

Projekto Nr. 10-038-T-0161

„MTEP idėjos tikrinimas - vandens garavimo ir kondensacijos procesų įvertinimas klimato kaitos modeliams“

atskaita

Projekto numeris Lietuvos energetikos instituto vidaus apskaitoje: 10-038-T-0161.

Bendra projekto vertė: 29 587,64 EUR.

1 Projekto tikslas

Šio darbo tikslas buvo pasiruošti teikti paraišką pagal programos „Europos horizontas“ (HORIZON) kvietimus vykdant tarpdisciplininį projektą.

Projektas vykdytas pagal 2021–2030 metų plėtros programos valdytojos Lietuvos Respublikos švietimo, mokslo ir sporto ministerijos plėtros programos pažangos priemonės Nr. 12-001-01-02-01 „Stiprinti inovacijų ekosistemas mokslo centruose“ veiklą „Parama identifikuotiems startiniams MTEP projektams ir galimybių studijoms su institucijų kelrodžiais sėkmingam dalyvavimui Europos Sąjungos mokslinių tyrimų ir inovacijų programos „Europos horizontas“ kvietimuose skatinti“.

Šio projekto metu buvo atlikti pasirengimo darbai, padėsiantys parengti paraišką ir gauti paraiškos parengimui būtinas žinias pagal programos „Europos horizontas“ (HORIZON) būsimus kvietimus.

Dėka projekto metu įgyta patirtimi, sukauptomis žiniomis ir išplėsto tarptautinio bendradarbiavimo bus ruošiama ir teikiama paraiška „Europos horizonto“ (HORIZON) kvietimams moksliniams tyrimams siekiant patobulinti ir patikrinti mūsų originalią idėją ir jos pagrindu sukurtą naują skysčių garavimo/kondensacijos procesų įvertinimo metodiką. Patobulinta ir patikrinta metodika leis tiksliau įvertinti vandens garavimo/kondensacijos koeficientus priklausomai nuo aplinkos sąlygų, kas įgalins patikslinti dabartinius vandens garavimo/kondensacijos procesų bei kompleksinių debesų ir aerozolių sąveikų modelius naudojamus Žemės sistemų modeliuose (angl. *Earth systems models*). Tikimės, kad patobulinta metodika ir patikslinti bei patikrinti modeliai leis tiksliau prognozuoti meteorologinius reiškinius ir sudaryti patikimesnius klimato globalios kaitos scenarijus.

2 Projekto idėja ir hipotezė

„Europos horizontas“ (HORIZON) kvietimuose "Patobulintos žinios apie debesų ir aerozolių sąveiką" (angl. *Improved knowledge in cloud-aerosol interaction*) ir "Žemės sistemos modelių tobulinimas" (angl. *Improving Earth System Models*) siekiama:

1. Sutelkti Europoje naujausius mokslo, modeliavimo, *in situ*, antžeminio, vandenyno ir oro nuotolinio stebėjimo pasiekimus bei palydovinius stebėjimus, kad būtų galima išspręsti sudėtingas debesų ir aerozolių sąveikas.
2. Sumažinti klimato modelių neapibrėžtumą dėka tikslesnių debesų susidarymo, aerozolių ir debesų sąveikos bei jų bendrų spinduliavimo matavimų ir modelių.
3. Patobulinti Žemės sistemų modelius (angl. *Earth systems models*) ir jais paremtas ilgalaikes klimato prognozes, ypač sezoninius ir dešimtmečiams.

Šiuose „Europos horizontas“ (HORIZON) kvietimuose prabrėžiama, kad turėtų būti pagilintas supratimas apie pagrindinius Žemės sistemos procesus ir patobulintos klimato prognozės, pasiremiant Žemės bei jos atmosferos pažangiais stebėjimo ir patikslintais modeliavimo metodais.

Vandens garavimas ir kondensacija yra vieni svarbiausių veiksnių įtakojančių mūsų klimatą. Šio projekto metu buvo patobulinta ir patikrinta mūsų sukurta nauja ir originali skysčių garavimo/kondensacijos procesų įvertinimo metodika. Patobulinta metodika leis tiksliau įvertinti vandens garavimo/kondensacijos koeficientus priklausomai nuo aplinkos sąlygų, kas įgalins patikslinti dabartinius vandens garavimo/kondensacijos procesų bei kompleksinių debesų ir aerozolių sąveikų modelius naudojamus Žemės sistemų modeliuose (angl. *Earth systems models*). Patobulinti modeliai leis tiksliau prognozuoti meteorologinius reiškinius ir sudaryti patikimesnius klimato globalios kaitos scenarijus.

3 Projekto uždaviniai

Mūsų naujai sukurtas skysčių garavimo/kondensacijos reiškinių tyrimų metodas, kuris remiasi lašo ir garų fazių atskyrimu per fazių klasterizaciją, leidžia įvertinti fazinio perėjimo energetinį slenkstį, dėl ko, jo dėka galima patikslinti kondensacijos/garavimo koeficiento vertes, kurios yra labai svarbios siekiant reikiamu tikslumu modeliuoti aerozolių dinamiką atmosferoje.

Taigi, šio projekto uždavinys buvo patobulinti šią mūsų skysčių garavimo/kondensacijos procesų įvertinimo metodiką, ją patikrinti (verifikuoti) ir pritaikyti vandeniu.

4 Tyrimų objektas

Tyrimų objektas yra Ar ir H₂O lašai savo garo termodinaminės pusiausvyros aplinkoje, kuri yra skaitiškai modeliuojama Molekulinės Dinamikos metodu.

5 Tyrimo metodika

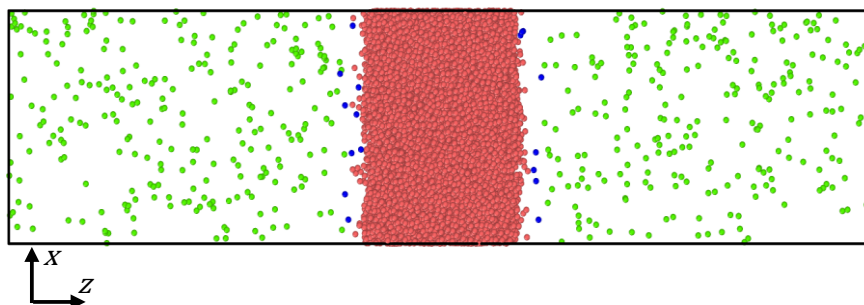
5.1 Teorinis-metodologinis pagrindimas

Tikslus kondensacijos/garavimo koeficientų eksperimentinis įvertinimas yra sunkiai pasiekiamas ir todėl eksperimentiškai istoriškai gautos vertės skiriasi per tris eiles: nuo 0,001 iki 1. Taip yra dėl netikslaus temperatūros įvertinimo tarpfaziniame sluoksnyje.

