

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Фізичний факультет  
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

**Особливості теплового транспорту в композитних системах на основі  
фазозмінних матеріалів**

**Галузь знань:** 10 Природничі науки  
**Спеціальність:** 104 Фізика та астрономія  
**Освітня програма:** Фізика наносистем

**Кваліфікаційна робота магістра**  
студентки 2 року навчання  
Наталії КИРИЧЕНКО

**Науковий керівник:**  
кандидат фізико-математичних наук,  
доцент, доцент кафедри фізики металів  
Василь КУРИЛЮК

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол № 12 від «16» травня 2024р.

Завідувач кафедри фізики металів



Василь КУРИЛЮК

Київ – 2024

## **ВИТЯГ**

з протоколу № \_\_\_\_\_

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студентка Наталія КИРИЧЕНКО виконала та захистила кваліфікаційну роботу магістра з оцінкою \_\_\_\_\_.

Голова ЕК \_\_\_\_\_ чл.-кор. НАНУ, проф. Олег ФЕДОРОВ

«20» травня 2024 р.

## АНОТАЦІЯ

**Наталія КИРИЧЕНКО.** Особливості теплового транспорту в композитних системах на основі фазозмінних матеріалів.

*Кваліфікаційна робота магістра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика наносистем». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2024.*

**Науковий керівник:** кандидат фізико-математичних наук, доцент Василь КУРИЛЮК, доцент кафедри фізики металів.

В роботі представлені результати досліджень особливостей теплового транспорту через інтерфейс «поверхня твердого тіла – гексадекан» методами молекулярної динаміки. Для розглянутих випадків атомістично гладкої та наноструктурованої поверхні монокристалічного кремнію отримано значення теплового опору інтерфейсу. Встановлено залежність величини теплового опору від площі поверхні контакту твердого тіла та рідини.

**Ключові слова:** тепловий опір інтерфейсу, наноструктурована поверхня, інтерфейс «тверде тіло – рідина».

## SUMMARY

**Nataliia KYRYCHENKO.** Features of thermal transport in composite systems based on phase-change materials.

*Master's qualification in specialty 104 Physics and astronomy, educational program «Physics of nanosystems». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Metal Physics Department. – Kyiv. – 2024.*

**Research supervisor:** Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor Vasyl KURYLIUK, Associate Professor of Metal Physics Department.

The paper presents the results of investigations of the thermal transport characteristics across the "solid surface - hexadecane" interface using molecular dynamics methods. For the examined cases of atomistically smooth and

nanostructured surfaces of monocrystalline silicon, the values of the interface thermal resistance were obtained. The dependence of the thermal resistance magnitude on the contact surface area between the solid and the liquid was established.

**Key words:** interfacial thermal resistance, nanostructured surface, solid-liquid interface.

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	4
I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	6
1.1 Використання РСМs.....	6
1.2 Різноманітність РСМs .....	7
1.3 Проблеми впровадження РСМs .....	9
1.4 Методи досліджень РСМs .....	10
II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ .....	12
2.1 Формування системи.....	12
2.2 Методи молекулярної динаміки.....	17
2.3 Рівноважна молекулярна динаміка.....	19
2.4 Нерівноважна молекулярна динаміка .....	21
III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	25
3.1 Теплопровідність гексадекану.....	25
3.2 Тепловий опір інтерфейсу .....	26
ВИСНОВКИ.....	30
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....	31

## ВСТУП

З кожним роком людство споживає все більше і більше енергоресурсів. Задоволення цих потреб через використання вичерпних джерел енергії не є ефективним в довгостроковій перспективі через обмеженість таких ресурсів, а також з екологічної точки зору, оскільки видобуток і використання цих джерел енергії сприяють забрудненню навколишнього середовища.

Рішенням, яке підвищує стабільність та екологічність енергодобування, є перехід на використання відновлюваних джерел енергії. Зараз більшість наукових досліджень спрямовані саме у цьому напрямку і, хоча в цій сфері вже досягнуто значних успіхів, дорога до повної відмови від таких ресурсів як вугілля, нафта та газ ще довга. У відновлюваних джерел енергії також є свої недоліки, включаючи проблеми з утилізацією обладнання, значні втрати енергії та низька ефективність використання [1].

Один зі способів оптимізації зеленої енергетики полягає у використанні фазозмінних матеріалів (phase change materials, PCMs). Ця технологія дозволяє зберігати теплову енергію, отриману від відновлюваних джерел, у вигляді тепла, сприяючи ефективному її використанню в різних секторах. Це особливо корисно, коли кінцеве використання енергії також пов'язане з теплом.

Основними викликами, що постають перед науковцями у процесі розробки систем на основі PCMs, є низька теплопровідність цих матеріалів, їх схильність до переохолодження та обмежена кількість циклів фазових переходів (деградація матеріалу). Для вирішення цих проблем необхідне глибоке розуміння процесів які відбуваються всередині таких систем та їх залежність від різних факторів. Це дозволить ефективно модифікувати властивості PCMs та розробляти нові методи та технології їх використання.

Часто покращення характеристик систем на основі PCMs передбачає застосування композитів на їх основі. У цьому випадку властивості змінюються не тільки через наявність різних компонентів у системі, а й завдяки впливу міжфазних взаємодій. Тому важливим напрямком досліджень

є вивчення ефектів, що відбуваються на межі інтерфейсів. Ретельне вивчення цього аспекту дозволить підібрати оптимальні конфігурації для вдосконалення характеристик систем на основі PCMs.

Дослідження теплового опору інтерфейсу між фазами важливе з кількох причин. Воно визначає ефективність передачі тепла між фазами, що є критичним для ефективного використання PCMs у системах теплозбереження. Вивчення цієї характеристики дозволяє підібрати оптимальні конфігурації матеріалів і структур для підвищення ефективності використання PCMs. Крім того, розуміння теплового опору інтерфейсу дозволяє розробляти нові методи та технології для покращення теплової ефективності систем на основі PCMs, сприяючи подальшому їх розвитку.

У даній роботі досліджується залежність теплового опору інтерфейсу від площі поверхні взаємодії між гексадеканом, *n*-алканом із 16 атомами вуглецю ( $C_{16}H_{34}$ ), та твердим тілом наноструктурованого кремнію. Це дослідження направлене на поглиблення розуміння процесів теплового транспорту у нанокompозитних системах на основі даного PCM. З практичної точки зору результати роботи можуть бути використані для створення композитних систем для накопичення та зберігання теплової енергії шляхом вибору оптимальних конфігурацій матриці поруватого середовища. Аналіз, проведений в даній роботі може бути розширений для застосування до систем з різними *n*-алканами та іншими типами PCMs. Використання кремнію в даному контексті не є випадковим, оскільки він є одним з основних елементів для створення наноструктурованих матеріалів з можливістю функціоналізації поверхні.

## I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Для кращого розуміння властивостей РСМs важливо зрозуміти, що представляють собою ці матеріали. Основна їх характеристична особливість полягає у значній кількості тепла,  $\Delta Q$ , яка виділяється або поглинається під час фазових переходів. Ще одним важливим аспектом є те, що температура системи під час всього фазового переходу залишається сталою (рис. 1.1).

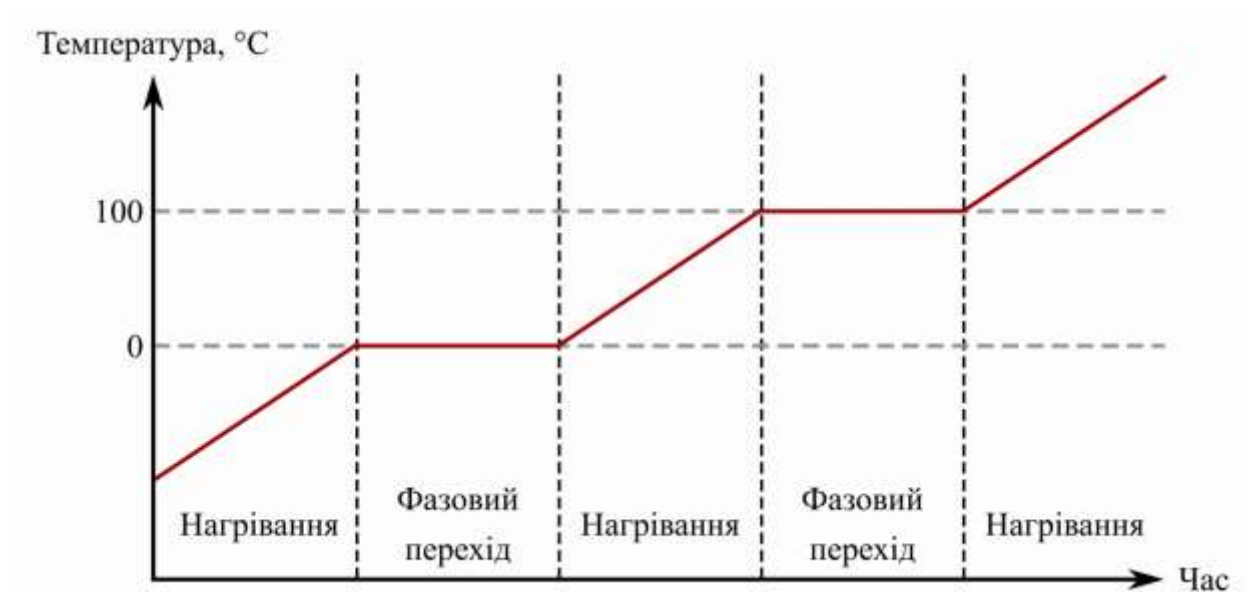


Рис. 1.1. Графік фазових переходів води

Ці характеристики роблять РСМs перспективними елементами в пристроях для зберігання енергії. Такий цикл поглинання та віддачі тепла дозволяє використовувати їх в різних застосуваннях.

