

## **МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МАКРОПАРАМЕТРОВ ТЕХНИЧЕСКИХ ГАЗОВ НА ПРИМЕРЕ АРГОНА, АЗОТА, ВОДОРОДА И МЕТАНА**

© 2019 г. *В.О. Подрыга*<sup>1,2</sup>, *Е.В. Вихров*<sup>1,3</sup>, *С.В. Поляков*<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН

<sup>2</sup> Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет

<sup>3</sup> Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ  
pvictoria@list.ru

DOI: 10.1134/S0234087919080033

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-71-10045).

Данная работа посвящена молекулярно-динамическим расчетам свойств технических газов, исследование которых является традиционной проблемой физики вещества. В настоящее время наблюдается повышенный интерес к данной проблеме в связи с развитием нанотехнологий и их внедрением в различные отрасли промышленности. Необходимые для моделирования свойства газа выражаются в виде набора макропараметров, включающих кинетические коэффициенты, параметры уравнения состояния, величины кинетической, потенциальной, полной и внутренней энергий. Исследование выполнено для технических газов: аргон, водород, азот и метан при давлении 1 атм, в диапазоне температур 100-400 К. Полученные расчетные данные по макропараметрам газов хорошо согласуются с известными теоретическими оценками и данными экспериментов.

Ключевые слова: молекулярная динамика, макропараметры газовой среды, технические газы, аргон, азот, водород, метан.

## **MOLECULAR DYNAMIC CALCULATION OF TECHNICAL GASES MACROPARAMETERS ON EXAMPLE OF ARGON, NITROGEN, HYDROGEN AND METHANE**

*V.O. Podryga*<sup>1,2</sup>, *E.V. Vikhrov*<sup>1,3</sup>, *S.V. Polyakov*<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Keldysh Institute of Applied Mathematics of RAS

pvictoria@list.ru

<sup>2</sup>Moscow Automobile and Road Construction State Technical University

<sup>3</sup>National Research Nuclear University MEPHI

This work is devoted to molecular dynamics calculations of the properties of technical gases, the study of which is a traditional problem of the physics of matter. At present,

there is an increased interest in this problem in connection with the development of nanotechnologies and their introduction into various industries. The properties of gas required for modeling are expressed in the form of a set of macroparameters, including kinetic coefficients, parameters of the equation of state, and values of kinetic, potential, total, and internal energies. The study was performed for such technical gases as argon, hydrogen, nitrogen and methane at a pressure of 1 atm, in the temperature range of 100–400 K. The obtained calculated data on the macroparameters of gases are in good agreement with the known theoretical estimates and experimental data.

Key words: molecular dynamics, macroparameters of gas medium, technical gases, argon, nitrogen, hydrogen, methane.

## **1. Введение**

Исследование свойств технических газов является традиционной проблемой физики вещества. В настоящее время наблюдается повышенный интерес к данной проблеме в связи с развитием нанотехнологий и их внедрением в различные отрасли промышленности. В частности, свойства технических газов очень важны при создании новых перспективных наноматериалов и нанопокровтий.

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.

Одним из способов получения информации о реальных свойствах газовой среды является молекулярно-динамическое моделирование [2-7]. С его помощью можно определять необходимые свойства газов и их смесей в широком диапазоне температур и давлений.

В работе в качестве метода моделирования выбран метод молекулярной динамики [2-7], численная реализация которого основана на применении схемы Верле [8]. Целью работы являются расчеты макропараметров технических газов. Основное внимание уделяется расчетам уравнений состояний по давлению и энергии (коэффициент сжимаемости и теплоемкость) и транспортных свойств (диффузия, сдвиговая и объемная вязкости, теплопроводность) газовой среды с учетом молекулярных процессов, происходящих в потоке газа.

Первым этапом вычислений является приведение газодинамической системы в состояние равновесия при выбранных температуре и давлении, после чего из молекулярно-динамических расчётов определяются интере-

сующие макропараметры системы. Рассматриваются наиболее популярные газы, использующиеся в технических системах и в перспективных технологиях, такие как аргон, азот, водород и метан. Моделирование производилось при давлении 101325 Па (1 атм), в диапазоне температур 100–400 К. Полученные результаты сравнивались с известными экспериментальными данными и теоретическими оценками. В результате таких исследований предполагается накопление базы данных по свойствам газов.

## 2. Математическая постановка

В молекулярной динамике эволюция исследуемой системы частиц (атомов, молекул) описывается уравнениями Ньютона [2-7]. Рассмотрим эти уравнения для системы двух типов частиц:

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

где  $i$  – номер частицы,  $l=a, b$  – тип частиц,  $N_l$  – полное число частиц типа  $l$ ,  $m_{l,i}$  – масса частицы типа  $l$  с номером  $i$ ,  $\mathbf{r}_{l,i} = (r_{x,l,i}, r_{y,l,i}, r_{z,l,i})$  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.

