

**МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВОЗБУЖДЕНИЯ И РЕЛАКСАЦИИ  
ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТЕЧЕНИЙ  
ДВУХАТОМНОГО РАЗРЕЖЕННОГО ГАЗА**

**MICROSCOPIC MODEL OF THE ROTATIONAL EXCITATION AND RELAXATION  
FOR STUDYING RAREFIED DIATOMIC GAS FLOWS**

**А.Н.Якунчиков**<sup>1,2,3</sup>, (ORCID: 0000-0002-8478-7781),  
**В.В.Косьянчук**<sup>1,2,3</sup>, (ORCID: 0000-0002-6990-0221),  
**А.Р.Юлдашева**<sup>1,2</sup>,  
**Н.М.Дорофеев**<sup>1</sup>/ art-ya@mail.ru

**A.N.Yakunchikov** (ORCID: 0000-0002-8478-7781),  
**V.V.Kosyanchuk** (ORCID: 0000-0002-6990-0221),  
**A.R.Iuldasheva**,  
**N.M.Dorofeev**, / art-ya@mail.ru

<sup>1</sup>Механико-математический ф-т МГУ им. М.В.Ломоносова, г. Москва

<sup>2</sup>Институт механики МГУ им. М.В.Ломоносова, г. Москва

<sup>3</sup>Институт машиноведения им. А.А.Благонравова РАН, г. Москва

*На основе траекторных молекулярно-динамических расчетов предложена модель возбуждения и релаксации вращательных степеней свободы в двухатомных газах. В предложенной модели расчет параметров молекул после столкновения опирается исключительно на молекулярные параметры сталкивающейся пары. Это позволяет назвать данную модель «микроскопической». Модель успешно протестирована на решении задачи об истечении азота в вакуум двумя методами (DSMC и EDMD).*

*A model of excitation and relaxation of rotational degrees of freedom in diatomic gases is proposed based on the trajectory molecular dynamics calculations. In the proposed model, the calculation of the parameters of molecules after a collision relies solely on the molecular parameters of the colliding pair. This allows us to call this model “microscopic”. The model was successfully tested to solve the problem of nitrogen outflow into vacuum using two methods (DSMC and EDMD).*

Ключевые слова: истечение азота в вакуум, двухатомный газ, молекулярно-динамические расчеты.

Key words: nitrogen outflow, diatomic gases, molecular-dynamic calculations.

**ВВЕДЕНИЕ**

Актуальной проблемой в динамике разреженного газа является учет многоатомности молекул, так как в части задач это приводит к существенному отличию результатов от случая течения бесструктурных частиц. Особенно показательными являются задачи об истечении газа в вакуум – в экспериментах получено [1,2], что зависимость поступательных и вращательных температур существенно отличаются от адиабатических зависимостей. Поэтому для корректного описания течения в таких задачах требуется учитывать обмен энергией между поступательными и вращательными степенями свободы молекулы, в результате которого распределение энергии по степеням существенно отличается от равновесного. Наиболее часто для этого используется модель Borgnakke-Larsen [3], которую впоследствии улучшил Boyd [4,5] за счет использования зависящего от температуры параметра релаксации. Позже Koura предложил более

детальную статистическую модель [6] (SICS). Сравнение с экспериментальными данными показало [7], что феноменологические модели могут хорошо описывать эксперимент, но за счет подгоночного параметра. При этом, к сожалению, этот подбор зависит от постановки задачи, сжатие или разрежение происходит с газом, насколько система далека от равновесия и т.п. Такой результат ожидаем, так как феноменологические модели пытаются описывать закон изменения микроскопических параметров (энергии внутренних степеней в конкретной паре сталкивающихся молекул) в зависимости от локальных макроскопических параметров. Другими словами, предполагая локальное равновесие. Поэтому данные модели не являются «микроскопическими», то есть описывающими межмолекулярное столкновение на основе параметров двух сталкивающихся молекул. В работах [7,8] сделан вывод, что необходимо описывать перераспределение энергии в терминах микропараметров: хотя бы в зависимости от поступательной, вращательной энергии до столкновения и прицельного расстояния. В связи с этим используемый авторами настоящего исследования метод событийного молекулярно-динамического моделирования (EDMD) [9] идеально подходит для таких задач, т.к. в рамках событийного подхода перечисленные микропараметры полностью детерминированы для каждого столкновения (в отличие от DSMC, где они выбрасываются статистически в предположении равновесного распределения).

