

气体-表面相互作用的分子动力学模拟研究

张冉 常青 李桦

Molecular dynamics simulations on scattering of Ar molecules on smooth and rough surfaces

Zhang Ran Chang Qing Li Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 223401 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181608

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181608>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[外延石墨烯电导率和费米速度随温度变化规律研究](#)

Variations of the electrical conductivity and the Fermi velocity of epitaxial graphene with temperature
物理学报.2017, 66(1): 014701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.014701>

[直流电场下水中石墨烯定向行为研究](#)

DC electric field induced orientation of a graphene in water
物理学报.2017, 66(1): 014702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.014702>

[非简谐振动对石墨烯杨氏模量与声子频率的影响](#)

Influence of the anharmonic vibration on the Young modulus and the phonon frequency of the graphene
物理学报.2016, 65(10): 104701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.104701>

[氘、氦及其混合物状态方程第一原理研究](#)

Study of the equation of states for deuterium, helium, and their mixture
物理学报.2015, 64(9): 094702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.094702>

[石墨烯的声子热学性质研究](#)

Study on thermal characteristics of phonons in graphene
物理学报.2014, 63(15): 154704 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.154704>

气体-表面相互作用的分子动力学模拟研究*

张冉 常青 李桦†

(国防科技大学空天科学学院, 长沙 410073)

(2018年8月29日收到; 2018年9月27日收到修改稿)

采用分子动力学模拟方法研究了气体分子 Ar 在光滑和粗糙 Pt 表面上的散射规律. 提出了一种速度抽样方法, 计算了不同温度条件下气体分子对光滑和粗糙表面的切向动量适应系数和吸附概率. 结果显示: 光滑表面条件下, 气体分子的切向动量系数和吸附概率都随着温度的升高而降低; 粗糙度对气体分子切向动量与表面的适应具有极大的促进作用, 当粗糙度足够大时, 切向动量适应系数的大小趋近于 1.0, 对温度的敏感性也逐渐降低. 采用粒子束方法对气体分子在光滑和粗糙表面上的散射规律进行了定量分析. 总结了散射过程中气体分子的典型轨迹和动量变化规律, 将气体分子在光滑表面的散射分为两种类型: 单次碰撞后散射和多次碰撞后散射. 单次碰撞后散射的气体分子平均切向动量有所减小, 而经过多次碰撞后散射的气体分子则倾向于保持原有的平均切向动量. 对于粗糙表面, 粗糙度的存在使气体分子与表面间的动量和能量适应更加充分, 导致气体分子在较粗糙表面上散射后的平均切向动量大幅减小并接近于 0, 且气体分子在表面上经历的碰撞次数越多, 其散射后的能量损失越严重.

关键词: 气-面相互作用, 表面粗糙度, 切向动量适应系数, 吸附率

PACS: 34.35.+a, 47.11.Mn, 34.50.-s, 47.45.Gx

DOI: 10.7498/aps.67.20181608

1 引言

近年来, 随着微纳机电系统、航天以及真空技术的迅猛发展, 有关稀薄气体动力学的一些基础性问题越来越受到人们的关注^[1-5]. 其中, 气体-表面相互作用问题作为一个悬而未决的关键性问题, 由于其物理上的复杂性, 目前无论是理论上还是实验上对它的研究都还未臻完善^[6]. 已故的稀薄气体动力学权威专家 Hurlbut 教授曾呼吁结合现代分子束实验与分子动力学模拟的方法对这个问题展开深入的研究^[7].

对于微纳尺度气体流动, 分子平均自由程与流动特征长度相比不再是小量, 气体的连续性假设失效, 常用的无滑移边界条件已不再适用. Maxwell^[8] 最先引入了切向动量适应系数 (TMAC) 来量化滑移效应, 并通过简单推导, 得

到了最原始的一阶滑移边界条件. 在 Maxwell 滑移边界条件的基础上, 研究者们通过不断修正滑移边界条件中的滑移系数, 结合 Navier-Stokes (N-S) 方程, 基本上解决了滑移流动的求解问题^[9-11]. 为了处理较高努森数的微纳尺度气体流动的速度滑移问题, 二阶及更高阶的滑移模型被陆续提出, 极大地拓展了 N-S 方程的应用范围^[12-16]. 然而, 滑移模型中滑移系数的确定依赖于实验测量和努森层流动的精确数值模拟, 具有一定的经验性^[17]. 因此, 深入了解气体-表面相互作用机理对滑移系数的确定及发展更加精确的滑移模型都具有非常重要的意义.

作为边界条件中最核心的参数, 切向动量适应系数在理论研究和工程实际中都有着非常广泛的应用, 学者们对其在实验测量和分子动力学模拟两方面展开了大量的研究. 切向动量系数的实验测量方法主要有旋转圆柱法、悬浮转子法、微通道流

* 国家自然科学基金 (批准号: 11472004) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zr07024221@126.com

量法以及分子束实验. 针对这些实验研究的结果已经有了非常详细的综述文献^[18], 本文不再赘述. 尽管在工程应用中普遍将切向动量适应系数取为1.0, 即认为气体分子在表面发生漫反射, 但实验测量得到的切向动量适应系数大都是小于1.0的. 大量的研究结果表明切向动量适应系数和气体分子与表面材料的种类、温度及表面粗糙度等因素息息相关^[19,20].