Силы представляют собой сумму компонентов взаимодействия  $i$ -й частицы с окружающими частицами, зависящей от потенциальной энергии, и компоненты, отвечающей за внешнее воздействие:

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

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

Потенциальная энергия системы представляется в виде суммы парциальных энергий, вычисление которых происходит формуле выбранного потенциала взаимодействия. В данной работе была рассмотрена упрощенная модель, в которой молекулы, состоящие из 2 и более атомов, представляются шаром. В соответствии с такой моделью подбирались потенциалы взаимодействия. В случае исследования системы, содержащей частицы двух типов, необходимо рассмотреть три типа взаимодействия (взаимодействие каждого типа газа самого с собой и взаимодействие между частицами разных типов), тогда суммарная потенциальная энергия примет следующий вид:

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

где  $U_{aa}$ ,  $U_{bb}$ ,  $U_{ab}$  – потенциальные функции взаимодействия для систем частиц одного типа газа между собой и между частицами разных типов газа. Каждый вид взаимодействия газов описывается с помощью соответствующего потенциала  $\Phi_{ll}$ . В данной работе рассматривались такие газы, как аргон, азот, водород и метан, для описания взаимодействий систем газов использовались парные потенциалы. В расчете свойств системы атомов аргона использовался стандартный потенциал Леннарда-Джонса [1, 9]. В качестве потенциальной функции при расчетах свойств систем молекул азота, водорода и метана использовался потенциал Ми в форме "n-6" [10], адаптированный в [11-13] к расчетам как чистых газовых компонент, так и смесей указанных газов.

Решение системы уравнений (1)-(3) проводится с помощью разностной схемы Верле в скоростной форме [8]:

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

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  $E_T$ , полная энергия системы  $E$  и внутренняя энергия  $E_I$  вычисляются отдельно для частиц каждого типа  $l = a, b$  следующим образом:

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

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

$$\mathbf{v}_{l,m} = \frac{1}{N_l} \sum_i \mathbf{v}_{l,i}, \quad i=1, \dots, N_l, \quad l=a, b,$$

где  $E_{K,l,i}$  – 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  $l$ ,  $\mathbf{v}_{l,m}$  – скорость центра масс системы частиц типа  $l = a, b$ .

Температура  $T$  системы частиц определяется следующим образом:

$$T = \frac{2 \langle E_T \rangle}{3 N k_b}, \quad (5)$$

где  $k_b$  – постоянная Больцмана,  $\langle \rangle$  – усредненное значение по состояниям системы.

Диагональные компоненты тензора давления для системы частиц типа  $l = a, b$  определяются по соотношению (6). Индекс типа частиц из формулы удален для наглядности выражения.

$$P_{\alpha\alpha} = \frac{1}{V} \sum_i m_i (v_{i,\alpha} - v_{m,\alpha})^2 + \frac{1}{V} \sum_i \sum_{j>i} r_{ij,\alpha} \cdot \mathbf{F}_{ij,\alpha}, \quad i=1, \dots, N_l, \quad (6)$$

где  $V$  – объем рассматриваемой системы,  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ,  $\mathbf{F}_{ij} = \mathbf{F}_i - \mathbf{F}_j$  – сила взаимодействия между  $i$ -й и  $j$ -й частицами,  $\alpha$  – координата  $x$ ,  $y$  или  $z$  соответственно.

Давление в системе в трехмерной постановке задачи определяется так:

$$P = \frac{1}{3} (P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}). \quad (7)$$

Коэффициент сжимаемости  $Z_C$  описывает отклонение термодинамических свойств реального газа от идеального газа и выражается через результат расчета (7):

$$Z_C = \frac{P \cdot V}{N \cdot k_b \cdot T} = 1 + \frac{1}{3 \cdot N \cdot k_b \cdot T} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij}) \right\rangle, \quad i=1, \dots, N_l. \quad (8)$$

Для определения кинетических коэффициентов (коэффициенты диффузии  $D$ , сдвиговой  $\mu$  и объемной  $\mu_b$  вязкости, теплопроводности  $\kappa$ ) газов используются формулы Грина-Кубо [6, 14-16]:

$$D = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} \langle C^{DIFF} \rangle dt, \quad C^{DIFF} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} C_{\alpha\alpha}^{DIFF}, \quad (9)$$

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

$$\mu = \frac{1}{k_B T V} \int_0^{\infty} \langle C^{VISC} \rangle dt,$$

$$C^{VISC} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta}^{VISC}, \quad C_{\alpha\beta}^{VISC} = P_{\alpha\beta}(t_0+t) \cdot P_{\alpha\beta}(t_0), \quad (10)$$

$$P_{\alpha\beta} = \sum_i m v_{\alpha,i} v_{\beta,i} + \sum_i \sum_{j>i} r_{ij,\alpha} F_{ij,\beta}, \quad \alpha\beta = xy, yz, zx, \quad i, j = 1 \dots N;$$

$$\kappa = \frac{1}{k_B T^2 V} \int_0^{\infty} \langle C^{TCOND} \rangle dt, \quad C^{TCOND} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} C_{\alpha\alpha}^{TCOND},$$

$$C_{\alpha\alpha}^{TCOND} = [q_{\alpha}(t_0+t) \cdot q_{\alpha}(t_0)], \quad q_{\alpha} = \sum_i E_i v_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_{ij} (\mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{v}_i), \quad (11)$$

$$E_i = \frac{m \mathbf{v}_i^2}{2} + \varphi_i, \quad \alpha = x, y, z, \quad i, j = 1 \dots N;$$

$$\mu_b = \frac{1}{k_B T V} \int_0^{\infty} \langle C^{BVISC} \rangle dt, \quad C^{BVISC} = \frac{1}{9} \sum_{\alpha,\beta} C_{\alpha\beta}^{BVISC}, \quad (12)$$

$$C_{\alpha\beta}^{BVISC} = [P_{\alpha\alpha}(t_0+t) - \langle P_{\alpha\alpha} \rangle] \cdot [P_{\beta\beta}(t_0) - \langle P_{\beta\beta} \rangle], \quad \alpha, \beta = x, y, z.$$

