

УДК 539.1, 51-72, 51-73

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА В НАНОКАНАЛЕ

И. Ф. Головнев, Е. И. Головнева, В. М. Фомин

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия

E-mails: golovnev@itam.nsc.ru, elena@itam.nsc.ru, fomin@itam.nsc.ru

Разработана и усовершенствована гибридная (с использованием методов молекулярной динамики и Монте-Карло) модель расчета течения газа в цилиндрическом канале с учетом теплообмена между молекулами газа и поверхностью и адсорбции молекул на поверхности канала. Рассмотрены два варианта течений в канале: течение, при котором полное количество молекул в системе не менялось со временем, и течение, при котором имитируется бесконечный объем колб или колбы с постоянным давлением. Исследованы три варианта моделирования взаимодействия молекул со стенками: 1) молекула упруго рассеивается с вероятностью W_E ; 2) происходит неупругое рассеяние (рассеяние с энергообменом) с вероятностью W_T ; 3) с вероятностью W_A реализуется осаждение (адсорбция) молекулы на поверхность твердого тела. При этом сумма вероятностей равна единице. Установлено, что учет адсорбции оказывает значительное влияние на скорость центра масс молекул и на плотность потока молекул в расчетных объемах.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, гибридная модель, метод Монте-Карло, течение в наноканале, ацетилен, теплообмен, адсорбция.

DOI: 10.15372/PMTF20200511

Введение. Возможность синтеза алмаза при химическом осаждении из газовой фазы была открыта в начале 60-х гг. XX в. [1]. Это позволило получать алмазные пленочные покрытия [2], что обусловило актуальность и необходимость исследований этого процесса.

Наиболее часто для синтеза алмазных покрытий используются смеси водорода и углеводородов (CH_3 , C, C_2 , CH , C_2H_2 и др.). В настоящей работе проведено исследование течения ацетилена в канале с учетом процессов теплообмена газа с поверхностью и адсорбции молекул на стенках канала. Для этого используется гибридная модель, в которой число феноменологических приближений минимально и которая является комбинацией метода молекулярной динамики (для описания движения газа в пространстве) и метода Монте-Карло (для моделирования неупругого взаимодействия молекул прекурсора с поверхностью). В методе молекулярной динамики используются только закон Ньютона и потенциалы взаимодействия молекул между собой и с поверхностью, а в методе Монте-Карло — только вероятности процессов рассеяния молекул на поверхности.

Использование модели, детально описывающей движение каждой молекулы в газовой фазе, приводит к необходимости исследовать нанесение функциональных покрытий на объекты с нано- и микроразмерами. Это в свою очередь обуславливает совершенствование

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 19-41-540002).

наногазодинамики и поиск предельного перехода путем увеличения размеров системы до макроскопического предела.

Необходимость создания теории и вычислительного аппарата для расчета процессов в переходных параметрических режимах газодинамических потоков обусловила в последние два десятилетия разработку соответствующих гибридных подходов на основе существующих фундаментальных подходов. Наиболее часто используется сочетание метода прямого моделирования с помощью метода Монте-Карло и метода молекулярной динамики. Работы [3, 4] посвящены разработке и совершенствованию способа комбинирования этих двух методов, в [5] проведен анализ этого подхода, используемого в работах разных авторов. В работе [3] показано, что метод молекулярной динамики более точный, однако очень дорогостоящий для моделирования течения в микроканалах. Более приемлемым является метод Монте-Карло, однако вблизи границ его точность ниже. Следовательно, оптимальным является сочетание этих методов: метод молекулярной динамики используется вблизи границ как более точный, метод Монте-Карло — в объеме как более экономичный.

В работе [6] анализируется метод решетки Больцмана для расчетов теплопередачи и течений в микро- и наноканалах. Однако в известных в настоящее время гибридных моделях с использованием метода молекулярной динамики вблизи поверхности не учитываются корректно энергообмен (теплообмен) между газом и поверхностью. Поэтому целью настоящей работы является разработка нового гибридного подхода к моделированию тепло- и массообмена в щелевых структурах, имеющих теплофизические неоднородности, с применением метода молекулярной динамики для расчета взаимодействия молекулы ацетилена с поверхностью канала.

