

АНАЛИЗ СТОХАСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

Г. Ивановски^{1,2}, Г.Э. Норман^{2,1}, Д.Р. Усманова^{1,2}

¹ *Московский физико-технический институт (Государственный университет),
Москва, 117303, ул. Керченская 1/1*

² *Институт высоких температур РАН, Москва, 111116, Красноказарменная, 17А*

Аннотация

Методом молекулярной динамики рассматривается поведение ионной жидкости тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия. В работе изучаются стохастические свойства разных степеней свободы данной системы, сопоставляются времена динамической памяти и К-энтропии, обсуждается их связь и взаимовлияние. На основе расхождения молекулярно динамических траекторий исследуется диффузия ионов.

STOCHASTIC PROPERTIES OF IONIC LIQUID

G. Ivanovskis^{1,2}, G.E. Norman^{2,1}, D.R. Usmanova^{1,2}

¹ *Moscow Institute of Physics and Technology, Russia, Moscow, 117303*

² *Joint Institute for High Temperature RAS, Russia, Moscow, 111116*

Using classical molecular dynamics method ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate is studied. The stochastic properties corresponding to different degrees of freedom are researched. The dynamic memory times and K-entropy are compared, their connection and interaction are told about. Based on differences of molecular dynamic trajectories the diffusion of ions was studied.

ВВЕДЕНИЕ

Расхождение траекторий частиц при молекулярно динамическом (МД) моделировании подробно изучалось для однокомпонентной системы [1] и для электрон-ионной плазмы [2]. В этих работах исследовались энтропия Крылова–Колмогорова (K – энтропия, максимальный показатель Ляпунова) и t_m – время динамической памяти. Величина K является скоростью роста энтропии, т.е. K^{-1} оказывается важным временем релаксации; t_m – время забывания начальных условий в процессе численного интегрирования.

В [1] было показано, что для однокомпонентной системы частиц Леннарда–Джонса расхождение МД-траекторий сначала имеет экспоненциальный характер (показатель экспоненты равен K -энтропии), через время t_m различие скоростей становится постоянным, равным $2\langle v^2 \rangle$, а различие координат выходит на диффузионный режим. Для двухкомпонентной плазмы было обнаружено два времени памяти t_{me} и t_{mi} и соответственно два значения K -энтропии для ионов и электронов. При $t < t_{me}$ траектории обеих частиц расходились с K_e , далее при $t > t_{me}$ электроны уже забывали свое исходное состояние, а траектории ионов продолжали расходиться с другой $K_i < K_e$ до времени t_{mi} . Причем K_i зависела от отношения масс частиц как $\sqrt{m_e/M_i}$. Диффузионному режиму расхождения траекторий внимание не уделялось.

Стохастические свойства многоатомных молекул ранее не изучались. В данной же работе исследуется ионная жидкость, состоящая из двух ионов (25 и 5 атомов) и анализируются стохастические свойства не только поступательного движения, но и вращений,

колебаний связей и углов. Также рассматривается расхождение траекторий на временах, много больших времени памяти, и на основе этого рассчитывается коэффициент диффузии. В работе выявлено, что данная ионная жидкость при комнатных температурах проявляет аномальную диффузию.

Изучается ионная жидкость $[bmim]^+[BF_4]^-$ [10-12]. Моделирующие ее потенциалы и метод расчета расхождения траекторий описаны в разделе II. Результаты анализа стохастических различных степеней свободы приведены в разделе III. Раздел IV посвящен расчету коэффициента диффузии на основе расхождения траекторий на больших временах.

1. ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ

1.1. Степени свободы, потенциалы.

Ионные жидкости представляют собой расплавы обычно органических солей с температурой плавления ниже 100°C. Они используются для проведения химических реакций, как растворители для органических соединений и как электролиты в суперконденсаторах.

