



ИПМ им.М.В.Келдыша РАН • Электронная библиотека

Препринты ИПМ • Препринт № 80 за 2016 г.



ISSN 2071-2898 (Print)  
ISSN 2071-2901 (Online)

Подрыга В.О., Поляков С.В.

Молекулярно-динамический  
расчет макропараметров  
газа в потоке и на границе

**Рекомендуемая форма библиографической ссылки:** Подрыга В.О., Поляков С.В. Молекулярно-динамический расчет макропараметров газа в потоке и на границе // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2016. № 80. 26 с. doi:[10.20948/prepr-2016-80](https://doi.org/10.20948/prepr-2016-80)  
URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2016-80>

**Ордена Ленина  
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ  
имени М.В.Келдыша  
Российской академии наук**

**В.О. Подрыга, С.В. Поляков**

**Молекулярно-динамический  
расчет макропараметров газа  
в потоке и на границе**

**Москва — 2016**

***Подрыга В.О., Поляков С.В.***

**Молекулярно-динамический расчет макропараметров газа в потоке и на границе**

Данная работа посвящена молекулярно-динамическим расчетам свойств газовых сред, используемых при моделировании методами механики сплошной среды низкотемпературных течений реальных газов в микроканалах технических систем. Необходимые для моделирования свойства газа в потоке и на границах каналов выражаются в виде кинетических коэффициентов и параметров граничных условий. Расчеты свойств производятся на основе уравнений механики Ньютона по схеме Верле. В работе описываются и сравниваются различные методики определения кинетических коэффициентов газов. В качестве примера рассмотрено течение азота вблизи поверхности никеля. Для этого случая рассчитаны коэффициенты самодиффузии, вязкости и теплопроводности в потоке газа, а также коэффициенты аккомодации для газа в пристеночных слоях. Полученные расчетные данные хорошо согласуются с известными теоретическими оценками и данными экспериментов.

***Ключевые слова:*** молекулярная динамика, диффузия, теплопроводность, вязкость, граничные условия, коэффициенты аккомодации, азот, никель

***Viktoriia Olegovna Podryga, Sergey Vladimirovich Polyakov***

**Molecular dynamic calculation of gas macroparameters in the stream and on the boundary**

This work is devoted to the molecular-dynamic calculations of the gaseous media properties used for modeling the low temperature flows of real gases in technical systems microchannels by continuum mechanics methods. Properties of gas, necessary for simulation, in a flow and on boundaries of channels are expressed in the form of kinetic coefficients and parameters of boundary conditions. Calculations of properties are made on the basis of Newtonian mechanics equations according to Verlet scheme. In the paper different techniques for determining the gas kinetic coefficients are described and compared. As an example the nitrogen flow near the nickel surface is considered. For this case the coefficients of self-diffusion, viscosity and thermal conductivity in a gas flow, and also the accommodation coefficients for gas in the wall layers are calculated. The obtained calculated data are in good agreement with the known theoretical estimates and experimental data.

***Key words:*** molecular dynamics, diffusion, thermal conductivity, viscosity, boundary conditions, accommodation coefficients, nitrogen, nickel

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты 16-07-00206-а, 16-29-15081-офи\_м, 16-37-00417-мол-а.

## 1. Введение

Необходимость моделирования сложных технических систем и процессов возникает во многих отраслях знания, в том числе в рамках внедрения нанотехнологий в промышленности. Изучение микро- и нанопроцессов часто приводит к задачам динамики молекулярных систем большой размерности с большим набором неопределенных параметров и разнообразных условий, имитирующих физический эксперимент. С развитием нанотехнологий особый интерес представляют течения газовых смесей в микро- и наноканалах.

Исследование микротечений газа предполагает хорошее знание свойств материалов и сред, использующихся в технологических процессах. Отдельные свойства газов хорошо изучены экспериментально в определенных диапазонах температур и давлений и описаны в литературе. Однако имеются свойства, которые можно предсказать лишь теоретически на основе кинетической теории газов [1]. При этом получаемые теоретические данные соответствуют весьма ограниченному диапазону температур и давлений и могут сильно отличаться от реальных свойств газа. Также при моделировании технических систем малых размеров, включающих микроканалы, по которым течет жидкость или газ, обычно неизвестны условия и параметры взаимодействия флюидов со стенками каналов. В таких случаях обычно используются стандартные граничные условия прилипания или скольжения, которые, к сожалению, могут сильно исказить истинную картину течения.

Одним из способов получения информации о реальных свойствах газовой среды и ее взаимодействия со стенками микроканалов является молекулярно-динамическое моделирование [2-5]. С его помощью можно определять необходимые свойства газов практически из первых принципов.

В данной работе основное внимание уделяется расчетам кинетических коэффициентов газовой среды с учетом молекулярных процессов и определению параметров граничных условий, использующихся в макроскопических моделях газовой динамики. В качестве метода моделирования выбран метод молекулярной динамики, численная реализация которого основана на применении схемы Верле [6].

В работе предлагаются численные процедуры расчета баз данных, содержащих кинетические коэффициенты и параметры граничных условий. Приведено описание трех методик определения транспортных коэффициентов газов. С помощью метода молекулярной динамики производится расчет коэффициентов вязкости, теплопроводности и самодиффузии реального газа, а также расчет коэффициентов аккомодации на границе взаимодействия газового потока и металлической стенки. В качестве примера газодинамической системы рассмотрена система молекул азота, в качестве материала стенок микроканала рассмотрен никель. Полученные в расчетах результаты продемонстрировали адекватность предложенного численного подхода современным теоретическим представлениям о моделируемом физическом процессе.

## 2. Математическая постановка

В молекулярной динамике исследуемая система представляет собой множество частиц, двигающихся по законам классической механики [2]:

$$m_l \frac{d\mathbf{v}_{l,i}}{dt} = \mathbf{F}_{l,i}, \quad \mathbf{v}_{l,i} = \frac{d\mathbf{r}_{l,i}}{dt}, \quad i = 1, \dots, N_l, \quad l = a, b. \quad (1)$$

Здесь  $i$  – номер частицы,  $l = a, b$  – тип частиц ( $a$  – молекулы азота,  $b$  – атомы никеля),  $N_l$  – полное число атомов типа  $l$ ,  $m_l$  – масса частицы типа  $l$ ,  $\mathbf{r}_{l,i} = (r_{x,l,i}, r_{y,l,i}, r_{z,l,i})$  и  $\mathbf{v}_{l,i} = (v_{x,l,i}, v_{y,l,i}, v_{z,l,i})$  – радиус-вектор и вектор скорости  $i$ -й частицы типа  $l$ ,  $\mathbf{F}_{l,i} = (F_{x,l,i}, F_{y,l,i}, F_{z,l,i})$  – суммарная сила, действующая на данную частицу.

В рамках решения поставленной задачи исследуются процессы теплопередачи, для чего необходимо в некоторые области расчета вводить дополнительное тепло. Таким образом, система частиц не является замкнутой. В ней присутствует внешнее тепловое воздействие, позволяющее контролировать температуру системы.

Указанные выше силы представляют собой сумму сил взаимодействия  $i$ -й частицы с окружающими частицами, определяющихся функционалом потенциальной энергии, и сил внешнего воздействия:

$$\mathbf{F}_{l,i} = -\frac{\partial U(\mathbf{r}_{l,1}, \dots, \mathbf{r}_{l,N_l})}{\partial \mathbf{r}_{l,i}} + \mathbf{F}_{l,i}^{ext}, \quad i = 1, \dots, N_l, \quad l = a, b. \quad (2)$$

Здесь  $U$  – суммарная потенциальная энергия системы частиц,  $\mathbf{F}_{l,i}^{ext}$  – сила взаимодействия  $i$ -й частицы типа  $l$  с внешней средой.

Потенциальная энергия системы  $U$  представляется в виде суммы парциальных потенциальных энергий, вычисление которых производится по формулам выбранных потенциалов взаимодействия:

$$\begin{aligned} U &= U_{aa} + U_{bb} + U_{ab}, \\ U_{aa} &= \sum_{i=1, j>i}^{N_a} \varphi_{aa}(|\mathbf{r}_{a,i} - \mathbf{r}_{a,j}|), \quad U_{ab} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_b} \varphi_{ab}(|\mathbf{r}_{a,i} - \mathbf{r}_{b,j}|), \\ U_{bb} &= \sum_{i=1}^{N_b} \left[ \varphi_{1,bb}(\mathbf{r}_{b,i}) + \sum_{j>i} \varphi_{2,bb}(|\mathbf{r}_{b,i} - \mathbf{r}_{b,j}|) \right], \end{aligned} \quad (3)$$

где  $U_{aa}$ ,  $U_{bb}$ ,  $U_{ab}$  – потенциальные функции взаимодействия для систем частиц газа с газом, металла с металлом и газа с металлом соответственно. Каждый вид

взаимодействия описывается с помощью соответствующего потенциала  $\phi_{ll'}$ . Для взаимодействия молекул азота между собой использовался потенциал Ми в форме "n-6" [7], адаптированный в работе [8] к расчетам смеси водорода и азота. Для взаимодействия атомов никеля между собой использовался потенциал ЕАМ [9], который учитывает не только парные взаимодействия  $\phi_{2,bb}$ , но и влияние окружения на определенную частицу  $\phi_{1,bb}$ . Потенциал ЕАМ был взят в форме, предложенной в работе [10]. Для учета взаимодействий газ-металл использовался стандартный потенциал Леннарда-Джонса [11] с параметрами, рассчитанными по формулам Лоренца-Бершелота [12, 13].