Todėl šiuo metu Molekulinės Dinamikos skaitinio modeliavimo metodas yra kol kas vienintelis įrankis modeliuoti kiekvienos molekulės dinamiką ir išskaičiuoti reikiamas vertes tiesiogiai. Šiuo metu kompiuterių galia pasiekė jau tokį lygį, kad galima vienu metu skaičiuoti pakankamą skaičių molekulių vienu metu. Tačiau dėl nesant tinkamos metodikos tarpfazinio sluoksnio įvertinimui, kondensacijos/garavimo koeficientų vertės buvo skaičiuojamos nepakankamai tiksliai. Mūsų sukurtas lašo ir garų fazių atskyrimo metodas per fazių klasterizaciją, leidžia įvertinti fazinio perėjimo energetinį slenkstį, dėl ko, jo dėka galima patikslinti kondensacijos/garavimo koeficiento vertes.

5.2 Argono skysčio ir garo modeliavimas

Tarpfazinio sluoksnio metodikos sudarymui pradžioje buvo atlikti argono skysčio-garo pusiausvyros modeliavimas pastovioje temperatūroje. Taip buvo pasirinkta todėl, kad argono molekulinė struktūra yra paprastesnė nei vandens, o tai palengvina tarpfazinio sluoksnio apibrėžimo metodikos išgryninimą. Argono skysčio ir garų fazių pusiausvyra esant 90 K temperatūrai buvo tirta skaitiniu molekulinės dinamikos modeliavimo metodu. Skaitiniame modeliavime į skaičiavimo dėžę, pailgintą z kryptimi, buvo patalpinta kondensuota skysčio plėvelė, o x , y ir z kryptimis pritaikytos periodinės kraštinės sąlygos. Modeliavimo dėžės matmenys buvo $108,6 \times 108,6 \times 443,1$ Å. Argono atomų sąveika modeliuota Lennard-Jones potencialu, naudojant argonui būdingus parametrus: $\sigma = 3,405$ Å ir $\epsilon / k_B = 119,8$ K. Modeliavimuose taikytas sąveikos nukirpimo nuotolis r_c nustatytas kaip $r_c = 4,11\sigma = 14$ Å. Sistemos atomų Niutono judėjimo lygtys spręstos naudojant Verlet metodą, integravimo laiko žingsnis $\Delta t = 4$ fs. Skysčio-garų pusiausvyros sąlyga buvo pasiekta sistemą išlyginant iki norimos temperatūros taikant termostatą tol, kol pradžioje neužimtas laisvas tūris buvo prisotintas išgaravusiomis molekulėmis ir sistemoje nebeužfiksuota jokio šilumos ar masės srauto. Pusiausvyros nusistovėjimo eiga truko 2 ns. Temperatūrai valdyti buvo naudotas Nosé–Hoover termostato algoritmas. Pasiekus šiluminę pusiausvyrą, atliktas 10 ns trukmės modeliavimas išjungus termostatą. Iš viso buvo atlikti 60 modeliavimų su skirtingais pradiniais greičiais. Modeliavimo duomenys buvo įrašomi kas 50 laiko žingsnių, kartu renkant informaciją apie fazę keičiančias (pereinančias tarp fazių) molekules. Sistemos momentinė nuotrauka po išlyginimo pateikta Pav. 1. Visos simuliacijos buvo atliktos naudojant LAMMPS molekulinės dinamikos paketą.

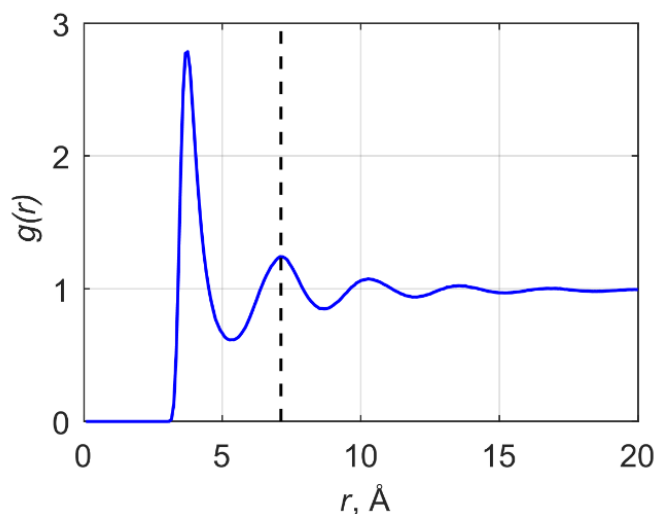


Pav. 1. Skysčio–garų pusiausvyros skaitinio modeliavimo momentinė nuotrauka. Raudona, žalia ir mėlyna spalvos atitinkamai žymi skysčio, garo ir tarpfazinio sluoksnio molekules.

5.3 Tarpfazinio sluoksnio apibrėžimas

Skysčio fazės plėvelę modeliavime galima atskirti nuo garų apibrėžiant skysčio fazę kaip molekulinį klasterį, kuriame molekulės viena nuo kitos yra ne didesniu nei tam tikras atstumas. Kadangi vidutinis atstumas tarp molekulių garų fazėje yra didesnis nei skystyje ir garuose nėra tvarkos, skysčio fazės klasterio apibrėžimo atstumas r_{liq} gali būti parenkamas pagal skysčio fazės tvarkos parametru būdingą ilgį. Apibrėžimo atstumas r_{liq} nustatytas lygus 7,1 Å; tai atitinka antrąją atominės koordinacijos sluoksnį skysčio fazėje, kaip matyti iš radialinio pasiskirstymo funkcijos (žr. Pav. 2). Skysčio fazėje tvarkos lygis pradeda mažėti, kai atstumas skysčio molekulių atžvilgiu didinamas toliau už šio taško. Taip apibrėžus skystį, molekulės, paliekančios skystį, yra tos, kurios praranda visas kaimynines skysčio molekules tvarkos skysčio fazėje atstumu.

Apibrėžus skysčio fazę, galima apibrėžti ir tarpazinę erdvę: tarpfazinis sluoksnis yra ruožas greta skysčio, esantis skysčio molekulių sąveikos nuotolio ribose. Taigi tarpfaziniame sluoksnyje esančios molekulės vis dar reikšmingai sąveikauja su skystiu tolumojo nuotolio jėgomis, kurios savo ruožtu atskiria jas nuo visiškai laisvų garų molekulių. Toks skysčio fazės ir tarpfazinio sluoksnio apibrėžimas pasinaudoja detaliu MD modeliavimo duomenimis, užuot vidurkinus tarpfazinio sluoksnio savybes paviršiaus normalės kryptimi. Tai yra svarbu, nes molekuliniam lygyje tarpfazinis sluoksnis yra nestacionarus tūris skysčio fazės kaimynystėje ir laike kinta kartu su vietiniais paviršiaus svyravimais. Kitas tokio apibrėžimo pranašumas tas, kad nereikia iš anksto nustatyti konkretaus uždavinio tarpfazinio sluoksnio formos, jis sąsaja prisitaiko prie bet kokios skysčio paviršiaus formos. Tai gali būti ypač naudinga nagrinėjant netaisyklingas skysčio paviršiaus formas, pavyzdžiui, kapiliariniuose ar aerozoliniuose fazės kitimo molekulinės dinamikos modeliavimuose. Priešingai, dviejų ribų sąsajos metodas taikytas tik gerai apibrėžtam ir stacionariam paviršiui, tokiam kaip plokšti arba apvalūs paviršiai.