### **МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕЛАКСАЦИИ**

Столкновение двух молекул обычно характеризуется вектором скорости  $\vec{g}$  относительного движения центров масс молекул и энергиями  $e_{in,1}$ ,  $e_{in,2}$  внутренних степеней свободы первой и второй молекулы соответственно. В случае термодинамического равновесия можно получить вид плотности вероятности для модуля вектора относительной скорости  $g$ :  $\rho_g(g) = 2\beta_r^4 g^3 \exp(-\beta_r^2 g^2)$ , где  $\beta_r = \sqrt{m_r/2kT}$ ,  $m_r = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ , а  $m_1$ ,  $m_2$  – массы молекул. Введем энергию относительного движения центров масс молекул до столкновения  $e_r = m_r g^2 / 2$ . Несложно получить выражение для плотности вероятности  $e_r$ :  $\rho_{tr}(e_r) = e_r (kT)^{-2} \exp(-e_r/kT)$ . В случае, если у молекулы две вращательных степени, плотность вероятности вращательной энергии  $e_{in,i}$  одной молекулы будет  $\rho_{in,i}(e_{in,i}) = (kT)^{-1} \exp(-e_{in,i}/kT)$ . Тогда плотность вероятности для общей энергии вращательных степеней двух молекул  $e_{in} = e_{in,1} + e_{in,2}$  будет  $\rho_{in}(e_{in}) = (kT)^{-2} e_{in} \exp(-e_{in}/kT)$ .

Как видно, сформулировать корректную микроскопическую модель релаксации энергии при столкновении молекул в терминах  $e_{in,1}$ ,  $e_{in,2}$  и  $e_r$  не представляется возможным, так как равновесные распределения данных параметров зависят от температуры, а пара сталкивающихся молекул «не знает» температуру (и другие моменты функции распределения скоростей) в данной точке пространства. Поэтому авторы предлагают перейти к другой тройке параметров: (1)  $\varepsilon = e_r + e_{in}$  – полная энергия движения двух молекул относительно центра масс системы, которая, как следует из законов сохранения, не меняется при столкновении  $\varepsilon = \varepsilon'$  (штрихом будем обозначать значения соответствующих параметров после столкновения), (2) безразмерная величина  $\gamma_r = e_r/\varepsilon$  и (3) безразмерная величина  $\gamma_1 = e_{in,1}/e_{in}$ . Равновесные плотности вероятности для величин  $\varepsilon$ ,  $\gamma_r$  и  $\gamma_1$  будут

$$\rho_\varepsilon(\varepsilon) = \frac{1}{6(kT)^4} \varepsilon^3 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right), \rho_r(\gamma_r) = 6\gamma_r(1 - \gamma_r), \rho_1(\gamma_1) = 1.$$

Как видно, равновесные плотности вероятности для  $\gamma_r$  и  $\gamma_1$  не зависят от температуры  $T$  и других моментов функции распределения скоростей, а величина  $\varepsilon$  является инвариантом столкновения. Таким образом, в предложенных терминах появляется возможность корректно сформулировать микроскопическую модель релаксации энергии при межмолекулярном столкновении. Что и было сделано авторами на основе анализа траекторий столкновения молекул азота, которому посвящен следующий раздел.

## МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТОЛКНОВЕНИЙ

Были проведены молекулярно-динамические (МД) расчеты межмолекулярных столкновений в азоте. Для описания взаимодействия двух молекул азота использовалась поверхность потенциальной энергии (ППЭ), полученная авторами в результате квантово-механических расчетов [10]. Расчеты столкновений проводились при различных прицельных параметрах:  $100K \leq \varepsilon/k \leq 2000K$  с шагом  $100K$ ,  $0A \leq b \leq 6A$  с шагом  $0.2A$ ,  $0.1 \leq \gamma_r, \gamma_1 \leq 0.9$  с шагом  $0.2$ . Для каждой конкретной комбинации  $(\varepsilon, b, \gamma_r, \gamma_1)$  проводилась серия из 10000 расчетов траекторий, в ходе которой случайным образом варьировались направления моментов инерции и ориентация каждой из молекул до столкновения. Таким образом, в общей сложности был проведен МД расчет 155 миллионов траекторий межмолекулярных столкновений, в результате которого получена статистика для  $\gamma_r', \gamma_1'$  и направления вектора относительной скорости  $\vec{g}'$  после столкновения.