近年来, 随着经验力场的完善和计算机计算能力的提升, 分子动力学模拟方法逐渐成为研究气体-表面相互作用的主要手段之一. 一些学者采用分子动力学模拟方法模拟了微纳通道中的气体流动现象, 研究了势能系数、表面粗糙度等因素对流动的影响规律^[21-30]. 此外, 还通过壁面处的滑移速度换算得到切向动量系数的值, 或者在模拟流动的过程中记录气体分子和表面碰撞前后的速度值, 通过统计平均, 直接计算出切向动量适应系数. 一些学者受分子束实验启发, 模拟单个分子与壁面的碰撞, 并记录气体分子与壁面撞后的速度和散射角分布, 从而直接计算出切向动量适应系数的大小. Chirita等^[31,32]研究了Ar原子在Ni表面的散射行为, 计算了不同入射气体分子的入射角度和入射能量条件下气体分子在表面的运动特性及反射后的速度及角度分布, 并进一步研究了温度效应对切向动量适应系数的影响. Finger等^[33]研究了He原子在金属铜表面的散射特性, 研究了气体入射角度、入射能量以及表面吸附层及纳米构型对切向动量适应系数的影响. 此外, 他们还将气体分子在表面的散射行为按与壁面的碰撞次数和反射速度方向进行了分类, 分析了不同散射类型对切向动量适应系数的影响规律. Pham等^[34]采用Kulginov势能函数描述氩原子与金属铂之间的势能相互作用, 通过改变金属铂表面的纳米构型研究了不同粗糙度对氩气的切向动量适应系数的影响规律. Reinhold等^[35]构建了单个气体分子与壁面碰撞的分子动力学模拟系统, 研究了真实的气体分子(Ar, N₂和CO₂)在真实固体表面(金属铂、硅和二氧化硅)上的散射特性及切向动量适应系数.

总结前人的工作, 我们发现通过模拟纳米通道中的气体流动, 可以获得气体分子在流动状态下对表面的切向动量适应系数, 但由于计算量巨大且很难获得气体分子在表面上的运动细节, 这对于了解

气体分子在表面的散射机理是非常不利的. 通过模拟单个分子与固体表面的相互作用, 可以方便地获得不同入射状态及各种表面形态下气体分子在表面的散射特性及切向动量适应系数. 这种方法操作简单、计算量小且易于获得气体分子在表面的碰撞次数、相互作用时间等信息. 然而, 通过这种方法计算得到的切向动量系数仅为气体分子在某种特定入射条件下的切向动量适应系数, 有学者称之为分子束切向动量适应系数^[36], 它和真实流动中气体分子对壁面的切向动量适应系数有很大的区别, 这在很大程度上限制了其在工程中的应用. 此外, 为了建立气体与表面相互作用的数学模型, 需要了解气体分子在表面上的微观动力学特性, 因此模拟气体分子在具有复杂纳米构型的真实表面上的散射过程也是分子动力学模拟方法研究的一个趋势.

本文的研究内容分为两部分: 第一部分建立了单个氩(Ar)分子在金属Pt(100)表面散射的分子动力学模拟系统, 采用速度抽样方法获得入射气体分子速度, 通过统计获得不同温度下气体分子对光滑表面的切向动量适应系数, 并分析了气体分子在表面的动力学特性对切向动量适应系数的影响规律; 第二部分计算了气体分子对不同纳米构型表面的切向动量适应系数, 并通过考察气体分子在粗糙表面的散射特性, 研究粗糙度对切向动量适应系数的影响规律.

2 气体-表面相互作用的三维分子动力学模拟

2.1 物理模型及分子间势能函数

氩(Ar)分子在金属Pt表面上散射的物理模型如图1所示, 其中蓝色分子为氩分子, 其余为Pt原子. 为了构造真实的固体表面, 本文采用Phantom壁面模型^[37], 该模型将壁面原子分为三层: 第一层为靠近气体原子且与之发生相互作用的真实原子层(红色原子), 该层原子间的相互作用靠虚拟的弹簧力模型和LJ12-6势能模型来模拟; 第二层为Phantom原子层(绿色原子), 该层原子的运动完全由虚拟的弹簧力模型模拟, 其作为缓冲层连接第一层原子和基底原子; 第三层原子为基底原子(黑色原子), 位置固定, 起稳定壁面的作用.

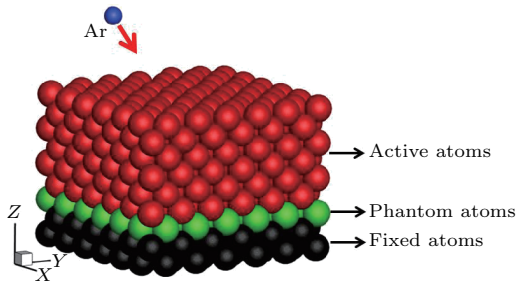


图1 氩气与金属铂表面相互作用的物理模型
Fig. 1. Physical model of interaction between Ar molecule and Pt(100) surface for molecular dynamics simulation.

壁面原子按FCC(100)晶格排布布置, 晶格常数 A 为 1.15σ . 为了简化计算, 在 X 和 Y 方向上施加周期性边界条件, 这种处理方法在一定程度上保证了表面模拟的准确性, 同时也节省了计算量. 为了考察粗糙度对气体与表面相互作用的影响, 本文构造了一种典型的金字塔形状的粗糙度模型, 其几何形状示意图见图2. 该形状的粗糙度具有合乎物理实际的倾斜度, 在结构上具有很好的稳定性. 为了考查粗糙度高度及大小对气体与壁面相互作用的影响, 本文设计了两种不同大小的粗糙度单元, 高度分别为 $0.5 A$ 和 $1.0 A$.