### 1.1 Використання РСМs

Унікальні властивості матеріалів на основі РСМs забезпечують їм широкий спектр галузей використання, включаючи промисловий, побутовий та навіть військовий сектори.

Наприклад, текстильні матеріали для одягу, що містять РСМs, забезпечують відмінну терморегуляцію та зменшують виділення поту. Такий



одяг, розроблений Австралійським інститутом спорту, навіть застосовувався під час Олімпійських ігор 2004 року в Афінах [2]. Такі тканини можуть використовуватися і у військовому секторі для проведення операцій в екстремальних умовах.

Важливим є також використання PCMs у будівництві [3] адже це дає змогу використовувати надлишок теплової енергії влітку для обігріву будинків взимку, що є важливим для покращення енергонезалежності України від вичерпних джерел енергії.

Різні дослідження вже показали оптимізацію продуктивності та збільшення ємності систем зберігання теплової енергії отриманої від сонячних [4] та геотермальних [5] станцій. Крім того, такі акумулятори на основі PCMs відкривають можливості для використання промислового тепла в інших сферах [6]. Теплове накопичення енергії є ключовим елементом для покращення операційної гнучкості енергетичних систем, особливо тих, що працюють на відновлюваних джерелах енергії.

У міських середовищах, де простір для технологій зберігання досить обмежений, накопичення теплової енергії через плавлення/кристалізацію PCMs (Latent Heat Thermal Storage, LHTS) дозволяє в рази збільшити її щільність порівняно з традиційними методами. Тому все більше уваги приділяється саме LHTS системам, зокрема вивчаються різноманітні методи їх ефективного та активного впровадження [7].

## **1.2 Різноманітність PCMs**

Незважаючи на широкий спектр PCMs, відомих науці на даний момент, більшість з цих матеріалів складно використовувати практично через проблеми, пов'язані з їх стабільністю та безпечністю. Для зберігання енергії найчастіше використовуються фазові переходи з твердого в рідкий стан зі збільшенням температури та навпаки. Це пов'язано з тим, що контроль

фазових переходів між газоподібним та рідким станами набагато складніший, що робить їх застосування менш ефективним.

Також застосування різних PCMs може відрізнятись в залежності від діапазону температур їх фазових переходів (температури плавлення та кристалізації). Тому важливо зрозуміти, які саме матеріали краще підходять для конкретних цілей (Таблиця 1.1).

Таблиця 1.1. Діапазон температур фазових переходів для різних типів PCMs та їх потенційні застосування [8]

$T_{min}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	Застосування	Типи PCMs
-50	20	Охолодження, охолоджувальні системи	Алкоголі, евтектики, вода
20	40	Опалення, контроль температури, транспорт ліків	Парафіни (алкани), гідрати
40	100	Нагрів води, захист акумуляторів, сонячний дистилятор	Органічні речовини
100	220	Фотовольтаїка, сонячно-термальні та надлишкові вітрові електростанції, відновлення тепла	Цукрові алкоголі, полімери, органічні солі, діаміди жирних кислот
220	600	Сонячні електростанції на концентраторах енергії, відновлення тепла	Неорганічні солі
600	900	Сонячне термічне зберігання енергії	Метали
900	1700	Високотемпературне термічне зберігання енергії	Метали

Дана таблиця ілюструє діапазони температур фазових переходів для різних PCMs і надає уявлення про їх потенційні застосування. Вибір відповідного PCM є важливим для забезпечення ефективності та надійності системи зберігання теплової енергії в різних режимах роботи.

Через свою хімічну та термічну стабільність, *n*-алкани, до яких належить і гексадекан, фазові температури переходу яких знаходяться у діапазоні кімнатних температур, широко використовуються в енергозбереженні та контролі температури.

### 1.3 Проблеми впровадження PCMs

Незважаючи на перспективні характеристики PCMs, вони мають свої недоліки, включаючи низьку теплопровідність, схильність до переохолодження та деградації матеріалу.

Одним з основних недоліків PCMs є їхня низька ( $\sim 0,1-0,5$  Вт/м·К) теплопровідність. Це призводить до повільного розподілу тепла в матеріалі, особливо в глибоких шарах. Низька теплопровідність може обмежувати швидкість фазового переходу та впливати на здатність PCMs швидко поглинати або віддавати тепло, впливаючи на загальну ефективність їх використання. Для вирішення цієї проблеми і покращення швидкості зарядки та розрядки PCMs, розробляються композитні матеріали, які передбачають використання твердих наночастинок [9],[10] або пористих матриць (твердих піл) [11].

Ще один негативний фактор, що впливає на ефективність зберігання тепла, - це явище переохолодження. Воно передбачає, що PCM може залишатися рідким при температурах, нижчих його звичайної точки кристалізації. Це призводить до зниження стабільності та надійності систем зберігання тепла [12]. Для уникнення переохолодження та забезпечення точного регулювання температури, часто застосовується метод ініціювання процесу кристалізації за допомогою створення ядер кристалізації [13].

Важливим аспектом є те, що цей процес може бути більш ефективним у композитних матеріалів зі спеціально функціоналізованою поверхнею, наприклад поверхнею з адаптованою змочуваністю, що мінімізує енергію нуклеації при певній температурі [13].

Ще одна важлива проблема використання PCMs - обмежена кількість циклів фазового переходу, які вони можуть здійснити перед втратою ефективності. Деякі PCMs можуть піддаватися деградації або пошкодженню внаслідок тривалого використання або змін режимів температури [14]. Деякі матеріали можуть стійко протистояти циклічним фазовим переходам та іншим впливам, забезпечуючи довший термін служби. Тому важливо при виборі PCMs зважати на цю їх особливість.

Вирішення вищезазначених проблем є ключовим завданням для дослідників, оскільки воно спрямоване на підвищення ефективності та стабільності впровадження PCMs в різноманітних технічних галузях. Дослідження нових технологій, оптимізація конструкцій та впровадження інноваційних рішень в цьому контексті не лише сприяють подоланню недоліків PCMs, але й розширюють можливості використання цих матеріалів для вирішення сучасних викликів у будівництві, енергетиці та технологіях

#### **1.4 Методи досліджень PCMs**

Для забезпечення вищої продуктивності використання систем на основі PCMs, багато сучасних наукових досліджень націлюються на макроскопічну оптимізацію їх конфігурацій [15], однак так само важливо звертати увагу і на мікроскопічні аспекти фазових переходів. Аналіз на обох рівнях дозволяє отримати більш детальне розуміння елементів, які визначають характеристики даних композитів, формуючи глибше уявлення про їх функціональність.

Методи для підвищення ефективності систем на основі фазозмінних матеріалів, згадані у попередньому підрозділі, вимагають глибокого розуміння явищ, що відбуваються на межі між PCMs та наноструктурованими твердими

тілами. На даний момент вже виявлені значні зміни в тепловому та масовому переносі на границях різних середовищ, між твердими та рідкими фазами. Спостережені зміни властивостей, таких як теплопровідність та ентальпія плавлення, близько до наночастинок [16] або стінок пористої мережі [17], [18], підкреслюють важливість досліджень на мікроскопічному рівні.

Для подальшого розкриття явищ на межі різних середовищ важливо зосередитися на дослідженні молекулярних взаємодій, що відбуваються на цих границях, їх розумінні та оптимізації. Використання атомістичних підходів, серед яких – методи молекулярної динаміки (МД), у моделюванні даних систем виявляється дуже перспективним, що дозволяє аналізувати вплив різних факторів на молекулярному рівні.

