показал хорошую энергоустойчивость и стабильность в течение длительных симуляций.

В будущих исследованиях возможна апробация алгоритмов с адаптивным шагом или алгоритмов более высокого порядка, однако в рамках данной работы Leap-Frog показал себя как оптимальный выбор для расчётов макроскопических свойств углеводородов в условиях производственного моделирования.

1.3.3 Ансамбли, граничные условия и выбор параметров

Для моделирования реальных термодинамических условий применяются различные статистические ансамбли:

NVT (изохорный, изотермический ансамбль) – фиксированное число частиц, объём и температура.

NPT (изобарный, изотермический ансамбль) – фиксированное число частиц, давление и температура, что позволяет системе менять объём.

В нефтегазовой тематике чаще применяется ансамбль NPT, так как он позволяет моделировать системы с регулируемым объёмом, что необходимо при оценке фазовых переходов и свойств при различных давлениях.

Граничные условия, как правило, периодические, что позволяет моделировать бесконечную систему и избегать краевых эффектов.

МД позволяет получать детальную информацию о динамике и структуре молекул, прогнозировать макроскопические свойства (плотность, вязкость, поверхностное натяжение) с учётом молекулярных взаимодействий. При этом метод ограничен вычислительными ресурсами: длительность и размер моделируемой системы ограничены, что особенно актуально для длинноцепочечных углеводородов.

Тем не менее, современные алгоритмы и силовые поля позволяют достичь высокой точности и воспроизводимости результатов, что подтверждается сравнением с экспериментальными данными в широком диапазоне условий.

1.4 Силовые поля и их роль в моделировании углеводов

Ключевым элементом в молекулярной динамике является силовое поле – это математическая модель, описывающая потенциальную энергию системы как сумму различных вкладов: от валентных взаимодействий (связи, углы, торсионные углы) до невалентных – ван-дер-Ваальсовых и электростатических сил. Именно силовое поле определяет, насколько точно и реалистично будет воспроизведено поведение молекул и их взаимодействия в симуляции.

Силовое поле представляет собой сумму:

$$U_{total} = U_{\text{валентные взаимодействия}} + U_{\text{невалентные взаимодействия}}, \quad (1.6)$$

$$\begin{aligned} U_{\text{связные взаимодействия}} &= U_{\text{растяжение связей}} + U_{\text{изгиб углов}} \\ &+ U_{\text{вращение диэдральных углов}} + U_{\text{импроперные углы}} \\ &= \sum_{\text{связи}} k_b (r - r_0)^2 + \sum_{\text{углы}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \\ &+ \sum_{\text{торсионные углы}} k_\varphi [\cos(n\varphi - \gamma) + 1] \\ &+ \sum_{\text{импроперные углы}} k_\psi (\psi - \psi_0)^2 \end{aligned} \quad (1.7)$$

где k_b – коэффициент растяжения;

r_0 – равновесное расстояние;

k_θ –положительный коэффициент, характеризующий изменение угла;

θ – угол между тремя атомами в молекуле воды;

θ_0 – равновесное значение для угла между этими атомами;

k_φ – положительный коэффициент, характеризующий вращение молекулы;

φ – положение атома по углу, относительно двух других атомов в молекуле воды;

γ – фазовый сдвиг торсионного потенциала;

k_ψ – константа жёсткости для импроперного угла;

ψ – текущий импроперный угол;

ψ_0 – эталонное значение импроперного угла.

$$U_{\text{несвязные взаимодействия}} = \sum_{\text{несвязные пары}} \left[\frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \right] \quad (1.8)$$

где $q_i q_j$ – заряды атомов i и j соответственно;

r_{ij} – расстояние между атомами i и j ;

A_{ij} – параметр, связанный с коэффициентом жёсткости отталкивающей части потенциала Леннард-Джонса для пары атомов i и j ;

C_{ij} – параметр, связанный с коэффициентом притягивающей части потенциала Леннард-Джонса для пары атомов i и j .

Визуализация связей представлена на рисунке 1.1.

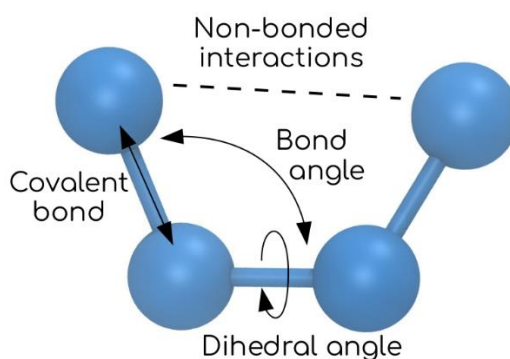


Рисунок 1.1 – Визуализация связей, входящих в состав силового поля

Большинство значений констант силового поля можно получить из высокоточных квантово-механических расчетов (QM). Полученные значения «подгоняют» под уравнения силового поля. Методы определения параметров представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Таблица параметров силового поля и методы их определения

связи, Kb, b0	ИК-спектроскопия, QM
углы K θ , θ_0	ИК-спектроскопия, QM
торсионные углы K Φ , σ	ИК-спектроскопия, ЯМР, QM
частичные заряды q $_i$	подгонка, термодинамика, QM
параметры WdV A $_{ij}$, C $_{ij}$	подгонка, термодинамика, QM

Выбор подходящего силового поля – ключевой этап, поскольку от него зависит корректность расчёта таких важных характеристик, как плотность, вязкость и поверхностное натяжение. В рамках работы были рассмотрены и применены два широко используемых силовых поля – полноатомное CHARMM36 и united-atom TraPPE-UA, каждое из которых имеет свои особенности и преимущества.

1.4.1 Сравнение CHARMM36 и TraPPE-UA

Для углеводородов применяются два основных типа моделей: полноатомные (all-atom), учитывающие все атомы, включая водороды, и united-atom (UA), где атомы водорода объединяются с углеродами в эффективные группы. UA-модели позволяют существенно снизить вычислительные затраты при сохранении высокой точности для многих свойств. В рамках настоящего исследования рассматриваются два силовых поля TraPPE-UA и CHARMM36.

CHARMM36 – это полноатомное силовое поле, изначально разработанное для биомолекул, но успешно адаптированное для расчётов в области органической и физической химии. Это силовое поле было разработано в рамках проекта CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics), который начал развиваться ещё в 1980-х годах и стал одним из первых комплексных решений для расчёта структуры и динамики биологических макромолекул. С тех пор CHARMM

эволюционировал в целую серию силовых полей, а версия 36 – одна из наиболее точных и широко используемых.

В отличие от моделей объединённых атомов, в CHARMM36 каждый атом моделируется явно, включая все водородные атомы. Такой подход обеспечивает высокую детализацию взаимодействий, особенно в локальной структуре молекулы: можно точно учитывать геометрию связей, торсионные вращения и углы, а также распределение зарядов. CHARMM36 активно применяется при моделировании белков, липидных мембран, нуклеиновых кислот, но также хорошо адаптирован и для небольших органических молекул, включая алканы.

Одной из сильных сторон CHARMM36 является наличие тщательно откалиброванных параметров, полученных на основе квантово-химических расчётов и сопоставления с экспериментальными данными. Это позволяет добиваться высокой точности при расчёте термодинамических и структурных свойств. Кроме того, CHARMM36 включает подробную электростатическую модель с частичными зарядами, что особенно важно при работе с полярными молекулами или водородными связями.

Однако такой уровень детализации имеет и обратную сторону: значительно увеличивается число частиц в системе и возрастает вычислительная нагрузка. Расчёты с использованием CHARMM36 требуют больше ресурсов, особенно при моделировании больших систем или длительных временных интервалов. Поэтому его использование оправдано в тех случаях, когда важна предельная точность или необходимо учитывать специфические молекулярные детали.

В этом контексте особенно привлекательно выглядит TraPPE-UA (Transferable Potentials for Phase Equilibria – United Atom) – упрощенное UA-силовое поле, оптимизированное для алканов и их смесей, хорошо воспроизводит термодинамические свойства. Эта модель была разработана в конце 1990-х годов в группе профессора Joel I. Siepmann в Университете Миннесоты [11]. Её основная цель заключалась в создании параметризации,

способной точно описывать фазовые равновесия (в первую очередь – плотность и давление насыщенного пара), сохраняя при этом низкие вычислительные затраты.

Основная идея модели заключается в объединении атомов водорода с соседними углеродами: метильные (CH_3) и метиленовые (CH_2) группы рассматриваются как единые взаимодействующие центры. За счёт этого происходит существенное сокращение числа частиц в системе, что снижает требования к вычислительным ресурсам и позволяет использовать более крупные шаги интегрирования (до 2 фс) без потери устойчивости. В сравнении с полноатомными моделями, время расчёта может уменьшаться в 1.5–3 раза при сохранении приемлемой точности.

Отличительной особенностью TraPPE-UA является то, что оно было не просто адаптировано под органические соединения, а с самого начала параметризовано под точное воспроизведение фазовых равновесий, таких как давление насыщенного пара, плотность жидкой фазы и теплота парообразования. Для этого использовались методы Монте-Карло и сравнение с широкой экспериментальной базой данных. Полученные параметры являются переносимыми (transferable): одна и та же параметризация применима для молекул различной длины и структуры в рамках заданного химического класса.

Важно отметить, что TraPPE-UA не учитывает электростатические взаимодействия, так как в неполярных молекулах алканов (от C_1 до C_{30} и выше) основную роль играют дисперсионные силы (ван-дер-Ваальсовы взаимодействия). Такое упрощение практически не влияет на точность при моделировании систем, состоящих из неполярных компонентов, но делает модель непригодной для расчётов полярных, водородносвязанных или ионных сред. Сравнение силовых полей CHARMM и TraPPE-UA представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Сравнение силовых полей CHARMM и TraPPE-UA

CHARMM	TraPPE-UA
Параметризация и оптимизация	
Первоначально разработано для биомолекул (белков, нуклеиновых кислот) и широко используется для различных органических молекул. Параметры CHARMM оптимизированы с учетом воспроизведения структурных и динамических свойств молекул в конденсированной фазе.	Специально разработано для моделирования фазовых равновесий и термодинамических свойств углеводородных систем, таких как линейные алканы. В TraPPE-UA атомы водорода объединены с атомами углерода (United Atom Model), что упрощает моделирование и делает его более подходящим для описания углеводородов.
Модель атомов	
Полная атомная модель, где каждый атом, включая водород, моделируется отдельно. Это увеличивает точность, но также повышает вычислительную сложность.	Объединенная атомная модель, где атомы водорода не моделируются отдельно, что снижает вычислительные затраты и улучшает производительность для углеводородов.
Эмпирические параметры	
Параметры для алканов могут быть менее точными, так как основное внимание уделяется биомолекулам.	Параметры специально подбираются для точного воспроизведения фазовых диаграмм, плотностей, поверхностного натяжения и других термодинамических свойств углеводородов.

В литературе также обсуждаются другие подходы. Например, модель OPLS (включая модификацию L-OPLS) демонстрирует хорошие результаты для вязкости, в то время как TraPPE-UA лучше воспроизводит плотность. При расчётах фазового равновесия n-алканов TraPPE-UA точнее предсказывает критическую температуру, тогда как CHARMM и OPLS-AA лучше описывают плотности при низких температурах, хотя их погрешность возрастает при повышении температуры [5, 6].

Таким образом, выбор силового поля должен быть согласован с целью моделирования. Для задач, связанных с расчётом вязкости и плотности в широком диапазоне температур, предпочтение отдаётся комбинации UA-моделей и оптимизированных параметров межмолекулярного взаимодействия.

1.5 Преимущества и ограничения метода молекулярной динамики

Метод молекулярной динамики за последние десятилетия стал одним из самых мощных инструментов для исследования свойств веществ на атомном уровне. Его популярность объясняется тем, что он даёт возможность наблюдать, как частицы ведут себя во времени, и получать информацию, которую зачастую сложно или даже невозможно получить экспериментально.

Среди ключевых преимуществ метода можно выделить следующее:

- он позволяет моделировать поведение веществ в условиях, где проведение реального эксперимента затруднено или невозможно – например, при высоких давлениях и температурах, в замкнутых или агрессивных средах;
- при наличии качественно параметризованного силового поля можно с высокой точностью воспроизводить такие свойства, как плотность, вязкость, энергия, фазовые переходы и др.;
- МД особенно полезна для систем, по которым отсутствуют полные экспериментальные данные – будь то новые материалы, смеси или труднодоступные соединения.

В то же время, как и любой численный метод, молекулярная динамика имеет ряд ограничений, которые важно учитывать. К основным трудностям относятся:

- высокая вычислительная стоимость: симуляции больших систем или длительных процессов требуют значительных ресурсов и времени;
- чувствительность к параметрам расчёта: выбор шага интегрирования, длины симуляции, статистического ансамбля и методов термостатирования напрямую влияет на результат;
- зависимость от качества силового поля: неверно выбранные или плохо откалиброванные параметры могут привести к существенным искажениям в результатах, даже при точной численной схеме.

Несмотря на это, молекулярная динамика остаётся одним из наиболее точных и гибких методов расчёта. Благодаря современным симуляционным пакетам, таким как GROMACS, LAMMPS и NAMD, а также постоянно расширяющимся библиотекам силовых полей, пользователь может настраивать модели под свои задачи и получать воспроизводимые данные. Развитие высокопроизводительных вычислений (GPU, кластеры, облака) делает возможным моделирование всё более крупных и реалистичных систем, приближая расчёты к масштабу реального эксперимента.

1.6 Программное обеспечение для МД

Преимущества и ограничения метода молекулярной динамики определяют не только теоретические возможности моделирования, но и предъявляют особые требования к инструментам, с помощью которых реализуются расчёты. Для эффективного применения МД-методов в современных научных и инженерных задачах важно использовать программные комплексы, способные обеспечить высокую производительность, гибкость настройки и точность результатов.

На сегодняшний день для проведения молекулярно-динамических (МД) расчетов разработано множество специализированных программных пакетов, каждый из которых обладает своими особенностями, преимуществами и областью применения. Среди наиболее известных и широко используемых можно отметить такие программные комплексы, как LAMMPS, AMBER, NAMD и GROMACS. Например, LAMMPS часто применяется для моделирования материалов и твердых тел [12], AMBER – в биомолекулярных исследованиях [13], а NAMD известен высокой производительностью при моделировании больших биологических систем [14].

Одним из ключевых преимуществ GROMACS является его гибкость: он поддерживает широкий спектр современных силовых полей, в том числе CHARMM36 и TraPPE-UA, которые применялись в данной работе для

моделирования углеводородных соединений. Это позволяет проводить как полноатомные, так и упрощённые расчёты, оптимизируя баланс между точностью и вычислительными затратами.