Решение системы уравнений (1) проводится с помощью разностной схемы Верле в скоростной форме [6]:

$$\mathbf{r}_{l,i}^{n+1} = \mathbf{r}_{l,i}^n + \mathbf{v}_{l,i}^n \Delta t + \frac{\mathbf{F}_{l,i}^n (\Delta t)^2}{2m_{l,i}}, \quad \mathbf{v}_{l,i}^{n+1} = \mathbf{v}_{l,i}^n + \frac{\mathbf{F}_{l,i}^{n+1} + \mathbf{F}_{l,i}^n}{2m_{l,i}} \Delta t, \quad i=1, \dots, N_l, \quad l=a, b. \quad (4)$$

Здесь  $\Delta t$  – шаг интегрирования (по времени),  $n$  – номер шага,  $\mathbf{F}^{n+1}$  – значение силы на данном шаге.

В начальный момент времени задаются координаты и скорости всех частиц. Далее на каждом временном шаге решаются уравнения движения, в том числе вычисляются новые значения векторов сил взаимодействия, новые координаты и скорости частиц. Расчеты проводятся с учетом граничных условий и внешнего воздействия на систему в зонах, где это воздействие присутствует.

Кинетическая энергия системы  $E_K$ , кинетическая энергия теплового движения  $E_T$  и полная энергия системы  $E$  вычисляются отдельно для частиц каждого типа  $l = a, b$  следующим образом:

$$E_K = \sum_i E_{K,l,i}, \quad E_T = \sum_i E_{T,l,i}, \quad E = E_K + U, \quad (5)$$

$$E_{K,l,i} = \frac{m_{l,i} |\mathbf{v}_{l,i}|^2}{2}, \quad E_{T,l,i} = \frac{m_{l,i} |\mathbf{v}_{l,i} - \mathbf{v}_l|^2}{2},$$

$$\mathbf{v}_l = \frac{1}{N_l} \sum_i \mathbf{v}_{l,i}, \quad i=1, \dots, N_l, \quad l = a, b. \quad (6)$$

Здесь  $E_{K,l,i}$  – кинетическая энергия частицы с номером  $i$ ,  $E_{T,l,i}$  – тепловая кинетическая энергия частицы с номером  $i$ ,  $|\mathbf{v}_{l,i}|$  – длина вектора скорости  $i$ -й частицы типа  $l$ ,  $\mathbf{v}_l = (v_{x,l}, v_{y,l}, v_{z,l})$  – скорость центра масс системы частиц типа  $l = a, b$ .

Температура  $T$  системы частиц газа или металла определяется следующим образом:

$$T = \frac{2 \langle E_T \rangle}{d N k_b}. \quad (7)$$

Здесь  $d$  – число степеней свободы частиц,  $k_b$  – постоянная Больцмана. В дальнейшем, если не сказано обратное,  $d = 3$ .

Диагональные компоненты тензора давления для системы частиц типа  $l = a, b$  определяются с помощью соотношения:

$$p_{\alpha\alpha} = \frac{1}{V} \sum_i m_i (v_{i,\alpha} - v_\alpha)^2 + \frac{1}{V} \sum_i \sum_{j>i} r_{ij,\alpha} \cdot F_{ij,\alpha}, \quad i = 1, \dots, N_l. \quad (8)$$

Здесь  $V$  – объем рассматриваемой системы,  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ,  $\mathbf{F}_{ij}$  – сила взаимодействия между  $i$ -й и  $j$ -й частицами,  $\alpha$  – координата  $x$ ,  $y$  или  $z$  соответственно. Индекс типа частиц из формулы удален для наглядности выражения.

Давление в системе в трехмерной постановке задачи определяется формулой

$$p = \frac{1}{3} (p_{xx} + p_{yy} + p_{zz}). \quad (9)$$

Начальные условия на молекулярном уровне определяются равновесным термодинамическим состоянием системы частиц.

Расчеты газовых сред обычно стартуют с нормальных условий или сначала приводятся к термодинамическому равновесию при заданных температуре и давлении. При этом распределение частиц по выбранному объему становится равномерным, распределение скоростей частиц по модулю приближается к максвелловскому, а направления скоростей соответствуют заданному среднему импульсу газовой среды.

Металлические части микросистемы на старте должны иметь решеточную структуру, характерную для данного металла при заданной температуре. При этом в них должны отсутствовать избыточные напряжения. Распределение модулей скоростей атомов в решетке металла должно быть близко к максвелловскому, а суммарный импульс должен равняться нулю [14-18].

Граничные условия на молекулярном уровне выбираются в зависимости от моделируемой ситуации. В частности, когда расчеты направлены на определение свойств среды, то рассматривается некоторый выделенный трехмерный ее объем и на границах используются периодические граничные условия (ПГУ).

Если расчеты производятся для исследования микросистем реальной геометрии, то одно или несколько направлений имеют конечный размер. В этом случае в качестве граничных условий либо могут использоваться зеркальные граничные условия (когда частицы взаимодействуют со своим зеркальным отражением и не выходят вследствие этого за границу), либо могут осуществляться свободный выход частиц на одной стороне выделенного объема и вход потока частиц – на другой. Для металлических микросистем характерно также полное отсутствие граничных условий, поскольку система сохраняет свою целостность ввиду сил взаимного притяжения атомов решетки.

В данной работе использовались и периодические, и зеркальные граничные условия, а также вход потока частиц в среду и свободный выход частиц из неё. Дополнительно отдельные части микросистем термостатировались [19, 20].

### 3. Расчет кинетических коэффициентов

Молекулярно-динамический подход позволяет проследить полные траектории каждой из частиц микросистемы, численно измерить зависимые от времени равновесные и неравновесные свойства микросистемы как целого. В результате появляется возможность определения различных параметров, связанных с корреляционными функциями, таких, например, как коэффициенты диффузии, сдвиговой (динамической) и кинематической вязкостей, теплопроводности. Для определения данных коэффициентов могут использоваться соотношения Эйнштейна [2], формулы Грина-Кубо [2] и их комбинация.

Коэффициент диффузии микросистемы по соотношению Эйнштейна определяется следующим образом:

$$D = \frac{1}{6N} \frac{1}{t} \left\langle \sum_i [\mathbf{r}_i(t_0 + t) - \mathbf{r}_i(t_0)]^2 \right\rangle, \quad t = N\text{STEPS} \cdot \Delta t, \quad i = 1 \dots N. \quad (10)$$

Здесь  $N\text{STEPS}$  – число шагов с начала расчета,  $t_0$  – начальный момент времени при расчетах коэффициентов,  $\langle \rangle$  – усредненное значение по состояниям системы.

Для ПГУ формула (10) будет давать корректный результат, но для этого необходимо ввести дополнительный массив координат и производить расчет диффузии по нему. Данный массив должен содержать атомные смещения без циклического возврата, т.е. без учета ПГУ.

Коэффициент сдвиговой вязкости по соотношению Эйнштейна определяется формулой:

$$\eta = \frac{m^2}{2k_B T V} \frac{1}{t} \left\langle \frac{1}{3} \sum_{\alpha\beta} \left[ \sum_i (r_{i,\alpha}(t_0+t) \cdot v_{i,\beta}(t_0+t) - r_{i,\alpha}(t_0) \cdot v_{i,\beta}(t_0)) \right]^2 \right\rangle, \quad (11)$$

где  $\alpha\beta = xy, yz, zx$ ,  $V$  – объем исследуемой системы,  $k_b$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.

При использовании ПГУ формула (11) будет давать некорректный результат, т.е. ее использовать непосредственно нельзя [21].

В технических расчетах наиболее часто используют коэффициент кинематической вязкости, получаемый из коэффициента сдвиговой вязкости:

$$\mu = \frac{\eta}{\rho}, \quad (12)$$

здесь  $\rho$  – плотность вещества.

Коэффициент теплопроводности по соотношению Эйнштейна определяется следующим образом:

$$\chi = \frac{1}{2k_B T^2 V} \frac{1}{t} \left\langle \frac{1}{3} \sum_{\alpha} [\delta E_{\alpha}(t_0+t) - \delta E_{\alpha}(t_0)]^2 \right\rangle, \quad \alpha = x, y, z, \quad (13)$$

$$\delta E_{\alpha} = \sum_i r_{\alpha,i} E_i, \quad E_i = \frac{m \mathbf{v}_i^2}{2} + \varphi_i.$$

Здесь  $E_i$  – мгновенная полная энергия молекулы  $i$ .

