

Молекулярно-динамическое моделирование наномасштабного пузырька пара в воде*

В.Л. Малышев¹, К.И. Михайленко^{1,2}, Е.Ф. Моисеева¹

Центр микро- и наномасштабной динамики дисперсных систем, Башгосуниверситет, Уфа¹, Институт механики Уфимского научного центра РАН, Уфа²

Записана математическая модель полярной жидкости (воды) с использованием молекулярной динамики. Межмолекулярное взаимодействие осуществляется по двум механизмам: на основе потенциала Леннарда-Джонса и электромагнитного взаимодействия между отдельными атомами. Структура молекулы воды построена по модели TIP4P. Для указанной модели написан параллельный код.

Верификация программы производилась посредством сравнения расчетных данных для жидкости и пара после установления равновесного состояния с известными экспериментальными результатами.

Проведены вычислительные эксперименты по возникновению и динамике наномасштабных паровых пузырьков под действием знакопеременного давления в рассматриваемой области.

1. Введение

В настоящее время наметилась тенденция использования методов молекулярной динамики при математическом моделировании микро- и наномасштабных явлений и объектов. Такой подход определяется тем, что характерные размеры исследуемых объектов или областей не превышают нескольких десятков нанометров, то есть их размер сравним с длиной волны света видимого спектра, что создаёт серьёзные трудности для непосредственного экспериментального наблюдения. Также для таких малых областей невозможно и адекватное применение классических моделей сплошной среды, что связано с малым количеством молекул, заполняющих наномасштабную область. Поэтому численное исследование методами молекулярной динамики объектов и явлений с характерными размерами менее 100 нм нередко является единственно возможным прямым методом исследований.

В представленной работе делается попытка практической верификации метода молекулярной динамики для моделирования водяного пара и воды при термодинамическом равновесии и малых отклонениях от него. Рассмотрены состояния воды в достаточно широком диапазоне плотностей и температур, допускающем существование как жидкой воды, так и пара. Показаны процессы испарения и конденсации, приводящие к восстановлению термодинамического равновесия при малых отклонениях от него. Проведено сравнение полученных результатов с теоретическими и экспериментальными данными.

Со времени своего появления, метод моделирования, основанный на молекулярной динамике, отличается особой простотой модели, что, с другой стороны, вызывает определённые сомнения в вопросах границ его применимости. В этой связи существует большое количество работ по верификации молекулярной динамики.

В 1979 году Николас с коллегами [1] в своей работе рассчитали и представили таблицы значений конфигурационной энергии и давления для широкого диапазона значений плотности и температуры, а так же получили кривые насыщения для системы жидкость—пар, содержащей 256 атомов. В качестве исследуемой системы рассматривался аргон.

В статье Брауна и Кларка [2] приведен сравнительный анализ динамических и статических свойств жидкости при плотности и температуре, близких к тройной точке для 4х различных ансамблей.

Одна из последних работ по данной теме, это статья Ландри и др. [3], в которой ис-

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (грант 11.G34.31.0040).

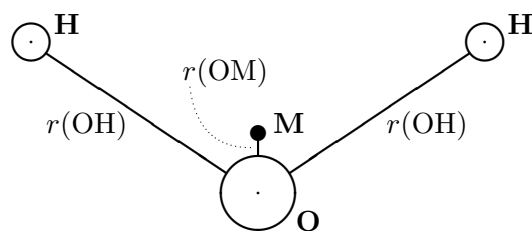


Рис. 1. Схема модели TIP4P молекулы воды.

следовался процесс испарения капли жидкого аргона, окруженного газообразным аргоном при температуре и давлении, заданных в широком диапазоне значений.

2. Математическая модель

Для моделирования воды нами использована модель TIP4P, впервые опубликованная в 1983 году [4]. Данная модель имеет дополнительный четвертый безмассовый узел (точка М), обладающий лишь зарядом, расположенным вблизи кислорода на биссектрисе угла НОН, как это показано на рис. 1. Такое расположение зарядов позволяет улучшить электростатическое распределение вокруг молекулы и хорошо воспроизводит экспериментально установленные свойства воды.