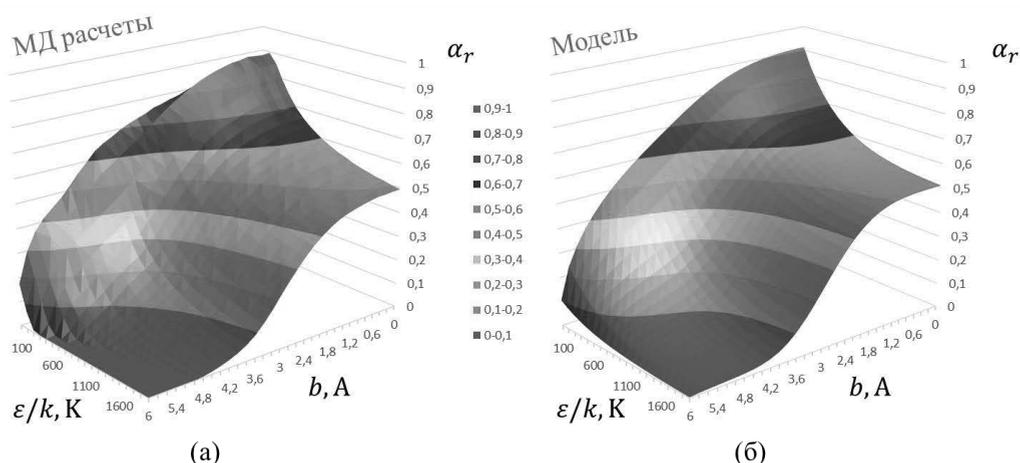


Рис. 1. Зависимость  $\alpha_r(\varepsilon, b)$ : результаты МД расчета (а), предложенная модель (б).

Обработка результатов МД расчетов позволила выявить следующие закономерности изменения параметров  $\gamma_r$  и  $\gamma_1$  при столкновении:

- Зависимость  $(\gamma_r' - \gamma_r)$  от  $(0.5 - \gamma_r)$  при различных  $(\varepsilon, b)$  и осреднении по  $\gamma_1$  практически линейна, но наклон этой зависимости  $\alpha_r$  зависит от  $(\varepsilon, b)$  – вид этой зависимости представлен на рис.1(а).
- Зависимость  $(\gamma_r' - \gamma_r)$  от  $(0.5 - \gamma_r)$  в общем случае не проходит через начало координат для каждого  $b$ . Это означает, что для каждого конкретного прицельного расстояния  $b$  условие детального баланса не выполняется (а выполняется только интегрально для всех  $b$ )
- Зависимость  $(\gamma_1' - \gamma_1)$  от  $(0.5 - \gamma_1)$  при различных  $(\varepsilon, b)$  и осреднении по  $\gamma_r$  так же можно приблизить линейной функцией, ее наклон  $\alpha_1$  зависит от  $(\varepsilon, b)$ , вид зависимости аналогичен  $\alpha_r$ , но количественно они отличаются. Таким образом, можно сделать вывод, что у параметров  $\gamma_r$  и  $\gamma_1$  разные значения коэффициентов релаксации и эти процессы следует рассматривать отдельно.

Зависимость угла отклонения  $\chi$  вектора относительной скорости  $\vec{g}'$  от  $(\varepsilon, b, \gamma_r, \gamma_1)$  оказалась более сложной для анализа. Характерный вид зависимости  $\chi$  от  $b$  при фиксированных других параметрах представлен на рис.2. Видно, что угол  $\chi$  может уходить в отрицательную область, это объясняется наличием притягивающей части межмолекулярного потенциала. Для иллюстрации, насколько сильно полученные зависимости отличаются от наиболее простых моделей столкновения (HS, VHS, VSS), на рис.1 пунктиром нанесена кривая, соответствующая модели твердых сфер (HS) для азота.