МД дозволяє вивчати характеристики РСМs та нанокомпозитів на їх основі, включаючи термофізичні [19], [20], реологічні [21], [22] та структурні [16], [23] аспекти. Для надійного опису властивостей матеріалів важливою є кореляція з експериментальними даними. Дослідження гексадекану за допомогою МД показують, що в'язкість, густина та механічні напруження, які виникають між різними фазами гексадекану, розраховані за допомогою МД, добре корелюють з експериментальними даними [21], [24]. Ці фундаментальні дослідження можуть бути розширені для застосування отриманих результатів до різних *n*-алканів, інших типів РСМs, а також композитних систем на основі цих матеріалів.

Використання методів комп'ютерного моделювання значно пришвидшує науковий процес. Метод, підібраний до системи певного хімічного складу, можна використовувати для різних структурних конфігурацій цієї системи, не чекаючи на виготовлення зразків, тим самим зекономивши час та матеріали. Також постійно ведуться роботи по вдосконаленню методів комп'ютерного моделювання для ще більш швидкого отримання необхідних результатів. Одним з підходів, який використовується для пришвидшення МД симуляцій є використання моделі об'єднаних атомів (United-atoms модель).

## II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Створення композитних систем з кремнію та гексадекану відбувалося з використанням програмних пакетів LAMMPS, Packmol та Moltemplate. Для моделювання молекул гексадекану на різних етапах дослідження використовувалося дві моделі: All-atoms (AA) та United-atoms (UA).

Дане дослідження базується на використанні методів класичної молекулярної динаміки. Рівноважна молекулярна динаміка (РМД) використовувалася для отримання теплофізичних та механічних параметрів об'ємного РСМ. В той же час, нерівноважна молекулярна динаміка (НРМД) була застосована для розрахунків впливу інтерфейсів та конфайменту гексадекану в поруватій матриці на тепловий транспорт в композитному середовищі. Всі МД розрахунки проводилися з використанням програмного пакету LAMMPS. Для збільшення ефективності всі розрахунки проводилися з використанням кластеру EXPLORER Університету Лотарингії, м. Нансі, Франція.

Положення інтерфейсів були розраховані з використанням формули еквімолярної поверхні Гіббса. Ці дані були використані для обчислення теплового опору інтерфейсу, що відображає ефективність теплопередачі між кремнієм та гексадеканом.

### 2.1 Формування системи

Композитні системи представляють собою два шари кремнію, розділені шаром гексадекану вздовж осі  $z$  (рис. 2.3).

Розміри симуляційного боксу становлять 228,06 Å по осі  $z$ , 76,02 Å по осях  $x$  та  $y$ . Періодичні граничні умови встановлені по усіх просторових координатах.

Сама структура кремнію формувалася за допомогою пакету LAMMPS. Було визначено тип структури діамант з параметром комірки  $a = 5.43$  Å.

Кожен з шарів кремнію розташований в площині  $xy$  і їх геометричні розміри по цих координатах відповідають розмірам симуляційного боксу.

Вздовж осі  $z$  зроблено відступи зверху та знизу симуляційного боксу для сепарації верхнього та нижнього шарів кремнію між собою, щоб вони під час симуляції не злипалися, утворюючи цільну структуру. Це важливо з точки зору нерівноважної молекулярної динаміки, про яку більш детально описано в підрозділі 2.4. Між верхнім і нижнім шарами кремнію розташовані 500 молекул гексадекану. Більш детальний опис геометричних параметрів системи можна знайти на рис. 2.1.

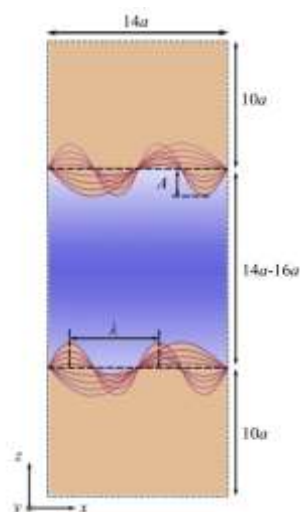


Рис. 2.1. Геометричні параметри стартової конфігурації системи

Молекули гексадекану, які розглядалися в симуляціях були змодельовані двома методами:

- 1) AA модель (рис. 2.2(a)) передбачає врахування кожного атома молекули гексадекану та визначення усіх параметрів для кожного з них. Створення системи в рамках цієї моделі передбачало використання Packmol та Moltemplate. Знаючи геометричні особливості молекули гексадекану було створено файл з координатами і типами кожного атома однієї молекули. AA модель передбачає врахування 4х типів атомів: C1, C2, H1, H2. За допомогою Packmol було визначено

координати усіх атомів в системі, що складається з визначеного числа рандомно розміщених молекул і має визначені розміри. Використання Moltemplate забезпечило накладання таких параметрів на всю систему, як типи бондів, кутів та кутів дігедральності визначені за допомогою OPLSAA та LOPLSAA силових полів. Готова система гексадекану суміщалася з системою двох прошарків кремнію з використанням мови програмування python. Тоді вся композитна система вкладалася в LAMMPS-скрипт.

- 2) UA модель (рис. 2.2(б)) дозволяє спростити досліджувану систему, розглядаючи не кожен атом зокрема, а об'єднані групи атомів, так звані псевдоатоми. Для гексадекану такими псевдоатомами є групи (CH<sub>3</sub>-) та (-CH<sub>2</sub>-). Таким чином, в UA моделі кількість типів частинок молекули гексадекану скорочується вдвічі, а загальна кількість атомів гексадекану в 3,125 рази. Це значно спрощує не тільки самі розрахунки, а й метод задання такої системи. Як вхідні дані використовувався записаний вручну файл що містить дані про типи та координати кожного з псевдоатомів однієї молекули, типи кутів та кутів дігедральності між ними. Шар гексадекану, змодельованого з використанням UA моделі створювався безпосередньо в LAMMPS-скрипті з заданням кількості молекул та геометричних параметрів шару. Це забезпечило простіше та швидше введення модифікацій в систему для побудови різних типів її конфігурацій.

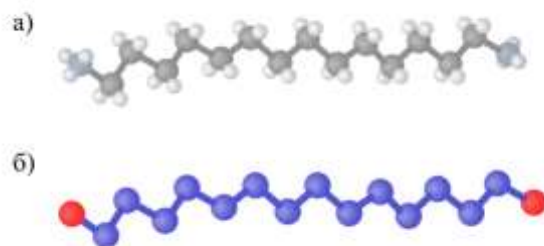


Рис. 2.2. AA (а) та UA (б) моделі однієї молекули гексадекану



Форми інтерфейсів між кремнієм і гексадеканом обиралися у вигляді різних синусоїдальних функцій з різними амплітудами і періодами (рис. 2.3). При цьому кількість атомів в одному шарі кремнію залишалася приблизно однаковою (31360 атомів створювалося в системі для конфігурацій з плоским інтерфейсом та 31696 атомів в симуляціях конфігурацій з синусоїдальними інтерфейсами).