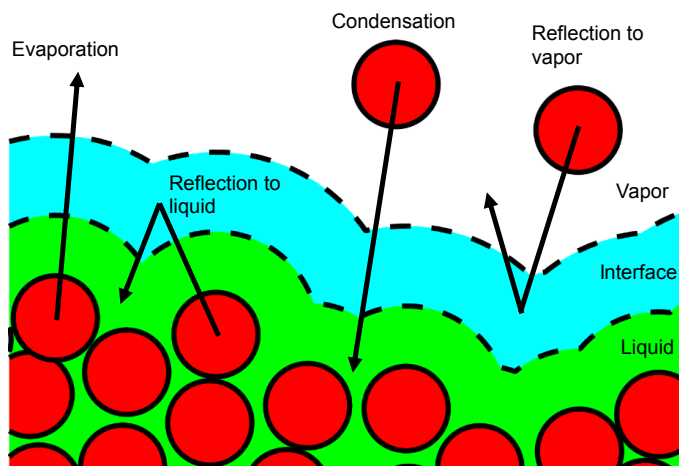
Pav. 2. Argono molekulių radialinio pasiskirstymo funkcija skystoje fazėje esant 90 K temperatūrai. Vertikali punktyrinė linija žymi antrąjį atomų koordinacijos sluoksnį skystoje fazėje.

5.4 Tarpfazinių įvykių skaičiavimas

Žymėti kiekvieno fazės kitimo įvykio pradžią ir pabaigą galima atitinkamai tais momentais, kai pereinanti molekulė įeina į tarpfazinį sluoksnį ir jį palieka. Kad būtų galima sekti, kada molekulės bet kuria kryptimi įeina į tarpfazinį sluoksnį arba jį palieka, kiekvienai molekulei N molekulių sistemoje ($i = \overline{1:N}$) apibrėžiamos skysčio ir tarpfazinio sluoksnio delta funkcijos $\delta_{liq,i}$ ir $\delta_{int,i}$. Skysčio delta funkcija $\delta_{liq,i}$ lygi 1 toms molekulėms, kurios yra skysčio fazėje, ir lygi 0 toms, kurios nėra skysčio fazėje. Tuo tarpu tarpfazinio sluoksnio delta funkcija $\delta_{int,i}$ lygi 1 toms molekulėms, kurios nėra skystyje, bet turi bent vieną kaimyninę skysčio molekulę tarpfazinio sluoksnio atstumu r_{int} (apibrėžtu kitame skyriuje). Kitaip tariant, $\delta_{int,i}$ lygi 1 toms molekulėms, kurios nėra skystyje, bet vis dar sąveikauja su skysčio molekulėmis. Savo ruožtu, $\delta_{int,i}$ lygi 0 toms molekulėms, kurios nėra skystyje ir neturi kaimyninių skysčio molekulių atstumu r_{int} (taip pat ir visoms skystyje esančioms molekulėms). Taigi, $\delta_{int,i}$ reikšmės pokytis iš 0 į 1 rodo, kada i -oji molekulė įeina į tarpfazinį sluoksnį, o pokytis iš 1 į 0 rodo, kada i -oji molekulė tarpfazinį sluoksnį palieka. Tuo tarpu $\delta_{liq,i}$ reikšmė nurodo, iš kurios fazės pereinanti molekulė į tarpfazinį sluoksnį įėjo arba į kurią fazę ji iš tarpfazinio sluoksnio išėjo. Pavyzdžiui, i -oji skysčio molekulė palieka skysčio fazę ($\delta_{liq,i}$ reikšmė kinta iš 0 į 1) ir įeina į tarpfazinį sluoksnį ($\delta_{int,i}$ kinta iš 0 į 1). Ji visiškai išgaruoja į garus, kai vėliau $\delta_{int,i}$ kinta iš 1 į 0 ($\delta_{liq,i}$ reikšmė išlieka 0). Pereinančių molekulių charakteristikos registruojamos tiek kiekvieno fazės kitimo įvykio pradžioje, tiek pabaigoje. Kiekvienos molekulės delta funkcijos $\delta_{liq,i}$ ir $\delta_{int,i}$ vertinamos kiekviename modeliavimo išvesties žingsnyje (t. y. kas 200 modeliavimo laiko žingsnių).

Šiame darbe buvo nagrinėjami keturi fazės kitimo įvykių tipai: garavimas, kondensacija, atspindėjimas į garus ir atspindėjimas į skystį (žr. Pav. 3). Garavimo įvykis prasideda, kai molekulė palieka skysčio fazę, ir baigiasi, kai ji išeina iš tarpfazinio sluoksnio į garų fazę. Kondensacijos įvykis prasideda, kai

garų molekulė įeina į tarpfazinį sluoksnį, ir baigiasi, kai ji įeina į skysčio fazę. Atspindėjimas į garus prasideda, kai iš pradžių garų molekulė įeina į tarpfazinį sluoksnį, ir baigiasi, kai ji grįžta atgal į garų fazę neįėjusi į skysčio fazę. Galiausiai, atspindėjimas į skystį prasideda, kai iš pradžių skysčio molekulė išsivaduoja iš skysčio, ir baigiasi, kai ji grįžta atgal į skysčio fazę neatsiplėšusi nuo sąveikų su skysčiu. Šiame darbe fazės kitimo įvykio pradžia reiškia momentą, kai molekulė įeina į tarpfazinį sluoksnį, o įvykio pabaiga – momentą, kai molekulė tarpfazinį sluoksnį palieka. Pavyzdžiui, garavimas prasideda, kai skysčio molekulė įeina į tarpfazinį sluoksnį, ir baigiasi, kai ji palieka tarpfazinį sluoksnį į skysčio fazę.

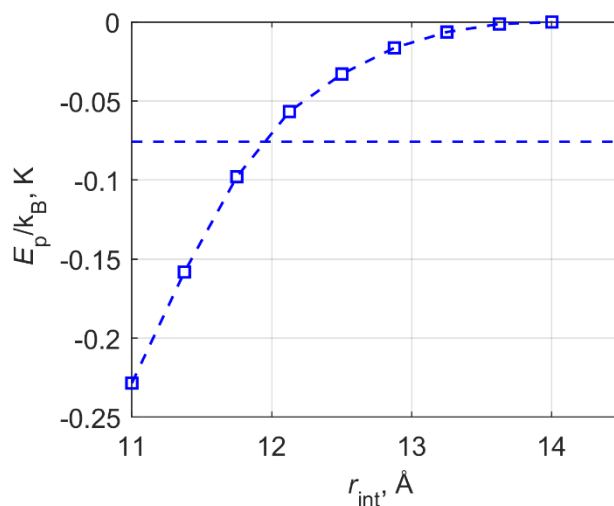


Pav. 3. Tarpfazinio sluoksnio apibrėžimo ir fazinių perėjimo įvykių skaičiavimo 2D schema.