Здесь  $C^{VISC}$ ,  $C^{TCOND}$ ,  $C^{BVISC}$ ,  $C^{DIFF}$  – автокорреляционные функции,  $t_0$  – начальный момент времени при расчетах коэффициентов,  $P_{\alpha\beta}$  – внедиагональные компоненты тензора давления,  $E_i$  – мгновенная полная энергия молекулы  $i$ .

Время расчета кинетических коэффициентов по формулам (9)-(12) 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.

Теплоемкости при постоянном объеме  $c_V$  и постоянном давлении  $c_P$  определяются по формулам [2, 5, 17]:

$$c_V = \left( \frac{dE}{dT} \right)_V = \frac{\langle \delta E^2 \rangle_{NVT}}{k_b T^2} = \frac{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle_{NVT}}{k_b T^2} = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_b T^2}, \quad (13)$$

$$c_P = \left( \frac{dH}{dT} \right)_P = \frac{\langle \delta (E + PV)^2 \rangle_{NPT}}{k_b T^2} = \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{k_b T^2}, \quad H = NE_I + PV, \quad (14)$$

где  $H$  – энтальпия системы.

Начальные условия на микроуровне определяются равновесным термодинамическим состоянием системы частиц. Для этого системы частиц приводятся к термодинамическому равновесию при заданных температуре и давлении. В результате распределение частиц по выбранному объему становится равномерным, распределение скоростей частиц по модулю приближается к максвелловскому, а направления скоростей соответствуют заданному среднему импульсу газовой среды.

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 условия. Для контроля за изменением температуры используются термостаты, в данной работе достижение необходимой температуры осуществлялось с помощью термостата Берендсена [18].

### 3. Результаты расчетов

Рассматривалась система газовых частиц, заключенных в некотором микрообъеме. 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  $Lx = nc \cdot r_{cr}$ .

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.

Такой параметр, как плотность газа, можно найти в литературе по экспериментальным данным или теоретическим оценкам (например, в [19]), масса для разных газов тоже является известной величиной. Тогда, зная плотность и массу, можно было бы найти общий объем  $V = m \cdot N / \rho$  микросистемы и определить длину элементарной ячейки как  $r_{cr} = \sqrt[3]{m/\rho}$ . Однако данные из литературы могут отличаться, к тому же рассматривается математическая модель, работающая по определенным правилам, и меньшее или большее значение ребра элементарной ячейки может привести к соответственно меньшему или большему значению давления системы. Целью же проводимых исследований является получение данных по коэффициентам при выбранном давлении для определенной температуры. В такой ситуации есть две стратегии.

Первая стратегия заключается в том, чтоб взять данные по плотности из литературы, найти по написанным выше формулам ребро элементарной ячейки и далее путем использования специального алгоритма – баростата – добиться нужного давления в системе.

Вторая стратегия заключается в том, чтобы взять данные по плотности из литературы, найти по написанным выше формулам ребро элементарной ячейки, определить его за некое стартовое значение и затем методом подбора получить такое значение ребра элементарной ячейки, что для конкретного значения температуры системы давление системы будет иметь нужное значение. В данной работе была выбрана вторая стратегия.

Число частиц необходимо выбрать таким образом, 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 является размер в 27000 частиц, что соответствует  $nc = 30$ . Для меньшего числа частиц получаются заметные отклонения результирующих параметров от экспериментальных данных. Для большего числа частиц точность оказывается выше, но объем необходимой машинной памяти и число операций увеличиваются в разы.

В качестве граничных условий были рассмотрены условия периодич-



ности 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 [18], реализующийся за счет перемасштабирования скоростей.

Расчет для каждого газа выполнялся в 4 этапа. Сначала выполнялся подготовительный этап, во время которого для каждой температуры подбиралось ребро элементарной ячейки такое, чтоб давление системы принимало необходимое значение.

Далее система приводилась в равновесие в условиях включенного термостата. Время термостатирования составляло 1 нс, что соответствует числу шагов 500000. При этом 1 шаг вычислений соответствовал интервалу времени  $\Delta t = 2 \text{ фс} = 0.002 \text{ пс}$ . В условиях термостатирования проводился первый расчет средних макропараметров газа.

Затем в условиях выключенного термостата 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.

Далее проводились расчеты температурных зависимостей макропараметров газа.

**3.1. Подготовительные расчеты.** Расчет объёмной газовой микросистемы проводился для размера  $30 \times 30 \times 30$ , измеряемого в длинах элементарных ячеек (ребер кристаллов). Данный размер системы соответствует количеству частиц  $N_f = 27000$ . Термостат применялся по всей области моделирования. В расчётах также было определено наиболее оптимальное время взаимодействия частиц с тепловым резервуаром  $\tau_f = 1$  пс, которое приводило к наиболее быстрому достижению релаксации системы при малых осцилляциях макропараметров. Были рассмотрены разные значения температуры в диапазоне 100–400 К и определены соответствующие ребра элементарных ячеек. Значения ребер элементарных ячеек, соответствующие условию  $P = 101325 \text{ Па}$  при выбранных температурах для исследуемых газов в качестве примера представлены в табл. 1.