### МОДЕЛЬ СТОЛКНОВЕНИЙ ДЛЯ МОЛЕКУЛ АЗОТА

Авторы предприняли попытку описать перечисленные выше закономерности с помощью математической модели, аналогичной известному ядру рассеяния Максвелла, используемому для описания взаимодействия газа с поверхностью твердого тела. Важным преимуществом такого подхода является автоматическое выполнение условий детального баланса и нормировки для полученной модели, что чрезвычайно важно при ее последующем применении (в противном случае в расчетах может нарушаться термодинамическое равновесие).

Предлагается следующая модель релаксации для расчета изменения  $\gamma_r$  и  $\gamma_1$  при столкновении:

$$R(\varepsilon, b, \gamma_r, \gamma_1, \gamma_r', \gamma_1') = \left( (1 - \alpha_r(\varepsilon, b))\delta(\gamma_r' - \gamma_r) + \alpha_r(\varepsilon, b)\rho_r(\gamma_r') \right) \times \left( (1 - \alpha_1(\varepsilon, b))\delta(\gamma_1' - \gamma_1) + \alpha_1(\varepsilon, b)\rho_1(\gamma_1') \right),$$

где  $\alpha_r(\varepsilon, b)$  и  $\alpha_1(\varepsilon, b)$  – коэффициенты релаксации для  $\gamma_r$  и  $\gamma_1$  соответственно, зависящие от  $\varepsilon$  и  $b$ . Легко показать аналитически, что  $R(\varepsilon, b, \gamma_r, \gamma_1, \gamma_r', \gamma_1')$  удовлетворяет условиям детального баланса и нормировки для любых  $\varepsilon$  и  $b$ . Вид функций  $\alpha_r(\varepsilon, b)$  и  $\alpha_1(\varepsilon, b)$  был выбран, исходя из полученных в МД расчетах результатов (см. рис. 1):

$$\alpha(\varepsilon, b) = \alpha_0 q(\varepsilon)w_0(b) + \alpha_\infty(1 - q(\varepsilon))w_\infty(b)$$

где  $q(\varepsilon) = \exp(-\varepsilon/\varepsilon_0)$ ,  $w_0(b) = \sqrt[n]{1 - (b/b_0)^n}$ ,  $w_\infty(b) = \exp(-(b/b_M)^m)$ , а величины  $\alpha_0$ ,  $\alpha_\infty$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $b_0$ ,  $b_M$ ,  $n$ ,  $m$  – набор констант (отличающийся для  $\gamma_r$  и  $\gamma_1$ ), значения которого выбирались из условия минимизации невязки с результатами МД расчетов, получившиеся значения приведены в Таблице 1. Сама функция  $\alpha_r(\varepsilon, b)$  представлена на рис. 1(б) – видно, что предложенная модель позволяет хорошо описать результаты МД расчетов.

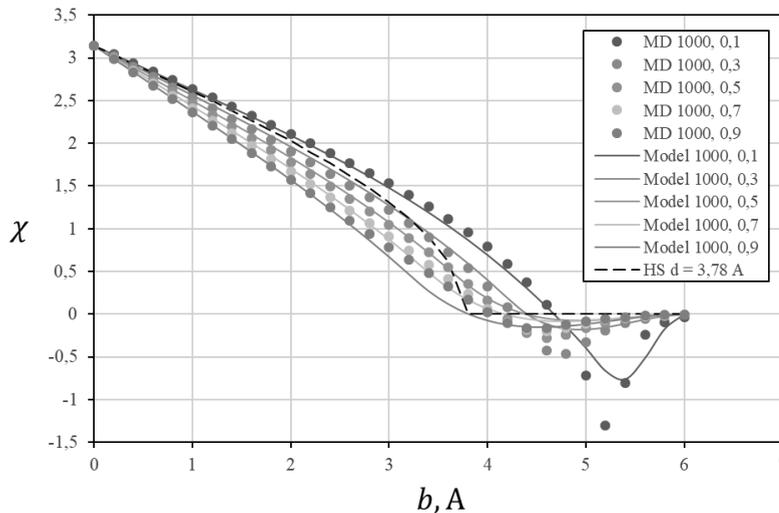


Рис.2. Зависимость  $\chi$  от прицельного расстояния  $b$  при  $\varepsilon/k=1000\text{K}$  при различных  $\gamma_r$ : точки – результаты МД расчета, линии – предложенная модель  $\chi(\varepsilon, b, \gamma_r)$ , пунктир – модель твердых сфер (HS).