5.5 Tarpfazinio sluoksnio atstumas r_{int}

Siekiant atskirti tarpfazinio sluoksnio sąveikos atstumą r_{int} nuo modeliavimo nukirpimo atstumo r_c , kuris gali kisti priklausomai nuo pasirinkto modeliavimo tikslumo, buvo atlikti papildomi skaitiniai modeliavimai su įvairiomis r_{int} reikšmėmis, taikant aprašytą modeliavimo metodą. Išgaravimo momentu išgaruojančios molekulės sąveika su skysčio potencialiąja energija E_p buvo izoliuota skaičiuojant tik skysčio molekulių poveikį išgaruojančioms molekulėms. Pav. 4 parodyta, kad vidutinė energija E_p tampa lygi 1 % vidutinės atskyrimo nuo skysčio fazės potencialiosios energijos, kai r_{int} yra maždaug 11,95 Å. Šiame taške E_p kitimo sparta didėjant r_{int} taip pat reikšmingai sulėtėja, ir laikoma, kad šių molekulių trajektorijoms skysčio molekulės nebeturi reikšmingos įtakos; taigi už šio taško tarpfazinio sluoksnio molekulė tampa laisva garų molekule.

Skysčio fazės apibrėžimo problema pereinančių molekulių paieškai galėtų būti sprendžiama ir sudėtingesniais metodais, nei siūlomas šiame darbe. Tai apima skysčio paviršiaus aptikimą bendrijų (community) aptikimo metodais arba dalelių paviršių aptikimo metodais, naudojamais Diskrečiųjų Elementų Metodo (DEM) modeliavimuose. Tačiau tokie sudėtingi metodai turi ir trūkumų, pavyzdžiui, dideles skaičiavimo sąnaudas. Todėl pirmajai šios naujos metodų klasės iteracijai pasirenkame paprastą, klasteriu grįstą skysčio fazės ir tarpfazinio sluoksnio apibrėžimą.



Pav. 4. Vidutinė išgaruojančių molekulių potencinė energija skaitiniuose modeliavimuose, kai tarpfazinį sluoksnį apibrėžiantis atstumas r_{int} turi skirtingas reikšmes. Horizontali linija žymi 1 % vidutinės potencialiosios energijos lygį, esant momentui, kai molekulės iš skysčio fazės įeina į tarpfazinį sluoksnį.

5.6 Garavimo ir kondensacijos koeficientų skaičiavimas

MD modeliavimuose garavimo ir kondensacijos koeficientai σ_e ir σ_c laikomi vidutine tikimybe, kad fazę keičiančios molekulės, patekusios į tarpfazinį sluoksnį, pakeis fazę. Šio darbo rėmuose šiuos koeficientus galima išreikšti per molekulinis srautus per tarpfazinio sluoksnio ribą taip:

$$\sigma_e = \frac{J_e}{J_e + J_{rl}} \quad (1)$$

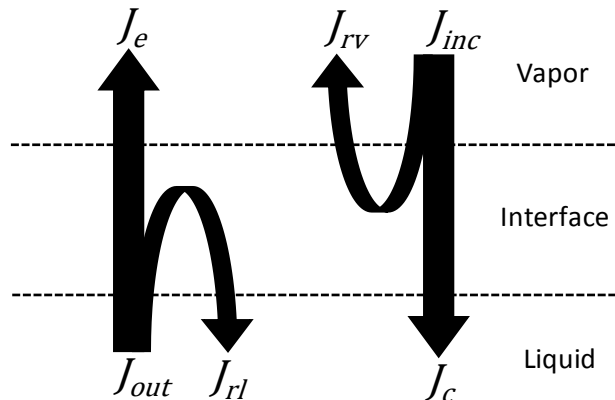
ir

$$\sigma_c = \frac{J_c}{J_c + J_{rv}} \quad (2)$$

Čia J_e – išgaruojančių molekulių srautas, J_{rl} – į skysčio fazę atsispindinčių molekulių srautas, J_c – kondensuojančių molekulių srautas, o J_{rv} – į garų fazę atsispindinčių molekulių srautas, kaip parodyta Pav. 5. Lygties (1) ir (2) vardikliai yra bendras iš skysčio į tarpfazinį sluoksnį išeinančių molekulių srautas J_{out} , matuojamas prie skysčio, ir bendras iš garų į tarpfazinį sluoksnį įeinančių molekulių srautas J_{inc} , matuojamas prie garų. Mūsų modeliavimuose visi molekuliniai srautai vertinami taip:

$$J = \frac{m_{Ar}\Delta N}{S_{xy}t} \quad (3)$$

kur m_{Ar} – argono molekulės masė, ΔN – sraute suskaičiuotų molekulių skaičius, S_{xy} – modeliavimo dėžės paviršiaus plotas xy plokštumoje, o t – modeliavimo laikas.



Pav. 5. Masės srautų per tarpfazinį sluoksnį schema esant skysčio–garų pusiausvyros sąlygai.

6 Rezultatai

6.1 Surinkti duomenys ir duomenų analizės metodai

Molekulių dinamikos skaitinio modeliavimo LAMMS programa duomenys buvo išsaugoti duomenų failuose (~100 GB) ir apdoroti MatLab programiniu paketu. Žemiau pateikiami jų pagrindu gauti rezultatai.

6.2 Argono garavimo ir kondensacijos koeficientai

Siūlomas tarpfazinio sluoksnio apibrėžimo metodas leidžia sekti molekulinės trajektorijas nuo laisvos judėjimo būsenos iki tankiai apsuptos būsenos ir atvirkščiai. Vidutiniai molekuliniai srautai per tarpfazinį sluoksnį, įvertinti per modeliavimo laiką koeficientams apskaičiuoti, pateikti 1 lentelėje. Rezultatai rodo, kad visų molekulių srautas, išeinantis iš skysčio į tarpfazinio sluoksnį, J_{out} (prie skysčio fazės), yra didesnis už visų molekulių srautą, įeinantį iš garų į tarpfazinio sluoksnį, J_{inc} (prie garų). Tačiau didesnė J_{out} dalis grįžta į skystį kaip J_{rl} srautas, palyginti su J_{inc} dalimi, grįžtančia

kaip J_{rv} srautas. Dėl to masės tvermė tarpfaziniame sluoksnyje yra išsaugoma. Šios skirtingos grįžtančių srautų dalys lemia skirtingas garavimo ir kondensacijos koeficientų reikšmes, kurios nustatytos atitinkamai $\sigma_e = 0,46$ ir $\sigma_c = 0,56$. Priežastis, kodėl J_{out} yra didesnis už J_{inc} , ta, kad garavimas prasideda arčiau skysčio regione, kuris yra tankesnis nei garai. Vidutinis sistemos tankis regione, kuriame skysčio molekulės įeina į tarpfazinio sluoksnį, yra $54,76 \text{ kg/m}^3$, o tankis regione, kuriame garų molekulės atsitrenkia į tarpfazinio sluoksnį, tėra $13,70 \text{ kg/m}^3$.