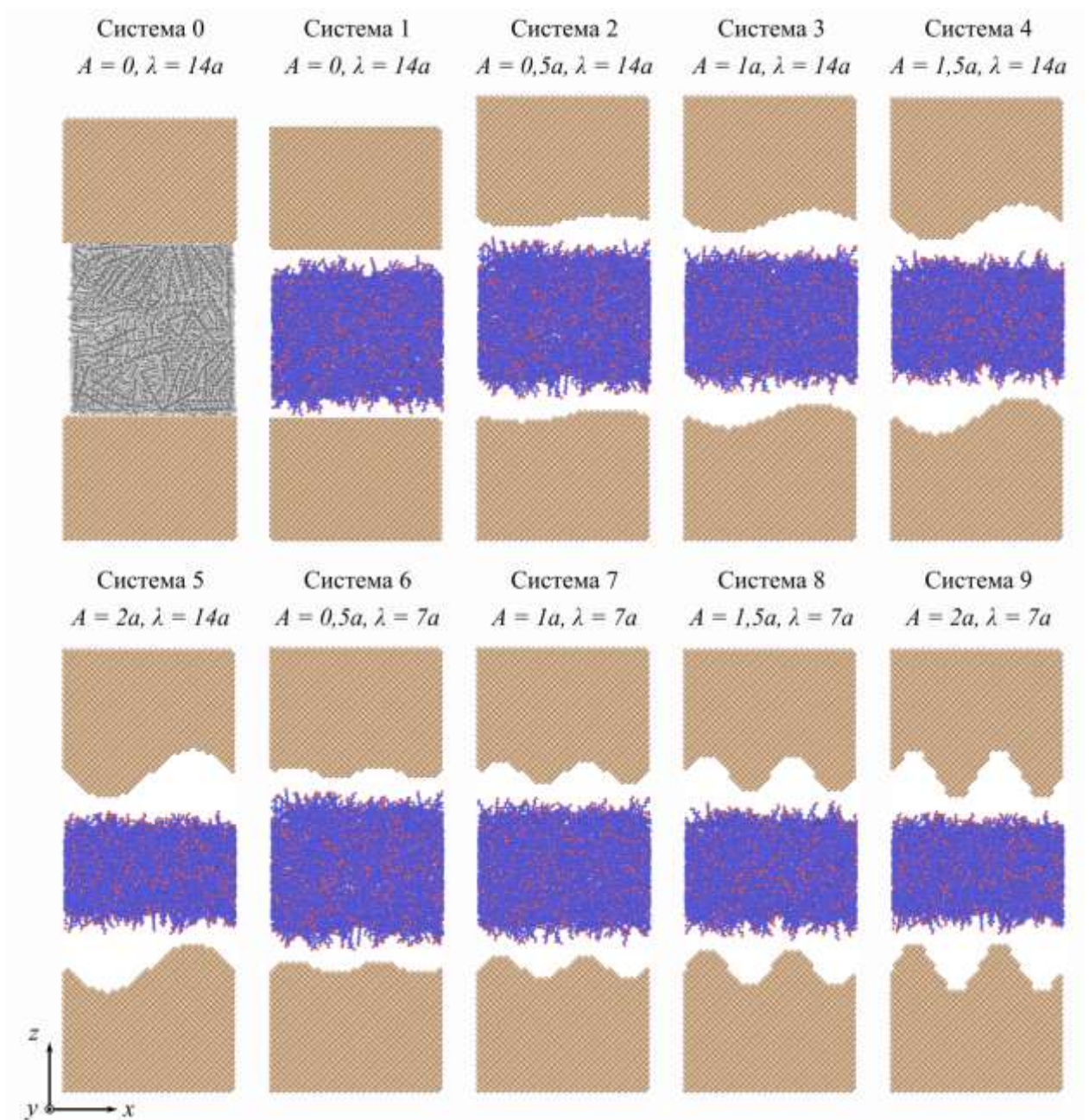


Рис. 2.3. Структурні конфігурації досліджуваних композитних систем

Форма синусоїди визначалася формулою:

$$z_{sin} = A \cdot \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) + z_0, \quad (2.1)$$

де,  $A$  – амплітуда синусоїди,  $\lambda$  – період синусоїди,  $z_0$  – координата плоского інтерфейсу (синусоїди з нульовою амплітудою).

Використання різних форм інтерфейсів дозволило дослідити вплив площі контактної поверхні на фізичні властивості системи, зокрема ефективність теплопередачі між різними фазами. Довжину дуги кривої можна розрахувати за формулою:

$$L = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{1 + (z'(x))^2} dx, \quad (2.2)$$

де  $x_1$  та  $x_2$  – межі симуляційного боксу вздовж осі  $x$ ,  $z(x)$  визначається формулою (2.1). Об'єднавши формули (2.1) та (2.2) можна записати кінцевий вираз для розрахунку площі контактної поверхні:

$$S = (y_2 - y_1) \cdot L = (y_2 - y_1) \cdot \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{1 + \left[A \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)\right]^2} dx. \quad (2.3)$$

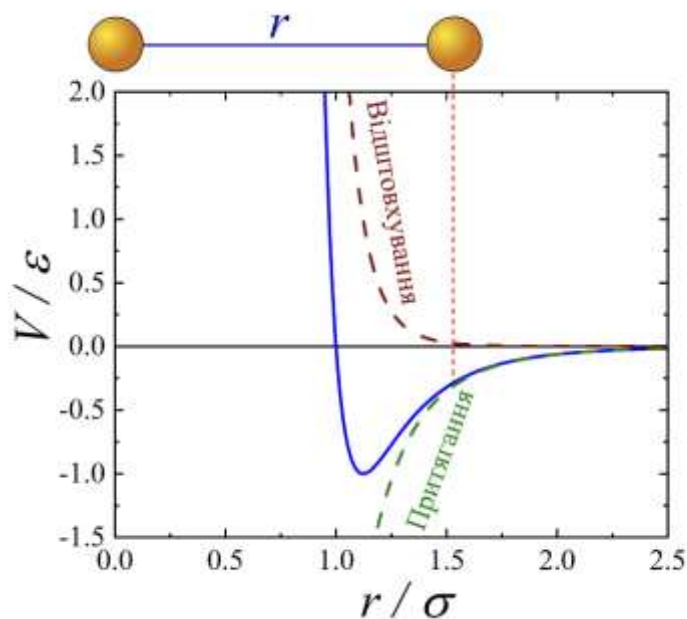
Додатково було створено системи чистого об'ємного гексадекану за допомогою АА та UA моделей для дослідження їх методом РМД. Такі системи склалися з 500 молекул гексадекану. Як було показано в попередніх дослідженнях [24], цього достатньо щоб отримати наближені до експериментальних даних значення властивостей чистого гексадекану. Значення густини та теплопровідності, отримані таким чином були корисними для покращення розуміння використання різних атомних моделей у

симуляціях. Результати порівняно також в контексті різних методів МД (РМД та НРМД).

## 2.2 Методи молекулярної динаміки

Молекулярна динаміка - це група методів комп'ютерного моделювання направлена на дослідження фізичних властивостей речовин через розгляд закономірностей руху окремих атомів та молекул. МД ґрунтується на розв'язанні рівнянь Ньютона, які описують рух частинок у різних речовинах під впливом зовнішніх сил та сил взаємодії між ними.

У класичній молекулярній динаміці сили взаємодії частинок між собою визначаються модельними потенціалами. Одним з найпростіших та найчастіше використовуваних є потенціал Леннарда-Джонса (рис. 2.4).



$$V(r) = 4\epsilon \left( \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right)$$

Рис. 2.4. Потенціал Леннарда-Джонса

Цей потенціал є сферично симетричним і визначається виключно відстанню між двома атомами. Він складається з частини, що відповідає за притягання на великих відстанях, пов'язаної з силами Ван-дер-Ваальса, та

частини, що відповідає за відштовхування на малих відстанях, пов'язаної з принципом виключення Паулі під час перекриття атомних електронних оболонок.

Ще одним важливим і часто використовуваним потенціалом, який описує електростатичну взаємодію двох атомів між собою відповідно до закону Кулона є:

$$V_{\text{Кулона}} = k \frac{q}{r}, \quad (2.4)$$

де  $q$  – заряд частинки,  $r$  – відстань між двома атомами.

Вибір відповідного потенціалу взаємодії та його параметризація є ключовими етапами в МД-симуляціях. На основі літературних даних було визначено що гексадекан в АА моделі добре описується за допомогою потенціалу Леннарда-Джонса та закону Кулона [24]. Використання UA моделі дозволяє знехтувати зарядами окремих атомів та працювати тільки з потенціалом Леннарда-Джонса. Параметри потенціалів для цих двох моделей гексадекану були взяті з літературних даних [25].

При роботі з твердими тілами, які мають свою кристалічну структуру, важливо також враховувати відносні положення та орієнтації атомів. Для опису таких взаємодій потрібні більш складні потенціали. Для кремнію таким, надійність якого перевірена часом є потенціал Терсоффа [26]. Параметри для даного потенціалу були взяті в файлах документації LAMMPS.

Ще одним важливим моментом роботи з композитними системами є визначення потенціалу та його параметрів для взаємодії між різними матеріалами. В даній роботі взаємодія між атомами гексадекану та атомами кремнію описується потенціалом Леннарда-Джонса. Коefіцієнти для нього були обраховані за допомогою правил змішування Лоренца-Бертело:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \quad (2.5)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}, \quad (2.6)$$

де  $\sigma_i$  та  $\epsilon_i$  – параметри потенціалу Леннарда-Джонса для атомів гексадекану одного типу,  $\sigma_j$  та  $\epsilon_j$  – для атомів кремнію,  $\sigma_{ij}$  та  $\epsilon_{ij}$  – параметри, які описують взаємодію між атомами гексадекану одного типу та атомами кремнію.  $\sigma_i$  та  $\epsilon_i$  були взяті з літератури. Параметри Леннард-Джонсівської взаємодії для кремнію були обраховані через обернені правила змішування. В статті [27] наявні параметри взаємодії між водою та кремнієм, тому знаючи  $\sigma$  та  $\epsilon$  для води, можна було отримати  $\sigma_j$  та  $\epsilon_j$ .

Правила змішування Лоренца-Бертело також використовувалися для опису взаємодії між атомами різних типів молекули гексадекану. Це правило є поширеним методом знаходження параметрів взаємодії між двома різнорідними атомами.