1. Гибридная модель. Метод молекулярной динамики используется для описания движения молекул в пространстве цилиндрического канала и реализован в традиционной гамильтоновой форме. При этом для описания межмолекулярного взаимодействия молекул C_2H_2 использовался парный потенциал Леннарда-Джонса, в котором константы рассчитывались с использованием экспериментальных данных [7]. В случае если движение газа ограничено твердыми стенками, необходимо также подробно описать энергию взаимодействия молекул газа с атомами твердой поверхности. Однако численное решение полной системы уравнений Гамильтона на современных компьютерах невозможно, поскольку твердая поверхность моделируется очень большим количеством атомов.

Для моделирования взаимодействия молекул газовой фазы с атомами поверхности в настоящей работе используются теория Гамильтона и метод Монте-Карло. В функции Гамильтона оставляется только эффективный потенциал упругого взаимодействия молекул газа с атомами твердой стенки, для того чтобы предотвратить вылет молекул газа из заданного объема.

В настоящей работе упругая часть потенциала взаимодействия с поверхностью, удовлетворяющая поставленным условиям, описывается с помощью отталкивательной ветви потенциала Леннарда-Джонса [7].

Используемый метод Монте-Карло позволяет заменить детальное описание в рамках теории Гамильтона взаимодействия атомов или молекул газовой фазы с атомами поверхности на варианты описания процессов взаимодействия, постулируемые при постановке задачи. В настоящей работе описание взаимодействия молекул со стенками представлено для трех вариантов: 1) молекула рассеивается упруго; 2) молекула рассеивается с изменением энергии (неупругое, или тепловое рассеяние); 3) молекула адсорбируется на стенке. При этом реализация определенного варианта рассеяния задается следующими вероятностями: W_E — вероятность упругого рассеяния, W_T — вероятность теплового рассеяния с изменением энергии, W_A — вероятность адсорбции. В этом случае должно выполняться условие $W_E + W_T + W_A = 1$. На практике выбор значения вероятности может базироваться

на квантовом или квазиклассическом расчете, на комбинации экспериментальных исследований с теоретическими расчетами обмена энергией между молекулами и поверхностью (исследование теплообмена).

На первом шаге данной вычислительной процедуры используется следующий алгоритм. Когда молекула приближается на определенное расстояние к поверхности твердого тела, датчик случайных чисел определяет дальнейший тип поведения этой молекулы. В случае если случайное число ω удовлетворяет условию $\omega \leq W_E$, молекула продолжает движение, определяемое упругой составляющей поля поверхности, при этом движение описывается уравнениями Гамильтона.

В случае если случайное число ω удовлетворяет условию $W_E \leq \omega \leq W_E + W_T$, метод Монте-Карло используется повторно. С помощью генератора случайных чисел в соответствии с распределением Максвелла и температурой поверхности в точке рассеяния находят новые компоненты импульса молекулы. Далее эта молекула продолжает движение, определяемое упругим потенциалом поверхности в соответствии с теорией Гамильтона и с учетом компонент импульса, найденных с помощью метода Монте-Карло на предыдущем шаге. В качестве начальных данных используются предыдущие координаты молекулы в момент применения метода Монте-Карло для определения нового импульса.

В случае если случайное число ω удовлетворяет условию $W_E + W_T \leq \omega \leq 1 - W_A$, молекула адсорбируется на поверхности, после чего в используемом приближении эта молекула исключается из уравнений движения.

Для численного интегрирования уравнений движения Гамильтона использовалась скоростная модификация Верле [8] с шагом по времени 10^{-15} с. В настоящее время данная численная схема второго порядка точности используется наиболее часто, так как на каждом временном шаге расчет сил (наиболее затратную по времени операцию) требуется проводить только один раз.

2. Физическая модель и начальные данные. Предпочтительным является способ исследования течения газа в наноканале в экспериментальной установке, называемой двухколбовой моделью (рис. 1). Использовалась модель со следующими геометрическими размерами: радиус колб $R_1 = R_3 = 2500 \text{ \AA}$, высота колб $H_1 = H_3 = 500 \text{ \AA}$, радиус цилиндрического канала $R_2 = 250 \text{ \AA}$, длина канала $L = 3000 \text{ \AA}$.

В начальный момент времени температура во всей системе, в том числе на стенках установки, полагалась равной 500 К. Давление газа в колбе 1 (нижней) равно $P_{10} = 2026,5 \text{ Па}$, в колбе 2 (верхней) — $P_{30} = 1013,25 \text{ Па}$. Используя закон для давления идеального газа $P = nkT$, находим полное число молекул в колбах. Ниже приведены результаты для случая отсутствия газа в соединительной трубке в начальный момент времени.

