

УДК 539.62: 621.82; 541.1

**ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ И ОГРАНИЧЕНИЯ
МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ
ДЛЯ ОПИСАНИЯ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ
В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ – ОБЪЕКТАХ ТЕКСТИЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ***

**THE FUTURE APPLICATION PROSPECTS AND LIMITATIONS
OF MOLECULAR-DYNAMICS METHODS
FOR DESCRIPTION OF INTERPHASE BORDER
IN DISPERSE SYSTEMS AS OBJECTS OF TEXTILE TECHNOLOGIES**

О.В. БЛИНОВ, В.А. ГОДЛЕВСКИЙ, Е.Н. КАЛИНИН, С.А. СТУЛОВ
O.V. BLINOV, V.A. GODLEVSKIY, E.N. KALININ, S.A. STULOV

(Ивановский государственный политехнический университет,
Ивановский государственный университет)
(Ivanovo State Politechnical University,
Ivanovo State University)

E-mail: oleg_blinov@ro.ru; godl@yandex.ru; enka@igta.ru; stulov1993@bk.ru

Рассмотрены возможности применения компьютерных методов молекулярной динамики для описания межфазных процессов в коллоидных системах типа тонких жидких пленок или внутри капилляров. Примерами таких систем могут служить, например, граничные жидкие слои или текстильные волокна. Оценивать степень надмолекулярной самоорганизации в таких системах можно с помощью ориентационного коэффициента.

The possibilities of molecular dynamics calculating methods for the description of interphase processes in some colloid systems like thin liquid films or capillaries are considered. As examples of such systems, the boundary lubrication layers or textile fibers can serve, for example. To estimate the degree of supramolecular self-organizing in such systems it is possible with the help of orientation coefficient.

Ключевые слова: математическое и компьютерное моделирование, адсорбция, трение, надмолекулярная самоорганизация.

Keywords: mathematical and computer modeling, boundary lubrication, supramolecular self-organizing.

* Работа поддержана Министерством образования РФ в рамках Госзадания в сфере научной деятельности (грант № 9.700.2014/К).

Межфазный переход типа жидкость – твердое тело является весьма распространенным в различных технических системах, и его моделирование методами молекулярной динамики является актуальным и находится на переходном этапе от формулирования базовых принципов моделирования к созданию программных продуктов для практического применения [1...6]. Текстильные технологии, имеющие дело главным образом с дисперсными системами капиллярного, нитевого и пленочного типов, требуют исследований в этом направлении. Исходя из практических задач, на наш взгляд, было бы полезно с помощью методов молекулярной динамики в первую очередь рассматривать два типа таких границ.

– В объектах пленочного типа (каковыми, например, являются функциональные поверхностные слои тканых и нетканых материалов, смазочные слои на границе текстильного материала с твердыми поверхностями трения).

– В волокнистых системах, где протяженная дисперсная фаза типа волокна взаимодействует с жидкой внешней средой (это может отражать, например, ряд технологических процессов в текстильной промышленности – пропитку, крашение и прочее).

В упомянутых, казалось бы, далеких друг от друга технических сферах (с одной стороны, трение износ и смазка, с другой – технология волокнистых материалов) назрела необходимость уйти от преимущественно эмпирических методов по исследованию режимов процессов и оптимизации состава технологических растворов и смазочных агентов с помощью новых возможностей, которые предоставляют молекулярные модели. Оба указанных выше типа дисперсных систем обладают сходством и отличиями друг от друга, которые следует обсудить.

И в первом, и во втором случаях объектом моделирования должен быть участок твердой поверхности, контактирующий с жидкой фазой. При этом жидкая фаза может содержать поверхностно-активные компоненты (ПАВ), обладающие адсорб-

ционной активностью. Присутствие таких молекул в поверхностном слое приводит к конкуренции между двумя компонентами раствора – адсорбатом и растворителем – и формированию в результате надмолекулярной упорядоченной поверхностной структуры. Помимо дальнедействующих межмолекулярных сил, на процесс молекулярного упорядочения и в том, и в другом случае влияют температура (как фактор, провоцирующий десорбцию) и сдвиговые процессы в поверхностном слое.