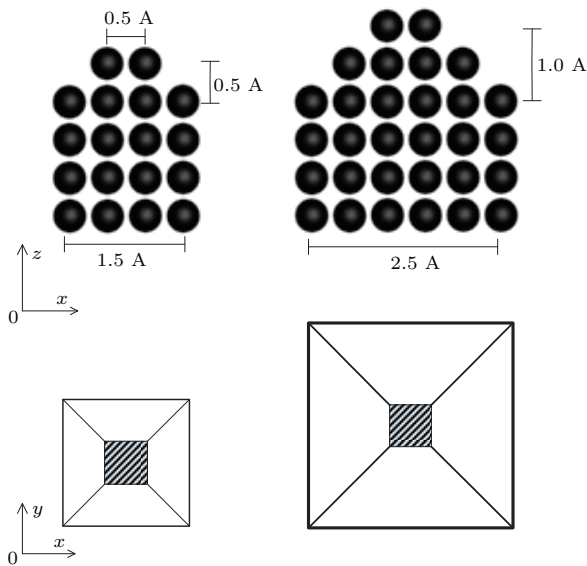


图2 表面粗糙度的纳米构型
Fig. 2. Nanostructures of pyramid type roughness.

模拟中, 采用截断Lennard-Jones (LJ) 6-12势能函数^[38]模拟气体-壁面间的势能相互作用, 公式如下:

$$V_{\text{truncated}}(r_{ij}) = 4\epsilon_{\text{ArPt}} \left\{ \left[\left(\frac{\sigma_{\text{ArPt}}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{ArPt}}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\}, \quad (1)$$

式中 $\epsilon_{\text{ArPt}} = 0.894 \times 10^{-21} \text{ J}$, $\sigma_{\text{ArPt}} = 3.085 \times 10^{-10} \text{ m}$. 为了计算方便, 计算中采用氩分子的LJ势能参数为基本单位进行单位约化. 模拟中各基本物理量如表1所列.

表1 分子动力学模拟中各物理量的约化单位
Table 1. Scaled units of molecular dynamics simulation.

单位名称	约化符号	表达式	国际单位值
长度	σ	σ	$3.405 \times 10^{-10} \text{ m}$
能量	ϵ	ϵ	$1.67 \times 10^{-21} \text{ J}$
质量	m	m	$6.633 \times 10^{-26} \text{ kg}$
时间	τ	$\sigma\sqrt{m/\epsilon}$	$2.146 \times 10^{-12} \text{ s}$
温度	T	ϵ/k	119.8 K
速度	U	σ/τ	158.7 m/s

2.2 切向动量适应系数计算方法

气体分子入射速度向量 \mathbf{v}_i 在球坐标系中与表面所在平面的关联如图3所示. 其中, 极角 θ 为入射速度与 Z 轴的夹角, 将速度向量沿垂直方向投影到 XOY 平面得到切向速度向量 $\mathbf{v}_{i\tau}$, 它与 X 轴的夹角即为方位角 φ . 因此, 气体分子的切向速度与法向速度和入射速度的大小关系为:

$$\begin{aligned} v_{\text{in}} &= v_i \cos \theta, \\ v_{i\tau} &= v_i \sin \theta, \end{aligned} \quad (2)$$

将切向速度继续分解, 得到入射速度在 X 和 Y 方向上的分量 v_{ix} , v_{iy} :

$$v_{ix} = v_{i\tau} \cos \varphi, \quad v_{iy} = v_{i\tau} \sin \varphi. \quad (3)$$

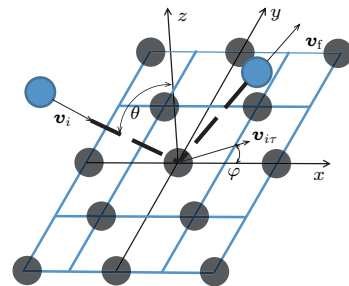


图3 入射气体分子速度的极角 θ 及方位角 φ 在笛卡尔坐标系中的示意图
Fig. 3. Representation of θ and φ in the Cartesian coordinate system.

二维坐标系下, 气体分子和壁面碰撞前后的切向速度在一个坐标轴上, 切向动量适应系数的计算是简单而明确的. 三维坐标系下, 气体分子有两个方向的切向动量, 气体分子与壁面碰撞后, 其切向动量方向会发生偏转, 但切向动量适应系数的计算必须要在相同的方向上进行, 这就需要将反射气体分子速度在入射切向速度方向上投影得到反射气体分子在该方向上的切向速度 $v_{f\tau}$, 得到情况下切向动量适应系数的表达式:

$$TMAC = (\langle v_{i\tau} \rangle - \langle v_{f\tau} \rangle) / \langle v_{i\tau} \rangle, \quad (4)$$

式中, $\langle v_{i\tau} \rangle$ 和 $\langle v_{f\tau} \rangle$ 为气体分子的入射切向速度平均值和反射切向速度平均值.

2.3 入射气体分子速度的选取

气体分子入射速度的选取对切向动量适应系数的计算至关重要, 本文采用了两种方法来设置气体分子的入射速度, 分别用于达到不同的研究目的. 第一种方法对应于真实流动中气体分子的速度分布, 气流中的气体分子速度可以分解为两部分: 气体热运动速度和宏观流动速度. 首先, 我们假设气体分子与表面处于热平衡状态, 其热运动速度分量的分布函数符合 Maxwell 平衡态分布:

$$F(u') = \left(\frac{m_{Ar}}{2\pi k_b T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m_{Ar} u'^2}{2\pi k_b T}\right),$$

$$F(w') = 2 \left(\frac{m_{Ar}}{2k_b T} \right)^{1/2} w' \exp\left(-\frac{m_{Ar} w'^2}{2\pi k_b T}\right), \quad (5)$$

式中, u', w' 分别为切向和法向热运动速度; T 为气体温度; $k_b = 1.3806 \times 10^{-23}$ J/K; 氩原子质量 $m_{Ar} = 6.63 \times 10^{-26}$ kg. 从上述分布中抽样得到气体分子的热运动速度后, 在数值上叠加切向和法向的宏观速度, 得到气体分子入射速度值, 入射气体分子的切向和法向速度分布如图 4 所示.