При использовании ПГУ соотношение Эйнштейна для теплопроводности (12) также использовать нельзя [21].

Расчет коэффициентов переноса (10)-(13) производится до тех пор, пока значения не выйдут на некоторую константу, так называемое плато. Значение коэффициента на этом плато и соответствует результату. Но для соотношения Эйнштейна время роста функции до данного значения может быть довольно большим. Поэтому в практических расчетах используют функции:

$$D'(t) = D \cdot t, \quad \eta'(t) = \eta \cdot t, \quad \chi'(t) = \chi \cdot t. \quad (14)$$

Функции (10) строят в зависимости от времени. В результате получаются линии, по наклону которых определяются истинные значения коэффициентов. При использовании такой методики время расчета коэффициентов существенно сокращается.

Альтернативой соотношениям Эйнштейна являются формулы Грина-Кубо, которые основаны на интегрировании автокорреляционных функций. Эти формулы применимы и при ПГУ и не нуждаются в дополнительной памяти.

Коэффициент диффузии по формуле Грина-Кубо зависит от автокорреляционной функции скорости  $C^{DIFF}$ :

$$D = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} \langle C^{DIFF} \rangle dt, \quad C^{DIFF} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} C_{\alpha\alpha}^{DIFF}, \quad (15)$$

$$C_{\alpha\alpha}^{DIFF} = \sum_i [v_{\alpha,i}(t_0 + t) \cdot v_{\alpha,i}(t_0)], \quad \alpha = x, y, z, \quad i = 1 \dots N.$$

Коэффициент сдвиговой вязкости по формуле Грина-Кубо зависит от автокорреляционной функции тензора давления  $C^{VISC}$ :

$$\mu = \frac{1}{k_B T V} \int_0^{\infty} \langle C^{VISC} \rangle dt, \quad C^{VISC} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta}^{VISC}, \quad C_{\alpha\beta}^{VISC} = p_{\alpha\beta}(t_0 + t) \cdot p_{\alpha\beta}(t_0), \quad (16)$$

$$p_{\alpha\beta} = \sum_i m v_{\alpha,i} v_{\beta,i} + \sum_i \sum_{j>i} (r_{\alpha,i} - r_{\alpha,j})(F_{\beta,i} - F_{\beta,j}), \quad \alpha\beta = xy, yz, zx, \quad i, j = 1 \dots N.$$

Здесь  $p_{\alpha\beta}$  – внедиагональные компоненты тензора давления.

Коэффициент теплопроводности по формуле Грина-Кубо зависит от автокорреляционной функции потока теплоты  $C^{TCOND}$ :

$$\chi = \frac{1}{k_B T^2 V} \int_0^{\infty} \langle C^{TCOND} \rangle dt, \quad C^{TCOND} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} C_{\alpha\alpha}^{TCOND}, \quad C_{\alpha\alpha}^{TCOND} = [q_{\alpha}(t_0 + t) \cdot q_{\alpha}(t_0)], \quad (17)$$

$$q_{\alpha} = \frac{d\delta E_{\alpha}}{dt} = \sum_i E_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_{ij} (\mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{v}_i), \quad \mathbf{F}_{ij} = \mathbf{F}_i - \mathbf{F}_j, \quad \alpha = x, y, z, \quad i, j = 1 \dots N.$$

Время расчета кинетических коэффициентов по формулам (15)-(17) определяется временем релаксации автокорреляционной функции. Автокорреляционная функция будет затухать (стремиться к нулю) и через некоторое время выйдет на стационар, близкий к нулевому значению. Поэтому кинетические коэффициенты следует рассчитывать на интервале времени затухания автокорреляционной функции. На значения кинетических коэффициентов также оказывает большое влияние потенциал межмолекулярного взаимодействия. Этот фактор также следует учесть.

Расчет кинетических коэффициентов по формулам Грина-Кубо не имеет ограничений на использование вариантов граничных условий. Однако такой расчет более затратен при компьютерной реализации. В частности, вычисления коэффициентов вязкости и теплопроводности имеют более высокую арифметическую сложность, нежели их аналоги, получаемые по формулам Эйнштейна. Расчет коэффициента диффузии менее трудоемок и также не имеет ограничений, связанных с использованием ПГУ.

В данной работе предлагается использовать смешанный подход, основанный на определении коэффициентов вязкости и теплопроводности по формулам газовой динамики [22], используя значения коэффициента диффузии, вычисленные с помощью метода молекулярной динамики по соотношению Эйнштейна или формулам Грина-Кубо:

$$\mu = \frac{\rho \cdot D}{a}, \quad a = 1.3. \quad (18)$$

$$\chi = \eta \cdot C_v \cdot \mu, \quad \eta = \frac{1}{4}(9\gamma - 5), \quad \gamma = 1 + \frac{R}{C_v}, \quad (19)$$

где  $\gamma = \gamma(T)$  – показатель адиабаты,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $C_v = C_v(T)$  – удельная теплоемкость при постоянном объеме, которая также может быть рассчитана с помощью МД [16] или взята из экспериментальных данных [23].

В формуле (18) используется константа  $a$ , значение которой взято для общего случая [22]. Такое допущение в рассматриваемом диапазоне температур 100–700 К приводит к погрешности 1–10 % в зависимости от типа газа и температуры. Если необходима более высокая точность, то константу можно определить следующим образом [24]:  $a = 3A$ ,  $A = A(\Omega)$ , где  $\Omega$  – интеграл столкновений частиц [1, 25].

Далее приведены результаты расчетов, целью которых было определение кинетических коэффициентов (самодиффузия, вязкость и теплопроводность) системы молекул азота.

Проиллюстрируем возможности предлагаемой выше методики. Для этого рассмотрим расчеты эволюции системы молекул азота в некотором фиксированном микрообъеме при нормальных условиях ( $T = 273.15$  К,  $p = 101325$  Па). Стартовое распределение координат частиц по объему полагалось равномерным и согласованным с плотностью, соответствующей выбранным значениям температуры и давления. Стартовое распределение скоростей частиц задавалось согласно выбранной температуре в соответствии с распределением Максвелла по модулю и нулевым суммарным импульсом по направлению.

Выбранный микрообъем представлял собой куб со сторонами  $Lx = Ly = Lz$ , объем которого  $V = Lx^3$ . При указанных условиях распределение частиц по данному кубу соответствовало примитивной кубической кристаллической решетке с длиной элементарной ячейки  $r_{cr}$  и числом ячеек по каждому направлению  $nc$ . Число частиц соответствовало  $N = nc^3$ , длина стороны куба  $Lx = nc \cdot r_{cr}$ .

Такой параметр, как плотность газа, хорошо известен при нормальных условиях. В частности, плотность азота, на примере которого проводился численный эксперимент, равна  $\rho = 1.25 \text{ кг/м}^3$  [23], масса молекулы азота равна  $m = 46.517 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ . Зная плотность и массу, можно найти общий объем  $V = m \cdot N / \rho$  микросистемы. Тогда длину элементарной ячейки можно определить как  $r_{cr} = \sqrt[3]{m / \rho}$ .

Число частиц необходимо было выбрать так, чтобы, с одной стороны, оно было не очень велико и позволяло быстро рассчитать состояние термодинамического равновесия микросистемы. С другой стороны, выборка ансамбля частиц должна быть представительной и позволить получение результатов с наименьшими отклонениями от истинных значений, известных из экспериментов. Наименьшим представительным размером микросистемы для расчета транспортных коэффициентов оказался размер в 27000 частиц, что соответствует  $nc = 30$ . Также были рассмотрены другие размеры микросистемы при  $nc = 10, 20, 60, 90, 150$ . Они показали, что для меньшего числа частиц получаются заметные отклонения результирующих параметров от экспериментальных данных. Для большего числа частиц точность оказывается выше, и для  $nc = 90, 150$  можно не использовать усреднение по ансамблям. Однако в этом случае объем необходимой машинной памяти и число операций все же увеличиваются в разы.

В качестве граничных условий были рассмотрены условия периодичности с периодами  $L_x, L_y, L_z$  по осям  $x, y, z$  соответственно. Для достижения желаемой температуры газа в состоянии термодинамического равновесия использовался термостат Берендсена [19], реализующийся за счет перемасштабирования скоростей.

Методика получения средних характеристик в рамках выбранной стратегии состояла в следующем. Сначала рассчитывалась стартовая точка на P-T диаграмме, соответствующая нормальным условиям. Расчет стартовой точки проводился для 27000 молекул азота в объеме  $1004936 \text{ нм}^3$ .

Расчет выполнялся в 3 этапа. Сначала система приводилась в равновесие в условиях включенного термостата. Время термостатирования составляло 6 нс, что соответствует числу шагов  $NSTEPS = 3000000$ . При этом 1 шаг вычислений соответствовал интервалу времени  $\Delta t = 2\text{фс} = 0.002 \text{ пс}$ .

Затем также в условиях термостатирования в течение 0.5 нс проводился первый расчет средних макропараметров газа. Далее в условиях выключенного термостата в течение еще 0.5 нс проводился второй расчет средних макропараметров газа. Сравнение макропараметров газа в первом и втором расчетах подтвердило достижение газовой системой состояния газодинамического равновесия.