Далее с помощью датчика случайных чисел генерируются координаты и импульсы молекул в начальный момент времени. При этом используется равномерное распределение молекул в пространстве, а распределение по импульсам определяется с помощью распределения Максвелла при температуре газа T_g . После этого молекулы начинают двигаться в соответствии с законами классической механики.

3. Моделирование газодинамических процессов в двухколбовой модели при постоянном количестве молекул в системе. Использовались два варианта течений в канале. В первом случае количество молекул в полной системе не менялось со временем. При этом можно исследовать процесс выравнивания давления во всех частях системы. В данном варианте численные эксперименты с адсорбцией не проводились.

3.1. Моделирование газодинамических процессов при упругом взаимодействии молекул с поверхностью. При анализе газодинамических течений в рамках механики сплошных сред большое значение имеют распределения давления и температуры в объемах системы.

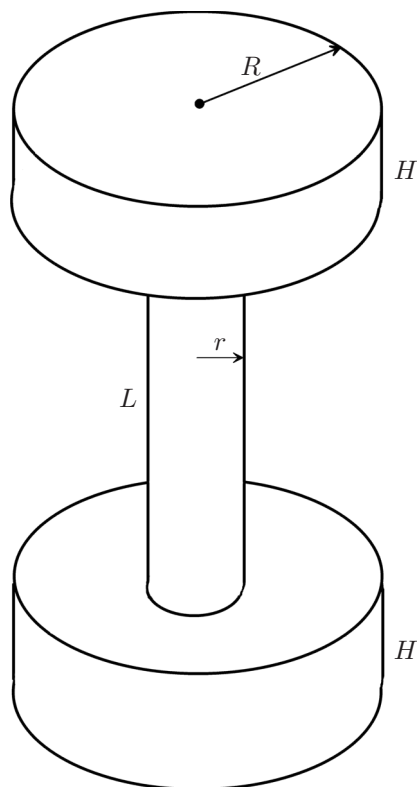


Рис. 1. Двухколбовая модель

Результаты расчета показывают, что давление в колбах выравнивается к моменту времени $t = 200$ нс и зависимость давления от времени является достаточно гладкой. В соединительной трубке наблюдаются сильные флуктуации вблизи общего значения давления. Во всех объемах температура равна $T = 500$ К и остается постоянной (или совершает осцилляции вблизи постоянного значения). Следовательно, этот вариант программного комплекса можно использовать для решения класса задач с постоянной температурой в системе.

3.2. Моделирование газодинамических процессов при наличии теплообмена между газом и поверхностью. Рассмотрим вариант теплообмена между газом и поверхностью в колбах и соединительной трубке со следующим набором вероятностей: $W_E = 0,1$, $W_T = 0,9$. Температура всех стенок равна $T = 500$ К. При этом характер изменения давления такой же, как в случае чисто упругого рассеяния (рис. 2,а). Отличие состоит в том, что флуктуации давления в колбах становятся более существенными и выход на стационарное значение осуществляется позднее. На рис. 2,б приведена зависимость температуры в системе от времени. Поведение температур такое же, как в случае чисто упругого рассеяния. Температуры флуктуируют вблизи значения $T = 500$ К. Следовательно, этот вариант программного комплекса также можно использовать для исследования газодинамических течений при различных значениях температуры компонентов системы.

4. Моделирование газодинамических процессов в двухколбовой модели при постоянных параметрах газа в колбах. Во втором варианте моделирования течения газа в канале исследовался стационарный процесс течения газа в трубке. Для этого использовались генераторы молекул в колбах. Этот способ позволяет имитировать колбы с бесконечным объемом или с постоянным давлением. При этом изучаются газодинамические процессы в соединительной трубке.