本文将宏观切向速度取为 $0.2\sigma/\tau$, 宏观法向速度取为 0, 这种处理方法既可以使宏观速度影响降到最低, 又可以避免在计算切向动量适应系数时出现奇异值的状况. 为了保证计算结果的精确性, 每组计算了 30 万次气体分子在表面上的散射.

第二种方法受分子束实验的启发, 入射气体分子的速度和入射角固定, 因此这种方法被称为粒子束法. 采用粒子束法, 每组计算 10 万次气体分子在表面上的散射, 获得气体分子在表面上的运动轨迹、碰撞次数以及反射后的速度等信息, 从而对气

体分子在表面上的动量与能量适应规律以及散射规律进行定量分析.

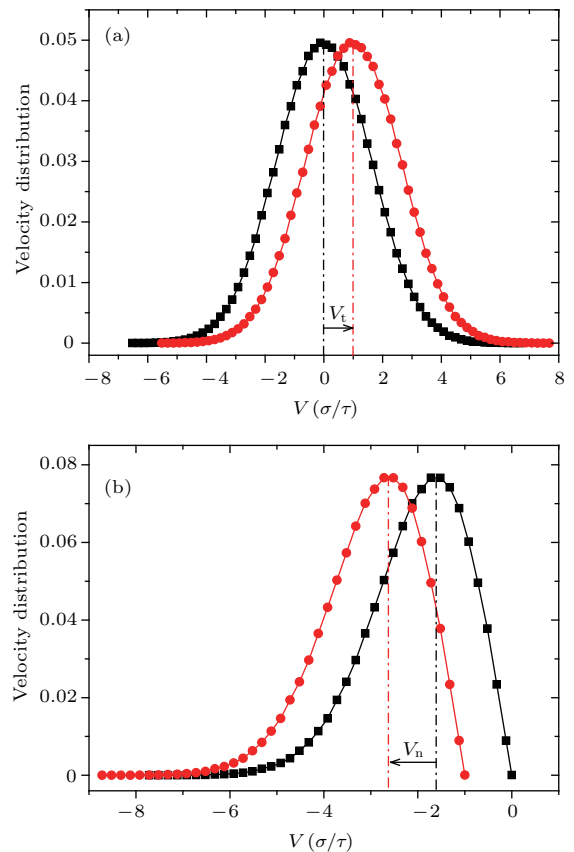


图 4 平衡态气体分子切向速度及法向速度的 Maxwell-Boltzmann 分布

Fig. 4. Maxwell-Boltzmann distribution in tangential and normal direction of gas under equilibrium condition.

2.4 模拟控制细节

一般来说, 气体分子只在距离壁面 $r_{cutoff} = 3.0\sigma_{ArPt}$ (0.93 nm) 的截断半径范围内与表面发生相互作用, 由于这个距离远小于标准大气压下的气体分子平均自由程 (69 nm), 因此可以忽略其他气体分子的影响而选择一个局部的小区域来模拟单个气体分子与壁面的碰撞过程.

气体分子在表面散射的分子动力学模拟控制细节如图 5 所示, 每次模拟开始时, 在距离壁面上方 0.93 nm 处随机 (XOY 平面的随机位置) 插入一个初始速度为 v_i 的 Ar 分子, 当气体分子与表面完成碰撞并再次反弹回截断距离之上时, 认为散射过程结束, 同时记录气体分子的反射速度 v_f 用于计算切向动量系数和统计反射速度分布函数, 然后再重新随机插入一个 Ar 分子并重复上述过程, 直至完成程序设定的散射数目.

模拟过程中, 气体分子可能会在表面上发生吸附, 从而被束缚在表面上并滞留很长的时间. 此时, 如果不对模拟时间做出限制, 则会浪费大量的计算时间, 降低模拟的效率. 在不同的文献中, 研究者们采用了 20—50 ps 不等的模拟时间限制 [34,35], 在不影响模拟结果的前提下, 为了提高计算的效率, 本文将模拟的时间限制在 30 ps 以内.

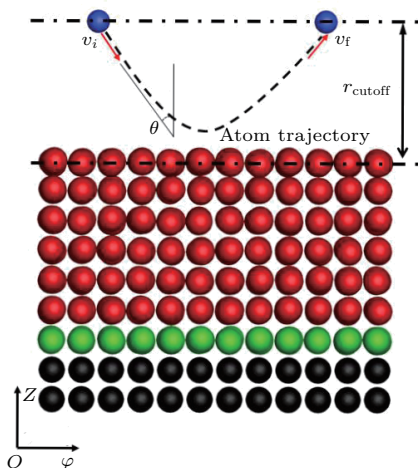


图5 气体分子在表面散射过程的分子动力学模拟示意图
Fig. 5. Molecular dynamics scheme for scattering process of gas atom on solid surface.

