

УДК 536.2

## МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ В АНАЛИЗЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

Со Ко Ко, Бацева Д.А., Гуркина Е.Д., Кручинин И.И.

Калужский филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», г. Калуга (248000, г. Калуга, ул. Баженова, д. 2.), e-mail: kominhtet94@gmail.com

Моделирование молекулярной динамики превратилось в отдельную технологию, которая может быть эффективно использована для понимания отношений макромолекулярных структур к функциям. Молекулярные уровни понимания становятся все более важными, и моделирование на молекулярном уровне становится более практичным для микромасштабных и наномасштабных проблем процесса теплообмена. Динамические методы моделирования широко используются для получения информации о временной эволюции конформаций белков и других биологических макромолекул, а также кинетической и термодинамической информации. Эффективные исследования большого круга задач межатомарных и молекулярных взаимодействий систем, содержащих более ста элементов, как правило, проводятся методами молекулярной динамики на основании хорошо апробированных эмпирических потенциалов. В этой статье рассматриваются такие вопросы, как моделирование методами молекулярной динамики при теплообмене и теплопередача на границе раздела фаз жидкость-пар, а также представлено исследование характеристик теплопередачи. Разрывы в интерфейсе между твердым телом и паром, скольжение в потоке в микроканалах ограничивают использование континуального подхода. Эти проблемы могут быть преодолены с помощью молекулярно-динамического подхода, как только будет найдено правильное взаимодействие между молекулами.

Ключевые слова: молекулярная динамика, теплоперенос, парожидкостный интерфейс

## METHODS OF MOLECULAR DYNAMICS IN THE ANALYSIS OF HEAT TRANSMISSION PROCESSES AT INTERPHASE BORDERS

Soe Ko Ko, Batceva D.A., Gurkina E.D. Kruchinin I.I.

Kaluzhskij filial federal'nogo gosudarstvennogo byudzhetnogo obrazovatel'nogo uchrezhdenija vysshego obrazovaniya «Moskovskij gosudarstvennyj tehničeskij universitet imeni N.E. Baumana (nacional'nyj issledovatel'skij universitet)», Kaluga (248000, Kaluga, Bazhenova st, 2.), e-mail: kominhtet94@gmail.com

Molecular dynamics simulations have evolved into a mature technique that can be used effectively to understand macromolecular structure-to-function relationships. Molecular level understandings are becoming more important and molecular based simulations are becoming more practical for microscale and nanoscale heat transfer problems. Dynamic simulation methods are widely used to obtain information on the time evolution of conformations of proteins and other biological macromolecules and also kinetic and thermodynamic information. Effective studies of a large range of problems of interatomic and molecular interactions of systems containing more than a hundred elements are usually carried out by molecular dynamics methods on the basis of well-tested empirical potentials. In this article several topics of heat conduction such as molecular dynamics simulation in heat transferring and the thermal boundary interaction between vapor-liquid interfaces are discussed. This article presents an investigation on the heat transfer characteristics. Gaps in the interface between the solid and vapor, slip in the flow in the microchannels limit the use of the continuum approach. These problems can be overcome with the help of a molecular-dynamic approach, once the correct interaction between the molecules.

Key words: molecular dynamics, heat transfer, vapor-liquid interface

Моделирование молекулярной динамики (МД) используется для симуляции различных молекулярных процессов и нашло применение в химии, а особенно в биохимии и биофизике [3]. Моделирование молекулярной динамики, впервые разработанное в конце 70-х годов, перешло от моделирования нескольких сотен атомов к системам с биологической значимостью, включая целые белки в растворе с явными проявлениями растворителей,

мембранными внедренными белками или крупными макромолекулярными комплексами, такими как нуклеосомы или рибосомы.

Эффективные исследования большого круга задач межатомарных и молекулярных взаимодействий систем, содержащих более ста элементов, как правило, проводятся методами молекулярной динамики на основании хорошо апробированных эмпирических потенциалов [2].

Моделирование систем с  $\sim 50000$ - $100000$  атомов в настоящее время является обычным делом, а моделирование приблизительно  $500000$  атомов также вполне возможно, если имеются соответствующие вычислительные средства.

### **Основной принцип метода моделирования молекулярной динамики**

Основная предпосылка моделирования молекулярной динамики может быть описана следующим образом: учитывая тот факт, что на примитивном уровне каждое вещество производится из элементарных частиц (атомов или молекул), если можно определить основные параметры динамики этих молекул, то есть положение, скорость и силу взаимодействия, макроскопические физические свойства вещества, например объем, температура, давление и т.д., можно получить с помощью статистических методов. Основываясь на этой идее, отправной точкой МД является второй закон Ньютона. Для поступательного движения сферически-симметричной молекулы этот закон имеет простой вид:

$$F = m \frac{d^2 r}{dt^2} \quad (1)$$

где  $F$  - сумма сил, действующих на молекулу другими молекулами в системе,  $r$  - вектор положения молекулы,  $t$  - время и  $m$  - масса молекулы.