### 2.3 Рівноважна молекулярна динаміка

Метод рівноважної молекулярної динаміки (РМД) використовується для дослідження термодинамічних та структурних властивостей систем у встановленому стані рівноваги. Цей метод дозволяє отримувати значення фізичних величин, таких як енергія, температура, тиск та інші, при стабільних умовах. У ході симуляції система перебуває в різних ансамблях, що робить РМД дуже зручним для дослідження об'ємних систем. Для оцінки характеристик чистого гексадекану використовувалася рівноважна молекулярна динаміка.

Першим етапом процесу є термалізація системи у ансамблі NVT. На цьому етапі спочатку температура системи різко підвищується з метою перемішування системи, після чого повільно знижується до необхідної температури, а потім додатково утримується при цільовій температурі для досягнення стану рівноваги.

Після цього система переходить до ансамблю NPT, що дозволяє релаксувати об'єм, і зрештою визначити густину гексадекану. Дані визначеної густини гексадекану за температури 298 К внесені до Таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. Значення густини для гексадекану розрахованого методом РМД (отримані при температурі 35 градусів Цельсія)

Модель	$\rho, \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	$\rho, \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$
AA	0,7567	0,0034
UA	0.7576	0,0001

На рис. 2.5 показано релаксацію об'єму під час перебування системи в NPT ансамблі.

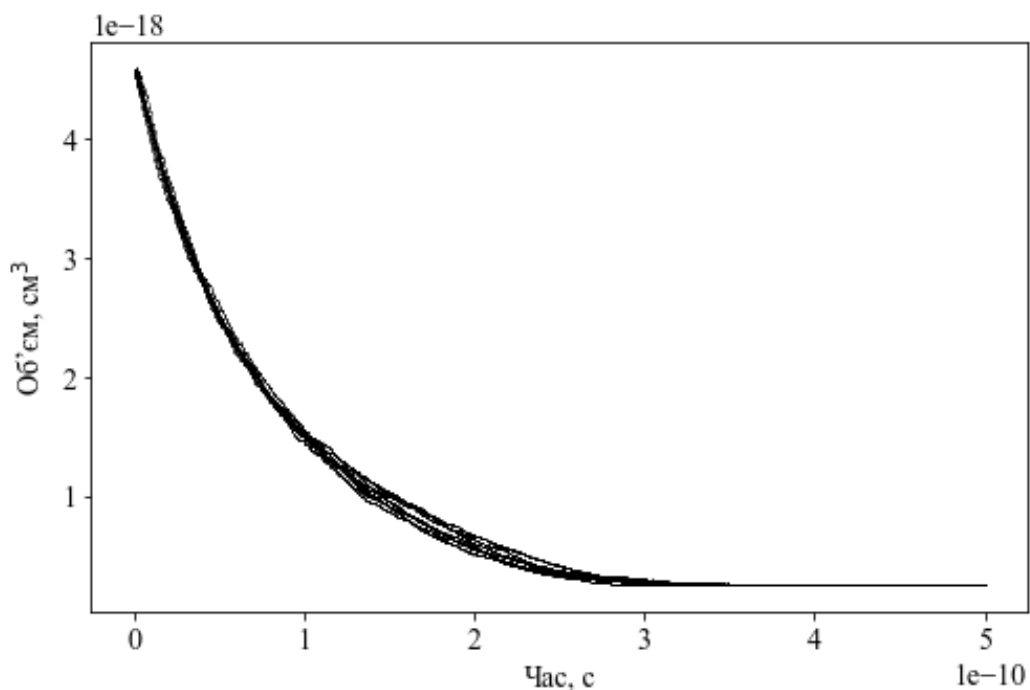


Рис. 2.5. Залежність об'єму системи з 500 атомів гексадекану від часу перебування в NPT ансамблі

Завершальним етапом є перехід до ансамблю NVE, у якому за допомогою розрахунків потоків тепла через систему визначаються коефіцієнти теплопровідності за допомогою формули Гріна-Кубо:

$$\kappa_{ij} = \frac{1}{V k_B T^2} \int_0^\infty dt \langle J_i(0) J_i(t) \rangle, \quad (2.7)$$

де  $\langle J_i(0) J_i(t) \rangle$  – автокореляційна функція.

Графічне представлення еволюції інтегралу автокореляційної функції, що ставиться у відповідність коефіцієнту теплопровідності зображено на рис. 2.6.

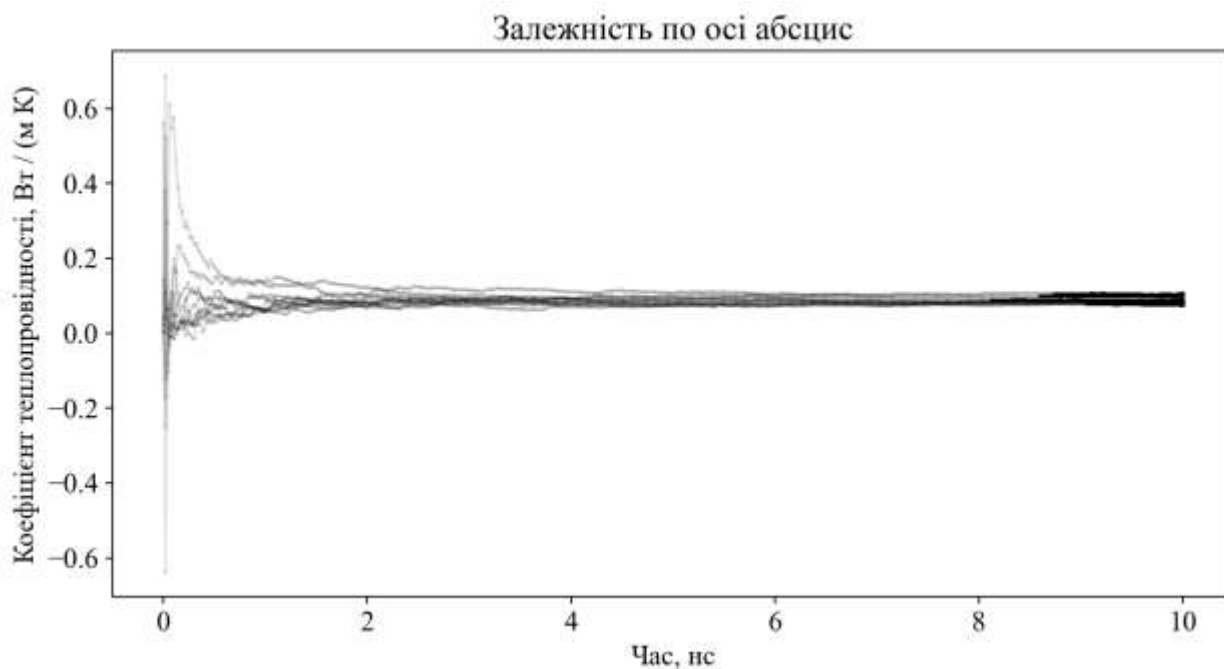


Рис. 2.6. Залежність коефіцієнту теплопровідності вздовж осі  $x$  системи з 500 атомів гексадекану від часу NVE-релаксації

## 2.4 Нерівноважна молекулярна динаміка

Метод нерівноважної молекулярної динаміки (НРМД) є ефективним інструментом для вивчення термодинамічних властивостей систем, де встановлені градієнти температур. Цей метод передбачає прикладання

градієнту температур до країв системи та вимірювання потрібних характеристик за рахунок обчислення потужності енергії, яку потрібно прикласти до термостатів під час симуляції.

У нашій дослідженій системі ми застосували НРМД для аналізу теплових властивостей композиту. Перед початком симуляції системи проводилася термалізація у ансамблі NPT. Об'єм релаксується завдяки прикладанню сили під час процесу термалізації. Для нашої системи на першому етапі до верхнього шару кремнію прикладалася сила еквівалентна тиску 5 Атмосфер, на другому – 2 Атмосфери, на третьому – 1 Атмосфера. Після встановлення температурної рівноваги та видимого встановлення об'єму системи зона прикладання сили фіксується. При цьому нижня зона була зафіксована весь процес симуляції. Детальніший вигляд структури композиту з вказанням згаданих у цьому підрозділі зон зображено на рис. 2.7.