После того как значения ребер ячеек определены, был сформирован образец в форме куба. Далее каждая система была приведена в состояние термодинамического равновесия при выбранных давлении и температуре.

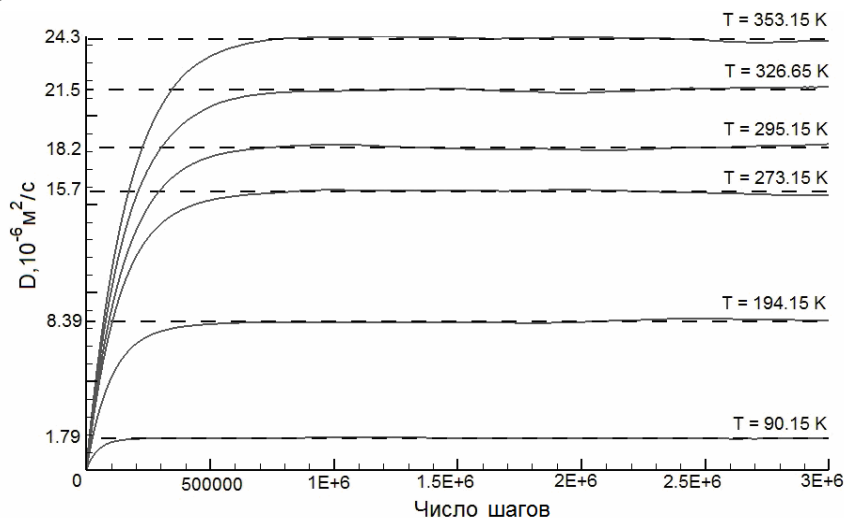
Таким образом, равновесие в образце установилось, необходимая температура достигнута, т.е. газовая система подготовлена к дальнейшему расчету макропараметров.

Таблица 1.

Газы	Ar	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
T, K	$a_{cr}, \text{нм}$	$a_{cr}, \text{нм}$	$a_{cr}, \text{нм}$	$a_{cr}, \text{нм}$
90.15	2.287075	2.3026552	2.307336	2.300192
100.00	2.377145	2.382678	2.388484	2.370323
194.65	2.978674	2.982222	2.982226	2.982103
273.15	3.338339	3.338788	3.338796	3.338656
295.15	3.426421	3.426121	3.426126	3.425985
326.65	3.543915	3.543910	3.543915	3.543769
353.15	3.637269	3.637264	3.637269	3.637121

**3.2. Вычисление транспортных коэффициентов газов разной атомности на примере коэффициента диффузии.** В данном пункте представлены результаты расчетов коэффициента самодиффузии для газов, состоящих из одно-, двух- и пятиатомных молекул. Расчеты проводились для разных температур, методика вычисления коэффициента единая и не зависит от структуры исследуемых частиц.

Для всех произведенных расчетов также вычислялась автокорреляционная функция скорости, затухание которой и выход на значение, близкое к нулю, подтверждало время установления значения коэффициента самодиффузии.



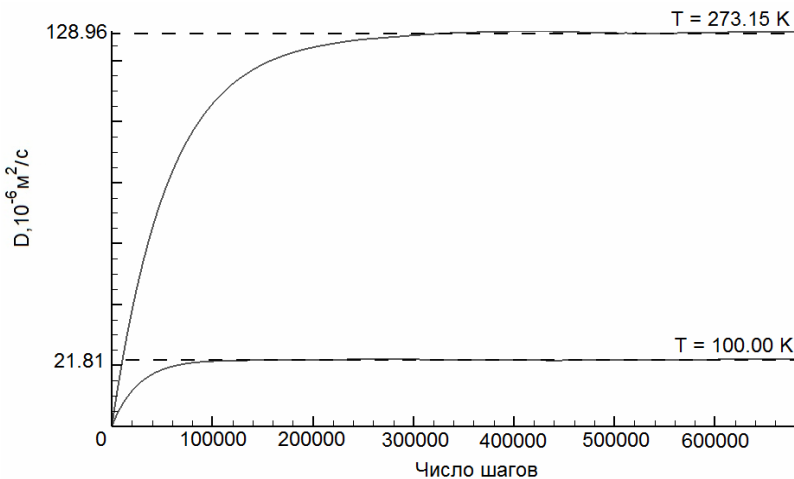
**Рис.1.** Расчеты коэффициентов самодиффузии аргона по формулам Грина-Кубо. Показана зависимость коэффициента от времени для разных температур при  $P=101325 \text{ Па}$  и выход его на стационарное значение.

Результаты расчетов коэффициента самодиффузии аргона по формулам Грина-Кубо представлены на рис.1. Как видно из графика, в этом случае коэффициент самодиффузии растет до тех пор, пока не достигнет некоторого значения, с которого начинается плато. Для подтверждения полученного результата расчет проводился до момента 6 нс, что является даже избыточным в данном случае. Полученные итоговые результаты с высокой точностью согласуются с данными из литературы, представленными в табл. 2.

Таблица 2.