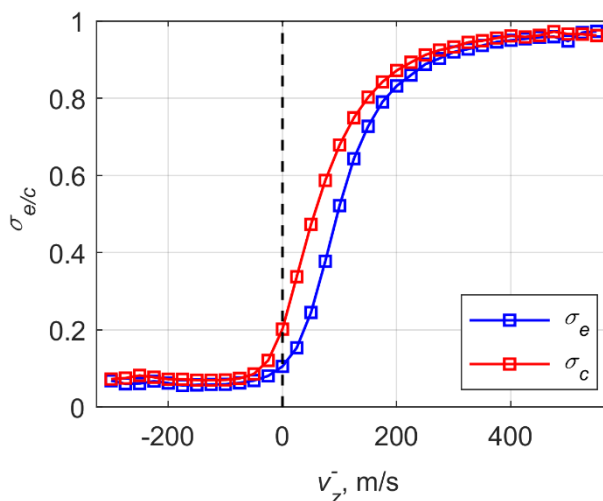
Nepriklausomai nuo skysčio fazės apibrėžimo metodo, pastebėtas garavimo ir kondensacijos koeficientų skirtumas išryškina fundamentalų fizikos dėsnį, dažnai nepastebimą kuriant garavimo/kondensacijos spartų vertinimo teorijas. Savo fazės virsmo trajektorijomis molekulės patiria skysčio potencialinės energijos sąveikos pokyčius, sudarančius energijos barjerą, kurį reikia įveikti pereinant tarp fazių. Šis energijos barjeras įneša asimetriją į garavimo ir kondensacijos procesus: jis lėtina garuojančias molekules, mažindamas jų tikimybę atsiplėšti nuo skysčio, ir spartina besikondensuojančias molekules, kai jos artėja prie skysčio. Šiame darbe argonui vidutinis skysčio potencialiosios energijos sąveikos pokytis išilgai virsmo trajektorijų įvertintas kaip $\Delta E_{p,l}/k_B = 6,29 \text{ K}$. Taigi garavimo ir kondensacijos koeficientų nederėtų laikyti lygiaverčiais net ir pusiausvyros sąlygomis, kaip dažnai daroma dėl paprastumo fazės kitimo spartų teorijose ar kituose MD modeliavimuose.

Išgaruojančių molekulių srautas J_e , $\text{g}/(\text{cm}^2\text{s})$	Atsispindinčių į skystį molekulių srautas J_{rl} , $\text{g}/(\text{cm}^2\text{s})$	Suminis skystį paliekančių molekulių srautas J_{out} , $\text{g}/(\text{cm}^2\text{s})$	Besikondensuojančių molekulių srautas J_c , $\text{g}/(\text{cm}^2\text{s})$	Atsispindinčių į garą molekulių srautas J_{rv} , $\text{g}/(\text{cm}^2\text{s})$	Suminis iš garo į tarpfazinį sluoksnį patenkančių molekulių srautas J_{inc} , $\text{g}/(\text{cm}^2\text{s})$
47.35	56.65	104.00	47.50	37.85	85.35

1 lentelė. Tarpfaziniame sluoksnyje užregistruoti molekuliniai srautai.

Garavimo ir kondensacijos tikimybių priklausomybė nuo molekulių paviršiaus normalės krypties greičio įvykio pradžioje pavaizduota Pav. 6. Rezultatai atitinka bendrą dėsnį: tarpfazinio sluoksnio kirtimo (virsmo) tikimybė didėja didėjant molekulinės energijos dedamajai, statmenai tarpfaziniam sluoksniui. Be to, grafikas rodo, kad garavimo ir kondensacijos koeficientų skirtumas yra didžiausias esant mažoms greičio komponentės reikšmėms ir mažėja didėjant greičiui iki 300 m/s ; už šios ribos garavimo ir kondensacijos tikimybės susivienodina. Šis skirtumas aiškinamas didesne santykinę energijos barjero įtaka lėtesnėms molekulėms.

Tikėtina, kad virsmo tikimybė turėtų artėti prie nulio, kai paviršiaus normalės krypties greičio komponentė artima nuliui, nes molekulės, neturinčios pakankamos kinetinės energijos šia kryptimi, negali įveikti energijos barjero (garavimo atveju). Tačiau iš Pav. 6 matyti, kad tiek garavimo, tiek kondensacijos tikimybė išlieka nelineinė net tada, kai ši greičio komponentė artėja prie nulio. Taip pat tikimybė tebėra nelineinė ir tuomet, kai molekulės į tarpfazinį sluoksnį įeina su neigiama greičio komponente. Beveik nulinės arba neigiamos greičio komponentės virsmo įvykius lemia susidūrimai su kitomis molekulėmis tarpfaziniame sluoksnyje, po kurių molekulės įgauna priešingos krypties greitį ir yra pastūmėjamos į kitą tarpfazinio sluoksnio pusę.



Pav. 6. Garavimo ir kondensacijos tikimybės funkcija nuo molekulių greičio komponentės z ašies kryptimi įvykio pradžioje.

6.3 Molekulių greičio modulio pasiskirstymas

Šitaip konstruojant tarpfazinio sluoksnio apibrėžimą, metodas gali registruoti pereinančias molekules nepriklausomai nuo skysčio fazės paviršiaus formos ar molekulių greičio krypties. Kadangi MD modeliavimuose skysčio paviršius nėra idealiai plokščias, kaip, pavyzdžiui, parodyta Pav. 3, paviršiaus normalės kryptis ne visuomet gali būti aiškiai apibrėžta kiekvienam virsmo įvykiui—ypač sudėtingesnės geometrijos atvejais, tokiuose kaip netaisyklingos skysčio plėvelės ar ne sferiniai skysčio lašai. Todėl naudinga sukurti metodą pereinančių molekulių energetinėms savybėms tirti neprisiriant prie konkrečios erdvinės krypties, susietos su tarpfazinio sluoksnio padėtimi ir orientacija, net ir paprastiems bei iš anksto apibrėžtiems uždaviniams.