Выходными данными проведенных расчетов стали распределения координат и скоростей частиц системы, находящейся в термодинамическом

равновесии, при выбранных температуре и давлении. Полученные массивы использовались в дальнейших расчетах в качестве стартовых данных.

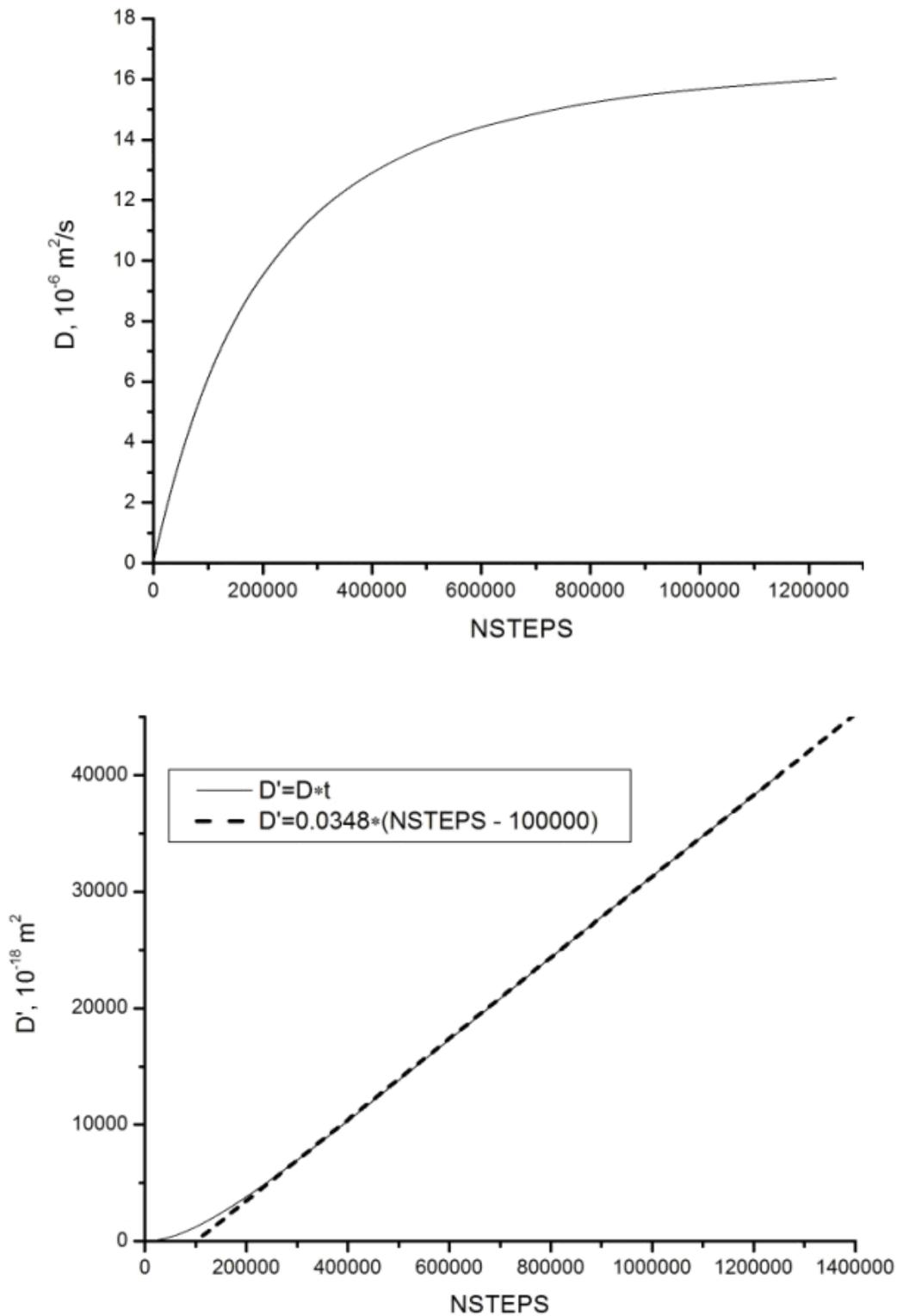
Основной расчет по вычислению транспортных коэффициентов стартовал с равновесных координат и скоростей. Длительность расчета соответствовала реальному времени в 2-3 нс.

Прямой расчет коэффициента диффузии по соотношению Эйнштейна показал, что данная величина растет долгое время. На рис. 1а можно увидеть, что время 2,6 нс не является достаточным для определения коэффициента. На рис. 1б представлен результат определения коэффициента через его наклон. Для этого строится функция (15), и в зависимости от номера шага на нее накладывается линейная аппроксимация, а затем определяется наклон. Для данного расчета был получен наклон  $\alpha_D = 0.0348$ . Тогда коэффициент диффузии был определен как  $D \sim \alpha_D / \Delta t = 0.0348 / 0.002 = 17.4$ , то есть  $D = 17.4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ .

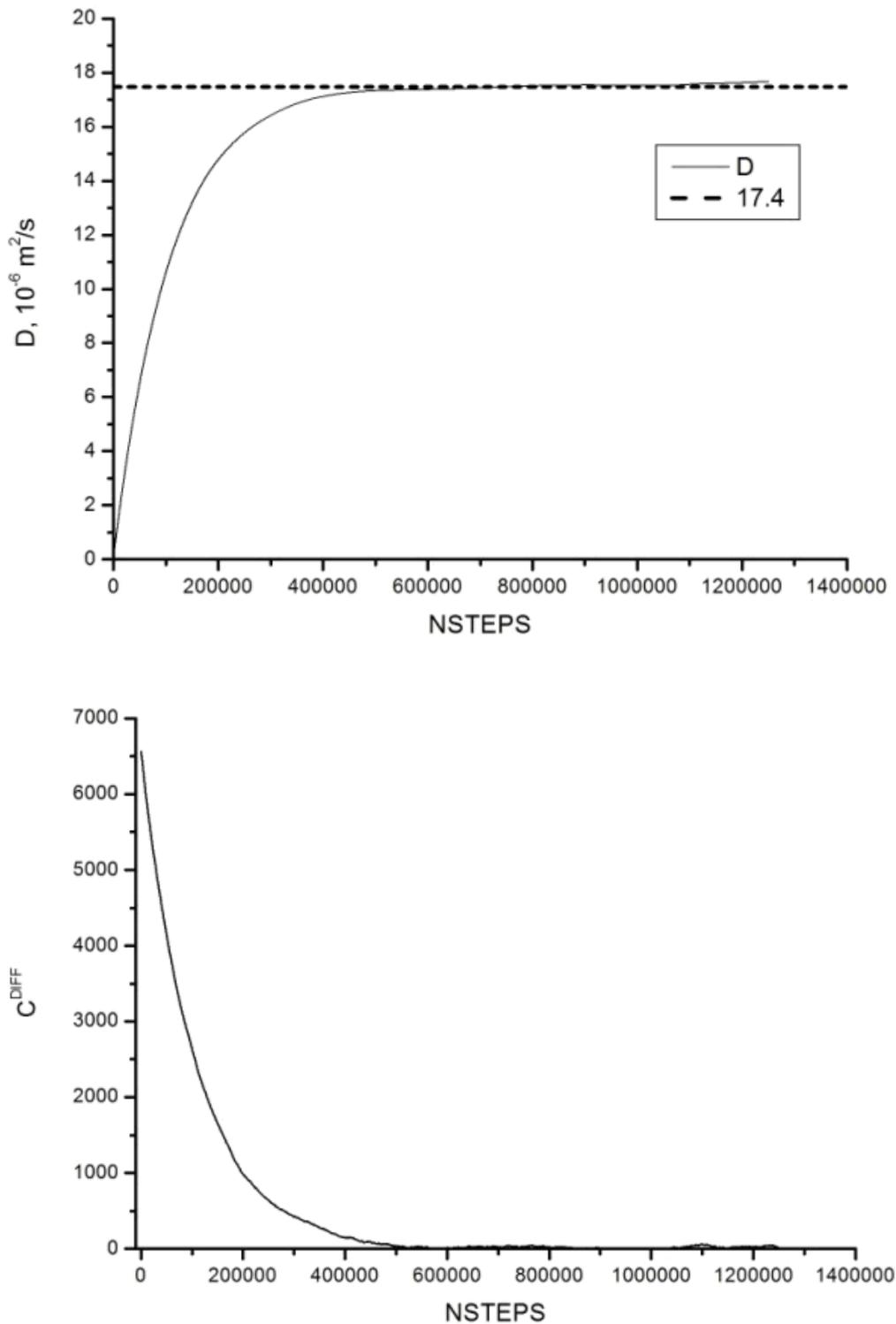
Результаты расчетов коэффициента самодиффузии азота по формулам Грина-Кубо представлены на рис. 2а. Как видно из графика, в этом случае коэффициент самодиффузии растет до тех пор, пока не достигнет некоторого значения, с которого начинается плато. Рис. 2б показывает график автокорреляционной функции скорости, затухание которой и выход на значение, близкое к нулю, подтверждает время установления значения коэффициента самодиффузии. Таким образом, выход коэффициента самодиффузии на корректное значение происходит за время 1.2 нс, что соответствует  $NSTEPS = 600000$  шагов. Для подтверждения полученного результата расчет проводился до момента 2.6 нс, что является даже избыточным в данном случае. Полученный итоговый результат согласуется с предыдущим расчетом:  $D = 17.4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Результаты расчетов коэффициента самодиффузии азота, полученные в данной работе с высокой точностью согласуются с экспериментально полученными значениями  $D = (17.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  (см. [26]) и с численно полученными в [1] значениями:  $D = 17.4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ .

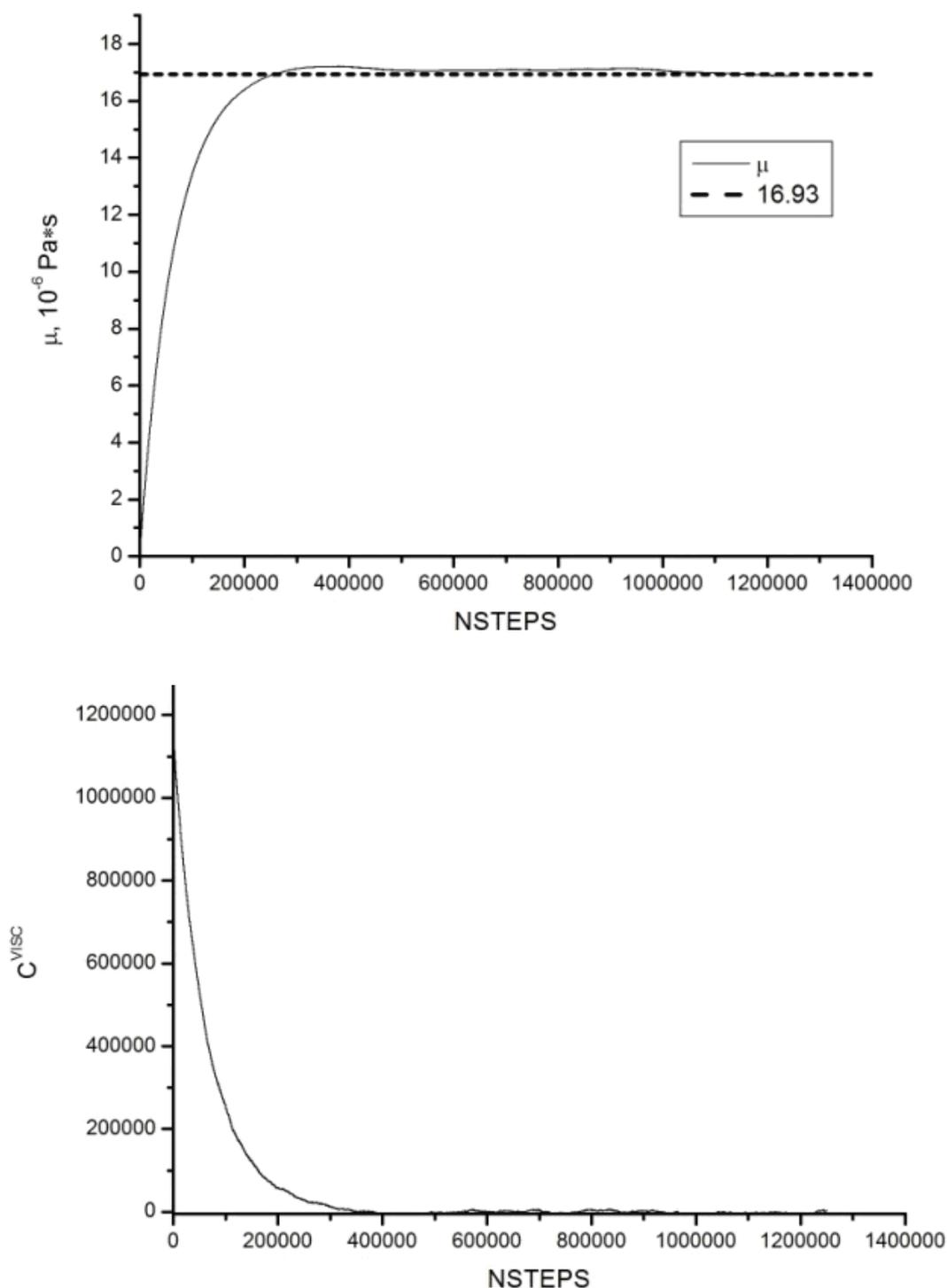
Результаты расчетов коэффициента вязкости азота по формулам Грина-Кубо представлены на рис. 3а. Как видно из рисунка, приближающая коэффициент функция растет до выхода на некоторое значение и далее флуктуирует вокруг этого значения. На рис. 3б изображен график автокорреляционной функции давления, затухание которой и выход на значение, близкое к нулю, подтверждают время установления необходимого режима. Данный расчет также проводился до момента времени 2.6 нс, что является достаточным временем счета. Полученный численный результат  $\mu = 16.93 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$  согласуется с известными экспериментальными значениями  $\mu = (16.65 \pm 0.01) \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$  (см., например, [22, 23]).



*Рис. 1.* Иллюстрация расчета коэффициента самодиффузии азота по соотношению Эйнштейна. На рисунке сверху показана эволюция коэффициента самодиффузии, вычисление которого производится прямым способом. На рисунке снизу показана функция (15), по наклону которой определяется искомый коэффициент.



*Рис. 2.* Расчеты коэффициента самодиффузии азота по формулам Грина-Кубо. На рисунке сверху показана зависимость коэффициента диффузии от времени и выход его на стационарное значение. На рисунке снизу представлена автокорреляционная функция скорости, выход которой на нулевое значение показывает необходимое время расчета.



*Рис. 3.* Расчеты коэффициента сдвиговой вязкости азота по формулам Грина-Кубо. На рисунке сверху проиллюстрирована зависимость коэффициента вязкости от времени. На рисунке снизу представлена автокорреляционная функция давления, выход которой на нулевое значение показывает необходимое время расчета.

Для расчетов коэффициента вязкости и теплопроводности по смешанному подходу воспользуемся результатами молекулярно-динамического

моделирования, а также значением удельной теплоемкости (например, [16, 23]).

В результате получим:  $\mu = 16.73 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$  и  $\chi = 0.024 \frac{\text{Дж}}{\text{с} \cdot \text{м} \cdot \text{К}} = 0.024 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$ , что

согласуется с экспериментальными данными [23] и данными, полученными с помощью формул Грина-Кубо.

#### 4. Расчет коэффициентов аккомодации

В данном пункте рассматривается задача по взаимодействию газового потока с металлической пластиной. Процесс взаимодействия рассчитывается методами молекулярной динамики и учитывает обмен массой, импульсом и энергией молекул газа с атомами пластины.

Сделаем несколько замечаний относительно работ других авторов в рамках данной проблемы. Как отмечается в [27], исследованию процессов аккомодации импульса и энергии при взаимодействии газов с поверхностями твердых материалов посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ. Первоначально данная задача была востребована в аэродинамике разреженного газа [28, 29] и решалась методами статистической физики. Однако в последнее время интерес к ней снова усилился вследствие развития нанотехнологий, а именно, при анализе течений газа в микро- и наноканалах технических систем. В этой ситуации стали применяться новые математические подходы, в том числе связанные с молекулярно-динамическим моделированием.

В работе [27] приведен пример расчета коэффициентов аккомодации молекул водорода к поверхности графита. Применяемая там методика близка к представляемой ниже. Однако в отличие от работы [27] здесь предлагается вычисление не только равновесных коэффициентов аккомодации (что достигается усреднением по времени), но и их мгновенных значений. Дело в том, что процесс аккомодации является существенно нестационарным и относительно быстро протекающим. Как показано нами в [18], даже при расчете термодинамического равновесия покоящегося газа вблизи металлической поверхности процесс аккомодации (адсорбции) протекает в несколько стадий. Первая стадия характеризуется накоплением молекул газа вблизи поверхности металла. Вторая стадия характеризуется взаимодействием адсорбированных молекул с атомами металла и молекулами вышележащих газовых слоев. При заметном движении газовой среды вдоль поверхности возникают нестационарные процессы, связанные с чередованием первой и второй стадий. В этой ситуации нами предлагается несколько иная схема расчетов.