Различия рассматриваемых дисперсных систем, по-видимому, более существенны и разнообразны, чем их сходства. В приконтактных поверхностных слоях сдвиг вызван тангенциальным относительным перемещением поверхностей трения, а жидкая фаза в волокнистых системах в растворах часто подвергается принудительному массопереносу в таких, например, процессах, как промывка и отжим.

Природа твердых поверхностей для компактного твердого тела и волокнистого различна. У волокон поверхность более развита, и она не может быть представлена плоскостью, для модели волокна более пригоден в первом приближении протяженный цилиндр. К тому же реальные волокна способны не только к адсорбции на их внешней поверхности, но и к объемному поглощению компонентов раствора (абсорбции). В таком случае примитивная геометрическая модель адсорбента должна быть еще более усложнена: например, до формы полого цилиндра, и тогда взаимодействие адсорбата с внутренней поверхностью будет осложнено массопереносом вдоль волокна, что потребует учета не только адсорбции, но также еще диффузии и, возможно, поверхностной молекулярной миграции.

Несмотря на столь существенные различия в подходах к формированию начальных модельных представлений для описания пленочных и волокнистых дисперсных систем, при разработке для них моделей молекулярной динамики могут быть созданы общие подходы. Таким образом, результатом моделирования состояния приповерхностного ориентированно-

го слоя должна быть оценка некоторых количественных параметров, отражающих супрамолекулярную организацию на межфазных границах.

Исследование влияния процесса трения на надмолекулярную структуру граничного межповерхностного слоя в настоящее время является нерешаемой экспериментальной задачей ввиду невозможности "прямого" наблюдения за смазочным материалом. Таким образом, оценить структурную организацию такой молекулярной системы можно только по косвенным параметрам. Это приводит к появлению достаточно ограниченных моделей надмолекулярной организации граничного смазочного слоя, описывающих его лишь с одной стороны и в существенной степени произвольно.

Новый подход к исследованию молекулярных структур предоставляют рассматриваемые нами методы компьютерного молекулярного моделирования. Данные методы описывают молекулярные структуры, основываясь на геометрической структуре межфазного слоя и силовом взаимодействии молекул и их атомов между собой. Таким образом, результаты подобного моделирования соответствуют действительности в большей степени, чем предположительные структурные схемы, предложенные еще И. Лэнгмюром.

Вычислительные методы позволяют проводить виртуальные исследования приповерхностной структуры жидкой фазы, аналогичной реальной системе, и таким образом, используя современные физические модели, учитывающие особенности атомно-молекулярного строения веществ, прогнозировать свойства и механические характеристики данной реальной системы.

Дополнительная сложность задачи моделирования контактного процесса в случае режима граничного трения заключается в том, что процесс молекулярной самоорганизации смазочного материала проходит в условиях неоднородности, вызванной силовым градиентом твердой поверхности. В связи с этим помимо объемного взаимодействия нужно сначала моделиро-

вать межфазную границу в статике с учетом адсорбционных сил, а затем произвести виртуальный сдвиг с последующим расчетом силовых и ориентационных параметров. Были выполнены первые попытки создания цельного программного комплекса, выполняющего такой тип задач [2]. В общем случае программный комплекс для решения задачи описания молекулярной динамики межфазной границы должен, по нашему мнению, содержать программное ядро, назначение которого "оптимизировать" молекулярную группировку, и ряд вспомогательных программ, решающих сопутствующие задачи, например, построения твердой поверхности, описания граничных условий, управляющие циклическими процессами.

В большинство имеющихся на рынке программных продуктов моделирования молекулярных систем не входят инструменты для полного цикла описания межфазной границы, поэтому при проектировании программного комплекса следует использовать принципы блочного построения вычислений, и этому помогает наличие у некоторых пакетов молекулярной динамики собственного языка программирования, служащего для возможного расширения моделирующих функций пакета.