3 结果与讨论

3.1 气体分子在光滑表面的散射特性

本节针对气体分子在光滑表面的散射特性展开研究. 采用抽样法计算了气体分子在不同温度和宏观速度下的切向动量适应系数; 采用粒子束方法得到了气体分子在表面上的运动轨迹及动量变化曲线以及散射后的速度分布.

3.1.1 温度对切向动量系数的影响

为了验证方法的可靠性, 本文将计算得到的结果与文献中微流动模拟的结果进行了对比. 氩和铂的流动系统经常被用来研究气体与表面的相互作用, Sun 通过收集纳米通道内氩气分子在金属铂表面碰撞前后的速度, 统计平均后计算得到 100—350 K 范围内的切向动量系数. 在本文的计算中, 作者使用和 Sun 的算例中一致的势能函数参数, 通过速度抽样方法, 计算得到了 150—450 K 范围内的切向动量适应系数. 本文和文献的结果都展示在图 6 中, 通过对比, 发现二者符合得很好, 这说明本文采用速度抽样法计算切向动量适应系数具有相当的可靠性.

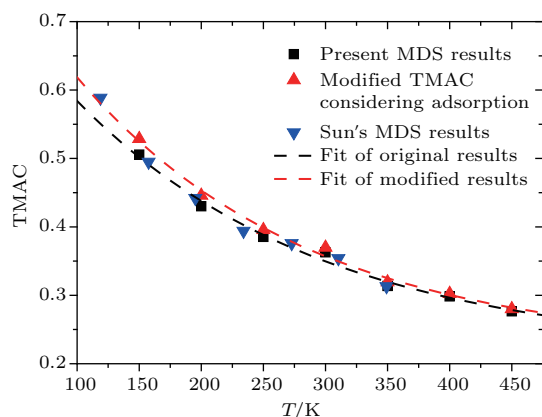


图6 不同温度条件下 TMAC 的分子动力学模拟结果与文献结果的对比
Fig. 6. Comparison of TMAC value between present work and Sun's results.

值得注意的是, 由于 Sun 的计算是在模拟流动的过程中进行的, 并未考虑气体分子在表面被吸附的情况. 和文献有所不同, 本文通过气体分子在表面停留的时间定义了气体分子被表面吸附的情况, 并计算了不同温度条件下气体分子在表面的被吸附概率, 如图 7 所示. 从图 7 中可知, 在温度为 150 K 时, 气体分子的吸附概率达到了 0.05 左右, 随着温度的升高其数值逐渐降低, 当温度为 450 K 时, 其数值降低到了 0.005 以下, 其影响基本可以忽略不计. 一般认为气体分子被表面吸附后, 气体分子在动量上和表面原子进行了充分的适应, 解吸附后的速度分布符合漫反射规律即平均动量为 0. 因此, 考虑吸附情况的 TAMC 和未考虑吸附情况的 TMAC 的关系为

$$TMAC_{\text{Modify}} = TMAC(1 - \xi) + \xi, \quad (6)$$

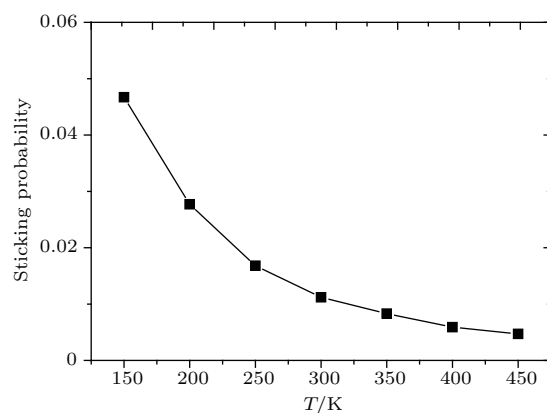


图7 不同温度下的气体分子吸附概率
Fig. 7. Sticking probability of gas molecular under different temperature.

其中 ξ 为氩气分子在表面的吸附概率. 修正后的TMAC也展示在图6中, 其数值比不考虑吸附情况时的TMAC数值稍大.

3.1.2 气体分子在光滑表面的动力学特性

采用速度抽样法计算切向动量适应系数时, 气体分子入射时的速度和角度都是随机的, 得到的切向动量系数实际上是特定温度条件下所有能态的气体分子对表面状况切向动量适应的总体衡量. 然而, 入射速度的随机性对研究气体分子在固体表面的动力学特性是不利的, 如果能够确定气体分子入射的能量和方向, 减少不确定性, 散射特性的定量分析则相对比较容易实现. 接下来本文采用粒子束方法, 确定气体分子入射的速度和方向, 计算获得反射分子的速度分布, 通过定量分析, 研究气体分子与表面的碰撞对气体分子散射的影响规律.

在特定温度条件下, 所有入射到表面的气体分子的平均动能及平均速率分别为 $2k_bT$, $2\sqrt{k_bT/m_{Ar}}$. 在本节中, 设置了四组算例, 入射速度的大小为平均速率的倍数, 即: $2C\sqrt{k_bT/m_{Ar}}$, 其中 C 的取值分别为0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 通过这几组算例来考察入射速度对气体分子散射特性的影响. 模拟中, 气体温度为300 K, 入射的方位角 φ 和极角 θ 均设定为 45° , 入射气体分子的速度和动能如表2所列, 由于 X, Y 方向的动量和动能分量相同, 表中只列举了 X 方向的数值.