Важной особенностью GROMACS является наличие большого числа встроенных инструментов для анализа результатов моделирования. Это существенно упрощает обработку данных, позволяет быстро получать такие характеристики, как плотность, вязкость и поверхностное натяжение, и проводить валидацию результатов на разных этапах работы. Благодаря открытой архитектуре и активному сообществу пользователей, GROMACS постоянно развивается, что обеспечивает актуальность и надёжность используемых в нём алгоритмов.

В рамках настоящей работы GROMACS использовался для построения и параметризации моделей линейных алканов, проведения молекулярно-динамических симуляций при различных температурах и давлениях, а также для автоматизации расчётов и масштабирования экспериментов на многокомпонентные смеси. Такой подход позволил обеспечить воспроизводимость результатов и их сопоставимость с экспериментальными данными, а также эффективно реализовать разработанные протоколы моделирования для оценки макроскопических свойств углеводородов.

Таким образом, выбор GROMACS в качестве основного инструмента для молекулярно-динамического моделирования обусловлен его высокой производительностью, функциональностью и широкими возможностями для решения задач, стоящих перед современной нефтегазовой наукой и инженерией.

2 МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ И ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

2.1 Выбор объектов исследования и условий моделирования

В рамках данного исследования в качестве объектов моделирования выбраны представители линейных алканов: додекан ($C_{12}H_{26}$) и октакозан ($C_{28}H_{58}$). Эти соединения относятся к н-алканам и характеризуются различной длиной углеродной цепи, что позволяет оценить влияние молекулярной массы и размера на макроскопические свойства, такие как плотность, вязкость и поверхностное натяжение. Выбор додекана обоснован его средней длиной цепи, которая типична для компонентов легкой нефти. Октакозан, в свою очередь, представляет собой тяжёлый алкан с высокой молекулярной массой, часто встречающийся в составе парафиновых фракций. Такое сочетание позволяет провести сравнение между коротко- и длинноцепочечными алканами и выявить особенности поведения при различных условиях моделирования. Визуализация молекул $C_{12}H_{26}$ и $C_{28}H_{58}$ представлена на рисунках 2.1 и 2.2.



Рисунок 2.1 – Молекула $C_{12}H_{26}$



Рисунок 2.2 – Молекула $C_{28}H_{58}$

Для обоих веществ рассматривается температурный диапазон от 300 К до 500 К, а также стандартное и повышенное давление (до 10 МПа), что соответствует условиям, близким к эксплуатационным в нефтегазовой отрасли.

Кроме чистых веществ, в качестве дополнительного этапа предусматривается моделирование бинарных смесей $C_{12}H_{26}/C_{28}H_{58}$ с различным соотношением компонентов. Это необходимо для оценки влияния молекулярного взаимодействия в многокомпонентных системах и тестирования универсальности выбранного подхода к моделированию.

2.2 Вычислительная среда и программное обеспечение

Для выполнения молекулярно-динамического моделирования использовалась программа GROMACS 2023.3, собранная из исходных кодов с поддержкой CUDA и многопоточности OpenMP. GROMACS является одним из наиболее производительных пакетов молекулярной динамики и активно используется в научных и инженерных расчётах.

Сборка была выполнена с использованием компилятора GCC 9.5.0 и библиотеки FFTW 3.3.10 для вычислений БПФ на CPU, а также cuFFT для расчётов на GPU. Прецизионность симуляций – смешанная (mixed precision), что обеспечивает баланс между скоростью и точностью.

Характеристики сборки GROMACS:

- версия: GROMACS 2023.3;
- поддержка GPU: включена (CUDA 12.0);
- тип FFT: CPU – FFTW 3.3.10; GPU – cuFFT;
- поддержка OpenMP: включена (до 128 потоков);
- MPI: thread_mpi;
- компиляторы: GCC 9.5.0, nvcc 12.0.140.

Симуляции выполнялись на персональном ноутбуке с операционной системой Ubuntu 23.10, оборудованном процессором AMD Ryzen 5 5600H (6 физических ядер, 12 потоков, частота до 4.2 ГГц) и встроенной графикой Radeon. Поддержка CUDA обеспечивалась внешним GPU (NVIDIA, если

использовался), либо симуляции выполнялись на CPU в многопоточном режиме с задействованием OpenMP.

Для управления симуляциями применялись стандартные команды GROMACS (например, `gmx grompp`, `gmx mdrun`, `gmx energy`) и собственные Python-скрипты для автоматизации постобработки и расчёта свойств.

2.3 Подготовка молекулярных моделей

Подготовка молекулярных моделей включала несколько этапов: создание геометрий молекул, генерация топологий, параметризация и верификация полученных систем.

На первом этапе трёхмерные структуры молекул $C_{12}H_{26}$ и $C_{28}H_{58}$ были построены вручную, визуализировалось при помощи VMD. Полученные структуры сохранялись в формате PDB и подвергались геометрической оптимизации с помощью встроенного механизма минимизации энергии. Это позволяло устранить начальные напряжения в связях и обеспечить физически реалистичную стартовую конфигурацию.

Далее выполнялась генерация топологических файлов с использованием различных подходов в зависимости от выбранного силового поля. Для модели TraPPE-UA использовалась ручная генерация топологии с помощью шаблонов и встроенных средств GROMACS, включая `pdb2gmx` и `editconf`.

На следующем этапе происходила сборка симуляционной ячейки. Молекулы размещались в периодической коробке с помощью утилиты `insert-molecules`, входящей в состав GROMACS. Размер ячейки подбирался таким образом, чтобы обеспечить начальную плотность, близкую к ожидаемой экспериментальной, обычно около 0.7–0.8 г/см³. Периодические граничные условия задавались автоматически, что позволяло моделировать поведение системы как в бесконечном объёме. Визуализация систем представлена на рисунках 2.3, 2.4 и 2.5.



Рисунок 2.3 – 280 молекул $C_{12}H_{26}$ (вид в равновесном состоянии)

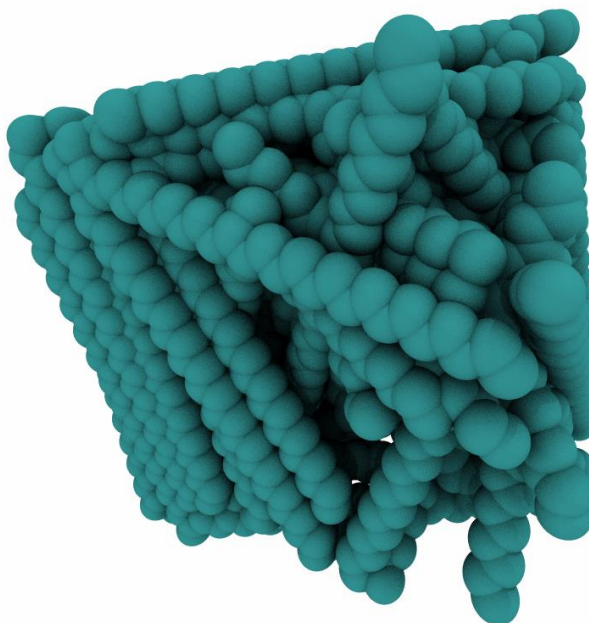


Рисунок 2.4 – 120 молекул $C_{28}H_{58}$ (вид до начала моделирования)

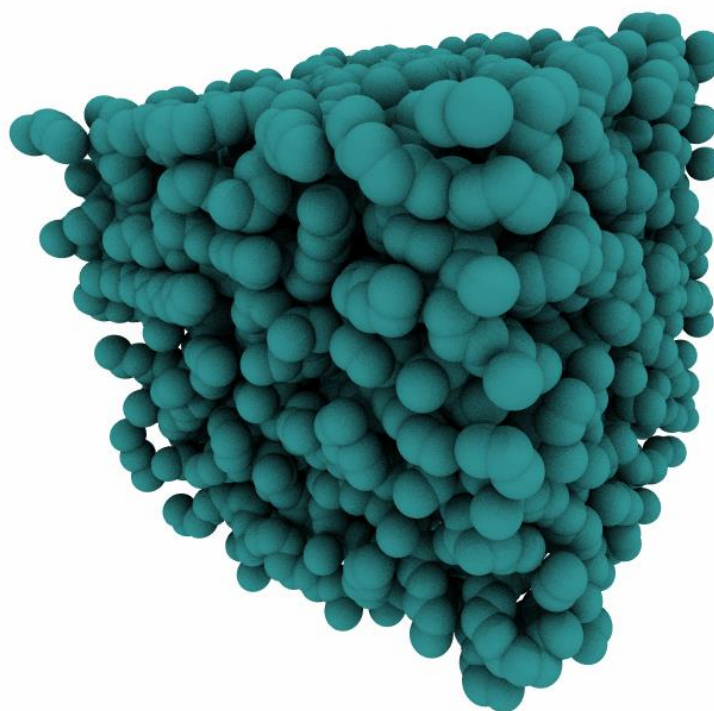


Рисунок 2.5 – 44 молекулы $n - C_{12}$ и 101 молекула $n - C_{28}$ (вид в равновесном состоянии)

Для каждой системы создавались три основных файла:

.gro – координаты атомов и параметры симуляционной ячейки;

.top – топология системы с описанием атомов, связей, параметров взаимодействий и включенных молекул;

.mdp – файл параметров, в котором задавались условия моделирования, такие как длина шага, длительность симуляции, использование термостата и баростата, частота вывода данных и другие настройки.

Эти файлы формировали основу для последующих этапов моделирования, включая энергетическую минимизацию, термостатирование, равновесные и производственные расчёты. Их стандартизация и автоматизированная генерация обеспечивали повторяемость экспериментов и возможность масштабирования на более сложные молекулярные системы.

2.4 Параметры симуляции

После подготовки входных файлов необходимо задать параметры симуляции, определяющие поведение модели в ходе численного эксперимента. Ключевыми параметрами являются шаг интегрирования, длительность симуляции, методы термостатирования и баростатирования, а также условия вывода данных.

Шаг интегрирования (Δt) устанавливался равным 2 фс (2×10^{-16} с), что является стандартным значением при моделировании систем с водородными связями при использовании алгоритма LINCS для ограничения валентных колебаний, включая связи с атомами водорода. В ряде тестов проводилось сравнение с шагом 1 фс для оценки устойчивости и влияния на точность.

Каждая симуляция включала следующие стадии:

- энергетическая минимизация методом градиентного спуска до достижения силы < 1000 кДж/моль/нм;
- протокол предварительного уравнивания в ансамбле NVT в течение 200–500 пс с использованием термостата Nose–Hoover (целевой $T = 323.15 - 573.15$ K);

Основной расчёт в ансамбле NPT продолжительностью не менее 5 нс с использованием баростата C-rescale и термостата Nose–Hoover. Для $C_{12}H_{26}$ давление было установлено на уровне 1 атм для температур в диапазоне 323.15 – 473.15 K, а затем постепенно увеличивалась для температур в диапазоне 498.15 – 573.15 K для поддержания жидкой фазы (в таблицах с результатами это уточнено). Для остальных моделей использовалось постоянное давление 1 атм.

Частота записи координат и энергий составляла 1000 шагов (2 пс), что обеспечивало достаточную детализацию траекторий при разумном объёме выходных данных. Для расчёта вязкости дополнительно сохранялись компоненты тензора давления с интервалом в 10 шагов (0,02 пс).

Дисперсионные взаимодействия обрабатывались с использованием усечённого потенциала Леннард–Джонса с радиусом отсечения 1.4 нм. Для моделей с TraPPE-UA, где электростатика часто отсутствует, использовался только потенциал ЛД. Для компенсации усечения потенциала Леннард–Джонса применялась дисперсионная коррекция к энергии и давлению ($\text{DispCorr} = \text{EnerPres}$), что особенно важно при расчётах плотности и поверхностного натяжения. Этот параметр позволяет учитывать вклад хвоста потенциала при вычислении давления и энергии, улучшая соответствие с экспериментальными данными.

Стабильность симуляций контролировалась через мониторинг температуры, давления, плотности, энергии системы и времени автокорреляции. Дополнительно проводились тесты на воспроизводимость результатов при различных начальных скоростях и длительности уравнивания. Такая настройка параметров симуляции обеспечивает реалистичное поведение модели и достаточную статистику для последующего анализа макроскопических свойств.

2.5 Расчет макроскопических свойств: плотность

Плотность является одной из базовых термодинамических характеристик вещества, которая непосредственно определяется объёмом, занимаемым молекулами, и общей массой системы. В молекулярной динамике плотность рассчитывается после достижения системы равновесия, как правило, в рамках производственной стадии симуляции в ансамбле NPT, когда давление и температура поддерживаются постоянными.

Расчёт плотности осуществлялся по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (2.1)$$

где m – общая масса молекул, заданная в топологическом файле;

V – текущий или усреднённый за время симуляции объём симуляционной ячейки.

Для получения надёжных и статистически значимых результатов объём усреднялся по последнему отрезку траектории производственной стадии, как правило, по интервалу в 3–5 нс, исключая начальные этапы уравнивания, когда система ещё не достигла стабильного состояния. Использовались встроенные утилиты GROMACS (`gmx energy`, `gmx density`), а также собственные скрипты на Python для постобработки.

Контроль стабильности производился путём анализа графика плотности от времени. При наличии значительных колебаний симуляция продлевалась до достижения устойчивого состояния. Сравнение полученных значений с экспериментальными данными позволяло оценить точность выбранных моделей и протоколов. Подробные протоколы моделирования приведены в приложениях А, Б, В, Г.

2.6 Расчет макроскопических свойств: вязкость

Вязкость характеризует сопротивление жидкости течению и является важнейшим параметром при проектировании технологических процессов, связанных с транспортом и переработкой нефти. В рамках молекулярной динамики вязкость может быть рассчитана с использованием метода Грина–Кубо, который основывается на флуктуациях компонентов тензора давления во времени. Протоколы моделирование см. в Приложении.

Для вычисления использовалось уравнение Грина-Кубо:

$$\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} \eta(t) = \frac{V}{(k_B T)} \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \langle P_{\alpha\beta}(t_0), P_{\alpha\beta}(t_0 + t) \rangle dt, \quad (2.2)$$

где η – коэффициент вязкости;

V – объём симуляционной ячейки;

k_B – постоянная Больцмана;

T – температура;

$P_{\alpha\beta}$ – вне диагональные компоненты тензора давления (xu , xz , yz);

$\langle \dots \rangle$ – усреднение по времени, угловые скобки означают среднее ансамблевое значение.

Альтернативным подходом является использование неравновесных методов молекулярной динамики (NEMD), в частности метода периодического сдвига (periodic perturbation method). Этот метод позволяет наложить внешний градиент скорости на систему и рассчитать вязкость напрямую по соотношению между напряжением и скоростью сдвига.