$T, K$	90.15	194.65	273.15	295.15	326.65	353.15	Источник
$D, 10^{-4} \text{ м}^2 / \text{с}$	0.0186	0.0814	0.1560	0.1810	0.2200	0.2550	[20]
	0.0178	0.0822	0.1540	0.1780	0.2130	0.2460	[21]
	0.0277	0.0833	0.1580	0.1800	0.2150	-	[22]
	0.0180	0.0830	0.1560	0.1800	0.2120	0.2490	[23]
	0.0179	0.0839	0.1570	0.1820	0.2150	0.2430	Расчет

Результаты расчетов коэффициента самодиффузии водорода по формулам Грина-Кубо представлены на рис.2. Как видно из графика, коэффициент самодиффузии растет до тех пор, пока не достигнет некоторого значения, с которого начинается плато. Для подтверждения полученного результата расчет проводился до момента 1.36 нс, что является достаточным в данном случае. Полученные итоговые результаты согласуются с данными из литературы, представленными в табл. 3.

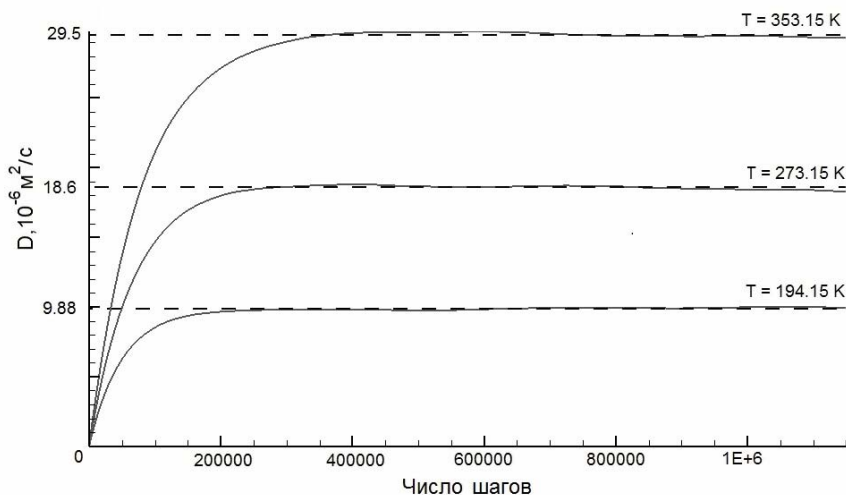


**Рис.2.** Расчеты коэффициентов самодиффузии водорода по формулам Грина-Кубо. Показана зависимость коэффициента от времени для разных температур при  $P=101325 \text{ Па}$  и выход его на стационарное значение.

Таблица 3.

$T, K$	100.00	273.15	Источник
$D, 10^{-4} \text{ м}^2 / \text{с}$	0.2298	1.2812	[20]
	0.2200	–	[11]
	–	1.2850	[24]
	0.2181	1.2896	Расчет

Результаты расчетов коэффициента самодиффузии метана по формулам Грина-Кубо представлены на рис.3. Как видно из графика, коэффициент самодиффузии растет до тех пор, пока не достигнет некоторого значения, с которого начинается плато. Для подтверждения полученного результата расчет проводился до момента 2.3 нс. Полученные итоговые результаты с высокой точностью согласуются с данными из литературы, представленными в табл. 4.



**Рис.3.** Расчеты коэффициентов самодиффузии метана по формулам Грина-Кубо. Показана зависимость коэффициента от времени для разных температур при  $P=101325 \text{ Па}$  и выход его на стационарное значение.

Таблица 4.

$T, K$	194.65	273.15	353.15	Источник
$D, 10^{-4} \text{ м}^2 / \text{с}$	0.1075	0.2060	0.3370	[20]
	0.0968	0.1830	0.2930	[21]
	0.1129	0.2002	0.3090	[24]
	0.0988	0.1860	0.2950	Расчет

**3.3. Вычисление макропараметров газа на примере азота.** В данном пункте представлены результаты расчетов макропараметров азота в диапазоне температур от 80 до 400 К при давлении  $P_0 = 101325 \text{ Па}$ . Проводились

расчеты фактора сжимаемости  $Z_{N_2}$ , коэффициентов самодиффузии  $D_{N_2}$ , сдвиговой  $\mu_{N_2}$  и объемной  $\mu_{b,N_2}$  вязкостей, теплопроводности  $\kappa_{N_2}$ , удельных теплоемкостей при постоянном объеме  $c_{V,N_2}$  и постоянном давлении  $c_{p,N_2}$  по формулам (8)-(14) соответственно.

Полученные результаты были аппроксимированы рядом зависимостей и приведены на рис.4–7 в сравнении с известными экспериментальными и теоретическими данными из [20, 24-31]. Для удобства анализа коэффициенты  $\mu_{N_2}$ ,  $\mu_{b,N_2}$ ,  $\kappa_{N_2}$ ,  $D_{N_2}$  нормированы на их значения  $\mu_{N_2}^0 = 1.667 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ,  $\mu_{b,N_2}^0 = 1.288 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ,  $\kappa_{N_2}^0 = 2.419 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ ,  $D_{N_2}^0 = 1.850 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$  при температуре  $T_0 = 273.15 \text{ К}$ .