Для молекул, имеющих внутреннюю сложную геометрию, первоначального простого уравнения движения Ньютона уже недостаточно. В зависимости от типа используемой молекулярной модели в симуляциях используется обобщенная форма исходного уравнения Ньютона. Например, используя модель твердого тела, нужно рассмотреть вращение молекулы вокруг своего центра масс; поэтому следует использовать так называемое «уравнение Эйлера». Однако независимо от того, насколько сложна форма уравнения движения, основная процедура моделирования всегда одна и та же: во-первых, интеграция уравнения движения каждой молекулы для получения ее динамических параметров; затем выполнение усреднения этих динамических параметров для получения значений макроскопических физических свойств.

Одной из основных проблем в молекулярной динамике является правильное преобразование левой части уравнения. Чтобы вычислить силу взаимодействия между молекулами, необходимо иметь соответствующую модель межмолекулярного потенциала. Обычно эта модель строится на основе экспериментальных данных или расчетов квантовой механики (как уже упоминалось ранее) и объясняет вклад потенциалов двух тел и трех тел.

Во многих практических симуляциях исследователи рассматривают только потенциал двух тел, чтобы сократить время вычислений с приемлемой точностью. Обычно это делается путем определения «эффективного парного потенциала» и включения эффекта потенциала трех тел в этот эффективный потенциал пары.

### **Молекулярная динамика в процессе теплопереноса**

Явления молекулярного уровня и их исследование становятся очень важными в исследованиях тепло- и массопереноса, обусловленных необходимостью понимания некоторых фундаментальных явлений, а также множеством новых и будущих применений в области микро- и нанотехнологий.

Более конкретно, исследования основных механизмов теплообмена, такие как изменение фазы, требуют понимания контакта «жидкость-твердое тело» на наномасштабном уровне. Теплопередача в трехфазных линиях является особой проблемой на макроскопическом уровне. Теория возникновения капли жидкости в паре или пузырька пара в жидкости иногда требует учета размера ядер молекулярных кластеров. Влияние поверхностно-активного вещества на перенос тепла и массы через границу раздела жидкость-пар также является примером прямого влияния молекулярного масштаба на макроскопическую проблему.

Несмотря на то, что значительные усилия были потрачены на распространение макроскопических анализов на микроскопические условия в пространстве, времени и скорости, существует явное ограничение этих экстраполяций.

С другой стороны, разработка метода компьютерного моделирования молекулярной динамики (МД) продемонстрировала возможность решения таких явлений в противоположном направлении, следуя подходу снизу вверх. Методы МД давно используются и хорошо развиты как инструменты статистической механики и химии [6]. Тем не менее, новая задача - использовать метод для пространственного и временного масштаба микроскопических явлений и систем теплообмена.

В то же время множество новых технологий, таких как производство тонких пленок, разработанных в полупроводниковой промышленности, производство и характеристика

нанотрубок и разработка новых материалов, требуют прогнозирования характеристик теплопередачи в нанометровом масштабе [6].

Две области, общие для многих инженерных приложений, где уже достигнуты заметные успехи в молекулярной динамике, — это процессы фазового превращения (с обоих концов, испарение / конденсация и замораживание / плавление) и теплопроводность (на примере определения теплофизических свойств тонких пленок).

### **Теплопередача на границе раздела фаз жидкость-пар**

Поверхностное натяжение является одним из базовых свойств для изучения применения метода молекулярной динамики на границе раздела фаз жидкость-пар. Типичной системой моделирования является жидкий сляб между парами. Когда слой жидкости достаточно толстый, основная масса жидкости образуется в центральной области, и вполне возможна реализация двух интерфейсов жидкость-пар. Достаточно точное предсказание поверхностного натяжения было продемонстрировано для жидкости Леннарда-Джонса [4] путем интегрирования разности нормальных и тангенциальных составляющих тензора давления по поверхности. Другой типичной конфигурацией является жидкая капля, окруженная паром. Когда размер капли достаточно велик, основная масса жидкости также ожидается в центральной области. Хорошо известное уравнение Юнга-Лапласа связывает кривизну границы раздела жидкость-пар и поверхностное натяжение с разностью давлений. Томпсон использовал сферическое расширение формулы Ирвинга-Кирквуда для расчета профиля нормального давления. Определение радиуса капли не является простым, так как размер капли обычно очень мал, а граница раздела жидкость-пар имеет определенную ширину.