В данном методе система моделируется в периодических условиях с наложением внешнего сдвига, что позволяет напрямую измерять отклик системы (поток) на приложенное воздействие. Расчёт вязкости производится по аналогии с законом Ньютона для вязких течений:

$$\eta = \frac{\langle P_{xz} \rangle}{\dot{\gamma}} \quad (2.3)$$

где $\langle P_{xz} \rangle$ – усреднённая компонента тензора сдвигового напряжения;

$\dot{\gamma}$ – заданный сдвиговый градиент скорости.

Преимуществами NEMD являются более быстрая сходимость и меньшая чувствительность к флуктуациям, особенно в системах с высокой вязкостью. В статье Papavasileiou et al. [5] показано, что метод NEMD с силовым полем L-OPLS даёт точные значения вязкости даже при относительно коротком времени симуляции. Несмотря на эти преимущества, в настоящей работе приоритет был отдан методу Грина–Кубо как более универсальному и стандартному для GROMACS, не требующему модификации программного кода. Тем не менее, включение неравновесных подходов в дальнейших исследованиях может повысить точность и статистическую устойчивость результатов, особенно для вязких или многокомпонентных жидкостей при высоких давлениях и температурах.

Вычисление вязкости по методу Грина-Кубо является достаточно сложной задачей. Даже для «легких» систем, т.е. для систем с малой молекулярной массой, требуется большое количество независимых симуляций и длительного времени моделирования. Поэтому для оценки статистической надёжности результатов расчёта вязкости использовались результаты повторных независимых симуляций (5–7 повторов для каждой температуры).

В файл. `xvg` с помощью утилиты `gmx energy` сохранялись: «Температура», «Давление», «Pres-XX», «Pres-XY», «Pres-XZ», «Pres-YX», «Pres-YY», «Pres-YZ», «Pres-ZX», «Pres-ZY», «Pres-ZZ». Компоненты тензора давления сохранялись с высокой частотой (обычно каждые 10–50 шагов симуляции), чтобы обеспечить достаточную точность автокорреляционной функции. Далее получались с помощью скрипта получали информацию:

1. «Время»
2. $(P_{xy}+P_{yx})/2$
3. $(P_{xz}+P_{zx})/2$
4. $(P_{yz}+P_{zy})/2$
5. $(P_{xx}-P_{yy})/2$
6. $(P_{xx}-P_{zz})/2$
7. $(P_{yy}-P_{zz})/2$
8. Среднее значение пунктов 2-7

Которую впоследствии обрабатывали скриптом. Результаты сопоставлялись с экспериментальными значениями при соответствующих условиях. Подробные протоколы моделирования и скрипт для статистической обработки результатов приведены в приложениях Д, Е, Ж, И, П.

2.7 Расчет макроскопических свойств: поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение играет важную роль в процессах межфазного взаимодействия, таких как капиллярное поднятие, эмульгирование и образование пленок. В молекулярной динамике оно может быть определено на основе различий между нормальной и тангенциальными компонентами давления.

Поверхностное натяжение γ_{VL} рассчитывалось по формуле:

$$\gamma_{VL} = \left(\frac{L_z}{2}\right) \times \left\langle \left(P_{zz} - \frac{P_{xx} + P_{yy}}{2} \right) \right\rangle, \quad (2.4)$$

где L_z – длина симуляционной ячейки вдоль оси Z ;

P_{zz} – компонент давления вдоль нормали к интерфейсу;

P_{xx} и P_{yy} – компоненты давления в плоскости интерфейса.

Поверхностное натяжение считают в вакууме, чтобы обеспечить наличие чёткой и стабильной границы раздела фаз без влияния других сред, что позволяет точно измерить межфазные взаимодействия между жидкостью и пустотой. Такая конфигурация обеспечивает формирование чёткого и стабильного интерфейса между жидкой фазой и вакуумом. Поэтому для моделирования интерфейса использовались вытянутые вдоль оси z прямоугольные симуляционные ячейки $L_z = 2L_x = 2L_y$, содержащие слой алканов, окружённый вакуумом сверху и снизу, с периодическими граничными условиями. При моделировании $C_{12}H_{26}$ в температурах выше 473.15 К использовались системы большего размера – 1120 молекул вместо 280 (разница в 4 раза) в ячейках моделирования в три раза больших (т.е. $L_z = 3L_x = 3L_y$). Для расчётов поверхностного натяжения применялся увеличенный радиус отсечения 2.3 нм для более точного учёта межмолекулярных взаимодействий в интерфейсной зоне. Визуализация модели для расчета поверхностного натяжения представлена на рисунке 2.6.

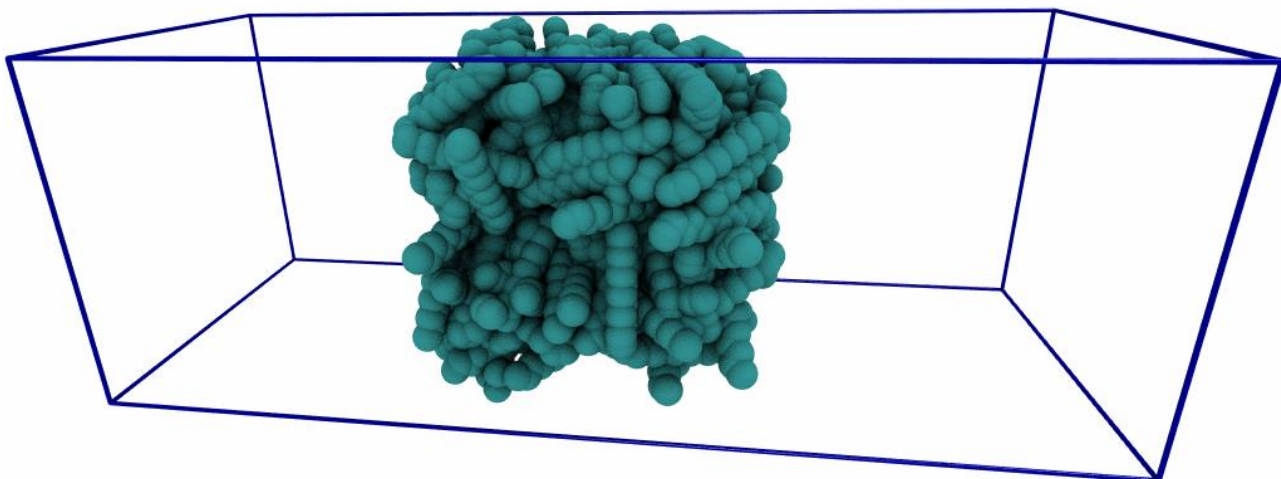


Рисунок 2.6 – Вид модели для расчетов поверхностного натяжения

Симуляции проводились в ансамбле NVT при температуре 323.15 – 573.15 К. После уравнивания (1–2 нс) проводился производственный расчёт длительностью не менее 5 нс. Компоненты давления сохранялись с высокой частотой и усреднялись по всей траектории.

Для оценки статистической надёжности результатов расчёта поверхностного натяжения использовались результаты повторных независимых симуляций (5–7 повторов для каждой температуры). По полученным значениям поверхностного натяжения вычислялись среднее значение, стандартное отклонение и стандартная ошибка среднего. Полученные значения сравнивались с опубликованными экспериментальными результатами. Подробные протоколы моделирования и скрипт для статистической обработки результатов приведены в приложениях К, Л, М, Н.

2.8 Выводы

В данной главе представлена методика моделирования макроскопических свойств углеводородов на примере линейных алканов. Были обоснованы выбор объектов моделирования ($C_{12}H_{26}$ и $C_{28}H_{58}$),

отражающих различные длины углеродной цепи и встречающихся в реальных нефтяных смесях.

Подробно рассмотрены этапы подготовки молекулярных моделей с использованием современных программных средств и силовых полей CHARMM36 и TraPPE-UA. Настройка параметров симуляции была выполнена с учётом устойчивости, воспроизводимости и соответствия физическим условиям.

Разработаны и апробированы протоколы расчёта плотности, вязкости и поверхностного натяжения. Для каждого свойства выбраны методы анализа (усреднение, автокорреляция, расчёт тензора давления), обеспечивающие надёжную интерпретацию результатов. Использование собственных скриптов позволило автоматизировать обработку и обеспечить гибкость в анализе данных.

Проведённая работа заложила основу для следующего этапа – вычислительных экспериментов, направленных на количественную оценку свойств исследуемых веществ и сравнение с экспериментальными данными.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ АНАЛИЗ

3.1 Проведение вычислительных экспериментов

На основе разработанных в предыдущей главе протоколов были проведены молекулярно-динамические симуляции для веществ $C_{12}H_{26}$ и $C_{28}H_{58}$, а также их бинарной смеси. Расчёты выполнялись при температурах от 300 К до 500 К с шагом 50 К, при давлениях 1 атм и 10 МПа. Для каждой комбинации условий проводились симуляции длительностью не менее 5 нс после этапа уравнивания.

Для каждой симуляции выполнялся расчёт плотности, вязкости и поверхностного натяжения. Анализ проводился с использованием собственных скриптов и встроенных инструментов GROMACS (в случае с плотностью). Проверялась сходимость результатов, оценивалась статистическая погрешность.

3.2 Полученные значения плотности

3.2.1 Полученные значения плотности для $C_{12}H_{26}$

Полученные значения плотности для системы $C_{12}H_{26}$ демонстрируют ожидаемую термодинамическую зависимость: с ростом температуры плотность уменьшается. Экспериментальные данные использованы из уравнения состояния Лемона и Хубера, приведённого в работе Коллера [7]. Для оценки статистической неопределённости рассчитаны 95% доверительные интервалы, указанные в скобках.

Сравнение моделей CHARMM36 и TraPPE-UA показывает, что CHARMM36 систематически переоценивает плотность при низких температурах, а при температурах выше 400 К наблюдаются значительные отклонения от экспериментальных значений. В то же время модель TraPPE-

UA обеспечивает более точное воспроизведение плотности в широком диапазоне температур, что подтверждается сравнением с данными Коллера [7].

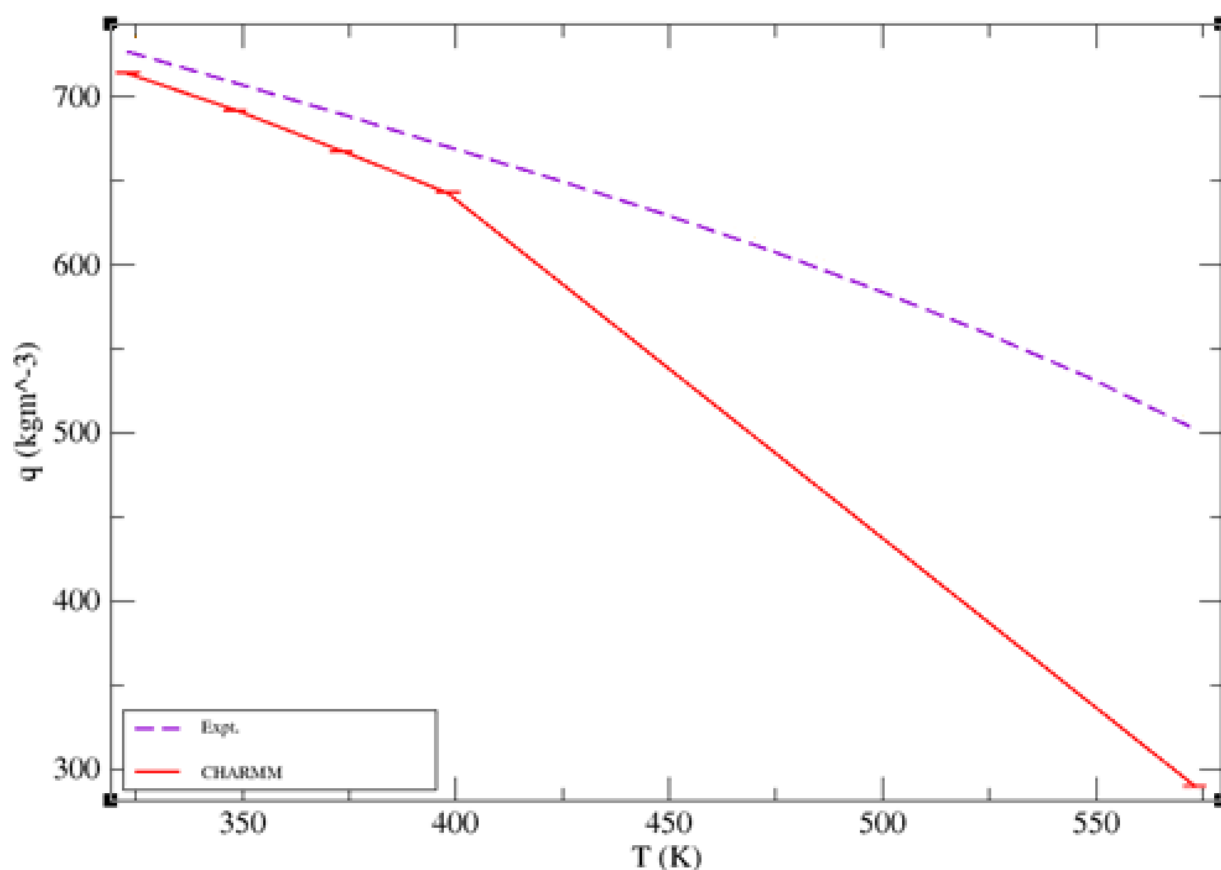
Плотность рассчитывалась как обратная величина среднего объёма системы, усреднённого по равновесному участку МД-симуляций. Для оценки статистической ошибки использовались независимые повторные запуски, что позволило определить 95% доверительные интервалы.

Полученные значения плотности для $C_{12}H_{26}$ представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Значения плотности для $C_{12}H_{26}$, рассчитанные при давлении 1 атм в диапазоне температур 323.15 – 473.15 К и при заданных значениях давления в диапазоне температур 498.15 – 573.15 К, с указанием среднеквадратичного отклонения в скобках

Т (К)	Р (атм.)	ρ (кг/м ³)			
		Экспериментальные значения [2]	TraPPE-UA	CHARMM36	TraPPE-UA (by Papavasileiou et al.) [5]
323.15	1	727.2	736.315 (6.44)	719.2963 (6.8)	763.3 (0.1)
348.15	1	708.6	717.582 (6.94)	699.606 (7.64)	718.0 (0.2)
373.15	1	689.9	698.422 (7.43)	678.75 (7.82)	698.8 (0.3)
398.15	1	670.7	678.311 (8.1)	656.9 (8.9)	679.5 (0.4)
423.15	1	651.0	659.099 (8.76)	633.68 (10.93)	659.4 (0.4)
448.15	1	630.4	638.83 (9.62)	608.5 (11.31)	638.5 (0.6)
473.15	1	608.8	617.523 (10.5)	580.94 (12.0)	616.7 (0.4)
498.15	2	585.8	593.359 (10.65)	552.44 (14.76)	593.3 (1.8)
523.15	4	560.9	569.427 (12.57)	515.72 (17.01)	568.2 (0.4)
548.15	6	533.4	541.335 (14.9)	460.6 (22.2)	541.8 (0.7)
573.15	10	502.4	516.23 (13.92)	280.71 (50.2)	512.2 (0.8)

График зависимости плотности от температуры для $C_{12}H_{26}$ в силовом поле CHARMM представлен на рисунке 3.1.