Vienas iš būdų tai pasiekti yra analizuoti pereinančių molekulių greičio modulį, o ne greičio komponentes. Nepriklausomai nuo vietinės skysčio paviršiaus formos, molekulė privalo turėti tris greičio dedamąsias, kad kirstų tarpfazinio sluoksnio ribą: v_{x_1} ir v_{x_2} , kurios paviršiui liestinėmis kryptimis (x_1 ir x_2) pasiskirsčiusios pagal Maksvelio skirstinį tangentinei kryptiai, ir v_{x_3} , kuri paviršiaus normalės kryptimi (x_3) taip pat pasiskirsčiusi pagal Maksvelio skirstinį normalinei kryptiai:

$$F_z(v_z) = \left(\frac{m}{k_B T}\right) v_z \exp\left(\frac{-mv_z^2}{2k_B T}\right) \quad (4)$$

Atitinkamai, molekulių, kertančių tarpfazinio sluoksnio ribą, greičio modulio skirstinys yra:

$$F_v(v) = 2 \left(\frac{m_{Ar}}{2k_B T}\right)^2 v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (5)$$

kur $v = \sqrt{v_{x_1}^2 + v_{x_2}^2 + v_{x_3}^2}$ yra greičio modulis, o k_B – Bolcmano konstanta. Pažymėtina, kad kryptys x_1 , x_2 ir x_3 žymi vietines paviršiaus liestinės (x_1 , x_2) ir paviršiaus normalės (x_3) kryptis pereinančių molekulių aplinkoje.

Besikondensuojančių molekulių greičio modulio skirstiniai kondensacijos pradžioje ir pabaigoje, F_{c1} ir F_{c2} , pateikti Pav. 7. Laisvųjų garų molekulių, susiduriančių su tarpfaziniu sluoksniu ir pradedančių savo kondensacijos trajektoriją (F_{c1}), greičio skirstinys gerai sutampa su Maksvelo greičio modulio skirstiniu molekulėms, kertančioms tarpfazinio sluoksnio ribą, kaip aprašyta (5) lygtyje. Toks rezultatas tikėtinas, nes pusiausvyros sąlygomis garų fazėje nuo Maksvelio greičio skirstinio nukrypimų neturėtų būti. Vis dėlto, kai kondensuojančios molekulės kerta tarpfazinio sluoksnio ribą, jas pagreitina skysčio molekulių kuriamas energijos barjeras $\Delta E_{p,l}/k_B = 6,29$ K. Dėl to šių molekulių greičio pasiskirstymas tuo momentu, kai jos prisijungia prie skysčio (F_{c2}), šiek tiek pasislenka į dešinę. Šį pasiskirstymo poslinkį galima paaiškinti pagreintu Maksvelio greičio modulio skirstiniu, $F(v) \rightarrow F(v')$, kuris gaunamas transformuojant greitį v į padidintą greičio modulį v' . Čia v' apima paviršiaus normalės krypties greičio komponentę v_{x_3} , kuri buvo pagreitinta energijos barjero $\Delta E_{p,l}$, taip:

$$v' = \sqrt{v_{x_1}^2 + v_{x_2}^2 + (v_{x_3}^2 + 2\Delta E_{p,l}/m)} = \sqrt{v^2 + 2\Delta E_{p,l}/m} \quad (6)$$

Pagal tikimybės tvermės dėsnį transformaciją $F(v) \rightarrow F(v')$ galima išreikšti taip:

$$(v')dv' = F(v)dv, v \geq 0 \quad (7)$$

kas veda prie $F(v')$ išraiškos:

$$F_v(v') = F_v(v) \frac{dv}{dv'} = F_v(v) \frac{dv}{\frac{v dv}{\sqrt{v^2 + 2\Delta E_{p,l}/m}}} = F_v(v) \frac{\sqrt{v^2 + 2\Delta E_{p,l}/m}}{v} = F_v(v) \frac{v'}{v} \quad (8)$$

Galiausiai, lygtimi (8) pateiktą išraišką galima perrašyti greičio modulio v ir energijos barjero $\Delta E_{p,l}$ atžvilgiu taip:

$$F_v'(v, \Delta E_{p,l}) = \begin{cases} 0, & v < \sqrt{2\Delta E_{p,l}/m} \\ 2 \left(\frac{m_{Ar}}{2k_B T} \right)^2 (v^2 - 2\Delta E_{p,l}/m) v e^{-\frac{m(v^2 - 2\Delta E_{p,l}/m)}{2k_B T}}, & v \geq \sqrt{2\Delta E_{p,l}/m} \end{cases} \quad (9)$$

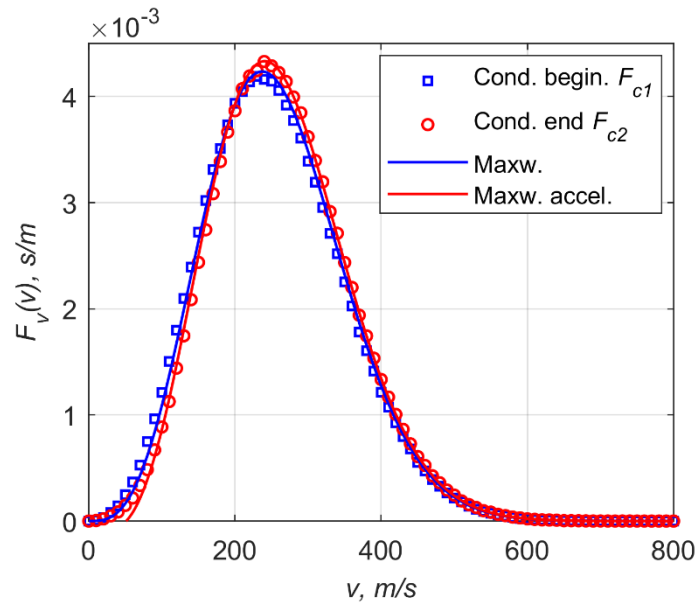
Be to, net ir lėčiausioms besikondensuojančioms molekulėms paviršiaus normalės krypties greičio komponentė v_{x_3} teoriškai turėtų būti padidinta dydžiu $\Delta v_{x_3} = \sqrt{2\Delta E_{p,l}/m} = 51.17$ m/s. Tačiau lėtesnių molekulių v_{x_3} komponentė tarpfaziniame sluoksnyje dėl susidūrimų su kitomis tarpfazinio sluoksnio molekulėmis gali smarkiai kisti. Dėl to dalis molekulių gali užbaigti kondensaciją su v_{x_3} reikšmėmis, artimomis nuliui ar net neigiamomis. Šis reiškinys lemia, kad pagreitintas Maksvelio skirstinys nepakankamai įvertina molekulių greičio modulio tikimybę mažų greičių srityje prieš joms prisijungiant prie skysčio fazės. Esant didesniems greičio moduliams (už maksimumo padėties), skirtumai tarp teorinių ir modeliuotų greičio modulio skirstinių palaipsniui mažėja. Taip yra todėl, kad didėjant greičio moduliu energijos barjeras daro santykinai mažesnę įtaką greičio pokyčiams.

