

УДК 539.62: 621.82; 541.1

Е. В. Березина, В. А. Годлевский, Е. Н. Калинин, С. К. Кузнецов, Д. С. Фомичев***

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ДЛЯ ОПИСАНИЯ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ
ПЛЕНОЧНОГО И ВОЛОКНИСТОГО ТИПОВ**

**APPLICATION OF MOLECULAR-DYNAMICS METHODS
FOR DESCRIPTION OF INTERPHASE BORDER IN DISPERSE SYSTEMS
OF FILM AND FIBROUS TYPES**

Ивановский государственный университет

*Ивановский государственный политехнический университет

** Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС РФ

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 смазочные слои или текстильные волокна. Оценить степень надмолекулярной самоорганизации в таких системах можно с помощью ориентационного коэффициента.

Ключевые слова: математическое и компьютерное моделирование, граничная смазка, надмолекулярная самоорганизация.

The possibilities of molecular dynamics calculating methods to describe the interphase processes in some colloid systems like thin liquid films or capillaries are considered. Boundary lubrication layers or textile fibers are the examples of such systems. To estimate the degree of supramolecular self-organization in such systems is possible by using the orientation coefficient.

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

Граница типа «жидкость – твердое тело» является весьма распространенной в технических системах, и ее моделирование методами молекулярной динамики [1] является актуальным. На наш взгляд, исходя из практических позиций, было бы полезно с помощью молекулярного компьютерного моделирования в первую очередь рассматривать два типа таких границы:

- В объектах пленочного типа, (каковыми, например, являются смазочные слои на границе 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 проч.).

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 материалов с помощью новых возможностей, которые предоставляют молекулярные модели.

Оба указанных выше типа дисперсных систем обладают сходством и отличиями друг от друга, которые стоит обсудить.

Сходства

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 адсорбционной 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 влияет температура (как фактор, провоцирующий десорбцию) и сдвиговые процессы в поверхностном слое.

Различия

В смазочных слоях сдвиг вызван тангенциальным относительным перемещением поверхностей трения, а жидкая фаза в волокнистых системах в растворах часто подвергаются принудительному массопереносу в таких 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 вытянутый 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 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 ориентированного слоя должна быть оценка некоторых количественных параметров, отражающих супрамолекулярную организацию на межфазных границах.

Исследование влияния процесса трения на надмолекулярную структуру граничного смазочного слоя в настоящее время является нерешаемой экспериментально задачей ввиду невозможности «прямого» наблюдения за смазочным материалом. Таким образом, оценить структурную организацию 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. Новый подход к исследованию молекулярных структур предоставляют методы компьютерного молекулярного моделирования. Данные методы описывают молекулярные структуры, основываясь на геометрической структуре граничного смазочного слоя и силовом взаимодействии молекул и их атомов между собой. Таким образом, результаты подобного моделирования соответствуют действительности в достаточной степени.

Вычислительные методы позволяют проводить виртуальные исследования структуры смазочного материала, 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 смазочного процесса в случае режима граничной смазки 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 моделировать действие адсорбционных сил.

Сам по себе параметр адсорбционной активности не дает достаточных сведений о строении граничного смазочного слоя. Поэтому для оценки влияния поверхности, помимо расчета энергии адсорбции к поверхности [1], авторы предлагают вычислять надмолекулярный ориентационный коэффициент. Поскольку в большинстве дистрибутивов моделирования молекулярных систем не входит инструмент для расчета ориентационной упорядоченности, то возникла задача разработки дополнительного программного модуля для выполнения требуемых расчетов.

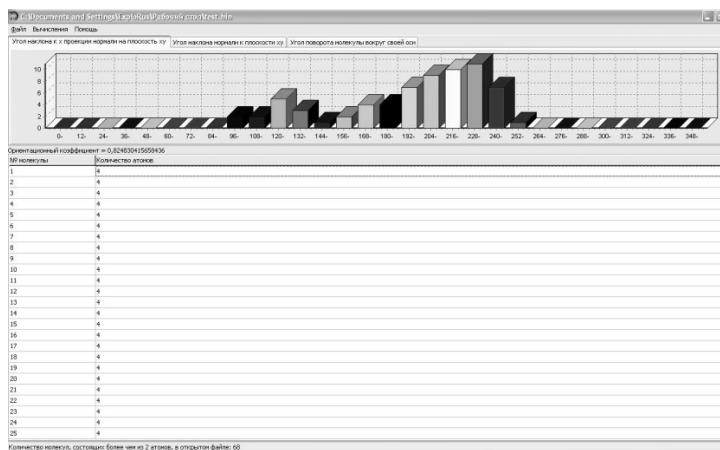


Рис. 1. Интерфейс программы расчета ориентационного коэффициента

Поскольку наиболее гибкие возможности по разработке условий молекулярной динамики представлены в *HyperChem*, то авторы решили взять этот программный продукт за основу. Было разработано приложение для расчета ориентационного коэффициента (рис. 1).