Фиолетовый пунктир соответствует экспериментальным значениям [2],
красная линия – экспериментальным данным.
Рисунок 3.1 – Зависимость плотности от температуры для $C_{12}H_{26}$ в силовом поле CHARMM при различных условиях и экспериментальные данные

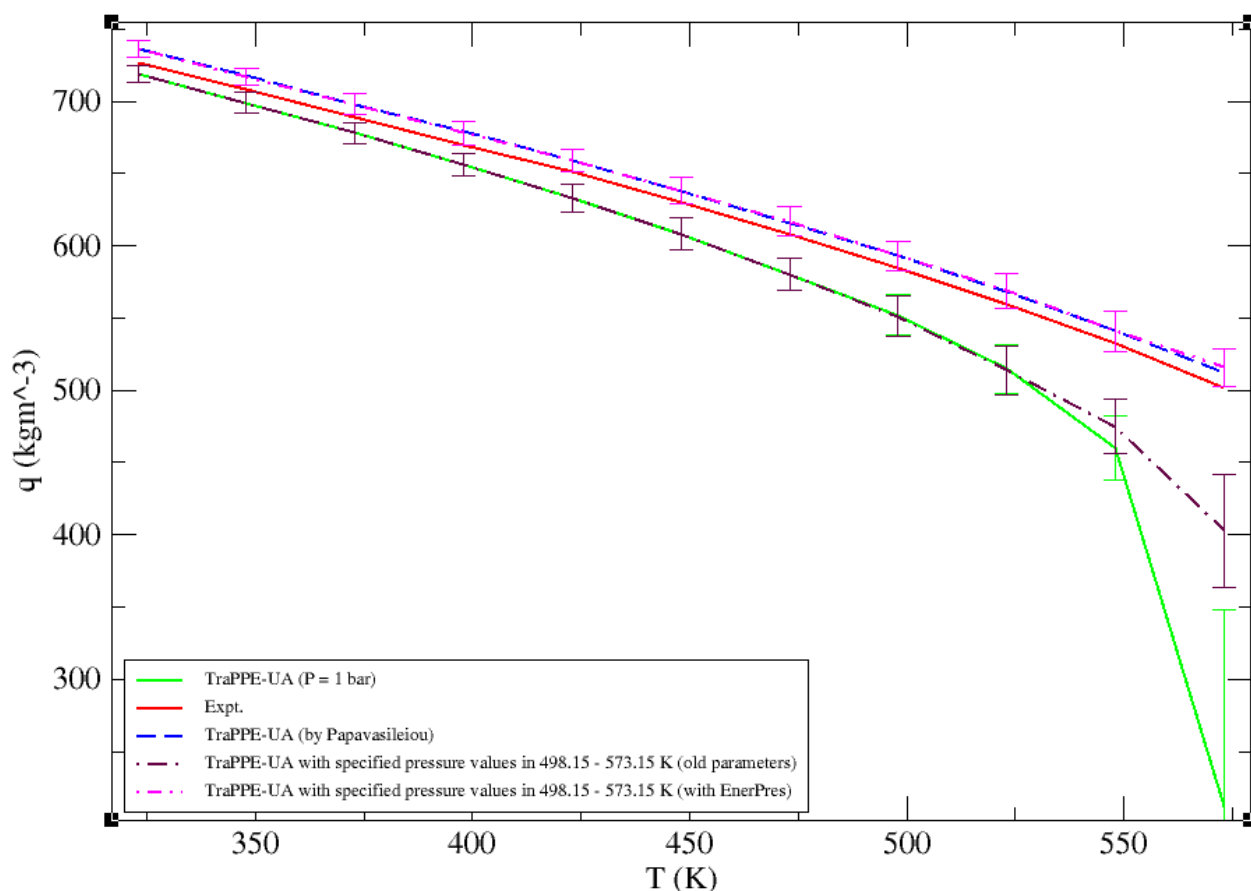
Несмотря на то, что CHARMM36 является полноатомным силовым полем с высокой детализацией, в наших расчётах оно систематически переоценивает плотность линейных алканов при низких температурах и демонстрирует значительные отклонения при высоких температурах и давлениях. Это связано с особенностями параметризации CHARMM36, ориентированной в первую очередь на биомолекулы и более короткие углеводородные цепи [8]. Кроме того, вычислительные затраты при использовании CHARMM36 существенно выше, что снижает его практическую применимость для масштабных расчётов сложных смесей углеводородов.

В связи с этим для дальнейших расчетов макроскопических свойств углеводородов было выбрано силовое поле TraPPE-UA, которое

продемонстрировало более высокую точность, согласие с экспериментальными данными и лучшую вычислительную эффективность.

Результаты сопоставлялись с табличными данными, и относительное отклонение для TraPPE-UA не превышало 1–2 % в большинстве случаев, что подтверждает корректность реализации протокола и высокое качество выбранного силового поля.

График зависимости плотности от температуры для $C_{12}H_{26}$ представлен на рисунке 3.2.



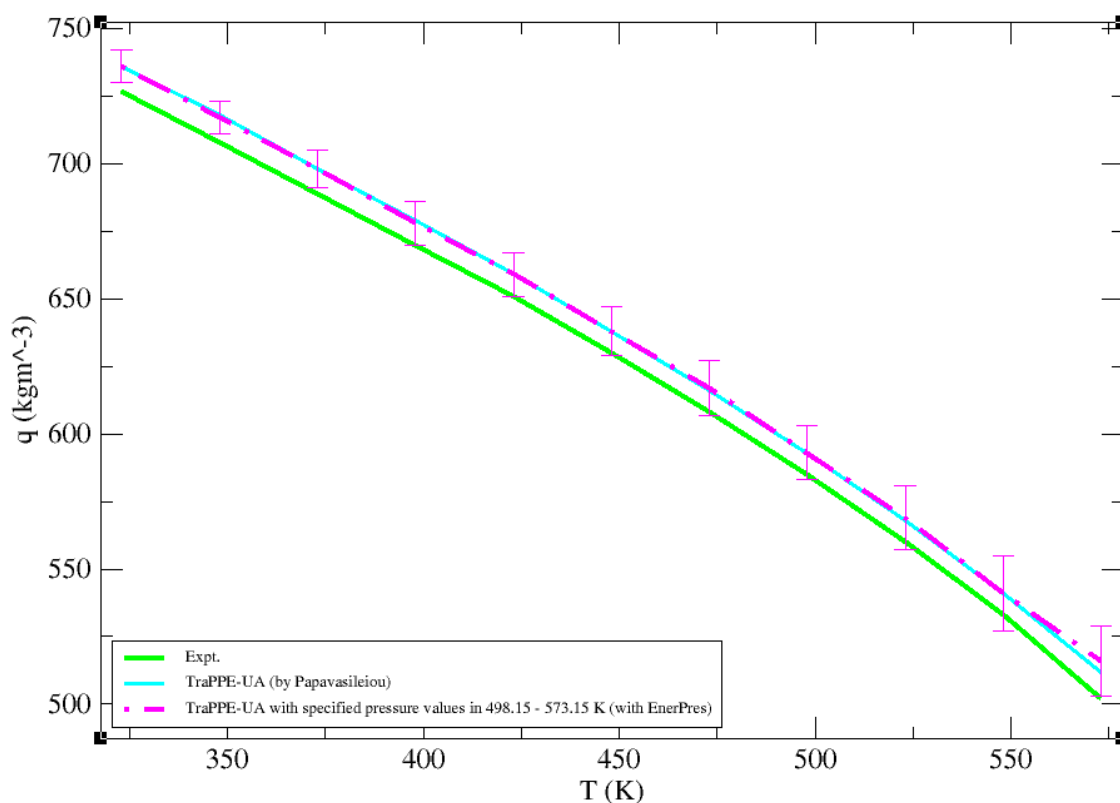
Фиолетовый пунктир соответствует полученным значениям в TraPPE-UA с использованием EnerPres, синий – TraPPE-UA от Papavasileiou и др. [5], коричневый – TraPPE-UA без EnerPres. По линиям: красная – экспериментальные данные, зеленая – TraPPE-UA с постоянным давлением 1 атм.

Рисунок 3.2 – Зависимость плотности от температуры для $C_{12}H_{26}$ в силовом поле TraPPE-UA при различных условиях и экспериментальные данные

Полученные значения на рисунке 3.2 в виде зеленой линии являются неверными, потому что у $C_{12}H_{26}$ при температуре 489.35 K происходит фазовый переход. Соответственно, моделировать $C_{12}H_{26}$ как жидкость при

температуре выше этой не представляется возможным, поэтому идет корректировка давления, что отмечено в Таблице 1.1. Кроме того, важную роль играет такой параметр как EnerPres, или дисперсионная коррекция, который управляет тем, как GROMACS будет компенсировать потерянные длиннохвостовые взаимодействия Ван-дер-Ваальса (VDW), которые обрезаются при расчете, позволяет их учесть. Алканы - бесцветные жидкости и именно в них длиннохвостовые взаимодействия Ван-дер-Ваальса существенно влияют на систему. В дальнейших расчетах везде используется EnerPres.

Для более удобного сравнение выведен следующий график (рисунок 3.3):



Фиолетовый пунктир соответствует полученным значениям в TraPPE-UA с использованием EnerPres, синяя линия – TraPPE-UA от Papavasileiou и др. [5], зеленая – экспериментальные данные.

Рисунок 3.3 – Зависимость плотности от температуры для $C_{12}H_{26}$ в силовом поле TraPPE-UA, сравнение с экспериментальными данными

3.2.2 Полученные значения плотности для $C_{28}H_{58}$

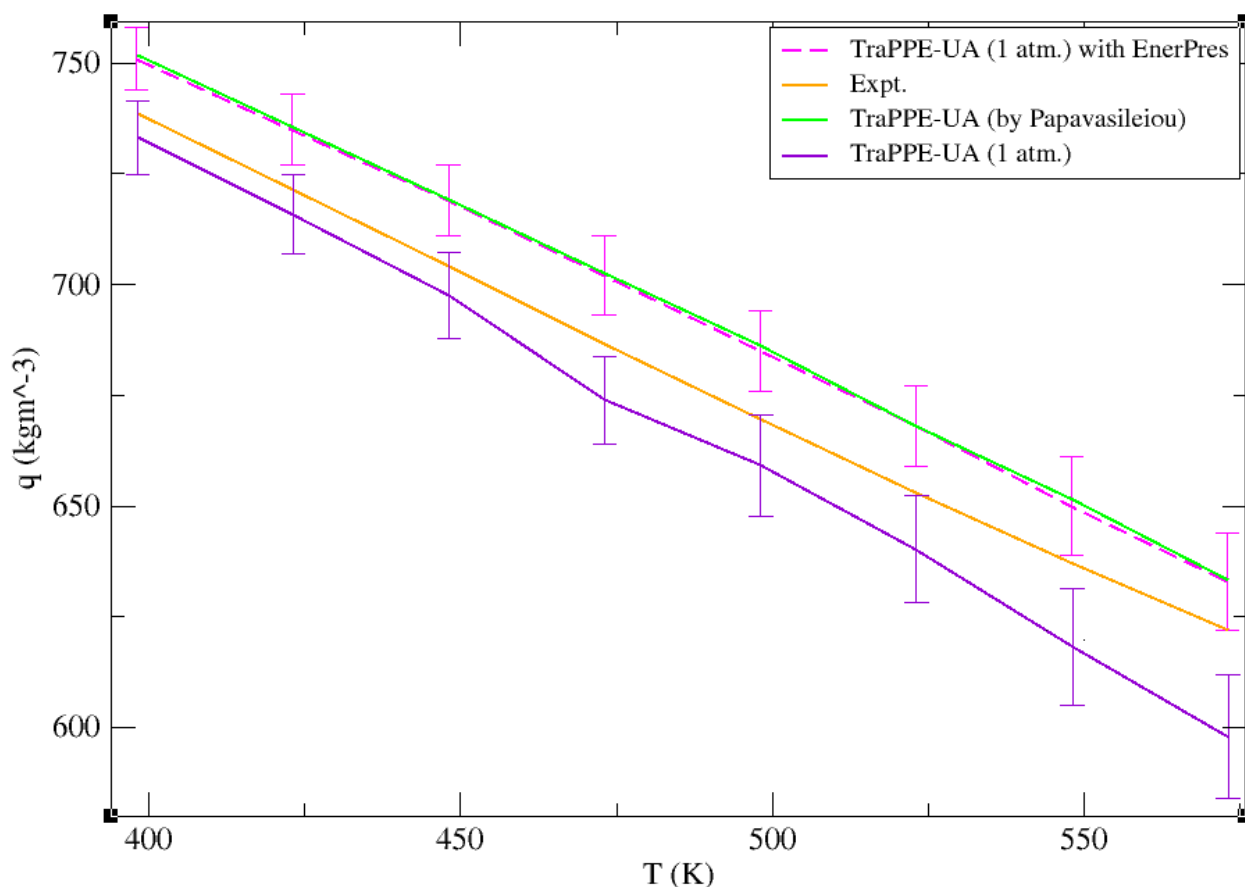
Переходим к системе $C_{28}H_{58}$. Для системы $C_{28}H_{58}$ справочные экспериментальные значения взяты из корреляций, основанных на экспериментальных данных Дутура, также приведённых в работе Коллера [7]. Аналогично, TraPPE-UA показывает хорошее согласие с экспериментом, а данные CHARMM36 не представлены в данном случае из-за значительных расхождений, выявленных на предыдущем этапе.

Полученные значения плотности для $C_{28}H_{58}$ представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Значения плотности для $C_{28}H_{58}$, рассчитанные при давлении 1 атм, с указанием среднеквадратичного отклонения в скобках.