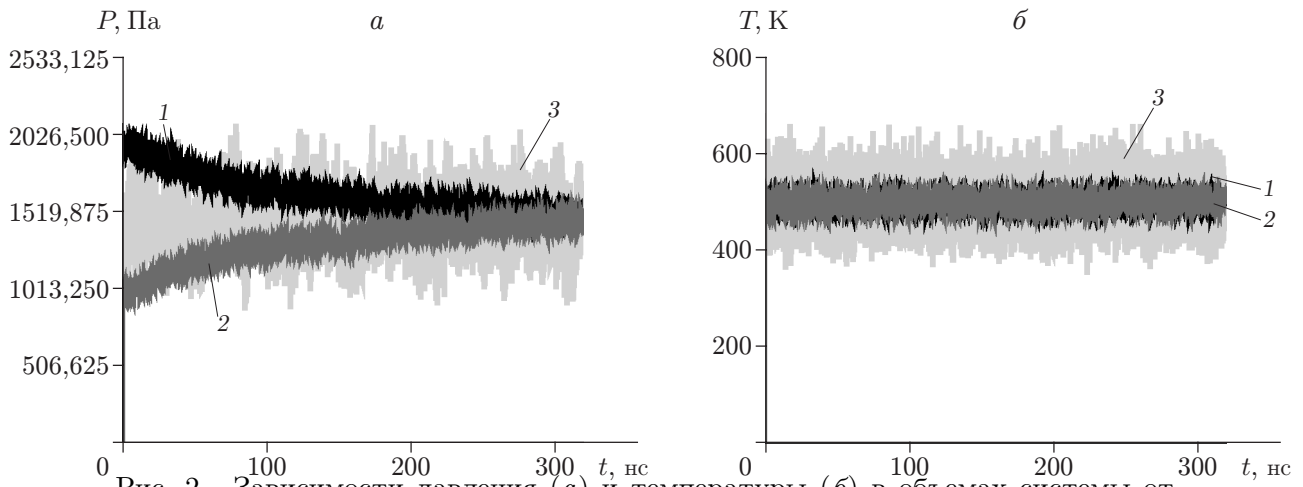


Рис. 2. Зависимости давления (а) и температуры (б) в объемах системы от времени:

1 — колба 1, 2 — соединительная трубка, 3 — колба 2

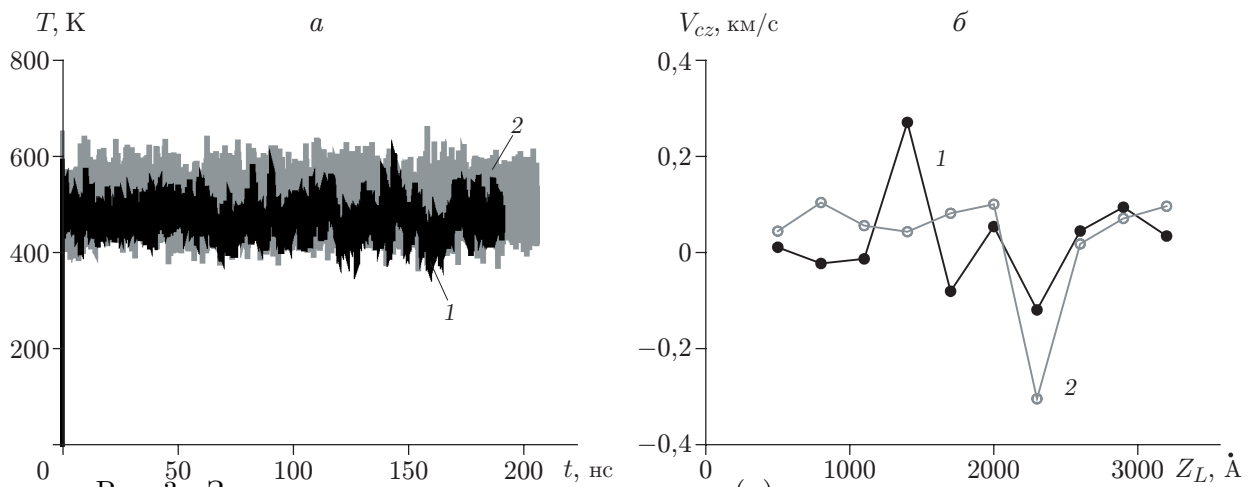


Рис. 3. Зависимости температуры от времени (а) и скорости центра масс молекул от координаты Z_L (б) в расчетных объемах соединительной трубки:

1 — упругое рассеяние, 2 — рассеяние с теплообменом

Рассмотрим случай наличия генератора молекул при заданных начальных значениях температуры и давления в системе.

4.1. *Моделирование газодинамических процессов при наличии упругого взаимодействия и теплообмена между молекулами газа и поверхностью соединительной трубки.* На рис. 3,а приведена зависимость средней температуры в соединительной трубке от времени для случаев упругого рассеяния на поверхности трубки и рассеяния с теплообменом. Видно, что в случае рассеяния с теплообменом флуктуации температуры сильнее, чем при упругом рассеянии, при этом температура флуктуирует вблизи большего значения, чем в случае упругого рассеяния молекул.

На рис. 3,б приведено распределение скорости центра масс молекул V_{cz} в момент времени $t = 100$ нс для случаев упругого рассеяния молекул на поверхности трубки и рассеяния с теплообменом. Наличие значительных флуктуаций обусловило необходимость осреднения числа молекул и скоростей центра масс в расчетных ячейках по времени.