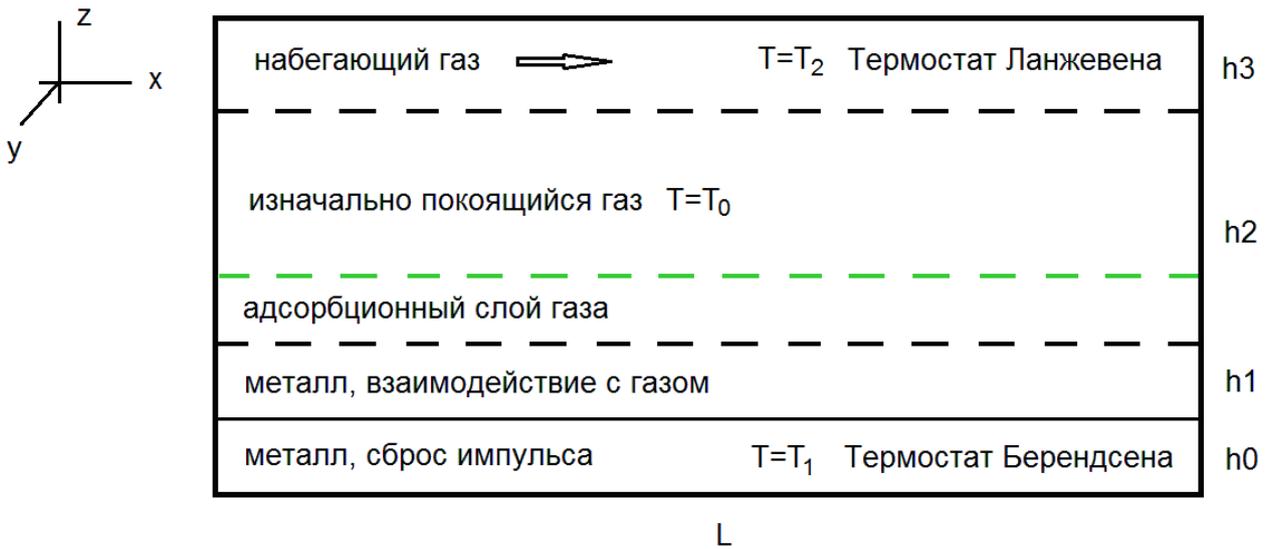


Рис. 4. Среднее сечение расчетной области.

Рассмотрим геометрию задачи, для удобства представленную средним сечением расчетной области по координате  $y$  (см. рис. 4). Как видно из рисунка, среднее сечение расчетной области имеет следующие размеры:  $L$  – длина вдоль координаты  $x$ ,  $H = h_0 + h_1 + h_2 + h_3$  – высота вдоль координаты  $z$ , складывающаяся из высот  $h_k$  ( $k = 0, 1, 2, 3$ ). В третьем измерении  $y$  расчетная область имеет толщину  $D$ . В нижней части области располагается металлическая поверхность, разделенная на два слоя. Верхний слой металла взаимодействует с газом. Нижний слой металла сбрасывает избыточную энергию и импульс. Газовая среда разделена на две части. Верхняя часть соответствует набегающему потоку с заданной продольной скоростью, нижняя часть, изначально покоившаяся, приходит постепенно в движение и одновременно формирует адсорбционный слой молекул газа на поверхности металла.

Параметрами расчета являются: температуры  $T_1$ ,  $T_0$ ,  $T_2$  металла, покоящегося и набегающего газовых потоков, а также продольная скорость  $v_x$  набегающего газового потока. Температура нижней части металлической пластины поддерживается термостатом Берендсена. Положение пластины фиксировано, для чего ее суммарный импульс поддерживается равным нулю. Газ в набегающем потоке также имеет фиксированную температуру и импульс, что определяется использованием термостата Ланжевена. Изначально покоящийся газ и частично адсорбированный на поверхности металла газ со временем приобретают температуры  $T$  и импульсы  $\mathbf{P}$  (распределенные по высоте и длине), отличные от импульсов набегающего потока и пластины.

Задача расчета состоит в определении динамики величин  $T$  и  $\mathbf{P}$  во всей расчетной области, а также толщины адсорбционного слоя газа  $h_a$  и основных макропараметров газа в нем:  $\rho_a$ ,  $T_a$ ,  $p_a$  и  $\mathbf{P}_a = m_g \mathbf{v}_a$  (индексом «а»

обозначаются макропараметры молекул газа в адсорбционном слое). Эти данные получают непосредственно из молекулярно-динамических расчетов. Расчеты на молекулярном уровне проводятся в три этапа.

На первом этапе производится расчет параметров металлической и газовой систем в условиях термодинамического равновесия и отсутствия течения  $v_x = 0$ . Для этого рассчитываются по отдельности металлическая пластина при температуре  $T_1$  и две компоненты газовой среды с температурами  $T_0$  и  $T_2$ . В расчетах используются ПГУ по двум координатам ( $x$  и  $y$ ) для металла и по всем трем координатам для газа. В этом начальном расчете используются только термостаты Берендсена.

На втором этапе производится сборка трех систем в единую атомно-молекулярную систему, показанную на рис. 4, и производится расчет до формирования совместного термодинамического равновесия системы металл-газ. В качестве граничных условий по координатам  $x$  и  $y$  в этом случае также используются ПГУ. В направлении оси  $z$  условий периодичности нет, нижние слои металла держатся за счет потенциала взаимодействия в своей решетке. На границе металла с газовыми частицами также никаких специальных граничных условий не предполагается. На верхней границе газовой среды поставлено условие зеркального отражения. Целью расчетов второго этапа является определение параметров адсорбционного слоя.

На третьем этапе производится расчет, связанный с разгоном верхней части газа до заданной скорости  $v_{x,\max}$  путем включения термостата Ланжевена с той же температурой  $T_2$ , что и в термостате Берендсена. При этом темп изменения продольной скорости может быть бесконечным (при существенно дозвуковом режиме течения) или конечным. В последнем случае необходимо изменять скорость потока по формулам:

$$v_x(t) = \begin{cases} 0, & t < t_0, \\ v_{x,\max} \cdot f(t), & t \geq t_0, \end{cases} \quad f(t) = 1 - \exp\left[-\frac{t-t_0}{\tau_0}\right]. \quad (20)$$

Здесь  $t_0$  – время включения термостата Ланжевена,  $\tau_0$  – интервал изменения временного профиля скорости  $f(t)$ , в зависимости от величины  $v_{x,\max}$  может быть либо совсем малым (то есть может совпадать с шагом схемы Верле  $\Delta t$ ), либо иметь длительность порядка десятка или сотни пикосекунд.

Целью третьего этапа расчета является определение коэффициентов аккомодации. Однако перед тем как выбрать окончательные формулы для их определения, следует уточнить состояние газа вблизи поверхности металла. Для этого рассмотрим сначала результат, получаемый на втором этапе расчетов.

Отметим, что при формировании совместного равновесного состояния системы металл-газ различают две ситуации. В первой из них при умеренных температурах и давлениях проникновение молекул газа в решетку металла не

происходит (межатомные пространства в решетке металла оказываются меньше эффективного диаметра молекул газа). Во второй ситуации при нарушении указанных условий проникновение молекул газа в решетку металла происходит, но с течением времени этот процесс выходит на насыщение, и поглощение газа металлом прекращается. В дальнейшем для упрощения анализа будем рассматривать только первую ситуацию. Тогда ширина адсорбционного слоя будет слабо зависеть от меняющихся параметров газа в объеме и будет определяться только потенциалом взаимодействия молекул газа с атомами металла.

С учетом выше сказанного при соблюдении соответствующих условий на второй стадии расчета формируется первичный адсорбционный слой с фиксированной высотой  $h_a^0$ , которая определяется по скачку плотности или концентрации газа вблизи поверхности металла. По сути  $h_a^0$  есть ширина скачка на одномерном графике плотности, построенном в зависимости от координаты  $z$  (см. ниже рис. 5).

В качестве подтверждения на рис. 5 показаны результаты расчетов установления термодинамического равновесия системы никель-азот при равенстве всех трех температур  $T_1 = T_2 = T_0 = 273$  К, а также при  $T_2 = 200$  К и 346 К (все параметры моделируемой системы указаны в [18]). Нормированные распределения концентраций никеля и азота показаны в логарифмической шкале на момент времени, при котором мгновенные и усредненные по времени распределения совпадают, что и свидетельствует об установлении термодинамического равновесия.

Ширина адсорбционного слоя  $h_a^0$  в расчетах составила примерно 1.06 нм, что соответствует трем длинам решетки никеля ( $a = 0.35314$  нм при  $T_1 = 273$  К, см. [15]). Заметим также, что при изменении температуры верхнего термостата вниз (до 200 К) или вверх (до 346 К) получаются практически такие же равновесные распределения концентраций, что и при температуре верхнего термостата равной 273 К. При этом ширина адсорбционного слоя  $h_a^0$  не изменяется, а изменяются (соответственно уменьшаются и увеличиваются) уровни концентрации в приповерхностных слоях газа.

Рассмотрим теперь более подробно четыре микросистемы частиц, формирующиеся вблизи поверхности металла в условиях термодинамического равновесия на примере той же системы никель-азот. Первая из них состоит из  $N_1^0$  атомов никеля в адсорбционном слое. Вторая состоит из  $N_2^0$  молекул газа, адсорбированных на поверхности металла, и располагается в этом же слое. Третья состоит из  $N_3^0$  молекул газа в следующем слое такой же высоты  $h_a^0$ . Четвертая состоит из  $N_4^0$  молекул газа в объеме, из которого мы выделим подслой высотой  $h_\lambda^0$ , равной величине порядка средней длины свободного пробега азота в рассматриваемых условиях  $\langle \lambda \rangle \approx 101.7$  нм.