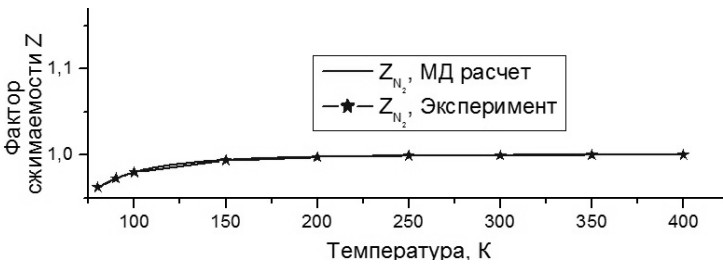


Рис.4. Фактор сжимаемости  $Z_{N_2}$  азота в зависимости от температуры при  $P_0=101325 \text{ Па}$ .

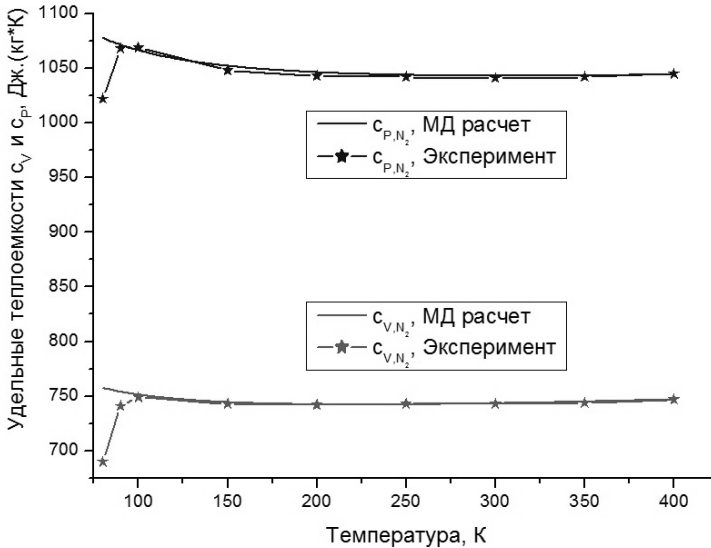
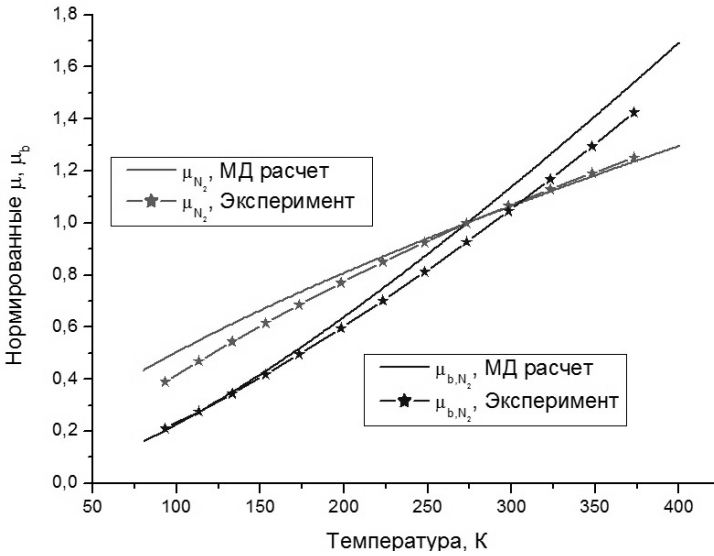
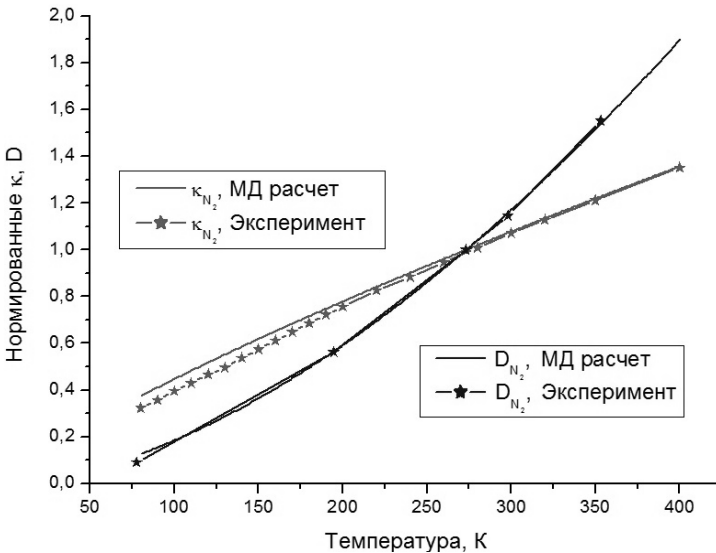


Рис.5. Зависимости удельных теплоемкостей азота  $c_{V,N_2}$  и  $c_{p,N_2}$  от температуры при  $P_0=101325 \text{ Па}$ .



**Рис.6.** Коэффициенты нормированных динамической и относительной объемной вязкости азота  $\mu_{N_2} / \mu_{N_2}^0$  и  $\mu_{b,N_2} / \mu_{b,N_2}^0$  в зависимости от температуры при  $P_0=101325 \text{ Па}$ .