Išgaruojančių molekulių greičio modulio skirstiniai garavimo pradžioje ir pabaigoje, F_{e1} ir F_{e2} , pateikti Pav. 8. Įdomu tai, kad rezultatai rodo, kad išgaruojančių molekulių greičio modulio skirstinys tuo momentu, kai jos palieka skysčio fazę ir patenka į tarpfazinį sluoksnį (F_{e1}), gerai sutampa su pagreintu Maksvelo greičio skirstiniu – panašiai kaip kondensuojančių molekulių atveju prieš joms įeinant į skystį (F_{c2}). Vis dėlto, molekulėms garuojant, jų paviršiaus normalės krypties greičio komponentė v_{x_3} yra sulėtinama, todėl visas greičio modulio skirstinys (F_{e2}) priartėja prie nepagreitinto Maksvelo skirstinio, kai molekulės visiškai pereina į garų fazę. Taigi kondensuojančių ir išgaruojančių molekulių greičio skirstiniai prie skysčio fazės yra lygūs:

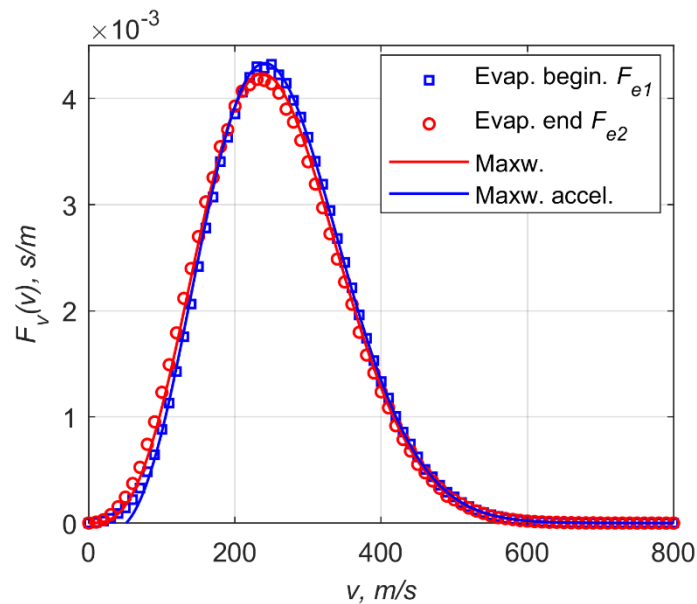
$$F_{e1} = F_{c2} \quad (10)$$

Tas pats galioja ir greičio skirstiniams prie garų fazės:

$$F_{e2} = F_{c1} \quad (11)$$



Pav. 7. Besikondensuojančių molekulių greičio modulio pasiskirstymai kondensacijos pradžioje ir pabaigoje, taip pat Maksvelo greičio modulio skirstinys F_v ir pagreitintas Maksvelo skirstinys F'_v .

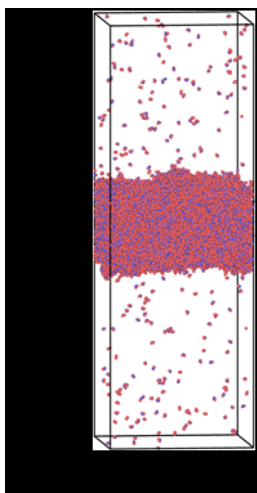


Pav. 8. Išgaruojančių molekulių greičio modulio pasiskirstymai išgaravimo pradžioje ir pabaigoje, taip pat Maksvelo greičio modulio skirstinys F_v ir pagreitintas Maksvelo skirstinys F'_v .

6.4 Tarpfazinio sluoksnio apibrėžimo metodo taikymas vandeniui

Siekiant pritaikyti tarpfazinio sluoksnio apibrėžimo metoda vandens atvejui, buvo atliekamas vandens skysčio-garo pusiausvyros modeliavimai. Vandens skysčio-garo fazių pusiausvyros molekulinės dinamikos modeliavimai buvo atliekami 443 K temperatūroje. Modeliavimo dėžės centre buvo patalpinta iš 22032 vandens molekulių sudaryta vandens plėvelė. Skaičiavimo dėžės matmenys – $111,6 \times 111,6 \times 325$ Å. Visomis kryptimis taikytos periodinės kraštinės sąlygos. Pradinės vandens molekulių padėtys ir orientacijos plėvelėje parinktos pagal FCC kristalinę gardelę, o pradiniai molekulių greičiai imti iš normaliojo skirstinio, atitinkančio modeliavimo temperatūrą. Modeliavimo dėžė buvo pailginta z kryptimi, kad skysčio fazės molekulės galėtų išgaruoti į iš pradžių neužimtą tūrį ir sudaryti garų fazę. Vandens molekulių tarpmolekulinė sąveika modeliuota naudojant SPC/E vandens modelį su nukirpimo atstumu $r_c = 10$ Å. Tolimosios elektrostatinės sąveikos už nukirpimo ribos buvo skaičiuotos PPPM metodu. Vandens molekulių standžios jungtys ir kampai fiksuoti naudojant SHAKE algoritmą. Molekulių Niutono judėjimo lygtys spręstos taikant Verlet metodą, integravimo laiko žingsnis $\Delta t = 1$ fs. Molekulių padėtys, greičiai ir kita analizei reikalinga informacija buvo rašomi kas 50 laiko žingsnių, t. y. išvesties laiko žingsnis buvo 50 fs. Atsitiktiniu momentais užfiksuota vieno modeliavimo sistemos konfigūracija yra pateiktos Pav. 9.