Испарение жидкой аргоновой капли, подвергнутой воздействию как докритического, так и сверхкритического окружения с использованием 5600 атомов, 27000 атомов и 100 000 атомов. Скорость испарения, полученная методом молекулярной динамики, хорошо согласуется с существующими теоретическими результатами.

Определение коэффициента конденсации с помощью МД также является сложной задачей. Коэффициент конденсации определяется как отношение скоростей числа конденсирующихся молекул к падающим молекулам. Благодаря подробным исследованиям межфазных явлений между парами аргона, воды и метанола, выяснилось, что эта макроскопическая концепция не может быть непосредственно преобразована в молекулярный масштаб и что должен быть рассмотрен процесс «молекулярного обмена». С другой стороны, существует значительная зависимость скорости улавливания от нормальной скорости падающих молекул.

На рисунке 1 показано влияние активного вещества на поверхность раздела фазы жидкость-пар. Дайгуджи [5] смоделировал влияние *n*-спиртов на воду. Им были смоделированы три *n*-спирта с разной длиной углеводородной цепи (*n*-пропанол, *n*-гептанол, и *n*-ундеканол), а вода смоделирована с использованием SPC/E. Только для *n*-спирта с умеренной длиной (*n*-гептанола) была обнаружена неустойчивость границы раздела для определенной концентрации, как показано на рисунке 1. Когда концентрация спирта была ниже, чем на рис. 1 (а), монослой молекул спирта с его гидрофильным участком, направленным в воду, был стабильным. С другой стороны, двухслойные молекулы спирта могут быть устойчивыми с гидрофильным и гидрофобным взаимодействием двух слоев, как на рис. 1 (в).

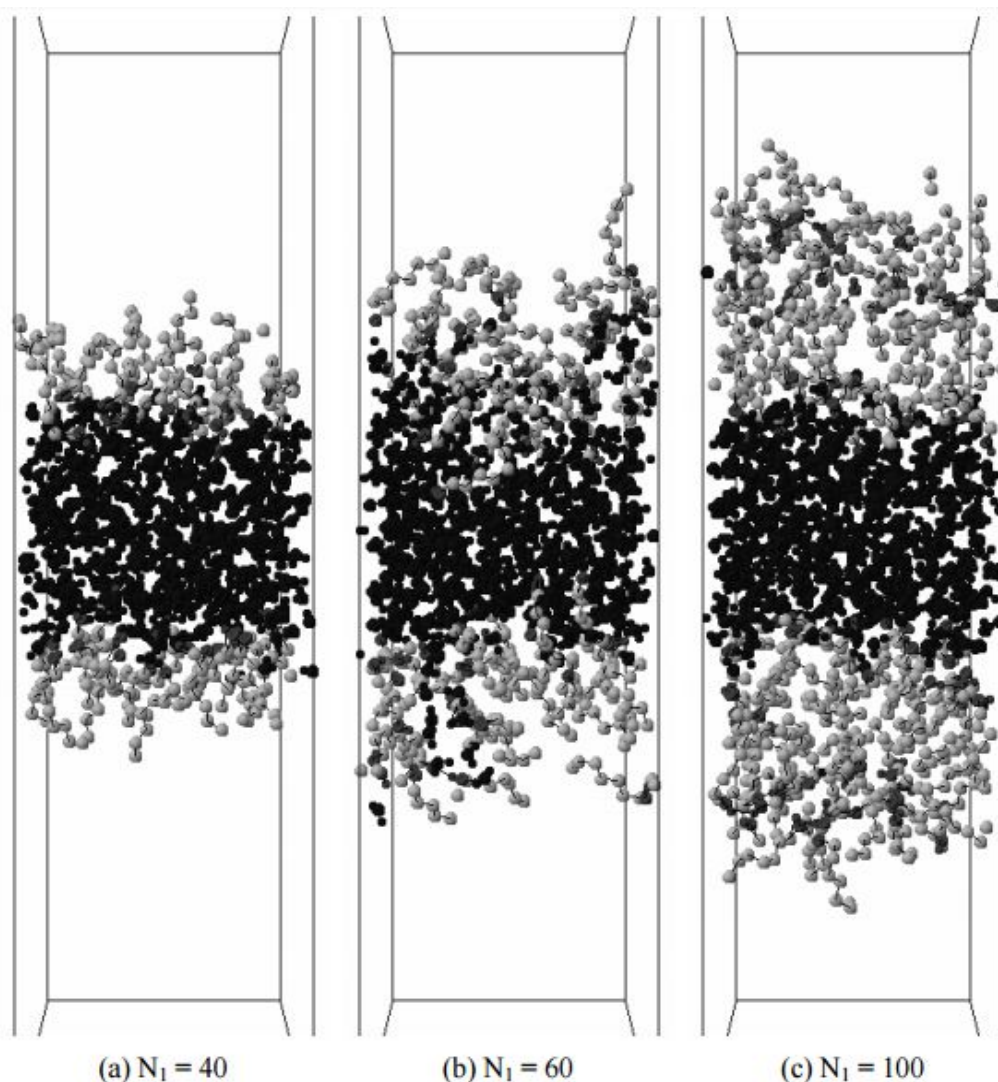


Рисунок 1. Снимки *n*-гептанола и водных смесей в зависимости от количества молекул *n*-гептанола. Число молекул воды  $N_2 = 400$ . Темные молекулы в середине — вода. Обратите внимание, что нестабильность водно-спиртовой границы наблюдается только при концентрации среды, такой как при  $N_1 = 60$