В описанной модели используется четыре потенциала. Взаимодействие кислород—кислород описывается потенциалом Леннарда-Джонса:

$$O - O : \quad u = 4(r^{-12} - r^{-6})$$

кроме этого имеются чисто электростатические взаимодействия точка М—точка М, точка М—водород и водород—водород:

$$M - M : \quad u = 4b/r,$$

$$M - H : \quad u = -2b/r,$$

$$H - H : \quad u = b/r.$$

Такое распределение взаимодействий определяется тем, что основная масса молекулы воды сосредоточена в точке, принятой за центр атома кислорода, тогда как заряды располагаются в точке М (отрицательный) и в центрах атомов водорода (положительные, равные по модулю половине заряда точки М каждый).

3. Алгоритм решения

Существует несколько равноправных алгоритмов расчёта движения молекулы под действием суперпозиции потенциалов окружающих молекул. Для решения математической модели динамики воды нами выбран численный метод предиктор — корректор (Adams—Bashforth—Moulton), описанный в [5].

Идея метода заключается в использовании ранее вычисленных значений на предыдущих шагах по времени $t, t-h, \dots, t-kh$ для нахождения нового значения на следующем шаге по времени $t+h$. Изначально, выбирая число k , мы устанавливаем глубину используемых значений с предыдущих шагов, повышая точность алгоритма. Наиболее часто используется значение $k=2$.

Метод состоит из первоначального вычисления значений координаты и скорости (предиктор)

$$P(x) : \quad x(t+h) = x(t) + h\dot{x}(t) + h^2 \sum_{i=1}^{k+1} \alpha_i f(t + [1-i]h),$$

$$P(\dot{x}) : \quad h\dot{x}(t+h) = x(t+h) - x(t) + h^2 \sum_{i=1}^{k+1} \alpha'_i f(t + [1-i]h)$$

и их последующей корректировки

$$C(x) : \quad x(t+h) = x(t) + h\dot{x}(t) + h^2 \sum_{i=1}^{k+1} \beta_i f(t + [2-i]h),$$

$$C(\dot{x}) : \quad h\dot{x}(t+h) = x(t+h) - x(t) + h^2 \sum_{i=1}^{k+1} \beta'_i f(t + [2-i]h).$$

Здесь $\alpha_i, \alpha'_i, \beta_i, \beta'_i$ — некоторые коэффициенты метода, характерные для заданной величины k ; а функция f описывает характер зависимости значений рассчитываемых величин на новом шаге от предыдущих.

Аналогично описанному выше двухэтапному методу вычисления поступательного движения молекул, вычисляется и их вращение. В этом случае в качестве координат частиц выступают кватернионы.

В качестве начальных условий для моделирования традиционно используется куб с сеточным расположением частиц. Количество молекул определяется размерами куба и заданной плотностью, каждая молекула случайным образом поворачивается в пространстве. Также частицам придаются некоторые случайные значения поступательной и угловой скоростей, определяемые заданной температурой. Когда такая система «отпускается», уже через небольшое количество расчётных шагов частицы в достаточной мере хаотизируются, чтобы полученные результаты можно было считать независимыми от начальных координат.

Граничные условия выбираются исходя из постановки задачи. Наиболее распространённый вариант — периодические граничные условия, при которых покидающая область молекула возвращается с противоположной стороны области с той же скоростью и ускорением (модель бесконечной области). Также нами использовались термостатирующие граничные условия, при которых достигшая границы молекула зеркально отражается от неё по правилам соударения, однако приобретает скорость, по модулю соответствующую заданной на границе температуре. Использование термостатирующих граничных условий приводит к тому, что через некоторое время система приобретает среднюю температуру, определяемую температурой стенки.

4. Методы увеличения производительности

Расчёты по методу молекулярной динамики являются чрезвычайно ресурсоёмкими. Особенно значительные требования к ресурсам предъявляют модели, в которых используются дальнедействующие потенциалы, например, потенциал электростатического взаимодействия, имеющий порядок r^{-1} . В этом случае подход с введением некоторого радиуса обрезания, за пределами которого потенциал принимают равным нулю и не учитывают в расчётах, не будет работать. Более того, для наномасштабных областей моделирования электростатический потенциал будет иметь заведомо значимую величину в пределах всей расчётной области. Таким образом, моделирование полярных молекул приводит к значительному росту вычислительной сложности до $O(N)$.