Угол отклонения  $\chi$  вектора относительной скорости  $\vec{g}$  был аппроксимирован следующим образом:

$$\chi(\varepsilon, b, \gamma_r) = \begin{cases} \pi(1 + k_1(\varepsilon, \gamma_r)b^{n_1} + k_2(\varepsilon, \gamma_r)b^{n_2}), & b \leq b_1(\varepsilon_r) \\ P_3(b), & b_1(\varepsilon_r) < b \leq b_M \end{cases}$$

где  $b_1(\varepsilon_r) = (b_M - b_m)\exp(-\varepsilon_r/e_0) + b_m$ ,  $k_i(\varepsilon, \gamma_r) = k_{i,0} + k_{i,1}\gamma_r + k_{i,2}\varepsilon$ , а  $P_3(b)$  – полином 3 степени, коэффициенты которого однозначно определяются из условий: (1) непрерывности  $\chi(\varepsilon, b, \gamma_r)$  в точке  $b = b_1(\varepsilon_r)$ , (2) гладкости  $\chi(\varepsilon, b, \gamma_r)$  в точке  $b = b_1(\varepsilon_r)$ , (3)  $\chi(\varepsilon, b_M, \gamma_r) = 0$ , (4)  $\partial\chi/\partial b = 0$  в точке  $b = b_M$ . Величины  $b_m$ ,  $e_0$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $k_{i,j}$  – набор

констант, значения которых выбирались из условия минимизации невязки с результатами МД расчетов, получившиеся значения приведены в Таблице 2. Средние ошибки определения  $\gamma_r$ ,  $\gamma_1$  и  $\cos\chi$  (по сравнению с результатами МД расчетов) приведены в Таблице 3. На рис.2 получившиеся в результате зависимости  $\chi$  от прицельного расстояния  $b$  при фиксированных  $\varepsilon$  и  $\gamma_r$  нанесены сплошными линиями. Видно, что предложенная модель хорошо на качественном уровне и удовлетворительно на количественном уровне описывает результаты МД расчетов.

Таблица 1.

Значения коэффициентов модели релаксации  $R(\varepsilon, b, \gamma_r, \gamma_1, \gamma_r', \gamma_1')$

Функция	$\alpha_0$	$\alpha_\infty$	$\varepsilon_0/k$ , К	$b_0$ , А	$b_M$ , А	$n$	$m$
$\alpha_r(\varepsilon, b)$	1	0.5	520	3.15	6	2	4
$\alpha_1(\varepsilon, b)$	1	0.65	460	3.7	6	4	4

Таблица 2

Значения коэффициентов модели  $\chi(\varepsilon, b, \gamma_r)$

$b_m$	$\varepsilon_0/k$ , К	$n_1$	$n_2$
3.05	329	1	4
$k_{1,j}$	-0.890	-0.611	-2.72E-05
$k_{2,j}$	-0.129	-0.262	-4.9E-04

Таблица 3

Средние ошибки расчета параметров

Параметры:	$\gamma_r$	$\gamma_1$	$\cos\chi$
N <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	0.060	0.054	0.060

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛИ В EDMD ИЛИ DSMC РАСЧЕТАХ

Микроскопическая модель столкновений не усложняет алгоритм моделирования течения разреженного газа методами EDMD и DSMC. Наоборот, в предложенной модели упрощается процедура оценки количества необходимых столкновений по сравнению с популярными у исследователей моделями переменных твердых сфер (VHS) и переменных мягких сфер (VSS) – эффективный размер частицы не зависит от относительной скорости молекул, а полагается равным  $b_M$ . Поэтому алгоритм в этой части совпадает с наиболее простой моделью твердых сфер (HS). Когда пара для столкновения выбрана, рассчитываются безразмерные величины  $\gamma_r = e_r/\varepsilon$  и  $\gamma_1 = e_{in,1}/e_{in}$  (это значения до столкновения). После этого в соответствии с описанной выше моделью релаксации  $R(\varepsilon, b, \gamma_r, \gamma_1, \gamma_r', \gamma_1')$  разыгрываются значения  $\gamma_r', \gamma_1'$  (значения после столкновения). Далее рассчитывается угол отклонения  $\chi$  вектора относительной скорости по введенному выше выражению для  $\chi(\varepsilon, b, \gamma_r)$ . Полная энергия  $\varepsilon$  молекул относительно центра масс системы в ходе столкновения не меняется:  $\varepsilon = \varepsilon'$ . По параметрам  $(\varepsilon, \gamma_r', \gamma_1', \chi)$  однозначно рассчитываются скорости центров масс и вращательные энергии молекул после столкновения.