При средней концентрации на рис. 1 (б), кажется, что молекулы спирта стремятся к более гидрофильному взаимодействию с молекулами воды, создавая возмущение на поверхности. Дайгуджи дополнительно проанализировал эти явления с точки зрения термодинамики и рассмотрел связь с началом нестабильности Марангони [5].

Термодинамика адсорбции ионов в интерфейсах пар-жидкость сложна и определяется балансом энергетических и энтропийных вкладов. Чистый энергетический вклад может быть как благоприятным, так и неблагоприятным в зависимости от различий между ионно-водными, ион-ионными и водно-водными взаимодействиями в объеме и на границе раздела. Энтропийный вклад обычно неблагоприятен из-за ограничения молекул воды в гидратационной оболочке иона и соответствующего пиннинга капиллярных флуктуаций на границе раздела. Известно также, что структура растворителя и флуктуации на границе играют важную роль в пучках ионной диссоциации при переносе ионов через границы раздела жидкость-жидкость.

Как эти факторы влияют на эффективные ион-ионные взаимодействия вблизи водных границ раздела и, в свою очередь, влияют на межфазную самосборку и агрегацию, однако, не выяснено.

## **Заключение**

С появлением новых технологий большее внимание уделяется теплопередаче в небольших масштабах. Высокая теплоотдача, разрывы в интерфейсе между твердым телом и паром, скольжение в потоке в микроканалах ограничивают использование континуального подхода.

Эти проблемы могут быть преодолены с помощью молекулярно-динамического подхода, как только будет найдено правильное взаимодействие между молекулами. Методы молекулярной динамики (МД) служат для описания на основе законов классической физики динамического поведения ансамбля взаимодействующих частиц [1].

В пределах вычислений с большим числом атомов объемные свойства и поведение изученных систем хорошо согласуются с макроскопической теорией и экспериментальными значениями. Этот аспект мог бы позволить экстраполировать граничные условия, которые можно было бы использовать в макроскопических симуляциях, таких как, например, длина скольжения или критерий для определения возникновения коалесценции.

К несчастью, эксперименты не всегда сопоставимы с результатами МД, и оценка метода довольно сложна. Более того, классический подход МД не может имитировать проводимость за счет свободных электронов, а перенос тепла в металлах непросто.

## Список литературы

1. Белов Ю.С., Биленко А.А., Казичкина П.С., Логинов Б.М. Моделирование механических свойств структур с группой симметрии  $DN$  на основе квазидинамической модели // Электронный журнал: наука, техника и образование. 2015. №4 (4). С. 132-145. URL: <http://nto-journal.ru/uploads/articles/905fd512b58639b74c02cde28dd421d1.pdf> (дата обращения 23.03.2018)
2. Белов Ю.С., Логинова М.Б., Марамыгин К.В., Пономарев А.В. МЕТОДОЛОГИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ И АНАЛИЗА ОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ // Электронный журнал: наука, техника и образование. 2015. №1 (1). С. 162-171. URL: <http://nto-journal.ru/uploads/articles/e7746fd0381fedabdb40a4b4b08487be.pdf> (дата обращения 18.03.2018)
3. Белов Ю.С., Маслов Е.В. ОРГАНИЗАЦИЯ ПАРАЛЛЕЛИЗМА В ЗАДАЧАХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ // Электронный журнал: наука, техника и образование. 2017. №1 (10). С. 38-43. URL: <http://nto-journal.ru/uploads/articles/b708792ca25bce3ed136b9cbe62eb8f7.pdf> (дата обращения 23.03.2018)
4. Barbantea P., Frezzotti A., A comparison of models for the evaporation of the Lennard-Jones fluid, Volume 64, July–August 2017, Pages 69-80, 2017.
5. Daiguji H., 2009, Molecular dynamics study of n-alcohols adsorbed on an aqueous electrolyte solution, J. Chem. Phys., vol. 115, no. 4, pp. 1538-1549
6. Hospital A., Molecular dynamics simulations: advances and applications, Adv Appl Bioinform Chem, 8: 37–47, 2015