	$\rho(\text{кг/м}^3)$		
Т (К)	Экспериментальные значения [2]	TraPPE-UA	TraPPE-UA (by Papavasileiou et al.) [5]
398.15	738.5	751.7249 (7.6)	751.8 (0.2)
423.15	721.5	735.304 (8.35)	735.5 (0.4)
448.15	704.0	719.4158 (8.9)	719.1 (0.4)
473.15	686.7	702.55 (9.0)	702.6 (0.5)
498.15	669.6	685.3144 (9.53)	686.1 (0.4)
523.15	653.0	668.0442 (9.9)	668.2 (0.6)
548.15	637.0	650.8809 (11.7)	651.3 (0.6)
573.15	622.0	633.4258 (11.6)	633.2 (1.1)

График зависимости плотности от температуры для $C_{28}H_{58}$ представлен на рисунке 3.4.



Розовый пунктир соответствует полученным значениям в TraPPE-UA с использованием EnerPres, зеленая линия – TraPPE-UA от Papavasileiou и др. [5], фиолетовая – TraPPE-UA с постоянным давлением 1 атм, оранжевая – экспериментальные данные.

Рисунок 3.4 – Зависимость плотности от температуры для $C_{28}H_{58}$ в силовом поле TraPPE-UA при различных параметрах и экспериментальные данные

В случае с $C_{28}H_{58}$ не требуется корректировка давления, т.к. температура кипения – 705.5 К. Поэтому в данном случае мы также полагаемся на EnerPres.

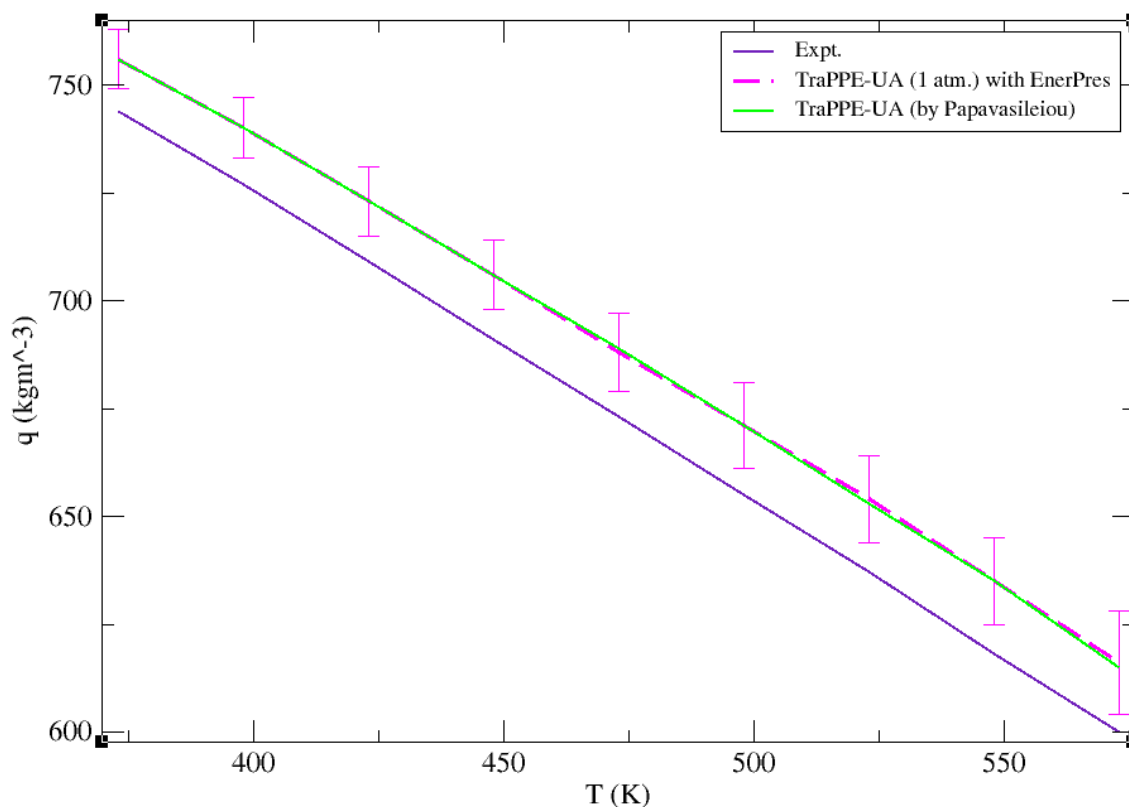
3.2.3 Полученные значения плотности для $C_{12}H_{26}/C_{28}H_{58}$

Рассмотрим бинарную смесь $C_{12}H_{26}/C_{28}H_{58}$ и полученные значения в таблице 3.3:

Таблица 3.3 – Значения плотности для бинарной смеси $C_{12}H_{26}/C_{28}H_{58}$, рассчитанные при давлении 1 атм, с указанием среднеквадратичного отклонения в скобках.

	$\rho(\text{кг/м}^3)$		
T (K)	Экспериментальные значения [2]	TraPPE-UA	TraPPE-UA (by Papavasileiou et al.) [5]
373.15	744.3	756.7435 (7.2)	756.7 (0.5)
398.15	727.0	740.2804 (7.38)	740.5 (0.3)
423.15	709.4	723.0931 (8.25)	723.4 (0.4)
448.15	691.5	706.1263 (8.74)	706.8 (0.1)
473.15	673.4	688.9389 (9.67)	689.4 (0.3)
498.15	655.2	671.9118 (10.3)	671.6 (0.3)
523.15	637.0	654.1476 (11.0)	653.3 (0.4)
548.15	618.9	635.7673 (10.93)	635.0 (0.3)
573.15	600.9	616.3357 (12.01)	615.6 (0.5)

График зависимости плотности от температуры для бинарной смеси $C_{12}H_{26}/C_{28}H_{58}$ представлен на рисунке 3.5.



Розовый пунктир соответствует полученным значениям в TraPPE-UA с использованием EnerPres, зеленая линия – TraPPE-UA от Papavasileiou и др. [5], фиолетовая – экспериментальные данные

Рисунок 3.5 – Зависимость плотности от температуры для бинарной смеси $C_{12}H_{26}/C_{28}H_{58}$ в силовом поле TraPPE-UA, сравнение с экспериментальными данными

Таким образом, проведя вычислительные эксперименты с несколькими моделями можно сделать вывод о том, что в дальнейшем рекомендуется использовать TraPPE-UA для расчёта макроскопических свойств углеводородов и их смесей, уделяя внимание дальнейшей оптимизации протоколов моделирования и расширению базы экспериментальных данных для валидации. В случае с плотностью можем заметить, что полученные значения довольно схожи по значениям со статьей Papavasileiou et al. [5]. Почему так? Потому что это улучшенный протокол по расчету плотности в данном случае не создать – силовое поле одно и то же. Все, что тут имеет значение, так это насколько уравновешена система.

3.3 Результаты расчёта вязкости

Значения вязкости, полученные в ходе моделирования с использованием метода Грина-Кубо, демонстрируют устойчивое снижение с ростом температуры, что соответствует экспериментально известной температурной зависимости вязкости жидкостей.

Для повышения достоверности оценок использовалась сегментация траекторий и блочное усреднение. Были построены автокорреляционные функции компонентов тензора давления, и произведено численное интегрирование. Сходимость результатов подтверждалась стабильностью интегральных кривых на интервалах до 1 – 2 нс. Оценка погрешности проводилась на основе анализа 5–7 независимых симуляций для каждого температурного участка с учётом статистической неопределённости метода Грина-Кубо.

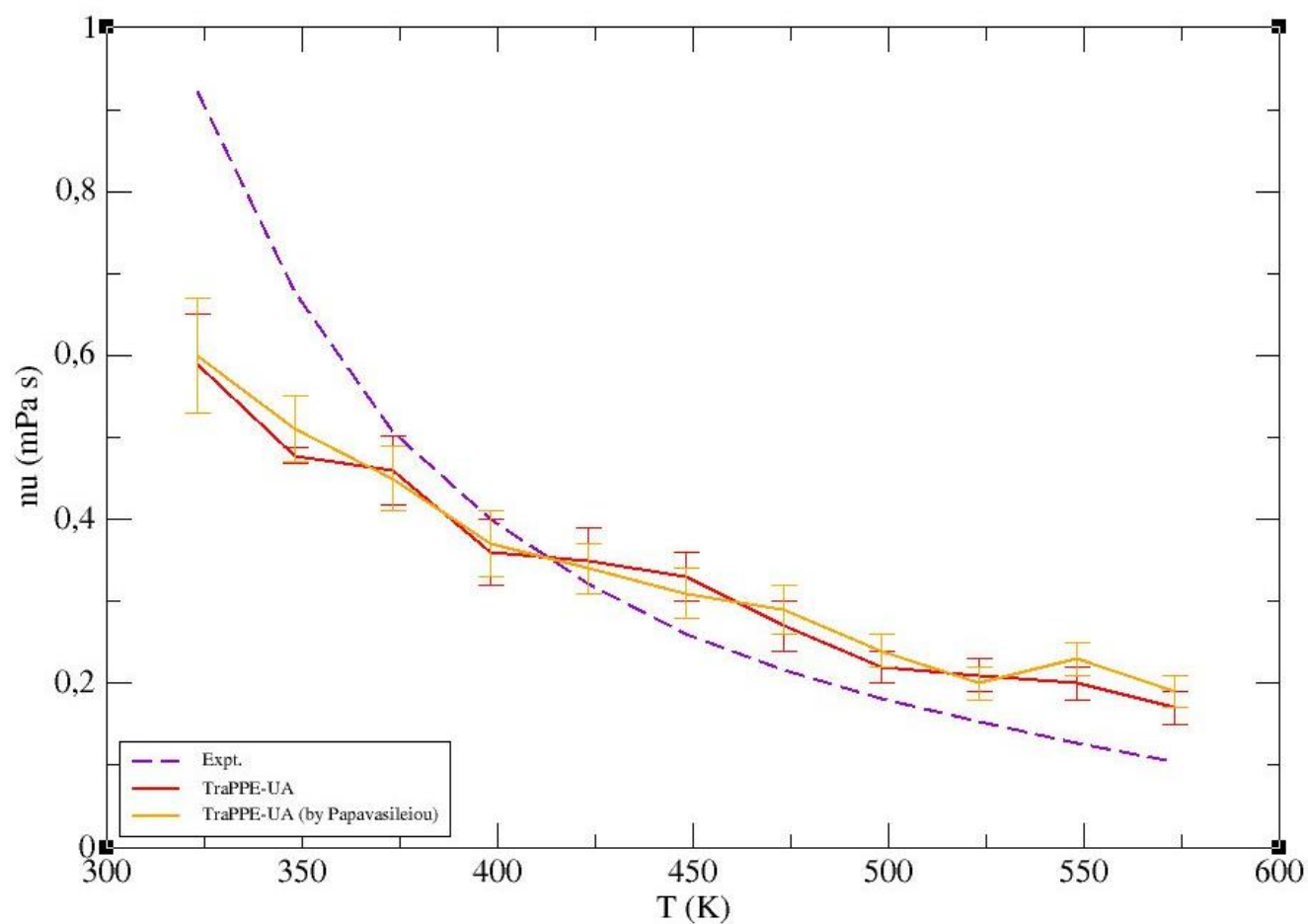
3.3.1 Полученные значения вязкости для $C_{12}H_{26}$

Полученные значения вязкости для $C_{12}H_{26}$ представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Значения вязкости для $C_{12}H_{26}$, рассчитанные в силовом поле TraPPE-UA с использованием метода Грина-Кубо, с указанием среднеквадратичного отклонения в скобках.

Т (К)	η (мПа · с)		
	Экспериментальные значения [2]	TraPPE-UA	TraPPE-UA (by Papavasileiou at el.) [5]
323.15	0.9225	0.59 (0.06)	0.60 (0.07)
348.15	0.6763	0.478 (0.0099)	0.51 (0.04)
373.15	0.5070	0.46 (0.042)	0.45 (0.04)
398.15	0.4003	0.36 (0.04)	0.37 (0.04)
423.15	0.3223	0.35 (0.04)	0.34 (0.03)
448.15	0.2595	0.33 (0.03)	0.31 (0.03)
473.15	0.2156	0.27 (0.03)	0.29 (0.03)
498.15	0.1821	0.22 (0.02)	0.24 (0.02)
523.15	0.1532	0.21 (0.02)	0.20 (0.02)
548.15	0.1277	0.20 (0.02)	0.23 (0.02)
573.15	0.1051	0.17 (0.02)	0.19 (0.02)

График зависимости вязкости от температуры для $C_{12}H_{26}$ представлен на рисунке 3.6.



Фиолетовый пунктир соответствует экспериментальным данным, желтая линия – TraPPE-UA от Papavasileiou и др. [5], красная – значения, полученным в TraPPE-UA

Рисунок 3.6 – Зависимость вязкости от температуры для $C_{12}H_{26}$ в силовом поле TraPPE-UA при различных условиях и экспериментальные данные

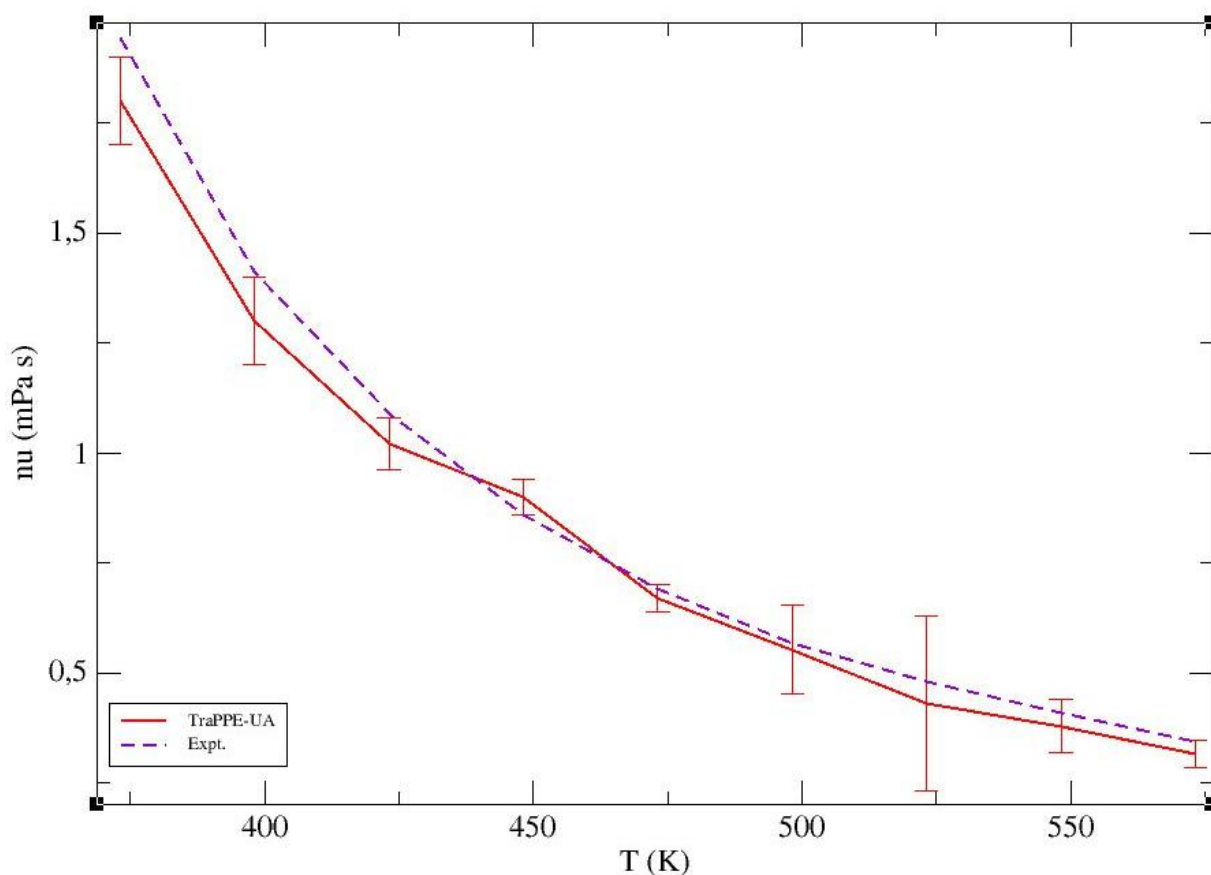
3.3.2 Полученные значения вязкости для $C_{12}H_{26}/C_{28}H_{58}$

Переходим к бинарной смеси $C_{12}H_{26}/C_{28}H_{58}$ и рассмотрим полученные значения в таблице 3.5:

Таблица 3.5 – Значения вязкости для бинарной смеси $C_{12}H_{26}/C_{28}H_{58}$, рассчитанные в силовом поле TraPPE-UA с использованием метода Грина-Кубо, с указанием среднеквадратичного отклонения в скобках.