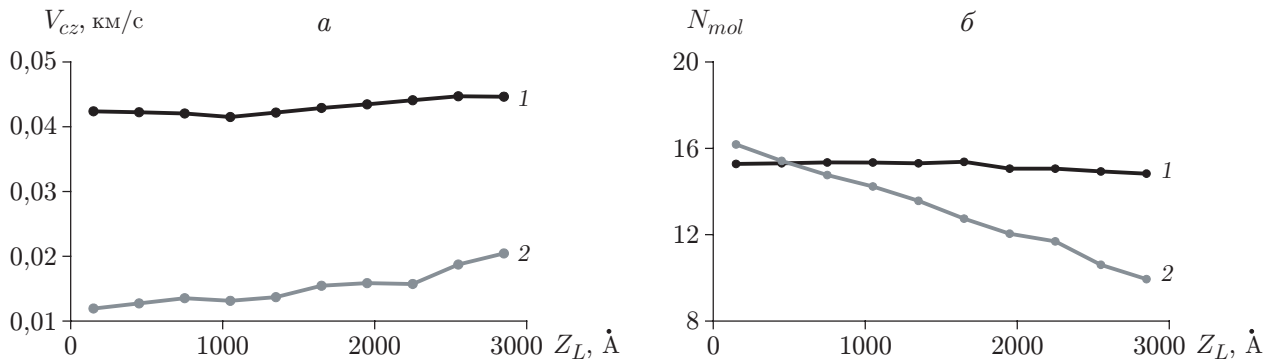


Рис. 4. Зависимости осредненных по флуктуациям скорости центра масс молекул (а) и количества молекул (б) в расчетных объемах соединительной трубки от координаты Z_L :

1 — упругое рассеяние, 2 — рассеяние с теплообменом

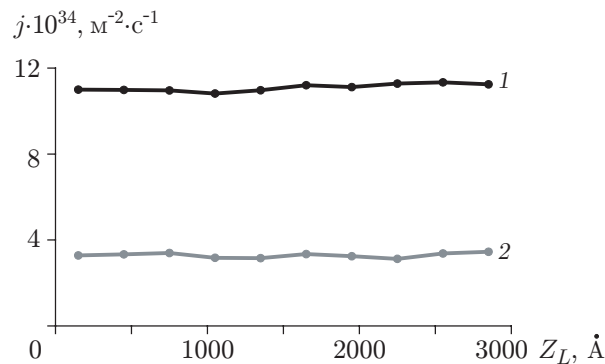


Рис. 5. Зависимость осредненной по флуктуациям плотности потока в расчетных объемах соединительной трубки от координаты Z_L :

1 — упругое рассеяние, 2 — рассеяние с теплообменом

На рис. 4,а приведена зависимость осредненной по флуктуациям скорости центра масс молекул от осредненной координаты Z_L расчетной ячейки, отсчитываемой от начала трубки. Видно, что теплообмен между молекулами газа и стенками приводит к уменьшению скорости газа почти в четыре раза. На рис. 4,б представлена зависимость количества молекул в расчетных объемах трубки от координаты Z_L .

Результаты осреднения показали, что учет теплообмена между молекулами газа и стенками приводит к уменьшению скорости газа почти в четыре раза и к уменьшению концентрации перед входом в колбу с меньшим давлением почти в два раза, а также к значительному увеличению градиента концентрации. Таким образом, при наличии существенного теплообмена в трубке значительно изменяются характеристики течения (плотность потока уменьшается почти в четыре раза) (рис. 5).

4.2. *Моделирование газодинамических процессов при учете адсорбции молекул газа на поверхности.* Рассмотрим случай, когда вероятность упругого рассеяния для всех рассмотренных вариантов одинакова и равна 0,1. Интервал вероятности адсорбции ограничен сверху значением $W_A = 10^{-3}$, при этом рассмотрены несколько значений вероятности адсорбции и случай без учета адсорбции. На рис. 6 приведены распределения скорости и плотности потока газа в трубке при различных значениях вероятности адсорбции.