Существует несколько равноправных подходов к увеличению производительности программ, предназначенных для молекулярно-динамического моделирования веществ, содержащих полярные молекулы.

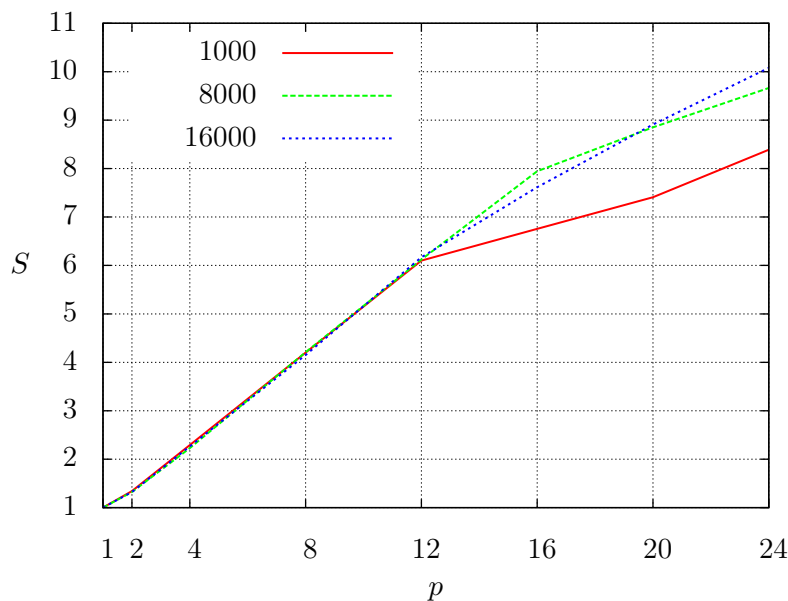


Рис. 2. Ускорение вычислительного процесса в зависимости от количества используемых вычислительных ядер p для задач разного размера.

В первую очередь следует отметить стандартные экстенсивные методы ускорения вычислений, такие как использование OpenMP и MPI. В случае описываемой в работе модели с электростатическим потенциалом, использование OpenMP весьма просто, удобно и оправдано. Использование MPI наоборот, затруднено, если в используемом потенциале отсутствует радиус обрезания. Именно поэтому нами для ускорения вычислений в настоящее время выбран OpenMP.

Вычисления производились на компьютере, содержащем два процессора Intel Xeon X5660 и 24 Gb оперативной памяти. Таким образом, при включенном гипертрединге в нашем распоряжении имелось до 24 вычислительных ядер. Компьютер работает под управлением 64-разрядной системы ALT Linux, компиляция OpenMP-приложения производилась компилятором gcc (gfortran) версии 4.5.1.

На рис. 2 представлены результаты исследования производительности параллельного приложения. Приведены ускорения вычислительного процесса S для различного числа используемых вычислительных ядер p для трёх задач разного размера, моделирующих движение 1000, 8000 и 16000 молекул воды соответственно. На графике можно заметить перегиб, возникающий при использовании большего, чем 12 количества ядер. Такой результат легко объясняется подключением ядер, основанных на гипертрединге и возникновении соответствующих задержек. Однако при увеличении вычислительной системы и, соответственно, при увеличении времени параллельной работы, эффективность использования такой многоядерной системы возрастает.

При дальнейшем развитии вычислительного кода предполагается использование ещё двух методов ускорения вычислений. Во-первых, планируется воспользоваться современными GPU, такими как nVidia Tesla 2070. Кроме того, планируется использование интенсивного метода ускорения вычислений, в частности, FMM [6]. Использование FMM для моделирования задачи многих тел позволяет снизить вычислительную сложность до величины $O(N \log N)$. Именно такой задачей многих тел является молекулярно-динамическая модель с электростатическим потенциалом.