Изучались стохастические свойства ионной жидкости тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолий ($[bmim]^+[BF_4]^-$) при температуре 298 К. Массы ионов: катион – 139, анион 87. Используемые для моделирования потенциалы и схему расположения атомов в молекуле можно посмотреть в статье этого сборника [13].

В рассмотренной системе можно выделить следующие степени свободы:

- движение центра масс катиона и аниона,
- сжатие/растяжение связей,

- колебание углов,
- вращение.

1.2. Модель и метод расчета

Используя заявленные потенциалы, методом численного интегрирования решается система:

$$F_i = -\frac{\partial}{\partial r_i} U(r_1, r_2, \dots, r_N), \tag{1}$$

$$m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = F_i[r(t)] \tag{2}$$

Ее решение $\{r(t), v(t)\}$ называется молекулярно-динамической траекторией.

Строились две МД-траектории, с одинаковыми начальными условиями, но с разными шагами интегрирования. Использовались шаги $\Delta t_1 = 2\text{фс}$ и $\Delta t_2 = 1\text{фс}$. Далее в совпадающие моменты времени вычислялись различия между точками этих траекторий:

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_i(t) - r_i'(t))^2, \tag{3}$$

$$\langle \Delta v^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_i(t) - v_i'(t))^2 \tag{4}$$

При анализе поступательных степеней свободы вместо r_i и v_i подставляются координаты и скорости частиц, а $N=125$ – количеству анионов и катионов в системе (всего 250 молекул). Для сжатий/растяжений связей, колебаний углов и вращений r_i – это соответственно длина связи, угол или двугранный угол, а v_i – производная этих величин по времени. $N = 125 \cdot n$, где n показывает сколько раз данная связь или угол встречается в молекуле. Не все связи и углы между одинаковыми атомами относятся к одному типу, он зависит от расположения в молекуле. Как будет видно в результатах, такая строгость в некоторых случаях необходима, а в других излишня.

Для большей точности проводились усреднения по начальным точкам $j = 1..100$.

2. АНАЛИЗ СТОХАСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВА

2.1. Поступательные степени свободы

Результаты для поступательного движения центров масс ионов приведены на графике (рис. 1).

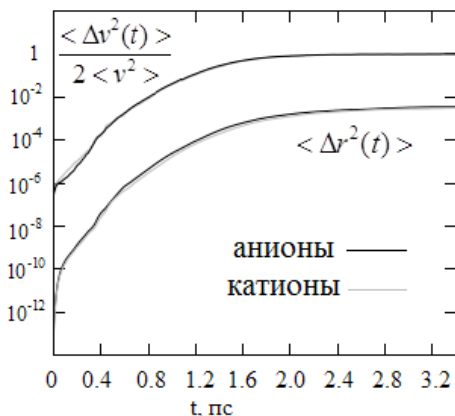


Рис. 1. Расхождение траекторий движения центра масс катионов и анионов в логарифмическом масштабе

Как и следовало ожидать координаты и скорости ведут себя одинаково, параметры K -энтропия и t_m для них равны. Здесь можно выделить два линейных (т.е. в действительности экспоненциальных) участка.

Для более точного определения K -энтропий строим график производной (рис. 2). Полученные значения параметров приведены в таблице 1.

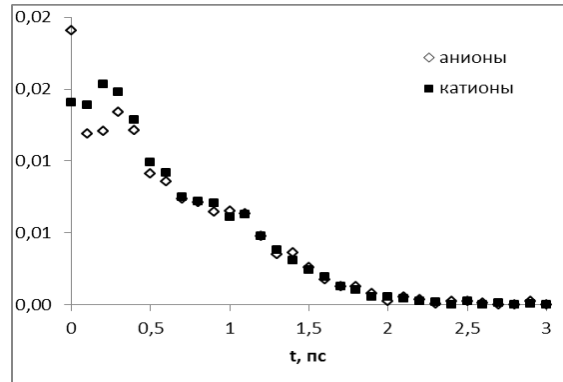


Рис. 2. Производная логарифма расхождения траекторий движения центров масс катионов и анионов

Таблица 1

K -энтропия и t_m для движения центров масс ионов

	$t \in [150;400]$ fs	$t \in [600;1000]$ fs
K -энтропия, пс^{-1}	13.5	7
t , пс	1	1.5

Расхождение траекторий катионов и анионов происходит одинаково. Что качественно отличается от электрон-ионной плазмы [2], где сначала полностью релаксировали легкие частицы, а только потом тяжелые. То есть видно, что на поступательное движение оказывает сильное влияние многоатомность молекул.