	$\eta(\text{мПа} \cdot \text{с})$	
Т (К)	Экспериментальные значения [2]	TraPPE-UA
373.15	1.9440	1.80 (0.1)
398.15	1.4119	1.30 (0.1)
423.15	1.0885	1.0212 (0.06)
448.15	0.8604	0.90 (0.04)
473.15	0.6912	0.67 (0.03)
498.15	0.5671	0.553 (0.1)
523.15	0.4787	0.43 (0.2)
548.15	0.4075	0.3785 (0.06)
573.15	0.3445	0.3152 (0.03)

График зависимости вязкости от температуры для бинарной смеси $C_{12}H_{26}/C_{28}H_{58}$ представлен на рисунке 3.7.



Фиолетовый пунктир соответствует экспериментальным данным, красная линия – значениям, полученным в TraPPE-UA

Рисунок 3.7 – Зависимость вязкости от температуры для бинарной смеси $C_{12}H_{26}/C_{28}H_{58}$ в силовом поле TraPPE-UA, сравнение с экспериментальными данными

Вязкость, рассчитанная с помощью силового поля TraPPE-UA, демонстрирует хорошее согласие с экспериментальными данными для $C_{12}H_{26}$ и бинарной смеси $C_{12}H_{26}/C_{28}H_{58}$ в диапазоне температур 300–575 К. Модель воспроизводит характерное снижение вязкости с ростом температуры, что подтверждает адекватность выбранного протокола и параметризации.

3.4 Результаты расчёта поверхностного натяжения

Расчёт поверхностного натяжения показал закономерное снижение величины γ с ростом температуры, что соответствует физической природе

процесса: при увеличении кинетической энергии молекул сила сцепления между ними уменьшается, приводя к снижению поверхностного натяжения.

Величины поверхностного натяжения, полученные с использованием модели TraPPE-UA, оказались в хорошем согласии с литературными экспериментальными данными, отклонения не превышали 5–7 %.

Для оценки стабильности интерфейса строились плотностные профили вдоль оси Z , что позволяло убедиться в наличии чёткой границы между фазами. Поверхностное натяжение вычислялось с усреднением по последним 3–4 нс траектории. Для повышения достоверности результатов расчёты для каждой температуры выполнялись 5–7 раз с использованием независимых начальных условий.

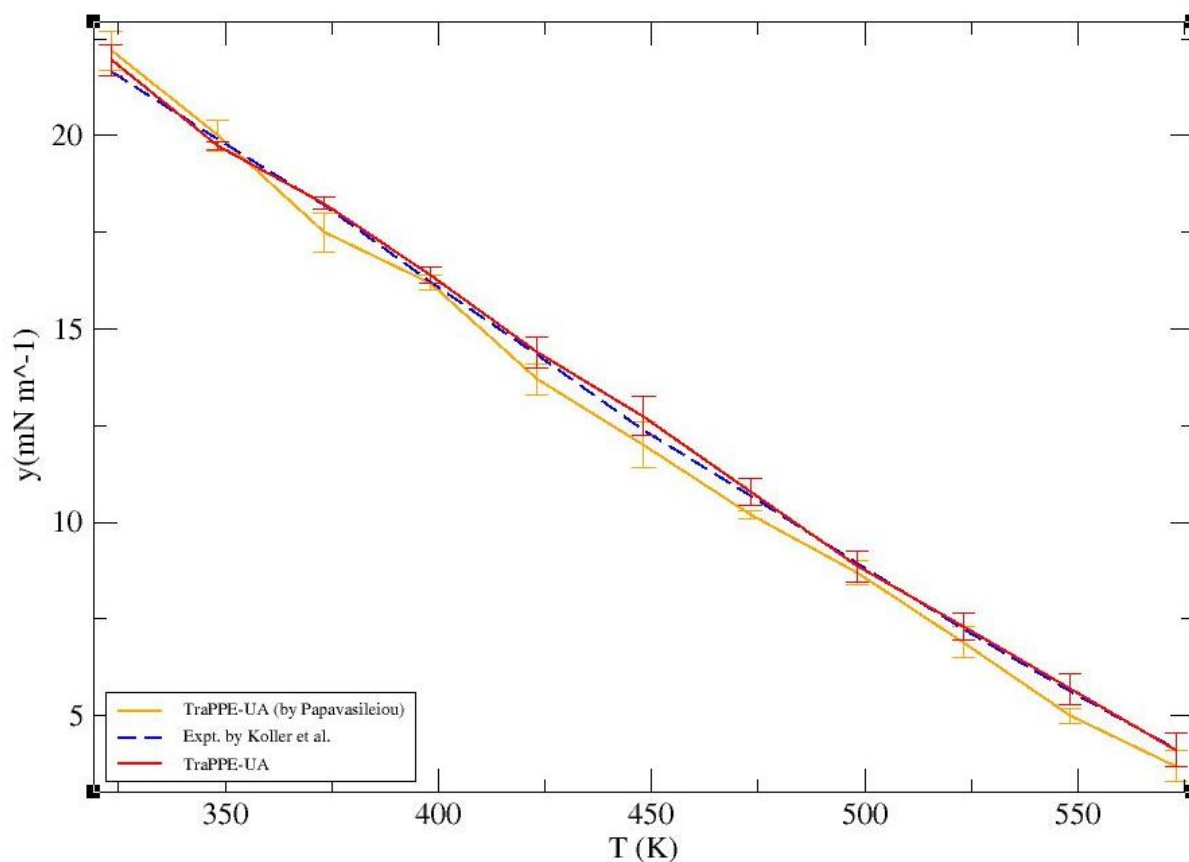
3.4.1 Полученные значения поверхностного натяжения для $C_{12}H_{26}$

Начнем с $C_{12}H_{26}$ и рассмотрим полученные значения в таблице 3.6:

Таблица 3.6 – Значения поверхностного натяжения для $C_{12}H_{26}$, рассчитанные в силовом поле TraPPE-UA с учётом усечения потенциала на 2.3 нм, с указанием среднеквадратичного отклонения в скобках.

T (K)	Экспериментальные значения [2]	γ_{VL} (мН/м)	
		LJ cut-off 2.3 нм	
		TraPPE-UA	TraPPE-UA (by Papavasileiou et al.) [5]
323.15	21.64	21.96 (0.4)	22.2 (0.5)
348.15	19.91	19.75 (0.1)	20.0 (0.4)
373.15	18.19	18.25 (0.15)	17.5 (0.5)
398.15	16.22	16.40 (0.2)	16.2 (0.2)
423.15	14.33	14.40 (0.4)	13.7 (0.4)
448.15	12.38	12.75 (0.5)	12.0 (0.6)
473.15	10.67	10.8 (0.35)	10.2 (0.1)
498.15	8.95	8.87 (0.4)	8.7 (0.3)
523.15	7.25	7.3 (0.35)	6.9 (0.4)
548.15	5.64	5.7 (0.4)	5.0 (0.2)
573.15	4.14	4.12 (0.45)	3.7 (0.4)

График зависимости поверхностного натяжения от температуры для $C_{12}H_{26}$ представлен на рисунке 3.8.



Фиолетовый пунктир соответствует экспериментальным данным, желтая линия – TraPPE-UA от Papavasileiou и др. [5], красная – значения, полученным в TraPPE-UA.

Рисунок 3.8 – Зависимость поверхностного натяжения от температуры для $C_{12}H_{26}$ в силовом поле TraPPE-UA, сравнение с экспериментальными данными

Как можем заметить по графику и таблице, расчеты, полученные в результате работы протоколов (см. раздел «Приложение»), получаются более схожие результаты к экспериментальным, чем результаты, полученные Papavasileiou и др. [5]

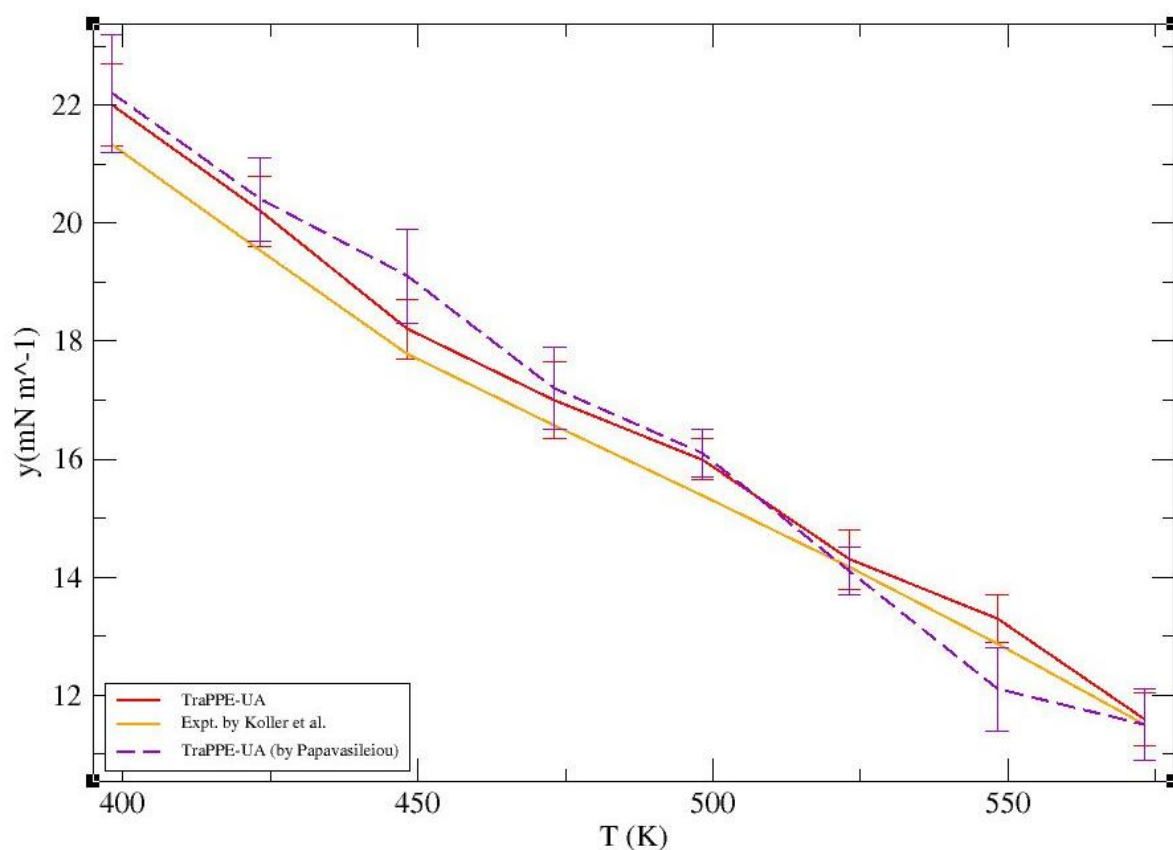
3.4.2 Полученные значения поверхностного натяжения для $C_{28}H_{58}$

Рассмотрим систему с $C_{28}H_{58}$ и рассмотрим полученные значения в таблице 3.7:

Таблица 3.7 – Значения поверхностного натяжения для $C_{28}H_{58}$, рассчитанные в силовом поле TraPPE-UA с учётом усечения потенциала на 2.3 нм, с указанием среднеквадратичного отклонения в скобках.

T (K)	γ_{VL} (мН/м)		
	Экспериментальные значения [2]	LJ cut-off 2.3 нм	
		TraPPE-UA	TraPPE-UA (by Papavasileiou et al.) [5]
398.15	21.33	22.0 (0.7)	22.2 (1.0)
423.15	19.53	20.2 (0.6)	20.4 (0.7)
448.15	17.78	18.2 (0.5)	19.1 (0.8)
473.15	16.57	17.0 (0.65)	17.2 (0.7)
498.15	15.38	16.0 (0.35)	16.1 (0.4)
523.15	14.18	14.3 (0.5)	14.1 (0.4)
548.15	12.86	13.3 (0.4)	12.1 (0.7)
573.15	11.51	11.6 (0.45)	11.5 (0.6)

График зависимости поверхностного натяжения от температуры для $C_{28}H_{58}$ представлен на рисунке 3.9.



Фиолетовый пунктир соответствует значениям, полученным в TraPPE-UA, желтая линия – экспериментальным данным [2], красная – значениям, полученным в TraPPE-UA.

Рисунок 3.9 – Зависимость плотности от поверхностного натяжения для $C_{28}H_{58}$ в силовом поле TraPPE-UA при различных параметрах и экспериментальные данные

Можем прийти к такому же выводу, что протоколы приводят к более схожим результатам и при работе с системой из длинных алканов.