由于表面原子的周期性分布及热运动, 气体分子在表面上的不同位置处会受到不同的势能作用影响, 这是决定气体分子在表面上的运动轨迹的主要因素. 假定表面原子静止, 将气体原子遍历表面

第一层原子以上空间的所有位置, 可以得到表面原子施加在气体分子上的分子间相互作用势能分布云图. 将三维的势能分布云图沿特定位置进行切片, 可以获得如图8(a)和图8(b)所示的气体分子在 XOY 平面及 YOZ 平面上的相互作用势能分布云图. 从图中可以看出, 在距离壁面第一层原子较远处, 气体分子所受势能为负, 其数值较小, 同时分布也比较均匀, 此时气体分子受到表面原子施加的作用力为吸引力. 当气体分子逐渐靠近表面时, 势能的数值随之增大并呈现出一定的波动, 这时气体分子仍受到吸引力. 最终, 当气体分子非常靠近壁面原子时, 势能突然转变为正, 数值也急剧增大, 气体分子受到非常强的排斥力.

表2 粒子束方法的入射气体分子状态表

Table 2. Mean values of velocity and energy of incident molecular.

C	$U_{in}/\sigma/\tau$	$W_{in}/\sigma/\tau$	KEX_{in}/ε	KEZ_{in}/ε	KE_{in}/ε
0.5	0.7912	-1.1180	0.313	0.6261	1.2521
1.0	1.5825	-2.2379	1.0148	2.5042	5.0083
1.5	2.3737	-3.3569	2.8172	5.6343	11.2687
2.0	3.1649	-4.4759	5.0054	10.0167	20.0334

图9(a)—(c)分别为气体分子与表面碰撞1次、2次及多次后反射的轨迹图, 图9(d)—(f)为相应的速度随时间的变化曲线. 观察气体分子在表面的运动轨迹, 将气体分子在表面的散射过程归纳为如图10所示的一般性流程, 即气体分子以一定的速度入射, 与表面发生碰撞后与表面完成能量交换, 如果气体分子获得足够的能量摆脱表面势阱的束缚,

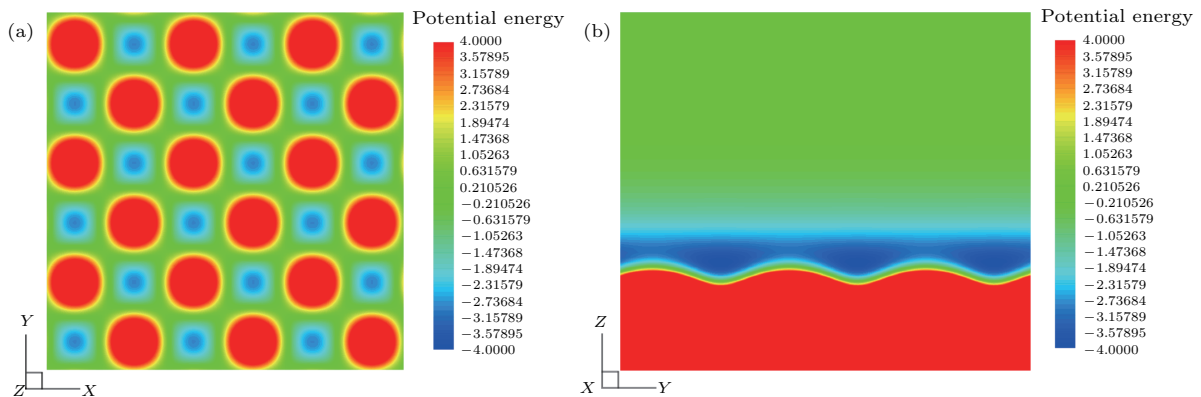


图8 光滑表面对气体分子施加的相互作用势能大小云图 (a) 距离表面 1.0σ 处, XOY 平面的势能云图; (b) $X = 0.575\sigma$ 处, YOZ 平面的势能云图

Fig. 8. Potential energy contour of Ar molecule applied by smooth surface: (a) Potential energy contour of XOY plane at the height of 1.0σ above the surface; (b) potential energy contour of YOZ plane at the position of $X = 0.575\sigma$.