Авторами подготовлена и протестирована программная C++ реализация микроскопической модели столкновений, которую можно использовать в DSMC и EDMD расчетах. Несмотря на то, что с алгоритмической точки зрения существенных усложнений нет, вычислительные затраты при использовании новой модели возрастают. Это происходит из-за увеличения эффективного размера частицы (он полагается равным  $b_M$ ), что приводит к заметному увеличению количества обрабатываемых столкновений.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Авторы на основе траекторных молекулярно-динамических расчетов (и предшествующих им квантово-механических расчетов потенциалов взаимодействия)

предложили модель возбуждения и релаксации вращательных степеней свободы в двухатомных газах. Важная особенность предложенной модели состоит в том, что для расчета параметров молекул после столкновения не используются значения макропараметров в данной точке пространства, а расчет опирается исключительно на молекулярные параметры сталкивающейся пары. Это позволяет назвать данную модель «микроскопической». Полученная модель межмолекулярных столкновений протестирована на задаче об истечении азота в вакуум, которая решалась двумя методами – DSMC и EDMD. В ближайшем будущем авторы планируют опубликовать аналогичные модели столкновений для (1) молекул кислорода и (2) кислорода с азотом, что позволит проводить моделирование течений воздушной смеси в различных задачах вакуумной техники.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [11] и вычислительных ресурсов МСЦ РАН. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-31-20025.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. P. V. Marrone, Temperature and Density Measurements in Free Jets and Shock Waves, *Phys. Fluids*. 10 (1967) 521. doi:10.1063/1.1762146.
2. H. Mori, T. Niimi, I. Akiyama, T. Tsuzuki, Experimental detection of rotational non-Boltzmann distribution in supersonic free molecular nitrogen flows, *Phys. Fluids*. 17 (2005) 117103. doi:10.1063/1.2130752.
3. C. Borgnakke, P.S. Larsen, Statistical collision model for Monte Carlo simulation of polyatomic gas mixture, *J. Comput. Phys.* 18 (1975) 405–420. doi:10.1016/0021-9991(75)90094-7.
4. I.D. Boyd, Rotational–translational energy transfer in rarefied nonequilibrium flows, *Phys. Fluids A Fluid Dyn.* 2 (1990) 447–452. doi:10.1063/1.857740.
5. I.D. Boyd, Temperature dependence of rotational relaxation in shock waves of nitrogen, *J. Fluid Mech.* 246 (1993) 343–360. doi:10.1017/S0022112093000163.
6. K. Koura, Statistical inelastic cross-section model for the Monte Carlo simulation of molecules with discrete internal energy, *Phys. Fluids A Fluid Dyn.* 4 (1992) 1782–1788. doi:10.1063/1.858400.
7. P. Valentini, C. Zhang, T.E. Schwartzentruber, Molecular dynamics simulation of rotational relaxation in nitrogen: Implications for rotational collision number models, *Phys. Fluids*. 24 (2012) 106101. doi:10.1063/1.4757119.
8. T. Tokumasu, Y. Matsumoto, Dynamic molecular collision (DMC) model for rarefied gas flow simulations by the DSMC method, *Phys. Fluids*. 11 (1999) 1907–1920. doi:10.1063/1.870053.
9. A. Yakunchikov, V. Kosyanchuk, Application of event-driven molecular dynamics approach to rarefied gas dynamics problems, *Comput. Fluids*. 170 (2018) 121–127. doi:10.1016/j.compfluid.2018.05.002.
10. A. Yakunchikov, Potential energy surface of interaction of two diatomic molecules for air flows simulation, *Harvard Dataverse*. (2019). doi:10.7910/DVN/RSKAWD.
11. VI Voevodin et al., Supercomputer Lomonosov-2: Large Scale, Deep Monitoring and Fine Analytics for the User Community, *Supercomput. Front. Innov.* 6 (2019). doi:10.14529/jsfi190201.