2.2. Колебательные и вращательные степени свободы

Для анализа колебания длины связей было выделено 9 их видов в зависимости не только от типов атомов в них участвующих, но и от того, в какой части молекулы она расположена. Вид зависимости для некоторых из них приведен на графике (рис. 3), параметры для всех типов в таблице 2.

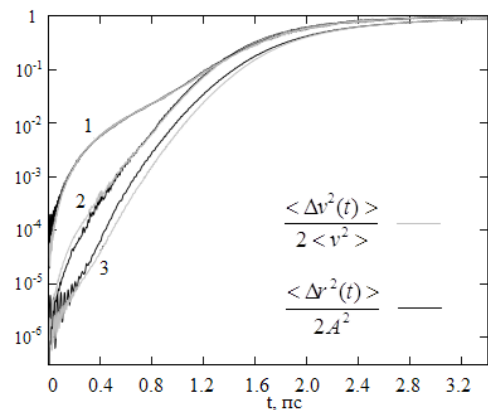


Рис. 3. Расхождение траекторий для колебания длины связи.

(1) – С-Н (в кольце), (2) – С-С (в цепи), (3) – В-Ф

Таблица 2

К-энтропия и t_m для колебаний различных типов связи

	С-Н в цикле	С-Н в цепи	С-Н рядом с кольцом	С-С в цикле	С-С в цепи	С-Н в цикле (1)	С-Н в цепи	С-Н в цикле (2)	В-Ф
К-энтропия пс ⁻¹	3.2	3.5	4.8	6.2	6.3	8.0	8.0	6.6	8.5
t, пс	2.3	2.2	1.7	1.6	1.6	1.5	1.5	1.6	1.7

Для всех колебаний связи есть один участок $t \in [150;1000]$ с четко выраженным экспоненциальным расхождением траекторий. На меньших временах расхождение более резкое, но не хватило точности, чтобы увидеть какая там функциональная зависимость.

Различных колебаний углов было выделено 16 типов, а вращений (т.е. колебаний двугранных плоскостей) – 25. Поведение зависимостей различий координат и скоростей для разных типов оказалось очень схожим, с двумя экспоненциальными участками (табл. 3, табл. 4).

Таблица 3

К-энтропия и t_m для колебаний углов

	$t \in [200;350]$ fs	$t \in [500;800]$ fs
К-энтропия., пс ⁻¹	9 ÷ 12	6 ÷ 8
t, пс	1.2	1.6 ÷ 1.9

Таблица 4

К-энтропия и t_m для вращений

	$t \in [100;300]$ fs	$t \in [600;800]$ fs
К-энтропия., пс ⁻¹	11 ÷ 14	6 ÷ 8
t, пс	0.8 ÷ 1.2	1.4 ÷ 1.6

На начальном участке (50 – 100 фс) расхождение траекторий имеет колебательный характер (рис. 4).