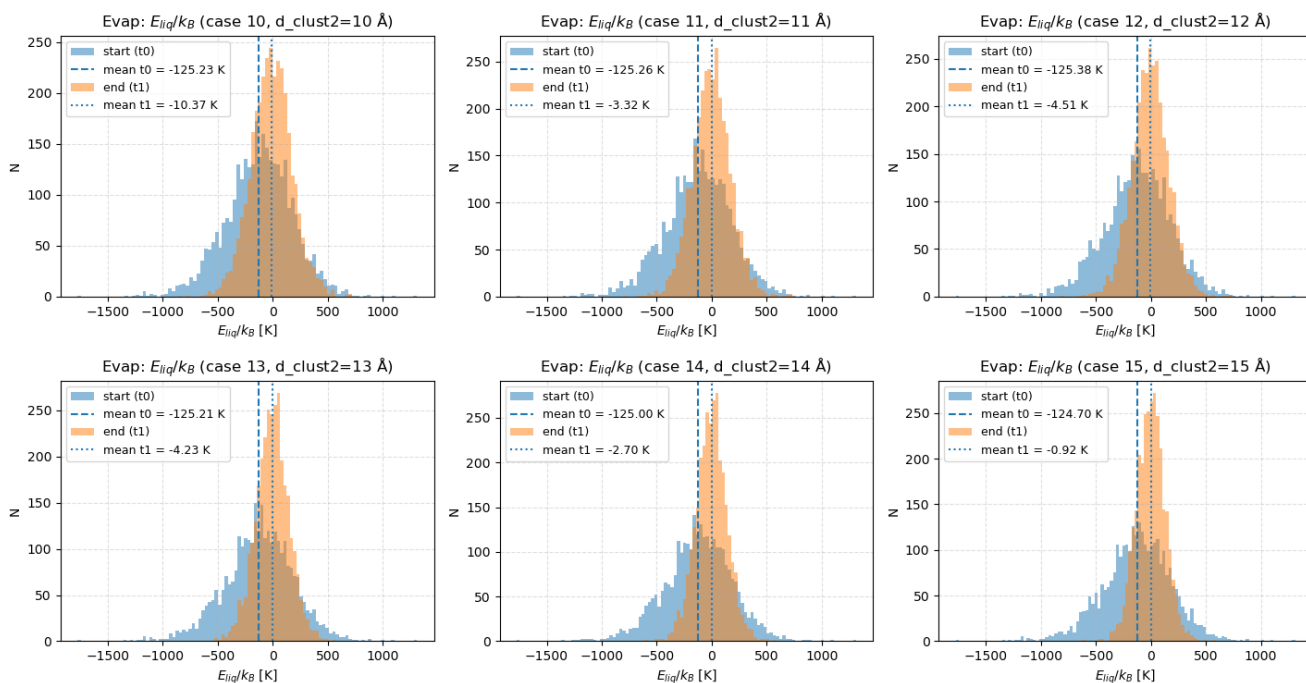
Kaip ir argono atveju, prieš pagrindinį modeliavimo etapą buvo padarytas pusiausvyros nusistovėjimo etapas, kurio metu buvo pasiekta vieno sistemos temperatūra. Tada buvo atliekami 5 ns trukmės modeliavimai keičiant tarpfazinio sluoksnio atstumo r_{int} reikšmes nuo 10 iki 15 Å.



Pav. 9. Vandens skysčio-garo pusiausvyros modeliavimo vizualizacija.

Išgaruojančių vandens molekulių sąveikos su skysčio molekulėmis potencinės energijos skirstiniai yra pateikiami Pav. 10. Iš šių pateiktų skirstinių matosi, kad didėjant tarpfazinio sluoksnio atstumui r_{int} , pilnai išgaruojančių molekulių vidutinė energija mažėja nuo -10.37 K iki 0.92 K. Taip pat išgaravimo momentu (t_1) molekulių energijų skirstinys siaurėja, tačiau net ir esant didžiausiai $r_{int} = 15$ Å vertei, energijų skirstinys yra platus ir kinta ribose nuo -400 K iki 400 K. Taip yra dėl sudėtingesnės tarp

molekulinės sąveikos vandens atveju, kai molekulė yra polinė ir egzistuoja elektrostatinės jėgos. Dėl šios priežasties garavimo įvykio pabaiga negali būti apibrėžta vienu r_{int} atstumu kaip argono atveju, nes nors ir vidutiniškai išgaruojančių molekulių sąveikos energija yra maža, dalis molekulių vis dar turi reikšmingą traukos arba stūmos sąveiką su skystyje esančiomis molekulėmis. Vienas iš galimų būdų rasti „viršutinę“ tarpfazinio sluoksnio ribą yra molekulinės trajektorijos sekimas nuo to momento, kai skysčio molekulė patenka į taprfazinį sluoksnį iki akimirkos, kai ši molekulė nebetenka sąveikos energijos su skystčiu. Toks metodas būtų tiksliausias tarpfazinį sluoksnį kertančių molekulių identifikavimo metodas realizuotas vandeniui ar kitiems fluidams, tačiau šio sekimo būdo realizavimas reikalauja didesnių kompiuterinių resursų bei tolimesnių tyrimų.



Pav. 10. Išgaruojančių vandens molekulių sąveikos su skysčio molekulėmis potencinės energijos skirstiniai molekulėms paliekant skystį (laikas t_0) ir molekulėms išeinant iš tarpfazinio sluoksnio į garo fazę (laikas t_1).

7 Išvados

Projekto metu buvo patobulintas skysčio ir garo fazių atskyrimo per fazių klasterizaciją metodas, leidžiantis įvertinti fazinio perėjimo energetinį slenkstį. Sukurtas argono garavimo skaitinis modelis, atlikti skaičiavimai ir apdoroti gauti duomenys bei paskelbti rezultatai. Metodas buvo verifikuotas suskaičiuojant argono kondensacijos/garavimo koeficiento vertes. Tokiu būdu buvo patikrinta pagrindinė projekto idėja ir patobulintas metodas pradėtas taikyti vandeniui. Sukurtas vandens

garavimo skaitinis modelis, atlikti skaičiavimai ir pradėtas gautų duomenys apdorojimas. Tyrimų rezultatai pateikti tarptautinėje konferencijoje EFDC2, kuri vyko Dubline (Airijos Respublika) ir paskelbti aukšto lygio moksliniame žurnale *Physics of Fluids*.

8 Rezultatų panaudojamumas

Projekto vykdytojas vyko į tarptautinę konferenciją “2nd European Fluid Dynamics Conference” (Dublinas, Airija), kurioje buvo siekiama užmegzti kontaktus su kitų Europos šalių tyrėjais meteorologinių reiškinių ir klimato kaitos tyrimų ir skaitinio modeliavimo srityse. Taip pat, dalis projekto metu gautų rezultatų buvo paskelbti moksliniame straipsnyje: Skarbalius G., Džiugys A., Misiulis E., Navakas R.. A microscopic perspective on liquid–vapor interfaces: Defining transitioning molecules in argon phase equilibrium via molecular dynamics simulations. In: *Physics and Fluids*. Melville: AIP Publishing, 2025, Vol. 37, Iss. 3, 032024, p. 1-11. ISSN 1070-6631, eISSN 1089-7666.

Tokiu būdu, pasaulio mokslininkai jau dabar gali naudotis šio projekto rezultatais: patobulinta metodika ir skaičiavimų duomenimis.

Įgyta patirtis Molekulinės Dinamikos metodo taikymuose ir modeliavimų duomenų analizėje bei užmegzti nauji kontaktai suteikė galimybę įsijungti į Varšuvos universiteto (Lenkija), REM-SUW įmonės (Lenkija) ir Izmiro universiteto (Turkija) konsorciumą, teikiant paraišką M-ERA šaukimui 2025 metų gegužės mėnesį. M-ERA.NET yra ES finansuojamas tinklas, sukurtas remti Europos "Žaliojo kurso" mokslinių tyrimų programas. Paraiškoje mūsų tikslas buvo naudoti Molekulinės Dinamikos metodą suspausto H₂ sklaidos ir skverbimosi tyrimams. Paraiška buvo atmesta, tačiau konsorciumas priėmė sprendimą pakartotinai teikti paraišką 2026 metais.

Sekantis žingsnis yra panaudoti sukauptas žinias bei patirtį ir paruošti paraišką „Europos horizonto“ kvietimams tiesiogiai susijusiems su mūsų atliktų tyrimų tema.