**Рис.7.** Нормированные коэффициенты теплопроводности и диффузии азота  $\kappa_{N_2} / \kappa_{N_2}^0$  и  $D_{N_2} / D_{N_2}^0$  в зависимости от температуры при  $P_0=101325 \text{ Па}$ .

Как видно из рисунков, построенные аппроксимации в целом хорошо согласуются с данными указанных выше источников. Исключение составляют зависимости удельных теплоемкостей в области низких температур (менее 100 К), где азот постепенно переходит в жидкую фазу. Для этой зоны следует учесть зависимость теплоемкостей  $c_{V,N_2}$  и  $c_{p,N_2}$  от плотности

(давления). Также имеется некоторое расхождение в кривых динамической и объемной вязкостей, которое наблюдается и в литературе в связи со сложностью определения этих величин в теории, и в экспериментах.

#### 4. Заключение

Рассмотрена проблема расчета макропараметров газовых сред. Для ее решения использована математическая модель на основе уравнений классической механики Ньютона. Численная реализация модели выполнена на основе схемы Верле. В численных экспериментах рассчитывались кинетические коэффициенты газов (самодиффузия, вязкость, теплопроводность), параметры уравнения состояния (фактор сжимаемости и удельные теплоемкости), величины кинетической, потенциальной, полной и внутренней энергий. Исследование проводилось для таких технических газов, как аргон, водород, азот и метан при давлении 101325 Па в диапазоне температур 100–400 К. Полученные численные результаты хорошо согласуются с известными теоретическими и экспериментальными данными.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird.* Molecular Theory of Gases and Liquids. – NY.: Wiley & Sons, 1964, 1249 p.
2. *M.P. Allen, D.J. Tildesley.* Computer Simulation of Liquids. – NY: Oxford University Press, 1987, 385 p.
3. *А.Н. Лагарьков, В.М. Сергеев.* Метод молекулярной динамики в статистической физике // Успехи физических наук, 1978, т.125, №3, с.409–448;  
*A.N. Lagar'kov, V.M. Sergeev.* Molecular dynamics method in statistical physics // Sov. Phys. Usp., 1978, v.21, №7, p.566–588.
4. *J.M. Haile.* Molecular Dynamics Simulations. Elementary Methods. – NY: John Wiley & Sons Inc., 1992, 489 p.
5. *D. Frenkel, B. Smit.* Understanding Molecular Simulation. From Algorithm to Applications. – NY: Academic Press, 2002, 638 p.
6. *D.C. Rapaport.* The Art of Molecular Dynamics Simulations. Second Edition. – Cambridge University Press, 2004, 565 p.
7. *Г.Э. Норман, В.В. Стегайлов.* Стохастическая теория метода классической молекулярной динамики // Математическое моделирование, 2012, т.24, №6, с.3–44;  
*G.E. Norman, V.V. Stegailov.* Stochastic theory of the classical molecular dynamics method // Mathematical Models and Computer Simulations, 2013, v.5, №4, p.305–333.
8. *L. Verlet.* Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules // Phys. Rev., 1967, v.159, p.98–103.
9. *J.E. Lennard-Jones.* Cohesion // Proc. of the Physical Soc., 1931, v.43, №5, p. 461–482.
10. *G. Von Mie.* Zur kinetischen theorie der einatomigen korper // Ann. Phys. Leipzig, 1903, v.11, №8, p.657–697.

11. Л.Р. Фокин, А.Н. Калашников. 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;  
*L.R. Fokin, A.N. Kalashnikov.* The transport properties of an N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> mixture of rarefied gases in the EPIDIF database // High Temperature, 2009, v.47, №5, p.643–655.
12. Л.Р. Фокин, А.Н. Калашников, А.Ф. Золотухина. Транспортные свойства смесей разреженных газов. Система водород–метан // Инженерно-физический журнал, 2011, т.84, №6, с.1306–1317;  
*L.R. Fokin, A.N. Kalashnikov, and A.F. Zolotukhina.* Transport properties of mixtures of rarefied gases. Hydrogen-methane system // J. of Engineering Physics and Thermophysics, 2011, v.84, №6, p.1408-1420.
13. Л.Р. Фокин, А.Н. Калашников. Транспортные свойства смеси разреженных газов CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> // Инженерно-физический журнал, 2016, т.89, №1, с.240–249;  
*L.R. Fokin, A.N. Kalashnikov.* Transport properties of a rarefied CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> gas mixture // Journal of Engineering Physics and Thermophysics, 2016, v.89, №1, p.249-259.
14. K. Meier, A. Laesecke, S. Kabelac. Transport coefficients of the Lennard-Jones model fluid. III. Bulk viscosity // J. Chem. Phys., 2005, v.122, №1, Art. 014513.
15. K. Meier. Computer Simulation and Interpretation of the Transport Coefficients of the Lennard-Jones Model Fluid. PhD Thesis. – Aachen: Shaker Publishers, 2002, 265 p.
16. D. Levesque, L. Verlet, J. Kurkijarvi. Computer “experiments” on classical fluids. IV. Transport properties and time-correlation functions of the Lennard-Jones liquid near its triple point // Phys. Rev. A., 1973, v.7, №5, p.1690–1700.
17. В.О. Подрыга. Определение макропараметров реального газа методами молекулярной динамики // Математическое моделирование, 2015, т.27, №7, с.80–90;  
*V.O. Podryga.* Opredelenie makroparametrov realnogo gaza metodami molekuliarnoi dinamiki // Matematicheskoe modelirovanie, 2015, t.27, №7, s.80-90.
18. H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath // J. Chem. Phys., 1984, v.81, p.3684–3690.
19. E.W. Lemmon, M.O. McLinden, D.G. Friend. Thermophysical Properties of Fluid Systems. In: P.J. Linstrom, W.G. Mallard (eds.) NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899., <http://webbook.nist.gov>.
20. Таблицы физических величин. Справочник / Ред. И.К. Кикоин. – М.: Атомиздат, 1976, 1008 с.;  
Tablitsy fizicheskikh velichin. Spravochnik / Red. I.K. Kikoin. – M.: Atomizdat, 1976, 1008 s.
21. E.B. Winn. The Temperature Dependence of the Self-Diffusion Coefficients of Argon, Neon, Nitrogen, Oxygen, Carbon Dioxide, and Methane // Phys. Rev., 1950, v.80, №6, p.1024–1027.
22. F. Hutchinson. Self-Diffusion in Argon // J. Chem. Phys., 1949, v.17, №11, p.1081–1086.
23. В.Г. Фастовский, А.Е. Ровинский, Ю.В. Петровский. Инертные газы. – М.: Атомиздат, 1972, 352 с.;  
*V.G. Fastovskii, A.E. Rovinskii, I.U.V. Petrovskii.* Inertnye gazy. – M.: Atomizdat, 1972, 352 s.