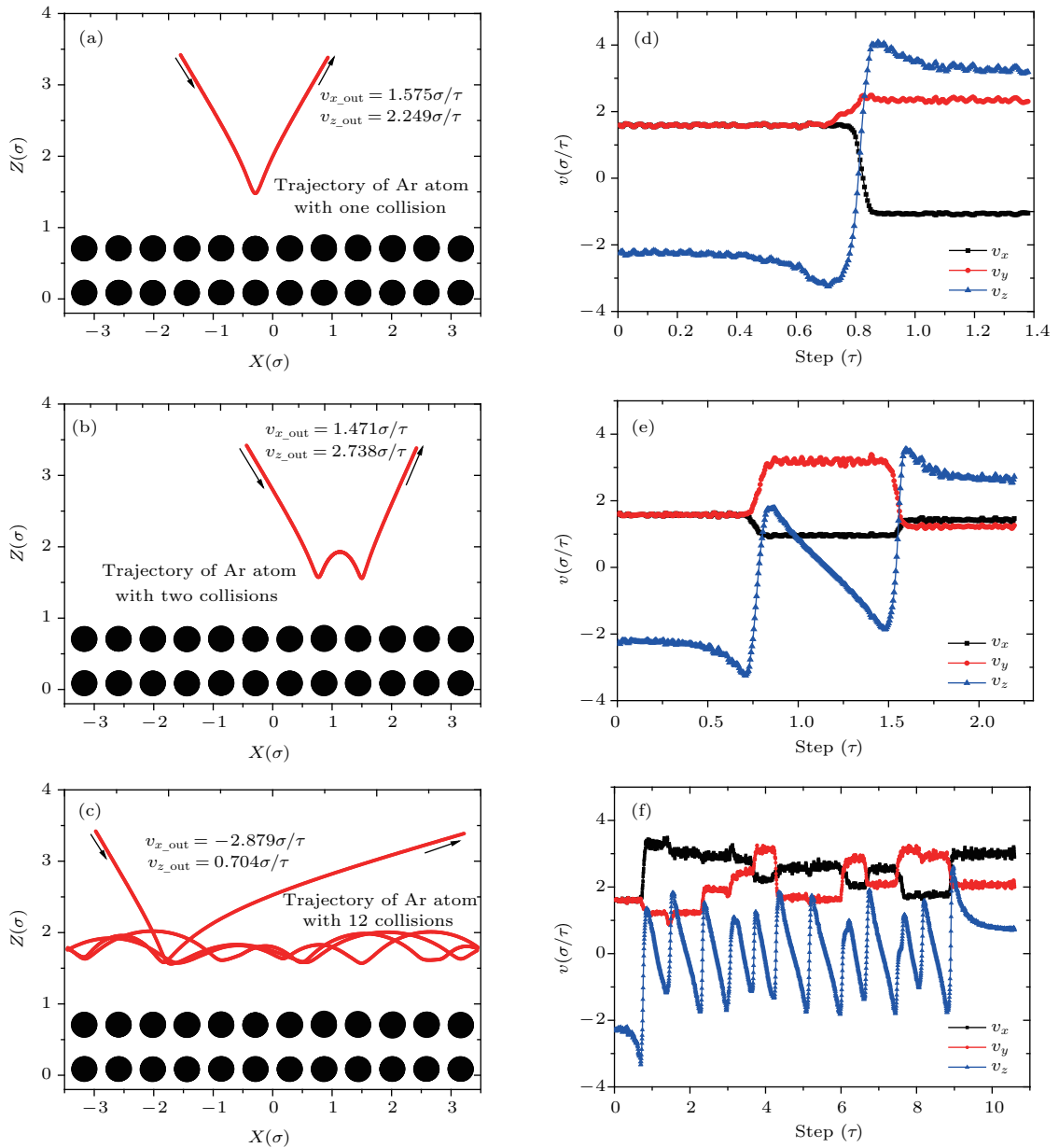


图9 气体分子在光滑表面散射的典型轨迹及对应的速度随时间变化曲线 (a), (b), (c) 分别为气体分子在表面经历1次、2次、12次碰撞后散射的轨迹; (d), (e), (f) 为对应的气体分子速度随时间的变化曲线

Fig. 9. Typical collision trajectories and curves of the velocities versus time on a smooth surface.

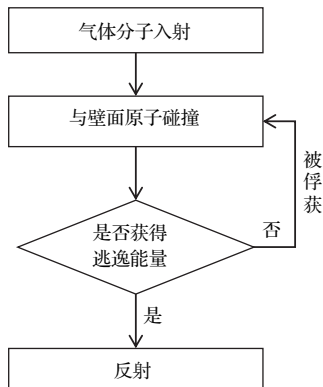


图10 气体分子在表面的散射过程

Fig. 10. General scattering process of gas molecule on solid surface.

则气体分子完成反射, 否则气体分子将会被表面俘获并发生下一次碰撞, 直到气体分子获得足够的能量从表面逃逸为止. 碰撞过程中, 当气体分子非常接近表面原子时, 分子间相互作用力变为排斥力并急剧增大, 导致气体分子的动量在极短时间内发生改变. 除了碰撞导致气体分子动量的瞬时变化外, 气体分子在碰撞前由于表面的吸引力作用, 法向动量增大, 切向动量基本保持不变; 当碰撞发生后, 气体分子逃离表面的束缚时, 也会受到表面吸引力的作用而导致法向动量减小, 切向动量亦基本保持不变. 图 11 (a)—(c) 分别为气体分子在 YOZ 平面

上的三个相互作用势能分量的分布云图, 切向方向的势能作用由于表面原子的周期性分布而相互叠加并抵消, 法向的势能作用则不会. 之所以会出现

切向动量和法向动量在散射过程中出现不同的变化规律, 正是由于势能分布在切向和法向的分布不一致导致的.