Далее считаем полезным перечислить те ограничения и допущения, которые сопутствуют применению методов молекулярной динамики для описания межфазных границ в условиях сдвиговой деформации.

А. Моделирование твердых поверхностей.

1. Степень совершенства кристаллической решетки (моделирование дефектов структуры поверхностей), "глубина" модели твердой поверхности.

2. Моделирование неметаллических поверхностей, состоящих из сложных молекул (полимер, эластомер, текстильное волокно, композит и т. д.).

3. Моделирование молекулярной шероховатости поверхностей.

Б. Моделирование жидкого разделяющего слоя.

1. Размеры молекулы компонента.

2. Количество частиц в модельном кластере материала адсорбата (объем рабочего пространства).

3. Учет молекулярных конформаций сложных молекул.

4. Наличие растворителя, концентрация трибоактивного компонента.

В. Программное обеспечение, расчетные алгоритмы.

1. Выбор метода оптимизации и его программная реализация. Возможности "параллелизации" вычислений.

2. Введение эффективных радиусов взаимодействия.

3. Величина шага дискретизации сдвигового процесса.

4. Учет температуры.

5. Учет скорости процесса.

6. Выбор расчетного параметра для количественной оценки упорядоченности системы.

Г. Характеристики применяемой компьютерной техники.

1. Одно-или многопроцессорные компьютеры.

2. Тактовая частота процессора.

Поскольку достаточно гибкие возможности по разработке условий молекулярной динамики представлены в HyperChem [5], то авторы решили взять этот программный продукт за основу. Было разработано приложение, позволяющее оценивать параметр порядка молекулярной группировки (кластера) материала, адсорбированного на твердой поверхности, и подвергающейся ориентирующему сдвиговому процессу. В качестве количественной оценки ориентационной упорядоченности кластера был использован так называемый ориентационный коэффициент, значение которого при совершенной одноосной ориентации принимается за единицу, тогда как полная разупорядоченность придает ему нулевое значение [6]. В данной программе процедуру расчета ориентационного коэффициента можно разделить на 3 фазы:

– вычисление направления вектора директора единичной молекулы;

– определение преимущественного направления ориентации молекул в кластере;

– на основе вычисленных углов между

направлением сдвига и осью каждой молекулы вычисляется ориентационный коэффициент.

В разработанной программе вектор директора молекулы может вычисляться двумя методами – методом наименьших квадратов (МНК) и более простым эмпирическим методом. Трехмерный МНК – это наиболее точный метод, который может применяться для любых молекул, однако он требует большого вычислительного ресурса, и для большого числа частиц кластера сильно замедляет вычисления.

Упрощенный метод заключается в том, что для вычисления нормали молекулы берутся крайние два атома с одной стороны молекулы и еще один, максимально удаленный от первых двух. Данное упрощение исходит из предположения, что молекулы, ориентационный коэффициент которых вычисляется, не деформируются в процессе оптимизации/выполнения молекулярной динамики, либо деформацией этих молекул можно пренебречь.

Это более быстрый метод, но соответственно он может применяться только для молекул, которые не деформируются либо ввиду своего размера, либо геометрической структуры. Таким образом, найдя одним из описанных выше способов трехмерное уравнение прямой, мы находим преобладающее направление, вдоль которого расположено наибольшее количество молекул, и выбираем его за основное. Углы наклона директора к координатным осям используются для вычисления ориентационного коэффициента в кластере смазочного вещества.

Для молекулярной оптимизации веществ был применен алгоритм MM2 [5]. В качестве модельного смазочного материала принимали бензол, в качестве материала твердой поверхности – карбид вольфрама. Этот материал выбирали из соображения, что соединения вольфрама обладают выраженной способностью влиять на процессы гетерогенного катализа, а значит и на ориентационные процессы в сопряженном материале.

Согласно описанным выше принципам был смоделирован кластер твердой по-

верхности. Для упрощения системы молекулярная система поверхности принята строго фиксированной (межатомные расстояния строго заданы). При оптимизации смазочного слоя поверхность играет роль источника поля, влияющего на ориентацию частиц адсорбата.