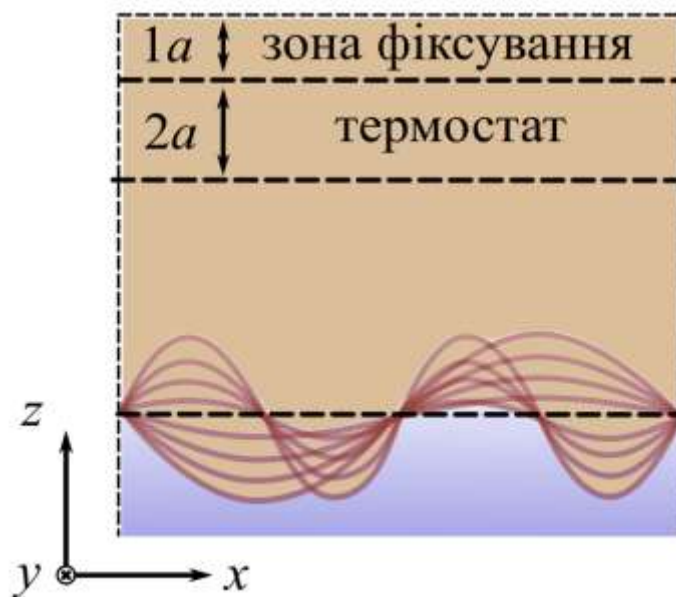


Рис. 2.7. Структура додатково виділених зон композитної системи застосованих в НРМД



Для оцінки часу необхідного для релаксації об'єму системи, ми також використовували значення густини об'ємної фази гексадекану. Отримані значення густини представлено в Таблиці 2.2.

Таблиця 2.2. Значення густини для гексадекану розрахованого НРМД

Система	$\rho, \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	$\rho, \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$
0	0,7538	0,0058
1	0,8219	0,0047
2	0,8249	0,0052
3	0,8240	0,0036
4	0,8238	0,0050
5	0,8233	0,0042
6	0,8238	0,0049
7	0,8233	0,0041
8	0,8212	0,0039
9	0,8256	0,0064

Наступним кроком в НРМД симуляціях є власне саме прикладання градієнту. Ми прикладали до верхнього кремнію 330 К, до нижнього – 270 К. Під час цього якраз обраховуються потужності потоків до гарячої і від холодної зон і коли вони зрівнюються, це означає що можна рахувати дані які потрібні. Перш за все можна порахувати сам потік енергії, а також коефіцієнт теплопровідності.

Для решти розрахунків систему було розділено на біни вздовж осі  $z$  з розміром  $2 \text{ \AA}$ , і для кожного біна визначалися його координати, кількість атомів в ньому, чисельна густина та температура. Знаючи чисельні густини та атомні маси атомів вдалося визначити масові густини складових елементів. Дані для гексадекану занесені в Таблицю 2.2.

Для визначення теплового опору інтерфейсу, окрім потоку енергії потрібно ще визначити стрибок температури на межах двох середовищ (рис. 2.8). Враховуючи важливість точного визначення межі між фазами у композитних системах, еквімолярна поверхня поділу Гіббса, стала невід'ємною частиною цього дослідження. Еквімолярна поверхня поділу Гіббса визначається за формулою:

$$\int_{-\infty}^{z_{eq}} (\rho_1 - \rho(z)) dz = \int_{z_{eq}}^{\infty} (\rho(z) - \rho_2) dz, \quad (2.8)$$

де  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  та  $\rho(z)$  - густина нижньої, верхньої речовини та середня в шарі.

Для використання її до нашої системи, поділеної на біни, формулу було переписано замінивши інтеграли на суми та вкінці зведено до вигляду, який нехтує дискретністю даних:

$$z_{eq} = z_0 + \frac{\langle \rho \rangle - \rho_2}{\rho_1 - \rho_2} \cdot d_{зони}, \quad (2.9)$$

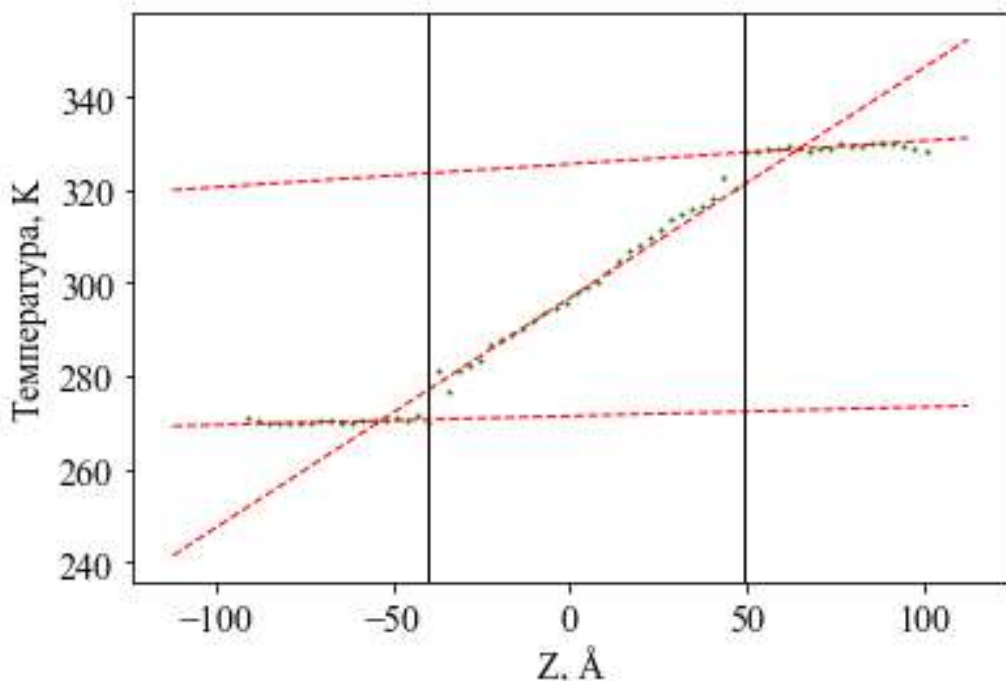


Рис. 2.8. Розподіл температури відносно осі z. Тут чорні перпендикуляри позначають еквімолярні поверхні Гіббса

### III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1 Теплопровідність гексадекану

Для початку проаналізуємо теплопровідність отриману методами рівноважної та нерівноважної молекулярної динаміки для двох випадків AA та UA представлення молекули гексадекану. В таблиці 3.1 наведено значення теплопровідності для обох випадків отримані методом рівноважної молекулярної динаміки.

Як видно значення теплопровідності отримані для двох представлень гексадекану відрізняються між собою. Це пов'язано з тим, що параметризація потенціалу для UA моделі була розроблена в першу чергу для опису реологічних властивостей цього фазозмінного матеріалу.

Таблиця 3.1. Значення коефіцієнту теплопровідності для гексадекану розрахованого методом РМД

Модель	$k, \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$	$\Delta k, \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$
AA	0,227	0,030
UA	0,106	0,013

В таблиці 3.2 представлено значення теплопровідності для AA та UA представлення молекули гексадекану отримані методом нерівноважної молекулярної динаміки. Як видно, значення теплопровідності отримані двома методами узгоджуються між собою, що свідчить про достатню термалізацію та релаксацію системи, яка була описана у попередньому розділі.

Додатково варто зазначити, що значення теплопровідності гексадекану для UA моделі однакове в межах похибки для всіх структурувань поверхні. Це узгоджується з загальними фізичними міркуваннями, оскільки коефіцієнт теплопровідності є об'ємною характеристикою речовини. Це додатково

свідчить про достатню кількість молекул гексадекану для опису теплового транспорту на інтерфейсі між двома об'ємними фазами речовини.

Таблиця 3.2. Значення коефіцієнту теплопровідності для гексадекану розрахованого методом НРМД

Система	$k, \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$	$\Delta k, \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$
0	0,223	0,005
1-9	0,18	0,01

### 3.2 Тепловий опір інтерфейсу

Для початку розглянемо результат розрахунку теплового опору інтерфейсу отриманого методом НРМД для системи, змодельованої з використанням АА моделі та значення, отриманого для тієї ж конфігурації композиту, але змодельованої за допомогою UA моделі. Для зручнішого порівняння результатів ці два значення занесені до окремої Таблиці 3.3. Варто зазначити, що значення теплового опору інтерфейсу розрахованого для цих випадків представлення молекули гексадекану має один порядок, проте значення відрізняються, хоча і близькі в межах похибки. Враховуючи вказане вище та те що UA модель потребує значно менше розрахункового часу, ми проводили дослідження теплового транспорту у випадку наноструктурованого інтерфейсу лише для даної зернистої моделі.

Таблиця 3.3. Значення теплового опору інтерфейсу для систем з однаковими формами та площами інтерфейсів, але різними підходами до моделювання гексадекану

Система	$S, \text{Å}^2$	$R, \frac{\text{К} \cdot \text{м}^2}{\text{Вт}}$	$\Delta R, \frac{\text{К} \cdot \text{м}^2}{\text{Вт}}$
0	5779,04	$7,83 \cdot 10^{-8}$	$4,50 \cdot 10^{-8}$
1	5779,04	$1,42 \cdot 10^{-8}$	$0,60 \cdot 10^{-8}$

Для визначення теплового опору наноструктурованого інтерфейсу використовувався підхід описаний в попередньому розділі. Характерні залежності густини та розподіли температури у випадку наноструктурованого середовища представлено на Рис. 3.1а та Рис. 3.1б відповідно.