Совместное использование FMM и нескольких вычислителей nVidia Tesla 2070 позволит производить моделирование нескольких миллионов молекул воды, то есть пространственные области и объекты уже не наномасштабных, а микронных размеров.

5. Результаты численного моделирования

На рис. 3 показан один из моментов численного моделирования процесса возникновения пузырька пара. Для этого в области, заполненной жидкостью в состоянии термодинамического равновесия постепенно понижается давление. Каждый шаг изменения давления производится после установления термодинамического равновесия в области. Через некоторое время достигается состояние перегретой жидкости. На рис. 4 описанный процесс хорошо виден. Здесь синяя кривая описывает процесс изменения безразмерной плотности жидкости ρ_ℓ^* , зависящей от давления в зависимости от времени. Красная кривая описывает изменение плотности пузырька ρ_v^* . Для жидкости хорошо видны два участка: наклонный участок, определяемый постепенным снижением давления в области и горизонтальный, когда снижение давления прекращено, жидкость находится в метастабильном состоянии.

Через некоторое время в жидкости возникает достаточная для образования зародыша парового пузырька флуктуация плотности. С этого момента плотность жидкости слегка увеличивается, так как часть области теперь занята пузырьком. Также с этого момента на рисунке показана плотность в пузырьке (красная кривая). По причине весьма незначительного размера парового пузырька, в нем постоянно наблюдаются процессы конденсации и испарения жидкости внутрь пузырька. Эти процессы можно наблюдать в виде непрерыв-

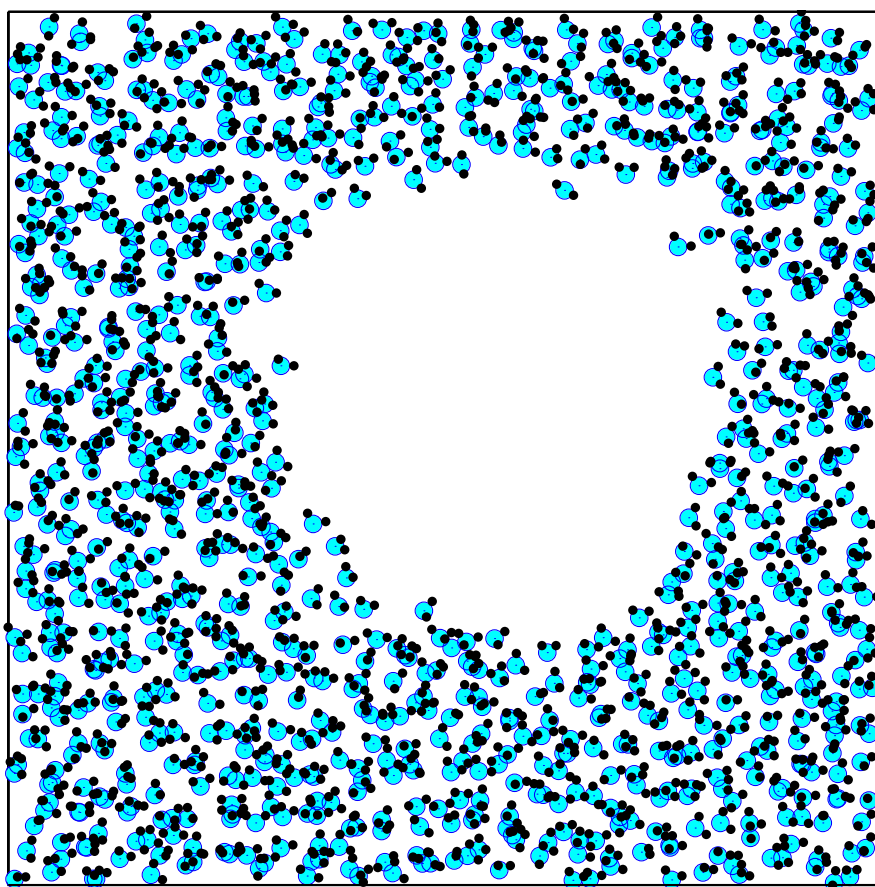


Рис. 3. Зарождение пузырька в воде (диаметр зародыша 3 нм).