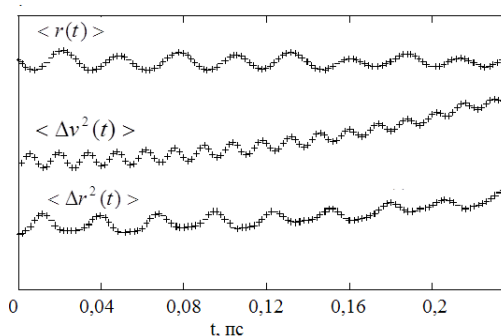


Рис 4. Колебания связи В-Ф. Расхождение траекторий для связи В-Ф

Амплитуда на порядок превышает статистическую погрешность, что доказывает, что это не случайный шум. Период колебаний расхождения скорости в 2 раза меньше чем период для координат. Последний, в свою очередь, равен обычному периоду колебания связи или угла. Чем больше этот период, тем дольше

колебательный участок в расхождении МД траекторий связи.

Потенциалы, соответствующие рассматриваемым в этом пункте степеням свободы, имеют квадратичную зависимость от смещения. Из-за этого на обычное экспоненциальное расхождение траекторий накладываются колебания.

2.3. Сравнение результатов

Сопоставление результатов расхождения траекторий показывает, что все они релаксируют одновременно. Сначала на расхождение влияет более сильный фактор с $K_1 \approx 12 \text{ пс}^{-1}$. К времени $t \approx 0.4 \text{ пс}$ он выходит на равновесие и далее траектории разбегаются с $K_2 \approx 7 \text{ пс}^{-1}$. Исключение составляют связи С-Н, для которых $K \approx 3 \text{ пс}^{-1}$, т.е. С-Н колеблется наиболее независимо от всех других взаимодействий в молекуле.

4. РАССЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ

4.1. Метод расчета.

Рассмотрим расхождение координат центров масс на временах много больших времени динамической памяти. При $t \gg t_m$ r и r' можно считать независимыми, тогда

$$\begin{aligned} \langle \Delta r^2(t) \rangle &= \left\langle \left[r(t) - r(t') \right]^2 \right\rangle = \\ &= 2 \langle r^2(t-t_m) \rangle + \langle \Delta r^2(t_m) \rangle \approx 12D(t-t_m), \end{aligned} \quad (5)$$

где D – коэффициент диффузии.

Коэффициент 12 при D , получается из, казалось бы, логичных рассуждений, но он противоречит некоторым статьям [1,2], где этот коэффициент полагался равным 6. Для выяснения этого вопроса был проведен эксперимент с простой системой Леннарда–Джонса. Для нее были рассчитаны расхождения траекторий $\langle \Delta r_1^2(t) \rangle$ по формуле (5) и средний квадрат смещения частиц $\langle \Delta r_2^2(t) \rangle$ (рис. 5). То есть мы получили, что расхождение траекторий происходит в 2 раза быстрее, а значит

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 12D(t-t_m) \quad (6)$$

Также из графика видно, что время динамической памяти (здесь ≈ 40 ед. времени) и длительность баллистического режима никак не связаны (< 2 ед. времени).

Далее то же самое было проделано для $[\text{bmim}]^+[\text{BF}_4]^-$ на небольшом интервале – 30 пс. Но здесь результаты диффузионного режима для обоих

способов совпали, а не отличались в 2 раза, как ожидалось (рис. 6). Такое несогласование может быть вызвано тем, что здесь не истинная диффузия, а субдиффузия [13].

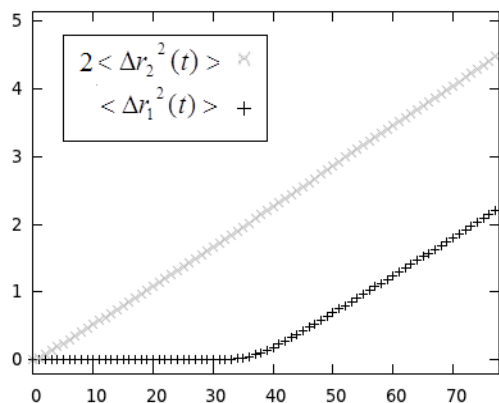


Рис. 5. Расхождения траекторий движения и средний квадрат смещения частиц Леннарда – Джонса