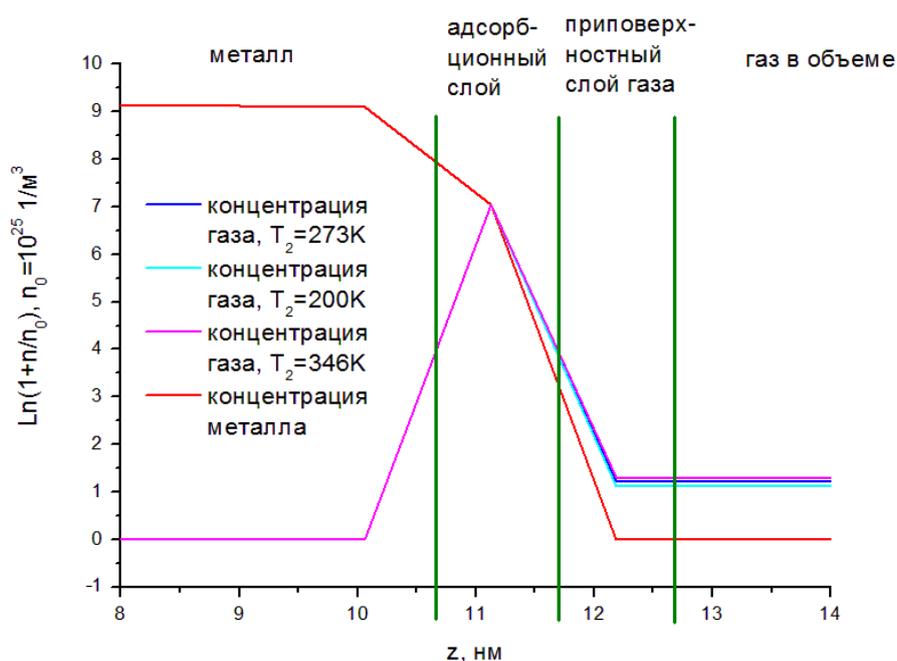


Рис. 5. Структура системы никель-азот в состоянии термодинамического равновесия при температурах верхнего термостата 273, 200 и 346 К.

Мотивацией выделения этих четырех микросистем является то, что первая микросистема является металлом, вторая микросистема фактически проявляет металлические свойства, не свойственные газу при данной температуре. Третья микросистема является неустойчивой и имеет параметры, сильно отличающиеся от параметров газа в объеме (четвертая микросистема). Для подтверждения этих фактов приведем параметры этих систем на момент времени, близкий к установлению термодинамического равновесия.

В проведенных расчетах размеры  $L = D = \langle \lambda \rangle \approx 288 \cdot a$ , объемы адсорбционного и следующего за ним, а также объемного слоя соответственно равны  $V_a^0 = L \cdot D \cdot h_a^0 = 288^2 \cdot 3a^3 \approx 1.09584 \times 10^5 \text{ нм}^3$  и  $V_\lambda^0 = \langle \lambda \rangle^3 \approx 1.052006 \times 10^6 \text{ нм}^3$ . Макропараметры микросистем для трех температур верхнего термостата приведены в табл. 1.

Анализ данных таблицы 1 показывает, что равновесный коэффициент аккомодации молекул газа на поверхности металла по концентрации или по плотности может быть определен только на основе МД расчета. Его истинную величину можно определить по параметрам адсорбционного слоя, а именно по отношению:

$$\alpha_N \approx \frac{N_2^0}{N_1^0 + N_2^0} \text{ или } \alpha_\rho \approx \frac{\rho_2^0}{\rho_1^0 + \rho_2^0}. \quad (21)$$

Здесь  $\rho_k^0$  — плотность в микросистеме частиц в соответствующем слое.

В проведенных расчетах эти величины соответственно равны  $\alpha_N \approx 0.3402, 0.3306, 0.3497$  и  $\alpha_p \approx 0.3231$  для  $T_2 = 273, 200$  и  $346$  К. Приведенные значения соответствуют тому факту, что при малых скоростях течения (или в его отсутствии) аккомодация газа с поверхностью металла является слабой для металлов с малой атомной массой. В таких случаях в технологических целях для увеличения коэффициента аккомодации поверхность покрывается атомами тяжелых металлов, например, цирконием [30].

Таблица 1

**Равновесные параметры микросистем**

№ системы	Среднее число частиц	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура, К	Давление, МПа
$T_2 = 273$ К				
1	84467	1119.285	271.553	-1101.742
2	43559	534.357	271.452	-77.651
3	274	1.0763	270.630	0.08643
4	6571	1.0692	271.992	0.08643
$T_2 = 200$ К				
1	84613	1111.914	271.548	-1094.032
2	41788	530.8381	270.973	-79.027
3	219	0.9534	264.314	0.07470
4	5309	0.9586	263.792	0.07510
$T_2 = 346$ К				
1	84468	1127.872	271.565	-1111.817
2	45426	538.4567	272.090	-75.84529
3	354	1.252989	280.455	0.10454
4	8340	1.231771	282.335	0.10379

Равновесный коэффициент аккомодации по температуре (энергии) при дозвуковых течениях (а значит, и в покое газе) в соответствии с [29] должен рассчитываться по формуле:

$$\alpha_T \approx \frac{T_3^0 - T_2^0}{T_3^0 - T_1^0}. \quad (22)$$

Здесь  $T_k^0$  – температура микросистемы частиц в соответствующем слое.

В проведенных расчетах эта величина равна  $\alpha_T \approx 0.8906, 0.9205, 0.9409$  для  $T_2 = 273, 200$  и  $346$  К. Полученные данные близки к данным экспериментов из [29]. Однако они также показывают, что расчеты необходимо проводить точнее. В частности, можно увеличить время расчета до 10 нс (приведенные данные соответствуют времени 4.4 нс), а также учесть ротационные степени свободы непосредственно в МД вычислениях, как это предложено в [2]. В этом случае разница температур  $T_2^0 - T_1^0$  будет рассчитана точнее, а коэффициенты  $\alpha_T$  примут значение, близкое к 0.8 [31]. Есть и другая физическая причина. При прочих равных условиях азот может немного расширяться вблизи поверхности металла, а значит, охлаждаться и охлаждать металлическую поверхность. Это индивидуальное свойство азота, которое также следует учитывать.

Заметим далее, что в (22) можно использовать вместо температуры  $T_3^0$  температуру  $T_4^0$ . Однако в нашем расчете это приводит к более грубой оценке коэффициентов аккомодации. Другими словами, в рамках многомасштабного подхода, использующего молекулярно-динамические вычисления, имеется возможность увеличить разрешение модели в пограничном слое, что и было сделано.

Расчет коэффициентов аккомодации по импульсу (скорости) для покоящегося газа не так представительен. Однако поскольку в системе имеется небольшой градиент плотности и температуры по координате  $z$ , то нормальные коэффициенты аккомодации по импульсу  $\alpha_n$  должны быть отличны от нуля, а тангенциальные коэффициенты  $\alpha_t$  равны нулю. Расчет нормальных коэффициентов аккомодации можно также производить по формуле:

$$\alpha_n \approx \frac{P_{z,3}^0 - P_{z,2}^0}{P_{z,3}^0 - P_{z,1}^0}. \quad (23)$$

Здесь  $P_{z,k}^0$  – импульс микросистемы частиц в соответствующем слое.

Сделаем несколько замечаний относительно вычислений коэффициентов аккомодации при ненулевой скорости потока.

Во-первых, в случае, когда необходимо проследить формирование параболического профиля модуля скорости вблизи металлической поверхности на молекулярном уровне, следует учитывать, что это длительный процесс, связанный с многовариантными расчетами. В такой ситуации для упрощения вычислений можно руководствоваться результатами таких работ, как [30]. Из нее следует, что при малых дозвуковых скоростях особенности аккомодации не

будут сильно отличаться от случая покоящегося газа, рассмотренного выше, за исключением значений коэффициентов  $\alpha_\tau$ , которые будут теперь отличны от нуля. При приближении к звуковому порогу коэффициенты аккомодации по импульсу  $\alpha_n$  будут уменьшаться, а  $\alpha_\tau$  возрастать, но затем выйдут на насыщение.

Во-вторых, при расчетах течений в реальных каналах придется учитывать рельеф поверхности. В этом случае гипотеза постоянства ширины адсорбционного слоя нарушается. Поэтому в процессе разгона потока вблизи поверхности в каждый момент времени  $t$  необходимо произвести пересчет величины  $h_a$  по профилю плотности газа вблизи поверхности металла  $\rho(z)$ . Далее стандартным образом пересчитываются параметры микросистемы в трех слоях, также как это было сделано выше для равновесного состояния.