Як видно в цьому випадку температурний стрибок на границі середовищ менш виражений, що пов'язано з більш поступовим переходом з одного середовища в інше.

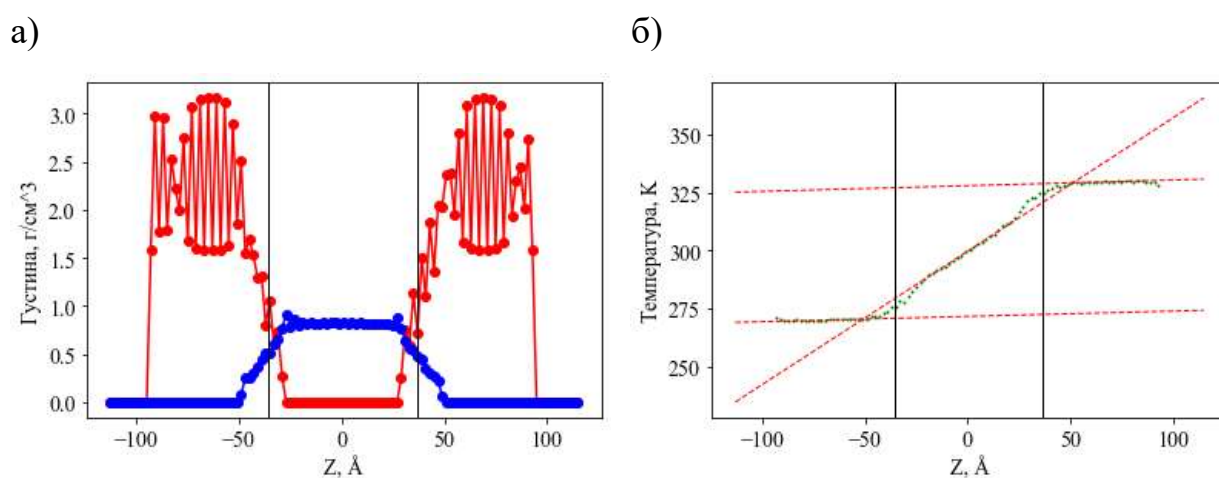


Рис. 3.1. Характерний просторовий розподіл густини (а) та температури (б) у випадку наноструктурованого інтерфейсу

Але в цьому випадку ми використали формалізований підхід представлений в попередньому розділі. Відповідно розрахований ефективний стрибок температури на границі двох середовищ представлено на Рис. 3.2. Як видно з даного рисунку, величина стрибка зменшується при збільшенні площі контакту. Це узгоджується з загальною фізичною картиною явища теплопереносу, оскільки збільшення площі контакту покращує ефективність передачі енергії від одного середовища до іншого.

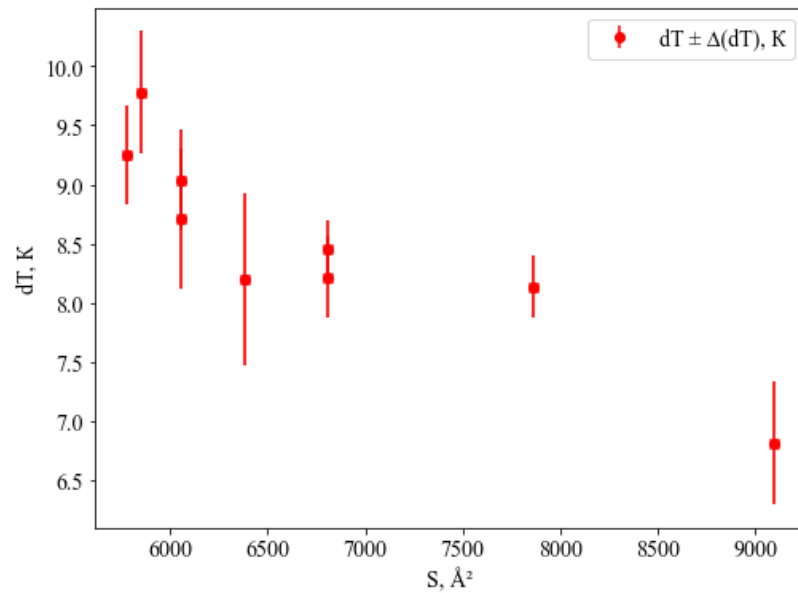


Рис. 3.2. Залежність стрибка температури на границі двох середовищ від площі контакту інтерфейсу «тверде тіло – рідина»

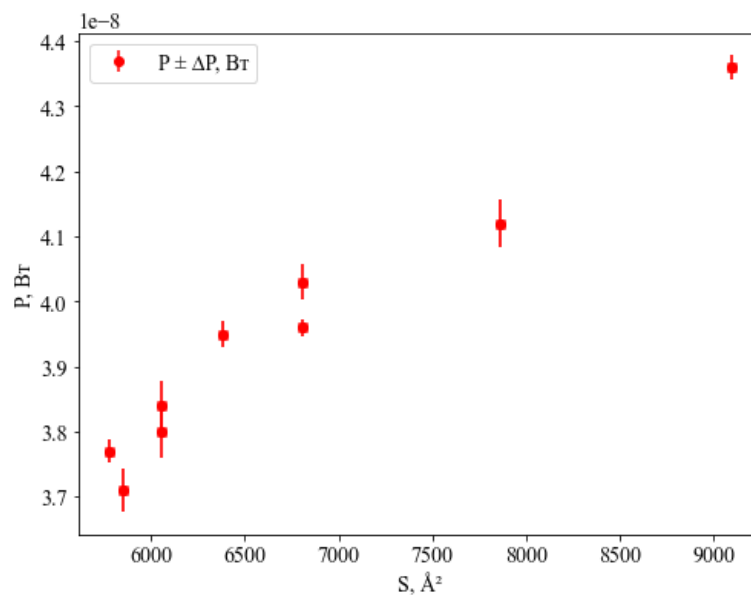


Рис. 3.3. Графік залежності потужності джерела тепловиділення для підтримання температурного градієнту в системі від площі інтерфейсу між гексадеканом та наноструктурованим кремнієм

На Рис. 3.3. представлено залежність потужності джерела тепловиділення (теплопоглинання), яке необхідно було для підтримки сталої різниці температури на границях середовища. Як видно при збільшенні площі контакту поверхні, необхідно прикладати більше енергії за одиницю часу для підтримки

градієнту температури у середовищі. Отже можна стверджувати, що ефективність теплопереносу між верхньою та нижньою границею середовища покращується при збільшені площі контакту інтерфейсу «тверде тіло – рідина».

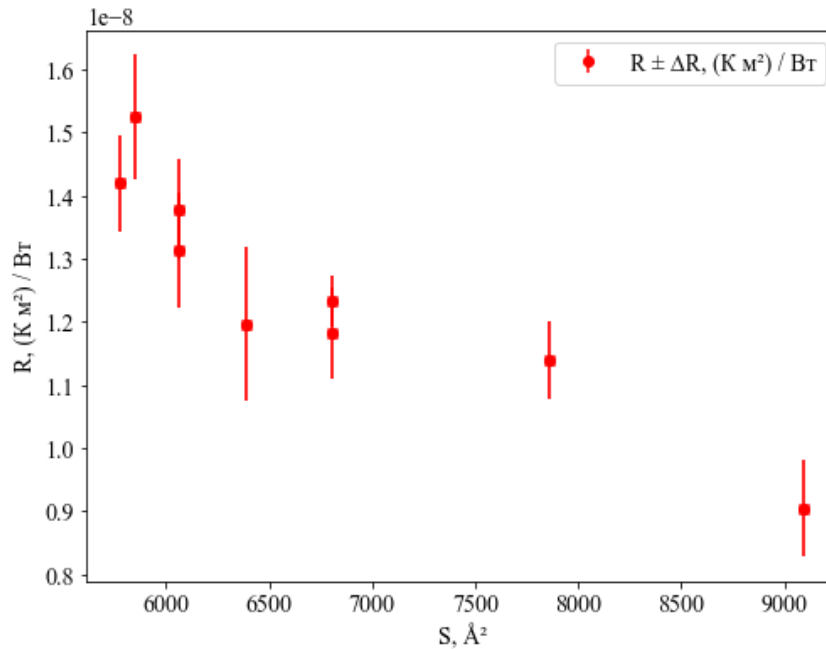


Рис. 3.4. Графік залежності теплового опору інтерфейсу від площі інтерфейсу між гексадеканом та наноструктурованим кремнієм

На рис. 3.4 представлено залежність теплового опору інтерфейсу від площі контакту інтерфейсу між наноструктурованою підкладкою та досліджуваною рідиною. Як видно значення теплового опору зменшується при збільшені площі контакту. Це говорить про те, що тепловий транспорт між рідиною та підкладкою покращується.