24. *Н.Б. Варгафтик.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, издание второе, дополненное. – М.: Наука, 1972, 720 с.;  
*N.B. Vargafitik.* Spravochnik po teplofizicheskim svoistvam gazov I zhidkosteii, izdanie vtoroe, dopolnennoe. – М.: Nauka, 1972, 720 s.
25. *В.В. Сычев, А.А. Вассерман, А.Д. Козлов, Г.А. Спиридонов, В.А. Цымарный.* Термодинамические свойства азота. ГСССД. Серия: монографии. – М.: Изд-во стандартов, 1977.  
*V.V. Sychev, A.A. Vasserman, A.D. Kozlov, G.A. Spiridonov, V.A. Tsymarnyi.* Termodinamicheskie svoistva azota. GSSSD. Seriiia monografiia. – М.: Izd-vo standartov, 1977.
26. ГСССД 4-78. Азот жидкий и газообразный. Плотность, энтальпия, энтропия и изобарная теплоемкость при температурах 70-1500 К и давлениях 0.1-100 МПа. – М.: Изд-во стандартов, 1978;  
 GSSSD 4-78. Azot zhidkii I gazoobraznyi. Plotnost, entalpiia, entropiia I izobarnaia teploemkost pri temperaturakh 70 – 1500 K i davleniakh 0.1 – 100 MPa. – М.: Izd-vo standartov, 1978.
27. *А.А. Вигасин, В.Е. Люстерник, Л.Р. Фокин.* ГСССД 49-83. Азот. Второй вириальный коэффициент, коэффициенты динамической вязкости, теплопроводности, самодиффузии и число Прандтля разреженного газа в диапазоне температур 65-2500 К. Таблицы стандартных справочных данных. – М.: Изд-во стандартов, 1984;  
*A.A. Vigasin, V.E. Liusternik, L.R. Fokin.* GSSSD 49-83. Azot. Vtoroi virialnyi koeffitsient, koeffitsienty dinamicheskoi viazkosti, teploprovodnosti, samodiffuzii i chislo Prandtlia razrezhennogo gaza v diapazone temperatur 65-2500 K. Tablitsy standartnykh spravochnykh dannykh. – М.: Izd-vo standartov, 1984.
28. *А.Д. Козлов, В.М. Кузнецов и др.* ГСССД 89-85 Азот. Коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 65...1000 К и давлениях от состояния разреженного газа до 200 МПа. Таблицы стандартных справочных данных. – М.: Изд-во стандартов, 1986;  
*A.D. Kozlov, V.M. Kuznetsov i dr.* GSSSD 89-85. Azot. Koeffitsienty dinamicheskoi viazkosti i teploprovodnosti pri temperaturakh 65 - 1000 K i davleniakh ot sostoianii razrezhennogo gaza do 200 MPa. Tablitsy standartnykh spravochnykh dannykh. – М.: Izd-vo standartov, 1986.
29. *В.М. Жданов, М.Я. Алиевский.* Процессы переноса и релаксации в молекулярных газах. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989, 336 с.;  
*V.M. Zhdanov, M.IA. Alievskii.* Protsessy perenosa i relaksatsii v molekuliarnykh gazakh. – М.: Nauka. Gl. red. fiz.-mat. lit., 1989, 336 s.
30. *А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.* Физические величины. Справочник / Ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.;  
*A.P. Babichev, N.A. Babushkina, A.M. Bratkovskii i dr.* Fizicheskie velichiny. Spravochnik / Red. I.S. Grigoreva, E.Z. Meilihova. – М.: Energoatomizdat, 1991, 1232 s.
31. *M.S. Cramer.* Numerical estimates for the bulk viscosity of ideal gases // *Physics of fluids*, 2012, v.24, Art. 066102 (23 p.).

Поступила в редакцию 13.02.19

После доработки 13.02.19

Принята к публикации 08.04.19