В-третьих, в МД вычислениях несложно дополнительно рассчитать потоки массы, импульса и энергии, проходящие через границы адсорбционного слоя с металлом  $\mathbf{W}_m^{(\rho)}$ ,  $\mathbf{W}_m^{(P)}$ ,  $\mathbf{W}_m^{(E)}$  и адсорбционного слоя с остальным газом  $\mathbf{W}_g^{(\rho)}$ ,  $\mathbf{W}_g^{(P)}$ ,  $\mathbf{W}_g^{(E)}$ . Эти расчеты ведутся по прямым формулам:

$$W^{(A)} = \frac{\Delta A}{|S|}, \quad (24)$$

то есть поток величины  $A$  через сечение  $S$  равен изменению этой величины  $\Delta A$  к площади сечения  $|S|$ . Если говорить, например, о плотности молекул газа, то поскольку выбрана ситуация непроницаемости металла для этих молекул, то поток  $\mathbf{W}_m^{(\rho)}$  через поверхность металла будет равен 0. Однако поток  $\mathbf{W}_g^{(\rho)}$  будет со временем изменяться.

В-четвертых, нормальные компоненты потоков можно выразить через известные выражения, связанные с коэффициентами аккомодации [28, 29]:

$$\begin{aligned} \left( \mathbf{W}_m^{(\rho)}, \mathbf{n}_m \right) &\approx \alpha_m (\rho_a - \rho_m), & \left( \mathbf{W}_m^{(P_k)}, \mathbf{n}_m \right) &\approx \beta_{m,k} (u_{a,k} - u_{m,k}), & k = x, y, z, \\ \left( \mathbf{W}_m^{(E)}, \mathbf{n}_m \right) &\approx \gamma_m (E_a - E_m); \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \left( \mathbf{W}_g^{(\rho)}, \mathbf{n}_g \right) &\approx \alpha_g (\rho_g - \rho_a), & \left( \mathbf{W}_g^{(P_k)}, \mathbf{n}_g \right) &\approx \beta_{g,k} (u_{g,k} - u_{a,k}), & k = x, y, z, \\ \left( \mathbf{W}_g^{(E)}, \mathbf{n}_g \right) &\approx \gamma_g (E_g - E_a). \end{aligned} \quad (26)$$

Коэффициенты пропорциональности  $\alpha_m$ ,  $\alpha_g$ ,  $\beta_{m,k}$ ,  $\beta_{g,k}$ ,  $\gamma_m$ ,  $\gamma_g$  в (25), (26), рассчитанные методом МД через коэффициенты аккомодации, позволяют определять условия на границах в макромоделях механики сплошной среды

(МСС). Итоговая процедура определения потоков на границе соответствует двум стратегиям. Первая состоит в накоплении базы данных значений  $\alpha_m$ ,  $\alpha_g$ ,  $\beta_{m,k}$ ,  $\beta_{g,k}$ ,  $\gamma_m$ ,  $\gamma_g$  для различных диапазонов температур и давлений и использовании этой базы данных в расчетах по макромоделям МСС. Вторая состоит в непосредственном определении потоков по формулам (24). Эта стратегия используется в случае расчетов по многомасштабной модели, базирующейся на чередовании вычислений по уравнениям механики сплошной среды и уравнениям Ньютона для ансамбля микрочастиц в пограничном слое.

## Заключение

Рассмотрена проблема молекулярно-динамического моделирования свойств газов и особенностей их взаимодействия с металлическими поверхностями. Для ее решения использована математическая модель на основе уравнений классической механики Ньютона. Численный анализ модели выполнен на основе схемы Верле. Выполнено исследование, связанное с расчетами кинетических коэффициентов газов (самодиффузии, вязкости, теплопроводности). Также было исследовано взаимодействие газового потока и металлической стенки с целью определения коэффициентов аккомодации (по плотности, импульсу, энергии) и параметров граничных условий. Полученные численные результаты хорошо согласуются с известными теоретическими и экспериментальными данными. На основании результатов было предложено использовать на границе прямые молекулярно-динамические вычисления для определения потоков массы, импульса и энергии. Это позволяет рассчитывать единым образом как течения, характеризующиеся прилипанием газа к стенкам, так и течения, характеризующиеся скольжением газа вдоль стенки. Особенно важно использовать такой подход в случае нестационарных течений с переходным режимом вблизи стенок.

## Библиографический список

1. Hirschfelder J.O., Curtis C.F., Bird R.B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York: Wiley, 1964.
2. Rapaport, D.C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, 2004.
3. Haile J.M. *Molecular Dynamics Simulations. Elementary Methods*. New-York: John Wiley & Sons, Inc., 1992.
4. Frenkel D., Smit B. *Understanding Molecular Simulation. From Algorithm to Applications*. New-York: Academic Press, 2002.
5. Норман Г.Э., Стегайлов В.В. Стохастическая теория метода классической молекулярной динамики // Математическое моделирование. 2012. Т. 24, №6. С. 3–44.

6. Verlet L. Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules // *Phys. Rev.* 1967. V. 159. P. 98–103.
7. Von Mie G. Zur kinetischen theorie der einatomigen korper // *Ann. Phys. Leipzig.* 1903. V. 11, № 8. P. 657–697.
8. Фокин Л.Р., Калашников А.Н. Транспортные свойства смеси разреженных газов N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> в базе данных ЭПИДИФ // *Теплофизика высоких температур.* 2009. Т. 47, № 5. С. 675–687.
9. Daw M.S., Baskes M.I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // *Physical Review B.* 1984. V. 29, № 12. P. 6443–6453.
10. Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers // *Phys. Rev. B.* 69. 2004. P. 144113.
11. Lennard-Jones J.E. Cohesion // *Proceedings of the Physical Society.* 1931. V. 43, № 5. P. 461–482.
12. Lorentz. H.A. Uber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theoric der Gase // *Ann. Phys.* 1881. V. 248. P. 127–136.
13. Berthelot. D. Sur le Melange des Gaz // *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences.* 1889. V. 126. P. 1703–1706.
14. Подрыга В.О. Моделирование процесса установления термодинамического равновесия методом молекулярной динамики // *Математическое моделирование.* 2010. Т. 22, № 11. С. 39–48.
15. Подрыга В.О., Поляков С.В. Молекулярно-динамическое моделирование установления термодинамического равновесия в никеле // *Математическое моделирование.* 2015. Т. 27, № 3. С. 3–19.
16. Подрыга В.О. Определение макропараметров реального газа методами молекулярной динамики // *Математическое моделирование.* 2015. Т. 27, № 7. С. 80–90.
17. Подрыга В.О., Поляков С.В., Пузырьков Д.В. Суперкомпьютерное молекулярное моделирование термодинамического равновесия в микросистемах газ-металл // *Вычислительные методы и программирование.* 2015. Т. 16, № 1. С. 123–138.
18. Подрыга В.О., Поляков С.В., Жаховский В.В. Атомистический расчет перехода в термодинамическое равновесие азота над поверхностью никеля // *Математическое моделирование.* 2015. Т. 27, № 7. С. 91–96.
19. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., W.F. van Gunsteren et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 3684–3690.
20. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в компьютерной физике. М.: Наука, 1990.
21. Allen M.P., Masters A.J. Some Notes on Einstein Relationships // *Mol. Phys.* 1993. V. 79. P. 435–443.

22. Голубев И.Ф. Вязкость газов и газовых смесей. М.: Физматгиз, 1959.
23. Lemmon E.W., McLinden M.O., Friend D.G.: Thermophysical Properties of Fluid Systems. In: Linstrom P.J., Mallard W.G. (eds.) NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved June 13, 2016)
24. Winter E.R.S. Diffusion Properties of Gases. Trans. Faraday Soc. 1950. V. 46. P. 81–92.
25. Chapman S., Cowling T.G. The Mathematical Theory of Non-uniform Gases. Cambridge University Press, 1939.
26. Winter E.R.S. Diffusion Properties of Gases. Part IV. The Self-Diffusion Coefficients of Nitrogen, Oxygen and Carbon Dioxide. Trans. Faraday Soc. 1951. V. 47. P. 342–347.
27. Ковалев В.Л., Якунчиков А.Н. Коэффициенты аккомодации для молекулярного водорода на поверхности графита // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 2010. № 6. С. 158–165.
28. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Том 1. Физическая адсорбция. М.: ГИИЛ, 1948.
29. Абрамович Г.Н. Прикладная газовая динамика. Ч. 1. М.: Наука, 1991.
30. Скворцов В.В., Успенский А.А., Берсенев А.Ю., Заболотный В.Т., Терновой А.И. Исследование изменения коэффициента аккомодации энергии молекул азота при ионно-атомном осаждении циркония на поверхность конструкционных материалов // Теплофизика высоких температур. 1994. Т. 32, № 5. С. 675–680.
31. Грошковский Я. Техника высокого вакуума. М.: Мир, 1975.

## Оглавление

1. Введение.....	3
2. Математическая постановка.....	4
3. Расчет кинетических коэффициентов.....	7
4. Расчет коэффициентов аккомодации.....	16
Заключение.....	24
Библиографический список.....	24