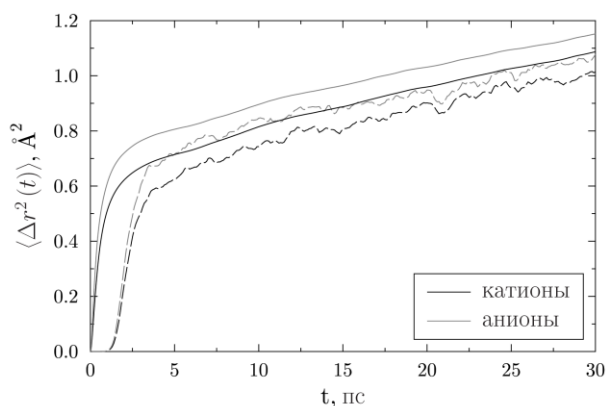


Рис. 6. Сплошная линия – средний квадрат смещения частиц. Пунктир – расхождения траекторий движения

4.2. Результаты

Несмотря на нерешенность вопроса о коэффициенте при D , ясно, что расхождение траекторий пропорционально t и D . И на основе этого можно изучать диффузионные свойства.

По соотношению (3) рассчитывается расхождение в наносекундном диапазоне. Результаты приведены на графике (рис. 7)

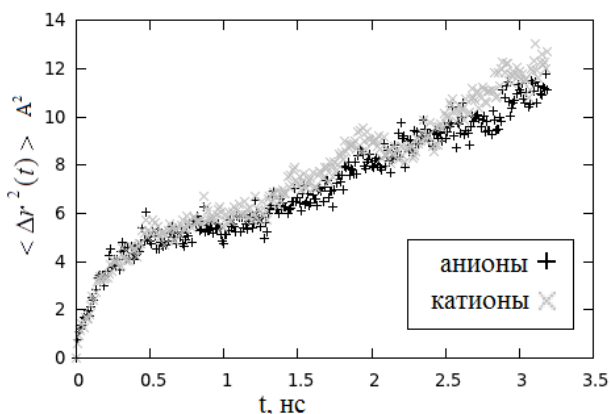


Рис. 7. Расхождение траекторий движения центров масс ионов

Зависимость $\langle \Delta r_1^2(t) \rangle$ расхождения траекторий оказалась нелинейной. То есть здесь имеет место аномальная диффузия.

Построив этот же график в двойном логарифмическом масштабе (рис. 8), находим участки с наклоном равным единице. Они соответствуют линейному участку в обычном масштабе, т.е. на них имеет место обычная диффузия с постоянным коэффициентом D . Таких участков удалось выделить два: $t \in [0.08; 0.17]$ нс коэффициент наклона равен $22 \text{ Å}^2/\text{нс}$ и $t > 1.5$ нс – $3.6 \text{ Å}^2/\text{нс}$.

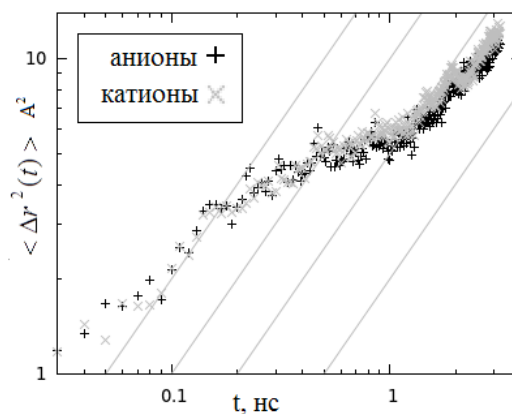


Рис. 8. Расхождение траекторий движения центров масс ионов двойном логарифмическом масштабе