Далее моделировали слой вещества, потенциально готовый к сближению с поверхностью под действием адсорбционных сил. Сближение моделировалось включением оптимизационной процедуры до достижения состояния адсорбционного равновесия. Происходило объединение кластера поверхности и адсорбирующегося вещества, выполнялась их оптимизация, вычислялась полная энергия системы, энергия адсорбции к поверхности и ориентационный коэффициент.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе обсуждены особенности применения методов молекулярной динамики для описания процессов на границе твердой и жидкой фаз, предложен метод вычисления молекулярного ориентационного коэффициента граничного жидкого слоя. Показано, что рассчитанные значения ориентационного коэффициента позволяют оценивать ориентирующее влияние твердых поверхностей на частицы прилегающего жидкого слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Годлевский В.А., Березина Е.В., Кузнецов С.А.* О возможности моделирования граничного смазочного слоя методами молекулярной динамики // Сб. докл. Региональной научн.-техн. конф.: Материаловедение и надежность триботехнических систем – Иваново. 10 Апреля 2009. С.117...118.
2. *Березина Е.В., Годлевский В.А., Кузнецов С.А. Богомолов М.В.* Программный комплекс для компьютерного молекулярного моделирования граничных смазочных слоев // Трение и износ. – 2012. Т. 33. № 1. С. 585...592.
3. *Обжерин И.А., Ясинский Ф.Н., Соцкий В.В.* Применение методов Монте-Карло в рас-

параллельных вычислениях молекулярных структур методом Хартри-Фока // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2014, № 4. С. 91..96.

4. *Королев П.В., Калинин Е.Н., Шилов М.А.* Визуализация процесса взаимодействия компонентов нанокompозита методами молекулярного моделирования // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2014, № 2. С.148...151.

5. *HyperChem® Computational Chemistry: Part 1 Practical Guide / Part 2 Theory and Methods // Hypercube inc.* – 2002. P. 373.

6. *Блинов О.В., Годлевский В.А.* Программа для расчета ориентационного коэффициента молекулярной структуры. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2015616637 от 17 июня 2015.

REFERENCES

1. *Godlevskij V.A., Berezina E.V., Kuznecov S.A.* O vozmozhnosti modelirovanija granichnogo smazochnogo sloja metodami molekularnoj dinamiki // Sb. dokl. Regional'noj nauchn.-tehn. konf.: Materialovedenie i nadezhnost' tribotekhnicheskikh sistem – Ivanovo. 10 Aprilja 2009. S.117...118.
2. *Berezina E.V., Godlevskij V.A., Kuznecov S.A. Bogomolov M.V.* Programnyj kompleks dlja komp'juternogo molekularnogo modelirovanija granichnyh smazochnyh sloev // Trenie i iznos. – 2012. T.33. № 1. S. 585...592.
3. *Obzherin I.A., Jasinskij F.N., Sockij V.V.* Primenenie metodov Monte-Karlo v rasparallelnykh vychislenijah molekularnyh struktur metodom Hartri-Foka // Zhidkie kristally i ih prakticheskoe ispol'zovanie. – 2014, № 4. S. 91..96.
4. *Korolev P.V., Kalinin E.N., Shilov M.A.* Vizualizacija processa vzaimodejstvija komponentov nanokompозita metodami molekularnogo modelirovanija // Izv. vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti. – 2014, № 2. S. 148...151.
5. *HyperChem® Computational Chemistry: Part 1 Practical Guide / Part 2 Theory and Methods // Hypercube inc.* – 2002. P. 373.
6. *Blinov O.V., Godlevskij V.A.* Programma dlja rascheta orientacionnogo koefefficienta molekularnoj struktury. Svidetel'stvo o gos. registracii programmy dlja JeVM № 2015616637 ot 17 ijunja 2015.

Рекомендована кафедрой наземных транспортных средств и технологических машин ИВГПУ. Поступила 02.02.16.