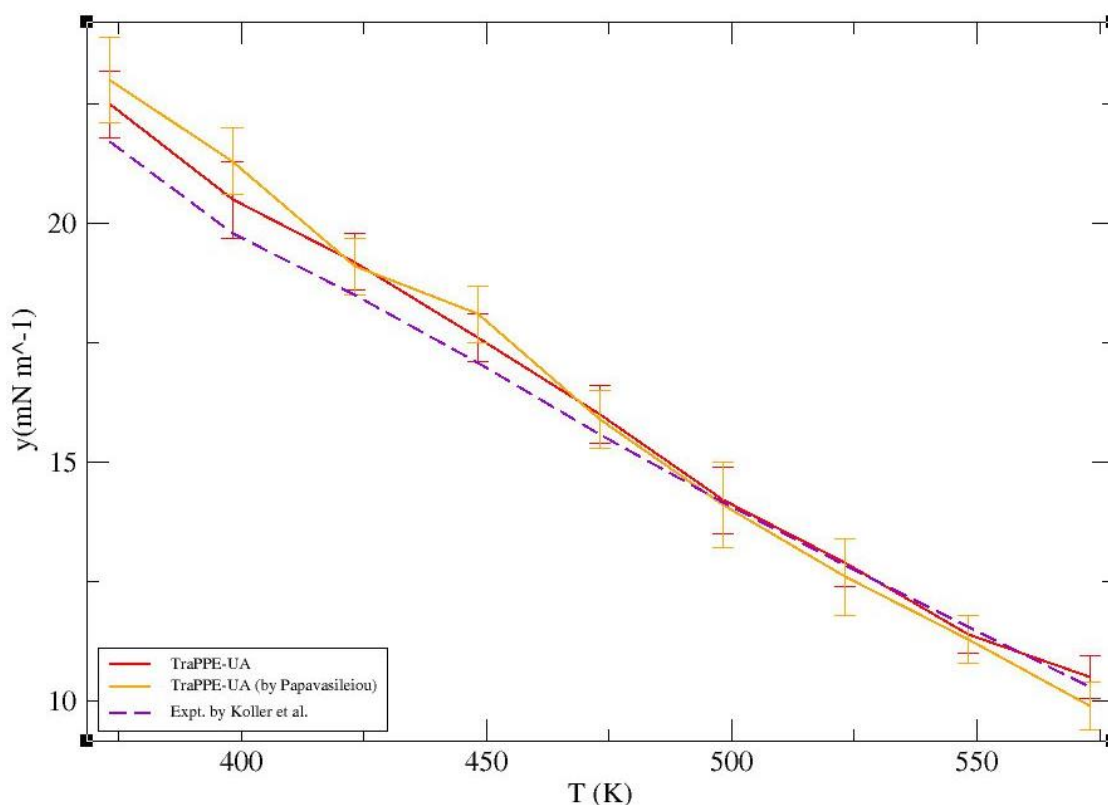
3.4.3 Полученные значения поверхностного натяжения для $C_{12}H_{26}/C_{28}H_{58}$

И наконец переходим к рассмотрению бинарной смеси $n - C_{12}/n - C_{28}$ и полученные значения в таблице 3.8:

Таблица 3.8 – Значения поверхностного натяжения для бинарной смеси $n - C_{12}/n - C_{28}$, рассчитанные в силовом поле TraPPE-UA с учётом усечения потенциала на 2.3 нм, с указанием среднеквадратичного отклонения в скобках.

	$\gamma_{VL}(\text{ммН/м})$		
T (К)	Экспериментальные значения [2]	LJ cut-off 2.3 нм	
		TraPPE-UA	TraPPE-UA (by Papavasileiou et al.) [5]
373.15	27.71	22.5 (0.7)	23.0 (0.9)
398.15	19.80	20.5 (0.8)	21.3 (0.7)
423.15	18.50	19.2 (0.6)	19.1 (0.6)
448.15	17.07	17.6 (0.5)	18.1 (0.6)
473.15	15.59	16.0 (0.6)	15.9 (0.6)
498.15	14.15	14.2 (0.7)	14.1 (0.9)
523.15	12.84	12.9 (0.5)	12.6 (0.8)
548.15	11.56	11.4 (0.4)	11.3 (0.5)
573.15	10.30	10.5 (0.45)	9.9 (0.5)

График зависимости поверхностного натяжения от температуры для бинарной смеси $n - C_{12}/n - C_{28}$ представлен на рисунке 3.10.



Фиолетовый пунктир соответствует экспериментальным данным, желтая линия – TraPPE-UA от Papavasileiou и др. [5], красная – значения, полученным в TraPPE-UA.

Рисунок 3.10 – Зависимость поверхностного натяжения от температуры для бинарной смеси $n - C_{12}/n - C_{28}$ в силовом поле TraPPE-UA, сравнение с экспериментальными данными

Модель TraPPE-UA демонстрирует хорошее качество воспроизведения поверхностного натяжения для чистых углеводородов $C_{12}H_{26}$ и $C_{28}H_{58}$, а также для их бинарной смеси в широком диапазоне температур. Отклонения от экспериментальных данных не превышают 5–7 %, что подтверждает адекватность выбранной параметризации и протоколов моделирования. Статистическая обработка данных включала вычисление среднего значения поверхностного натяжения, стандартного отклонения и стандартной ошибки среднего, что обеспечивало объективную оценку точности моделирования (см. Приложение М).

4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе выполнения численных экспериментов была проведена оценка макроскопических свойств линейных алканов и их смесей при различных термодинамических условиях. Полученные значения плотности, вязкости и поверхностного натяжения демонстрируют согласие с экспериментальными данными, представленными в литературе, что подтверждает корректность разработанных моделей и протоколов молекулярной динамики.

Значимое различие между результатами, полученными с использованием силовых полей CHARMM36 и TraPPE-UA, наблюдается при моделировании плотности. Несмотря на более высокую детализацию модели CHARMM36, её результаты оказались менее точными по сравнению с экспериментом, особенно при высоких температурах. Это может быть связано с тем, что CHARMM36 изначально параметризовано под биомолекулы, и его применение к длинноцепочечным алканам требует дополнительной адаптации. В свою очередь, силовое поле TraPPE-UA, разработанное специально для описания фазовых равновесий углеводородов, продемонстрировало высокую точность при существенно меньших вычислительных затратах. Таким образом, выбор упрощённой united-atom модели оказался более обоснованным в контексте поставленных задач.

Температурные зависимости всех трёх свойств соответствуют физико-химическим ожиданиям: плотность убывает с ростом температуры, вязкость экспоненциально снижается, поверхностное натяжение также падает по мере нагрева. Эти тенденции согласуются с результатами других численных и экспериментальных исследований, что дополнительно подтверждает надёжность применённого подхода.

Особое внимание заслуживает использование дисперсионной коррекции EnerPres, включение которой позволило существенно повысить точность моделирования плотности и поверхностного натяжения. Данная коррекция компенсирует обрезание длиннохвостовых ван-дер-ваальсовых

взаимодействий и особенно важна при описании слабо полярных молекул, таких как алканы. Без её применения наблюдалось систематическое занижение плотности и переоценка поверхностного натяжения.

Автоматизация постобработки позволила минимизировать субъективный фактор при анализе данных и обеспечить воспроизводимость результатов. Скрипты на Python и встроенные инструменты GROMACS использовались для расчёта объёма, тензора давления, автокорреляционных функций и оценки статистической устойчивости. Проведение повторных независимых симуляций повысило надёжность расчётов вязкости и поверхностного натяжения, где флуктуации играют особенно важную роль.

Результаты, полученные для бинарных смесей, показали поведение свойств с незначительными отклонениями, связанными с молекулярными взаимодействиями между компонентами. Это указывает на адекватность реализованных моделей для воспроизведения свойств не только чистых веществ, но и многокомпонентных систем.

Таким образом, проведённое моделирование подтвердило применимость методов молекулярной динамики с силовым полем TraPPE-UA для точной и воспроизводимой оценки макроскопических свойств углеводородов. Результаты могут быть использованы в инженерной практике для замены дорогостоящих или труднодоступных экспериментов и для построения цифровых двойников нефтепродуктов в рамках задач цифрового моделирования и оптимизации технологических процессов.

Заключение

В данной работе была достигнута поставленная цель – оценка макроскопических свойств углеводородов и их смесей с использованием методов молекулярной динамики. Исследование охватывало полный цикл моделирования: от построения молекулярных моделей и настройки протоколов до анализа результатов и сопоставления с экспериментальными данными.

На основании проведённого исследования сформулированы следующие выводы:

1. Разработана и апробирована методика молекулярно-динамического моделирования, позволяющая рассчитывать плотность, вязкость и поверхностное натяжение линейных алканов и их смесей при различных термодинамических условиях. В качестве программной среды использован пакет GROMACS, что обеспечило высокую производительность и гибкость настройки.

2. Выполнено сравнение двух типов силовых полей – полноатомного (CHARMM36) и объединённо-атомного (TraPPE-UA). Показано, что модель TraPPE-UA обеспечивает лучшее соответствие экспериментальным данным и при этом требует существенно меньших вычислительных затрат, что делает её предпочтительной для инженерных расчётов.

3. Подтверждена физическая достоверность температурных зависимостей исследуемых свойств: наблюдается монотонное снижение плотности и поверхностного натяжения, а также экспоненциальное снижение вязкости с ростом температуры. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с литературными и табличными данными.

4. Внедрение дисперсионной коррекции EnerPres существенно повысило точность моделирования, особенно при расчётах плотности и поверхностного натяжения. Учёт длиннохвостовых ван-дер-

ваальсовых взаимодействий позволило устранить систематические ошибки, возникающие при обрезке потенциала ЛД.

5. Реализованы протоколы постобработки и статистического анализа, включая расчёт автокорреляционных функций, доверительных интервалов и оценку сходимости. Проведение повторных симуляций обеспечило статистическую устойчивость расчётов, в особенности при вычислении вязкости.

6. Продемонстрирована возможность применения разработанных моделей к бинарным смесям, что расширяет область применимости подхода и открывает перспективы для моделирования более сложных систем.

Таким образом, методы молекулярной динамики доказали свою эффективность для оценки свойств сложных органических систем. Будущие исследования могут быть направлены на расширение протоколов на более широкий класс веществ, в том числе полярные и многокомпонентные углеводороды. Предложенные решения также могут быть использованы для построения цифровых двойников углеводородных систем и внедрены в предсказательные модели при проектировании промышленных процессов.

Список использованных источников

1. Кондратюк Н. Д. Предсказание транспортных свойств углеводородов методами молекулярной динамики: дис. ... канд. техн. наук / Н. Д. Кондратюк. – [Место защиты не указано], 2020. – 150 с.
2. Предсказание транспортных свойств углеводородов методами молекулярной динамики [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/predskazanie-transportnykh-svoistv-uglevodorodov-metodami-molekulyarnoi-dinamiki> – Дата обращения: 04.06.2025.
3. Медведев Н. Н. Молекулярная динамика: учебное пособие / Н. Н. Медведев. – М.: Изд-во, 2023. – 200 с.
4. Обзор силовых полей и моделирования углеводородов / Электронный ресурс: dissercat.com. – Режим доступа: <https://dissercat.com> (дата обращения: 04.06.2025).
5. PAPAVALASILEIOU, K. D. et al. Molecular Dynamics Simulation of Pure n-Alkanes and Their Mixtures at Elevated Temperatures Using Atomistic and Coarse-Grained Force Fields // J. Phys. Chem. B. 2019. Vol. 123, № 29. P. 6229–6243. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02840.
6. MORROW, B. H.; HARRISON, J. A. Vapor–Liquid Equilibrium Simulations of Hydrocarbons Using Molecular Dynamics with Long-Range Lennard-Jones Interactions // Energy Fuels. 2019. Vol. 33, № 2. P. 848–858. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b03700.
7. Koller T. M., Klein T., Giraudet C., Chen J. Q., Kalantar A., van der Laan G. P., Rausch M. H., Froba A. P. Liquid viscosity and surface tension of n-dodecane, n-octacosane, their mixtures, and a wax between 323 and 573 K by surface light scattering // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2017. – Vol. 62, № 10. – P. 3319–3333.
8. Huang W., Akerboom J., Sivaramakrishnan S., et al. A bright and fast red fluorescent protein voltage indicator that reports neuronal activity in organotypic

brain slices // Nature. – 2016. – Vol. 539, № 7628. – P. 295–299. DOI: 10.1038/nature20157.

9. GROMACS Documentation. Release 2023.1 / GROMACS development team. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://manual.gromacs.org/current/manual-2023.1.pdf> (дата обращения: 04.06.2025).

10. Ибрагимов И. М., Ковшов А. Н., Рыкун Ю. Ф. Основы компьютерного моделирования наносистем: учебное пособие. – Санкт-Петербург: Лань, 2010. – 384 с.

11. Martin M.G., Siepmann J.I. Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of n-alkanes // Journal of Physical Chemistry B. 1998. Vol. 102, No. 14. P. 2569–2577. DOI: 10.1021/jp972543

12. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // Journal of Computational Physics. 1995. Vol. 117, no. 1. P. 1–19.

13. Case D.A., Cheatham T.E., Darden T., Gohlke H., Luo R., Merz K.M., Onufriev A., Simmerling C., Wang B., Woods R.J. The Amber biomolecular simulation programs // Journal of Computational Chemistry. 2005. Vol. 26, no. 16. P. 1668–1688.

14. Phillips J.C., Braun R., Wang W., Gumbart J., Tajkhorshid E., Villa E., Chipot C., Skeel R.D., Kale L., Schulten K. Scalable molecular dynamics with NAMD // Journal of Computational Chemistry. 2005. Vol. 26, no. 16. P. 1781–1802.