В работе [3] посчитанный классическим способом (через смещение частиц), коэффициент диффузии на временах $t \in [0.1; 0.2]$ порядка $6 \cdot 10 \text{ Å}^2/\text{нс}$. То есть наклон графика для смещения ($10 \text{ Å}^2/\text{нс}$) в два раза меньше чем получилось для расхождения траекторий ($22 \text{ Å}^2/\text{нс}$). Что сходится с предсказаниями из системы Леннарда – Джонса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведено молекулярно-динамическое моделирование ионной жидкости $[\text{bmim}]^+[\text{BF}_4]^-$, исследованы ее стохастические и диффузионные свойства. Выяснено, что расхождение МД-траекторий разных степеней свободы происходит очень сходно и предыдущая точка “забывается” примерно одновременно. Были обнаружены аномалии в диффузии: расхождение координат имеет несколько линейных участков. Рассчитаны их углы наклона, которые пропорциональны коэффициенту диффузии.

Благодарим В.В.Стегайлова за полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке по программе фундаментальных исследований ОЭММПУ РАН (координатор ак. Климов Д.М.) и гранта РФФИ 11-01-12131-офи-м. Расчеты производились на вычислительном кластере «МФТИ-60».

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- МД – молекулярная динамика;
- $[\text{bmim}]^+[\text{BF}_4]^-$ – тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолий;
- D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;
- t – время, с;
- t_m – время динамической памяти, с;

v — скорость, /с;

r — координата, м;

K — энтропия Крылова – Колмогорова;

Индексы:

i — порядковый номер частицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Норман Г.Э., Стегайлов В.В. Стохастические свойства молекулярно-динамической ленард-джонсовской системы в равновесном и неравновесном состояниях // ЖЭТФ. – 2001. - Т. 119, №. 5. – С. 1011-1020 .
2. Morozov I.V., Norman G.E., Valuev A. Stochastic properties of strongly coupled plasmas // Phys. Rev. E. 2001. V. 63. P. 36405 (9 pp)
3. Burch N., Lehoucq R.B. Continuous Time Random Walks on Bounded Domains // Phys. Rev. E. 2001, Volume 63, 012105
4. Рудяк В.Я., Белкин А.А., Иванов Д.А., Егоров В.В. О неклассической диффузии молекул жидкостей и плотных газов // ДАН. 2007. Т. 412. № 4. С. 490-493.
5. Рудяк В.Я., Белкин А.А., Иванов Д.А., Егоров В.В. Моделирование процессов переноса на основе метода молекулярной динамики. Коэффициент самодиффузии // ТВТ. 2008. Т. 46. № 1. С. 35–44.
6. Rudyak V., Belkin A. A. Nonclassical properties of molecular diffusion in liquids and dense gases // Defect and Diffusion Forum. 2008. Vol. 273-276. Pp. 560–565.
7. Fomin Y.D., Ryzhov V.N. Water-like anomalies in the core-softened systems: dependence on the trajectory in density-temperature plane // Phys. Let. A. 2011. Vol. 375. Pp. 2181–2184.
8. Fomin Y.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N. Complex phase behavior of the system of particles with smooth potential with repulsive shoulder and attractive well // J. Chem. Phys. 2011. Vol. 134. P. 044523.
9. Fomin Y. D., Ryzhov V. N., Gribova N. V. Breakdown of excess entropy scaling for systems with thermodynamic anomalies // Phys. Rev. E. 2010. Vol. 81. P. 061201.
10. P.A. Hunt. The simulation of imidazoliumbased ionic liquids. Molecular Simulation, 32(1):1-10, 2006.
11. Zhiping Liu, Shiping Huang, and Wenchuan Wang. A Re_ned Force Field for Molecular Simulation of Imidazolium-Based Ionic Liquids // J. Phys. Chem. B, 108(34):12978-12989, 2004.
12. Zhiping Liu, Xiaoping Wu, and Wenchuan Wang. A novel united-atom force _eld for imidazolium-based ionic liquids. PCCP, 8(9):1096- 104, 2006.
13. Ивановский Г., Норман Г.Э., Стегайлов В.В., Усманова Д.Р. Диффузия в ионных жидкостях. Исследование методом классической молекулярной дитамики // этот сборник.