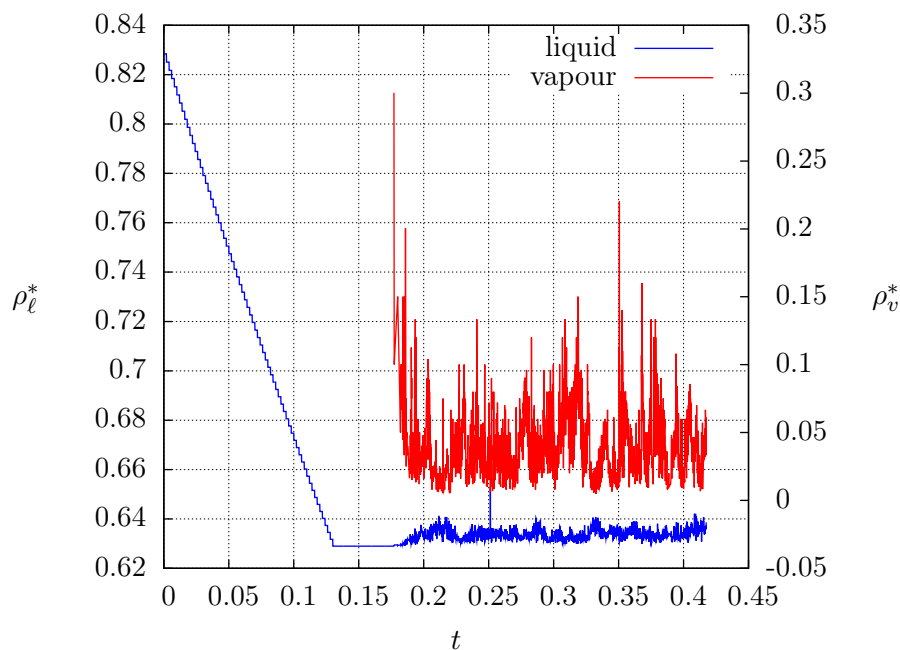


Рис. 4. Моделирование зарождения парового пузырька в жидкости. Синяя кривая показывает изменение безразмерной плотности жидкости, красная — изменение безразмерной плотности пара.

ного изменения плотности как жидкости, так и пара, хорошо заметные на графике в виде хаотического колебания графиков.

6. Заключение

В работе показано, что методы молекулярной динамики позволяют с высокой точностью моделировать процессы, связанные с фазовыми переходами в микро- и наномасштабных пространственных областях. Также из результатов работы можно видеть, что возможно не только моделировать взаимное стохастическое движение отдельных молекул, но и на основе этого движения восстанавливать термодинамические макропараметры, такие как температура, давление, плотность, энергия, скорость среды. В дальнейшей работе планируется воспроизвести образование, динамику и кавитацию нанопузырька на поверхности твёрдого тела, влияние гидрофобности на указанные процессы.

Список литературы

1. Nicolas J. J., Gubbins K. E., Streett W. B., Tildesley D. J. Equation of state for the Lennard-Jones fluid // *Molecular Phys. An Int. J. at the Interface Between Chem. and Phys.* 1979. Vol. 37. N. 5. P. 1429–1454.
2. Brown D., Clarke J. H. R. A Comparison of Constant Energy, Constant Temperature and Constant Pressure Ensembles in Molecular-Dynamics Simulations of Atomic Liquids // *Molecular Phys.* 1984. Vol. 51. P. 1243–1252.
3. Landry E. S., Mikkilineni S., Paharia M., McGaughey A. J. H. Droplet evaporation: A molecular dynamics investigation // *J. of Appl. Phys.* 2007. Vol. 102. N. 12. P. 124301–7.

4. Jorgensen W. L., Chandrasekhar J., Madura J. D., Impey R. W., Klein M. L. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 79. P. 926-935.
5. Rapaport D. C. The Art of Molecular Dynamics Simulation. Cambridge University Press, 1995. 549 p.
6. Gumerov N. A., Duraiswami R. Fast multipole methods on graphics processors // J. of Computational Phys. 2008. Vol. 227. P. 8290-8313.