Приложение А

(обязательное)

Файл настроек параметров для расчета плотности – энергетическая минимизация перед уравниванием

title = enrgy minimisation
; Parameters describing what to do, when to stop and what to save
integrator = steep ; Algorithm (steep = steepest descent minimization)
emtol = 1000.0 ; Stop minimization when the maximum force < 1000.0
kJ/mol/nm
emstep = 0.01 ; Minimization step size
nstenergy = 500 ; save energies every 1.0 ps, so we can observe if we are
successful
nstxout-compressed = 500 ; for writing coords (x)
nsteps = -1 ; run as long as we need
; Settings that make sure we run with parameters in harmony with the selected
force-field
constraints = all-bonds ; bonds involving H are constrained
rcoulomb = 1.4 ; short-range electrostatic cutoff (in nm)
rvdw = 1.4 ; short-range van der Waals cutoff (in nm)
coulombtype = Cut-off ; Particle Mesh Ewald for long-range
electrostatics
fourierspacing = 0.1 ; grid spacing for FFT

lincs-warnangle = 60

Приложение Б

(обязательное)

Файл настроек параметров для расчета плотности – уравнивание температуры при фиксированном объеме (NVT-ансамбль)

```
title                = NVT equilibration
; Parameters describing what to do, when to stop and what to save
integrator           = md      ; leap-frog integrator
dt                   = 0.002    ; 2 fs
nsteps               = 50000    ; 2 * 50000 = 100 ps
nstlog               = 1000     ; for writing energies to log file
nstenergy            = 500      ; save energy and temperature every 1.0 ps
nstxout-compressed    = 5000    ; for writing coords (x)

; periodic boundary condition
pbc                  = xyz      ;

; Keep system temperature fluctuating physically correct
tcoupl               = Nose-Hoover ; modified Berendsen thermostat
tc-grps              = system    ; coupling groups
tau_t                = 0.2       ; time constant, in ps
ref_t                = 373.15    ; reference temperature, one for each group, in
K

; Pressure coupling is off
pcoupl               = no

; Velocity generation
gen_vel              = yes        ; assign velocities from Maxwell distribution
gen_temp              = 373.15    ; temperature for Maxwell distribution
```

; Settings that make sure we run with parameters in harmony with the selected force-field

constraints = all-bonds ; bonds involving H are constrained

rcoulomb = 1.4 ; short-range electrostatic cutoff (in nm)

rvdw = 1.4 ; short-range van der Waals cutoff (in nm)

coulombtype = Cut-off ; Particle Mesh Ewald for long-range electrostatics

fourierspacing = 0.1 ; grid spacing for FFT

Приложение В

(обязательное)

Файл настроек параметров для расчета плотности – выход на равновесное давление и объем (NPT-ансамбль)

title = NPT equilibration

; Parameters describing what to do, when to stop and what to save

integrator = md ; leap-frog integrator

dt = 0.002 ; 2 fs

nsteps = 50000 ; 2 * 50000 = 100 ps

nstenergy = 500 ; save energy and temperature every 1.0 ps

nstxout-compressed = 5000 ; for writing coords (x)

; periodic boundary condition

pbc = xyz ;

continuation = yes

; Pressure coupling is on

pcoupl = C-rescale ; Pressure coupling on in NPT

pcoupltype = isotropic ; uniform scaling of box vectors

tau_p = 2.0 ; time constant, in ps

ref_p = 1.0 ; reference pressure, in bar

compressibility = 4.5e-5 ; isothermal compressibility of water,
bar⁻¹

refcoord_scaling = com

; Keep system temperature fluctuating physically correct

tcoupl = Nose-Hoover ; modified Berendsen thermostat

tc-grps = system ; coupling groups

tau_t = 0.2 ; time constant, in ps
ref_t = 373.15 ; reference temperature, one for each group, in
K

; Settings that make sure we run with parameters in harmony with the selected
force-field

constraints = all-bonds ; bonds involving H are constrained
rcoulomb = 1.4 ; short-range electrostatic cutoff (in nm)
rvdw = 1.4 ; short-range van der Waals cutoff (in nm)
coulombtype = Cut-off ; Particle Mesh Ewald for long-range
electrostatics
DispCorr = EnerPres
fourierspacing = 0.1 ; grid spacing for FFT

Приложение Г

(обязательное)

Файл настроек параметров для расчета плотности – производственный

этап

```
title                = Equilibrium simulations

; Parameters describing what to do, when to stop and what to save
integrator           = md      ; leap-frog integrator
dt                   = 0.002   ; 2 fs
nsteps               = 5000000 ;

; periodic boundary condition
pbc                  = xyz     ;

continuation          = yes
cutoff-scheme         = Verlet

; Output control - output frequency in steps
; Output frequency for output trajectory file ,trr
nstxout               = 0      ; for writing coords (x)
nstvout               = 0      ; for writing velocities (v)
nstfout               = 0      ; for writing forces (f)
; Output frequency for energies to log file and energy file
nstlog                = 1000   ; for writing energies to log file
nstenergy             = 500    ; for writing energies to edr file
; Output frequency and precision for .xtc file
nstxout-compressed    = 5000   ; for writing coords (x)
; nstlist              = 5
```

```

; Pressure coupling is on
pcoupl          = C-rescale          ; Pressure coupling on in NPT
pcoupltype       = isotropic          ; uniform scaling of box vectors
tau_p           = 2.0                ; time constant, in ps
ref_p           = 1.0                ; reference pressure, in bar
compressibility  = 4.5e-5             ; isothermal compressibility of water,
bar^-1
refcoord_scaling = com

; Keep system temperature fluctuating physically correct
tcoupl          = Nose-Hoover        ; modified Berendsen thermostat
tc-grps         = system ;
tau_t           = 0.2                ; time constant, in ps
ref_t           = 373.15             ; reference temperature, one for each group, in K

; Settings that make sure we run with parameters in harmony with the selected
force-field
constraints      = all-bonds          ; bonds involving H are constrained
rvdw             = 1.4                ; short-range van der Waals cutoff (in nm)
rcoulomb         = 1.4
; rlist          = 1.5
coulombtype      = Cut-off            ; Particle Mesh Ewald for long-range
electrostatics
DispCorr         = EnerPres
fourierspacing   = 0.1               ; grid spacing for FFT

```

Приложение Д

(обязательное)

Файл настроек параметров для расчета вязкости – энергетическая минимизация перед уравниванием

```
title      = energy minimisation
; Parameters describing what to do, when to stop and what to save
integrator = steep ; Algorithm (steep = steepest descent minimization)
emtol      = 1000.0 ; Stop minimization when the maximum force < 1000.0
kJ/mol/nm
emstep     = 0.01  ; Minimization step size
nsteps     = 20000  ; run as long as we need
nstenergy  = 1000   ; save energies every 1.0 ps, so we can observe if we are
successful
nstlog     = 1000
cutoff-scheme = Verlet
nstlist     = 5
rlist      = 1.5
coulombtype  = Cut-off
rcoulomb    = 1.4
rvdw        = 1.4   ; short-range van der Waals cutoff (in nm)
DispCorr    = EnerPres

constraints  = all-bonds ; bonds involving H are constrained
constraint_algorithm = lincs

lincs_iter  = 2
lincs_order = 6
```

Приложение Е

(обязательное)

Файл настроек параметров для расчета вязкости – уравнивание температуры при фиксированном объеме (NVT-ансамбль)

title = NVT equilibration

; Parameters describing what to do, when to stop and what to save

integrator = md ; leap-frog integrator

dt = 0.002 ; 2 fs

nsteps = 50000 ; 2 * 50000 = 100 ps

nstxout = 1000

nstvout = 1000

nstlog = 1000 ; for writing energies to log file

nstenergy = 1000 ; save energy and temperature every 1.0 ps

cutoff-scheme = Verlet

nstlist = 5

rlist = 1.5

coulombtype = Cut-off ; Particle Mesh Ewald for long-range electrostatics

rcoulomb = 1.4 ; short-range electrostatic cutoff (in nm)

rvdw = 1.4 ; short-range van der Waals cutoff (in nm)

DispCorr = EnerPres

; Keep system temperature fluctuating physically correct

tcoupl = Nose-Hoover ; modified Berendsen thermostat

tc-grps = system ; coupling groups

```

tau_t          = 0.2    ; time constant, in ps
ref_t          = 373.15  ; reference temperature, one for each group, in
K
; Pressure coupling is off
pcoupl         = no

constraints     = all-bonds ; bonds involving H are constrained
constraint_algorithm = lincs

```

Приложение Ж

(обязательное)

Файл настроек параметров для расчета вязкости – выход на равновесное давление и объем (NPT-ансамбль)

title = NPT equilibration

; Parameters describing what to do, when to stop and what to save

integrator = md ; leap-frog integrator

dt = 0.002 ; 2 fs

nsteps = 13000000 ; 2 * 500000 = 100 ps 2000000

nstxout = 1000

nstvout = 1000

nstenergy = 1000 ; save energy and temperature every 1.0 ps

nstlog = 1000

cutoff-scheme = Verlet

nstlist = 5

rlist = 1.5

coulombtype = Cut-off ; Particle Mesh Ewald for long-range electrostatics

rcoulomb = 1.4 ; short-range electrostatic cutoff (in nm)

rvdw = 1.4 ; short-range van der Waals cutoff (in nm)

DispCorr = EnerPres

tcoupl = Nose-Hoover ; modified Berendsen thermostat

tc-grps = system ; coupling groups

tau_t = 0.5 ; time constant, in ps

ref_t = 373.15 ; reference temperature, one for each group, in
K

pcoupl = C-rescale ; Pressure coupling on in NPT
pcoupltype = isotropic ; uniform scaling of box vectors
tau_p = 2.0 ; time constant, in ps
ref_p = 1.0 ; reference pressure, in bar
compressibility = 4.5e-5 ; isothermal compressibility of water,
bar⁻¹

constraints = all-bonds ; bonds involving H are constrained
constraint_algorithm = lincs

Приложение И

(обязательное)

Файл настроек параметров для расчета вязкости – производственный этап (в NVT-ансамбле)

title = Equilibrium simulations

; Parameters describing what to do, when to stop and what to save

integrator = md ; leap-frog integrator

dt = 0.0005 ;

nsteps = 6600000 ;

nstxout = 0

nstvout = 0

nstfout = 0

nstenergy = 10

nstlog = 10

cutoff-scheme = Verlet

nstlist = 10

rlist = 1.5

coulombtype = Cut-off ; Particle Mesh Ewald for long-range electrostatics

rcoulomb = 1.4

rvdw = 1.4 ; short-range van der Waals cutoff (in nm)

DispCorr = EnerPres

tcoupl = Nose-Hoover

tc-grps = System

```
tau_t      = 5.0  
ref_t      = 373.15    ; K
```

```
pcoupl = no
```

```
    ; Settings that make sure we run with parameters in harmony with the selected  
force-field
```

```
constraints      = all-bonds    ; bonds involving H are constrained
```

```
constraint_algorithm = LINCS
```

Приложение К

(обязательное)

Файл настроек параметров для расчета поверхностного натяжения – энергетическая минимизация перед уравниванием

```
title      = energy minimisation
; Parameters describing what to do, when to stop and what to save
integrator = steep ; Algorithm (steep = steepest descent minimization)
emtol      = 1000.0 ; Stop minimization when the maximum force < 1000.0
kJ/mol/nm

emstep     = 0.01  ; Minimization step size
nsteps     = 50000  ; run as long as we need
nstenergy  = 1000   ; save energies every 1.0 ps, so we can observe if we are
successful

nstlog     = 1000
cutoff-scheme = Verlet
nstlist    = 20
rlist      = 2.3
coulombtype = Cut-off
rcoulomb    = 2.3
rvdw        = 2.3   ; short-range van der Waals cutoff (in nm)
DispCorr    = EnerPres

constraints = all-bonds ; bonds involving H are constrained
constraint_algorithm = lincs

lincs_iter = 2
lincs_order = 6
```

Приложение Л

(обязательное)

Файл настроек параметров для расчета поверхностного натяжения – уравновешивание температуры при фиксированном объеме (NVT- ансамбль)

title = NVT equilibration

; Parameters describing what to do, when to stop and what to save

integrator = md ; leap-frog integrator

dt = 0.002 ; 2 fs

nsteps = 5000000 ; 2 * 50000 = 100 ps

nstxout = 10000

nstvout = 10000

nstlog = 1000 ; for writing energies to log file

nstenergy = 1000 ; save energy and temperature every 1.0 ps

cutoff-scheme = Verlet

nstlist = 20

rlist = 2.3

coulombtype = Cut-off ; Particle Mesh Ewald for long-range
electrostatics

rcoulomb = 2.3 ; short-range electrostatic cutoff (in nm)

rvdw = 2.3 ; short-range van der Waals cutoff (in nm)

DispCorr = EnerPres

; Keep system temperature fluctuating physically correct

tcoupl = Nose-Hoover ; modified Berendsen thermostat

tc-grps = system ; coupling groups
tau_t = 0.2 ; time constant, in ps
ref_t = 373.15 ; reference temperature, one for each group, in

K

; Pressure coupling is off

pcoupl = no

constraints = all-bonds ; bonds involving H are constrained

constraint_algorithm = lincs

continuation = no

gen_vel = yes

Приложение М

(обязательное)

Файл настроек параметров для расчета поверхностного натяжения – производственный этап

title = Equilibrium simulations

; Parameters describing what to do, when to stop and what to save

integrator = md ; leap-frog integrator

dt = 0.002 ;

nsteps = 25000000 ;

nstxout = 10000

nstvout = 10000

nstenergy = 1000

nstlog = 1000

cutoff-scheme = Verlet

nstlist = 20

rlist = 2.3

coulombtype = Cut-off ; Particle Mesh Ewald for long-range
electrostatics

rcoulomb = 2.3

rvdw = 2.3 ; short-range van der Waals cutoff (in nm)

DispCorr = EnerPres

tcoupl = Nose-Hoover

tc-grps = System

tau_t = 0.2

ref_t = 373.15 ; K

pcoupl = no

; Settings that make sure we run with parameters in harmony with the selected
force-field

constraints = all-bonds ; bonds involving H are constrained

continuation = yes

gen_vel = no

constraint_algorithm = LINCS

Приложение Н

(обязательное)

Скрипт расчёта статистической обработки результатов для значений поверхностного натяжения

```
import numpy as np
Lz = 14.0e-9 # м
data = np.loadtxt("pressure.xvg", comments=('#', '@'))
time = data[:, 0]
Pxx = data[:, 1]
Pyy = data[:, 2]
Pzz = data[:, 3]
gamma = (Lz / 2) * np.mean(Pzz - 0.5 * (Pxx + Pyy)) * 1e5 # Н/м
print("Surface tension: %.2f мН/м" % (gamma * 1000))

gamma_values = [21.75, 21.75, 21.73, 21.91, 21.78, 21.85, 21.90, 22.11,
21.93, 21.94, 21.87, 21.88, 21.93, 22.01, 22.05, 22.12, 22.11, 22.06, 22.13]
mean_gamma = np.mean(gamma_values)
std_gamma = np.std(gamma_values, ddof=1)
se_gamma = std_gamma / np.sqrt(len(gamma_values))

print(f"Surface tension: {mean_gamma:.2f} ± {se_gamma:.2f} мН/м")
```

Приложение П

(обязательное)

Скрипт расчёта статистической обработки результатов для значений вязкости

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

# Пример массива значений вязкости (мПа·с) из нескольких
независимых повторов
repls = [0.26204887438628593, 0.30225226520171267,
0.28092226323928254, 0.44788776050260765]

# Вычисление среднего значения вязкости
mean_eta = sum(repls) / len(repls)

# Вычисление стандартного отклонения с учётом степени свободы
(ddof=1)
std_dev = (sum((x - mean_eta)**2 for x in repls) / (len(repls)-1))**0.5

# Вычисление стандартной ошибки среднего
stderr = std_dev / (len(repls)**0.5)

print(f'⟨η⟩ = {mean_eta:.3f} ± {stderr:.3f} mPa
```