В данной программе процедуру расчета ориентационного коэффициента условно можно разделить на 3 фазы:

- вычисление вектора директора молекулы;
- определение основного «направления» молекул;
- на основе углов между основным «направлением» и нормалью молекул вычисляется ориентационный коэффициент.

В разработанной программе вектор директора молекулы может вычисляться двумя методами — методом наименьших квадратов (МНК) и более простым методом 3-х точек. 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 [2]. В качестве модельного смазочного материала принимали бензол, в качестве материала твердой поверхности — карбид вольфрама. Этот материал выбирали из следующих соображений: 1) он имеет как износостойкий материал для изготовления режущих инструментов и 2) соединения вольфрама, обладают выраженной способностью влиять на процессы гетерогенного катализа, а значит и на ориентационные процессы в сопряженном материале.

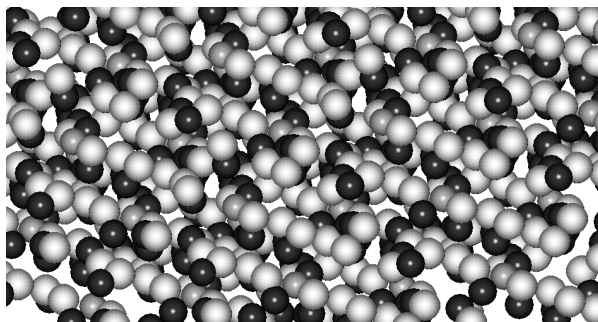


Рис. 2. Модель поверхности карбида вольфрама

Согласно принятым допущениям, был смоделирован кластер твердой поверхности (рис. 2). Для упрощения системы молекулярная система поверхности принята строго фиксированной (межатомные расстояния строго заданы). При оптимизации смазочного слоя поверхность будет играть роль источника поля, влияющего на молекулы смазочного материала.

Далее моделировали смазочный слой вещества (рис. 3), 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 смазочного слоя, выполнялась их оптимизация, вычислялась полная энергия системы, энергия адсорбции к поверхности и ориентационный коэффициент. Примеры молекулярных упаковок показаны на рис. 4 и 5. В таблице приведены значения ориентационного коэффициента для исследуемых упаковок.

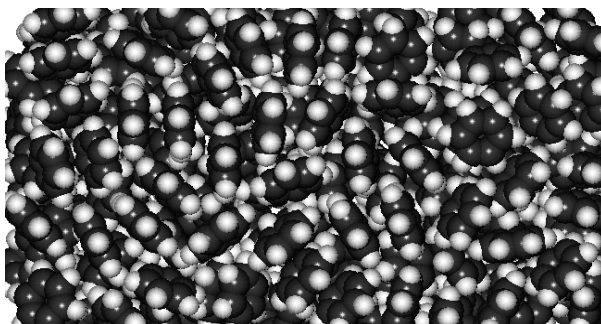


Рис. 3. Модель смазочного материала (бензол)



Рис. 4. Модель объединенных кластеров карбида вольфрама и бензола

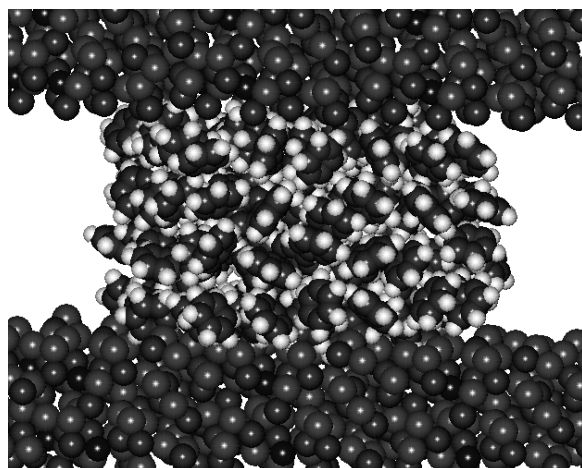


Рис. 5. Модель смазочного материала (бензол), находящегося между поверхностями трения из карбида вольфрама

Расчетные значения ориентационного коэффициента, рассчитанного для кластера из 230 молекул бензола, помещенного между двумя поверхностями из карбида вольфрама

Тип молекулярной структуры	Ориентационный коэффициент
Неоптимизированный кластер смазочного материала	0,404
Кластер смазочного материала, удаленный от поверхности	0,407
Кластер смазочного материала на поверхности	0,418
Кластер смазочного материала между поверхностями	0,381

Таким образом, в настоящей работе обсуждены особенности применения методов молекулярной динамики для описания процессов на границе твердой и жидкой фаз (в частности, применительно к трибосистеме со смазочным слоем); 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.

Список использованной литературы

1. *Годлевский В. А., Березина Е. В., Кузнецов С. А.* // Сборник докладов Региональной научно-технической конференции «Материаловедение и надежность триботехнических систем», Иваново, 10 апреля 2009. С. 117—118.
2. HyperChem[®] Computational Chemistry: Part 1: Practical Guide / Part 2 : Theory and Methods // Hypercube inc., 2002. 373 p.

Поступила в редакцию 5.09.2013 г.