Звернемо увагу, що значення теплового опору для атомістично гладкої поверхні дещо менше чим для випадку структурованої поверхні з найменшою площею контакту. Це може бути пояснено тим, що внаслідок структурування поверхні збільшується ефективність розсіяння фононів на границі середовища, що призводить до приросту теплового опору.

## ВИСНОВКИ

В роботі представлені результати по дослідженню особливостей теплового транспорту через інтерфейс «наноструктуроване тверде тіло – рідина». На основі проведених розрахунків методами молекулярної динаміки було:

1. Методом Гіббса розраховано положення еквімолярного інтерфейсу між твердим тілом та рідиною.
2. Отримано значення теплового опору інтерфейсу між атомістично гладким інтерфейсом, утвореним між поверхнею кремнію та гексадеканом. Дане значення було отримано для двох випадків представлення гексадекану – представлення з врахуванням всіх атомів (AA моделі) та з використанням моделі об'єднаних атомів (UA моделі).
3. Встановлено величину та характер зміни теплового опору інтерфейсу сформованого поверхнею наноструктурованого кремнію та гексадеканом.
4. Показано, що значення теплового опору інтерфейсу залежить від площі контактної поверхні між підкладкою та рідиною.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] N. Bolson, P. Prieto, and T. Patzek, “Capacity factors for electrical power generation from renewable and nonrenewable sources,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 119, no. 52, Dec. 2022, doi: 10.1073/pnas.2205429119.
- [2] N. Niu, Y. Fan, Y. Su, S. Liu, and Z. Gu, “Drip molding process of PCM for improving thermal and moisture comfort of thermal protective clothing,” *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 196, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2023.108709.
- [3] B. Németh *et al.*, “Power consumption of model houses with and without PCM plaster lining using different heating methods,” *Energy Build*, vol. 284, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.enbuild.2023.112845.
- [4] C. Prieto and L. F. Cabeza, “Thermal energy storage (TES) with phase change materials (PCM) in solar power plants (CSP). Concept and plant performance,” *Appl Energy*, vol. 254, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.113646.
- [5] M. Abbasi Kamazani and C. Aghanajafi, “Numerical simulation of geothermal-PVT hybrid system with PCM storage tank,” *Int J Energy Res*, vol. 46, no. 1, pp. 397–414, Jan. 2022, doi: 10.1002/er.7279.
- [6] S. Yang, X. F. Shao, J. H. Luo, S. Baghaei Oskouei, Ö. Bayer, and L. W. Fan, “A novel cascade latent heat thermal energy storage system consisting of erythritol and paraffin wax for deep recovery of medium-temperature industrial waste heat,” *Energy*, vol. 265, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.energy.2022.126359.
- [7] A. Colangelo, E. Guelpa, A. Lanzini, G. Mancò, and V. Verda, “Compact model of latent heat thermal storage for its integration in multi-energy

- systems,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 10, no. 24, pp. 1–14, Dec. 2020, doi: 10.3390/app10248970.
- [8] K. Matuszek, M. Kar, J. M. Pringle, and D. R. Macfarlane, “Phase Change Materials for Renewable Energy Storage at Intermediate Temperatures,” *Chemical Reviews*, vol. 123, no. 1. American Chemical Society, pp. 491–514, Jan. 11, 2023. doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00407.
- [9] M. R. Hajizadeh, A. I. Alsabery, M. A. Sheremet, R. Kumar, Z. Li, and Q. V. Bach, “Nanoparticle impact on discharging of PCM through a thermal storage involving numerical modeling for heat transfer and irreversibility,” *Powder Technol*, vol. 376, pp. 424–437, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.powtec.2020.08.031.
- [10] P. Cheng *et al.*, “Different dimensional nanoadditives for thermal conductivity enhancement of phase change materials: Fundamentals and applications,” *Nano Energy*, vol. 85. Elsevier Ltd, Jul. 01, 2021. doi: 10.1016/j.nanoen.2021.105948.
- [11] X. Liu, F. Yang, M. Li, C. Sun, and Y. Wu, “Development of cost-effective PCM-carbon foam composites for thermal energy storage,” *Energy Reports*, vol. 8. Elsevier Ltd, pp. 1696–1703, Nov. 01, 2022. doi: 10.1016/j.egy.2021.12.065.
- [12] A. Safari, R. Saidur, F. A. Sulaiman, Y. Xu, and J. Dong, “A review on supercooling of Phase Change Materials in thermal energy storage systems,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 70. Elsevier Ltd, pp. 905–919, 2017. doi: 10.1016/j.rser.2016.11.272.
- [13] N. Beaupere, U. Soupremanien, and L. Zalewski, “Nucleation triggering methods in supercooled phase change materials (PCM), a review,” *Thermochimica Acta*, vol. 670. Elsevier B.V., pp. 184–201, Dec. 10, 2018. doi: 10.1016/j.tca.2018.10.009.

- [14] O. M. Adesusi *et al.*, “A comprehensive review of the materials degradation phenomena in solid-liquid phase change materials for thermal energy storage,” *International Journal of Thermofluids*, vol. 18, May 2023, doi: 10.1016/j.ijft.2023.100360.
- [15] M. E. Nakhchi and J. A. Esfahani, “Improving the melting performance of PCM thermal energy storage with novel stepped fins,” *J Energy Storage*, vol. 30, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101424.
- [16] C. Y. Zhao, Y. B. Tao, and Y. S. Yu, “Molecular dynamics simulation of nanoparticle effect on melting enthalpy of paraffin phase change material,” *Int J Heat Mass Transf*, vol. 150, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119382.
- [17] X. Yan, Y. Feng, L. Qiu, and X. Zhang, “Thermal conductivity and phase change characteristics of hierarchical porous diamond/erythritol composite phase change materials,” *Energy*, vol. 233, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.energy.2021.121158.
- [18] O. Makukha, I. Lysenko, and A. Belarouci, “Liquid-Modulated Photothermal Phenomena in Porous Silicon Nanostructures Studied by  $\mu$ -Raman Spectroscopy,” *Nanomaterials*, vol. 13, no. 2, Jan. 2023, doi: 10.3390/nano13020310.
- [19] M. Zhang, C. Wang, A. Luo, Z. Liu, and X. Zhang, “Molecular dynamics simulation on thermophysics of paraffin/EVA/graphene nanocomposites as phase change materials,” *Appl Therm Eng*, vol. 166, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2019.114639.
- [20] C. Y. Zhao, Y. B. Tao, and Y. S. Yu, “Thermal conductivity enhancement of phase change material with charged nanoparticle: A molecular dynamics simulation,” *Energy*, vol. 242, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.energy.2021.123033.

- [21] B. H. Morrow and J. A. Harrison, "Evaluating the Ability of Selected Force Fields to Simulate Hydrocarbons as a Function of Temperature and Pressure Using Molecular Dynamics," *Energy and Fuels*, vol. 35, no. 5, pp. 3742–3752, Mar. 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c03363.
- [22] C. Y. Zhao, Y. B. Tao, and Y. S. Yu, "Molecular dynamics simulation of thermal and phonon transport characteristics of nanocomposite phase change material," *J Mol Liq*, vol. 329, May 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.115448.
- [23] B. H. Morrow, S. Maskey, M. Z. Gustafson, D. J. Luning Prak, and J. A. Harrison, "Impact of Molecular Structure on Properties of n -Hexadecane and Alkylbenzene Binary Mixtures," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 122, no. 25, pp. 6595–6603, Jun. 2018, doi: 10.1021/acs.jpccb.8b03752.
- [24] L. Klochko *et al.*, "Thermophysical properties of n-hexadecane: Combined Molecular Dynamics and experimental investigations," Mar. 2022, doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2022.106234.
- [25] K. D. Papavasileiou, L. D. Peristeras, A. Bick, and I. G. Economou, "Molecular Dynamics Simulation of Pure n-Alkanes and their Mixtures at Elevated Temperatures Using Atomistic and Coarse-Grained Force Fields."
- [26] V. Kuryliuk, O. Nepochatyi, P. Chantrenne, D. Lacroix, and M. Isaiev, "Thermal conductivity of strained silicon: Molecular dynamics insight and kinetic theory approach," *J Appl Phys*, vol. 126, no. 5, Aug. 2019, doi: 10.1063/1.5108780.
- [27] M. Isaiev, S. Burian, L. Bulavin, M. Gradeck, F. Lemoine, and K. Termentzidis, "Efficient tuning of potential parameters for liquid–solid interactions," *Mol Simul*, vol. 42, no. 11, pp. 910–915, Jul. 2016, doi: 10.1080/08927022.2015.1105372.