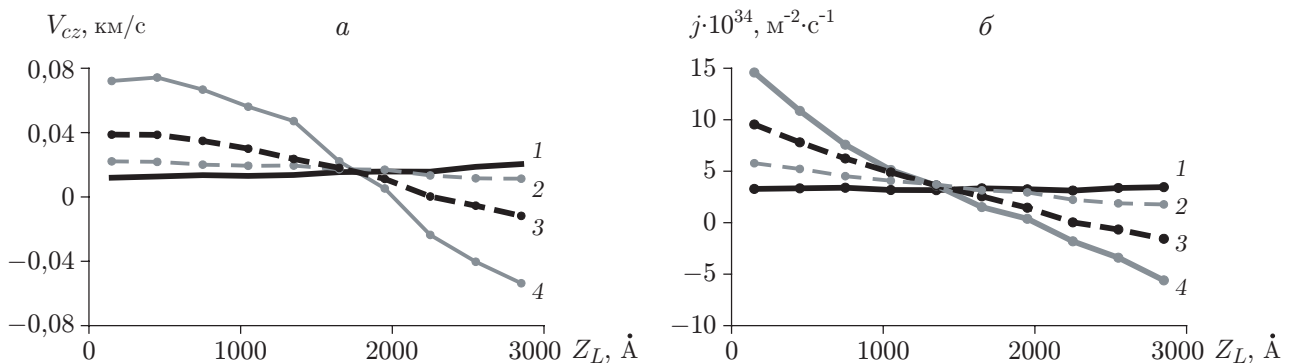


Рис. 6. Зависимости осредненных по флуктуациям скорости центра масс молекул (а) и плотности потока (б) в расчетных объемах соединительной трубки от координаты Z_L при различных значениях вероятности адсорбции в трубке: 1 — $W_A = 0$, 2 — $W_A = 10^{-5}$, 3 — $W_A = 10^{-4}$, 4 — $W_A = 10^{-3}$

Таким образом, увеличение вероятности адсорбции приводит к следующим последствиям: 1) увеличивается скорость истечения из колбы с более высоким давлением; 2) скорость истечения из колбы с более низким давлением до определенного значения вероятности уменьшается по модулю, при определенном значении вероятности становится равной нулю (суммарно газ не втекает в эту колбу), а затем, с увеличением вероятности, становится отрицательной и увеличивается по модулю. Это означает, что газ втекает в трубку из колбы с меньшим давлением.

Вероятность адсорбции W_A определяется в результате молекулярно-динамических расчетов осаждения ацетилена на поверхность подложки.

Заключение. Разработанная гибридная модель расчета течения газа C_2H_2 в цилиндрическом канале с учетом теплообмена между молекулами газа и поверхностью и адсорбции молекул на поверхности канала имеет высокую точность. При этом быстродействие предложенного алгоритма выше быстродействия алгоритмов атомистического моделирования (с использованием таких методов, как метод частиц, метод молекулярной динамики). Гибридная модель может быть использована для корректировки параметров в натурных экспериментах по газофазному наноструктурированию поверхности материалов. Кроме того, разработанный комплекс программ можно адаптировать для моделирования нанесения молекул-прекурсоров и других покрытий на поверхность заданного состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Angus J. C., Will H. A., Stanko W. S.** Growth of diamond seed crystals by vapor deposition // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 2915–2922.
2. **Ребров А. К.** Возможности газофазного синтеза алмазных структур // Успехи физ. наук. 2017. Т. 187, № 2. С. 193–200.
3. **Frijns A. J. H., Nedeя S. V., Van Steenhoven A. A., et al.** Molecular dynamics and Monte Carlo simulations for heat transfer in micro- and nanochannels // Intern. J. Multiscale Comput. Engng. 2006. V. 4, iss. 3. P. 391–397.
4. **Liang T., Ye W.** An efficient hybrid DSMC/MD algorithm for accurate modeling of micro gas flows // Comm. Comput. Phys. 2014. V. 15, iss. 1. P. 246–264.
5. **Carey V. P., Chen G., Grigoropoulos C., et al.** A review of heat transfer physics // Nanoscale Microscale Thermophys. Engng. 2008. V. 12. P. 1–60.

6. **Chazanfarian J., Abbasi A.** Heat transfer and fluid flow microchannels and nanochannels at high Knudsen number using thermal lattice — Boltzmann method // Phys. Rev. E. 2010. V. 82. 026307.
7. **Toshizo T.** The viscosity of vapours of organic compounds. Pt 2 // Bull. Chem. Soc. Japan. 1930. V. 5, iss. 3. P. 98–108.
8. **Allen M. P.** Computer simulation of liquids / M. P. Allen, D. J. Tildesley. N. Y.: Oxford Univ. Press, 1987.

*Поступила в редакцию 27/V 2020 г.,
после доработки — 27/V 2020 г.
Принята к публикации 29/VI 2020 г.*