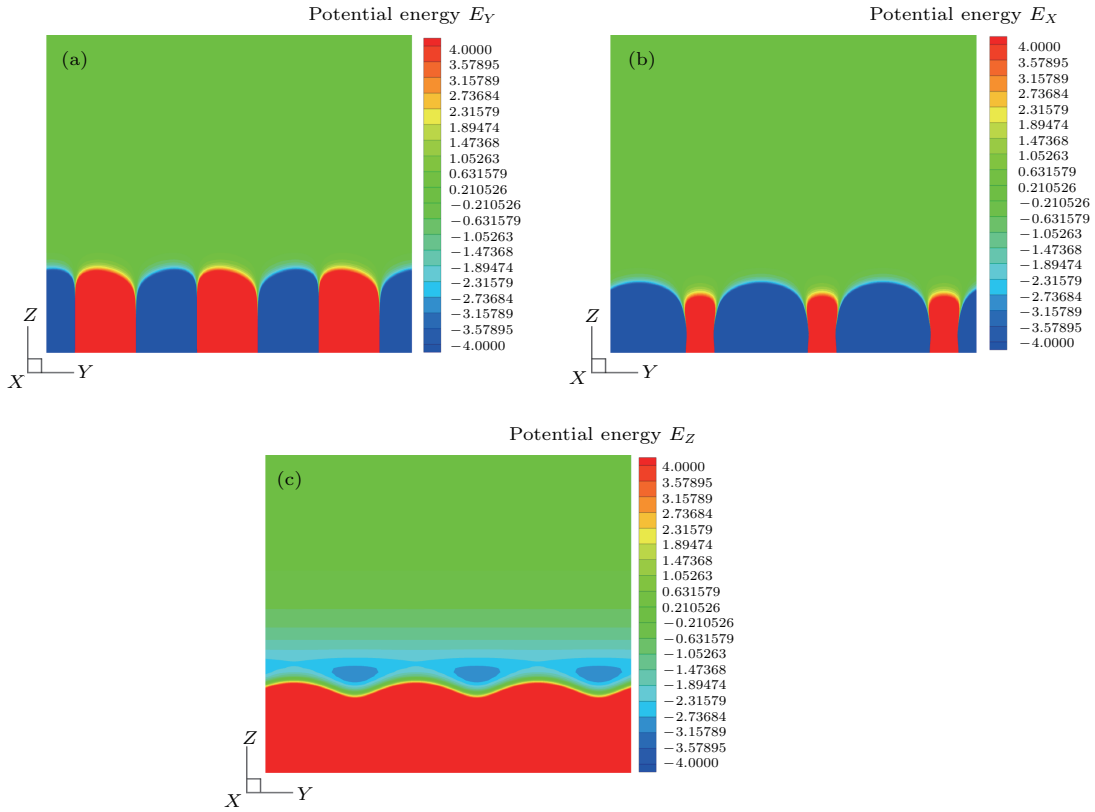


图 11 光滑表面对气体分子施加的相互作用势能大小的各分量云图

Fig. 11. Contours of three potential energy components applied by surface atoms in the YOZ plane.

碰撞是气体分子与表面交换能量的重要途径, 为了研究碰撞对散射的影响规律, 本文根据气体分子与壁面的碰撞次数对散射进行了分类, 统计了气体分子经过不同碰撞次数后散射的概率、散射后的平均速度及平均动能, 如表 3 所列. 由表 3 中数据可知, 随着入射速度的增大, 气体分子发生一次碰撞后散射的概率增大. 例如, 当 $C = 0.5$ 时, 气体分子仅有 44% 的概率发生一次碰撞后散射; 但当 $C = 2.0$ 时, 气体分子发生一次碰撞后散射的可能性则达到了 98%. 当气体分子以系统温度对应的平均速度入射, 即 $C = 1.0$ 时, 反射后的气体分子平均能量基本保持不变; 当入射能量小于平均能量时 ($C = 0.5$), 反射后的气体分子平均能量由入射前的 1.25ϵ 增大到 1.78ϵ ; 当入射能量大于平均能量时 ($C = 1.5, 2.0$), 反射后的气体分子平均能量相比于入射能量有所减小. 另外, 随着入射速度的增大, 反射切向速度和入射切向速度的比值逐渐增大. 例如, 当 $C = 0.5$ 时, 气体分子散射后与入射前的平

均切向速度比为 0.26, 当 $C = 2.0$ 时这一比值增大为 0.78. 由此可见, 气体分子入射时的切向速度越大, 其越容易保持原有的切向速度特征.

气体分子经过不同碰撞次数后散射的平均速度和能量也列举在表 3 中, 由数据可知, 气体分子经过多次碰撞后更倾向于保持原有的速度特征, 例如当 C 为 1.0 与 1.5 时, 散射后的平均切向速度分别为 $1.47\sigma/\tau$, $2.52\sigma/\tau$, 对应于入射切向速度 $1.58\sigma/\tau$ 和 $2.37\sigma/\tau$, 总体上切向速度变化很小. 而经过一次碰撞后散射的平均切向动量则有比较明显的损失.

不同入射速度下, 对应的反射速度分布如图 12 所示, 反射速度总体上呈现出一种典型的“头肩式”分布, 这种分布的峰值(头)在入射速度值处, 第二峰值(肩)在 0 附近. 入射速度较小时, 由于入射速度 $0.79\sigma/\tau$ 和 0 较为接近, 反射速度分布的“头肩式”特征不是很明显. 以入射速度为 $1.58\sigma/\tau$ 的情况为例, 气体分子经过不同碰撞次数后反射的速度分布如图 13 (a)—(c) 所示. 从图中可以看出,

表3 不同入射速度条件下, 气体分子在光滑表面上发生不同碰撞次数的概率以及散射后的平均速度及能量值
 Table 3. Mean velocity and energy values of outgoing gas molecular on a smooth surface under different incident velocities.

C	Collisions	Probability	$U_{out}/\sigma/\tau$	$W_{out}/\sigma/\tau$	KEX_{out}/ε	KEZ_{out}/ε	KE_{out}/ε
0.5	1	0.4413	0.1049	1.2825	0.4421	0.9973	1.8790
	2	0.1539	0.3953	1.2671	0.3954	0.9896	1.7808
	3	0.3139	0.2868	1.1816	0.4091	0.8774	1.6983
	≥ 4	0.0909	0.0997	1.1017	0.3521	0.7728	1.4725
	Average	0.2062	1.2320	0.4164	0.9381	1.7702	
1.0	1	0.7598	0.8721	2.2641	1.1309	2.9279	5.1931
	2	0.1117	1.5232	1.8048	1.5396	1.9383	5.0241
	3	0.1181	1.4255	1.6519	1.5353	1.6638	4.7331
	≥ 4	0.0104	1.3145	1.5394	1.5149	1.4701	4.4771
	Average	1.0148	2.1329	1.2284	2.6529	5.1123	
1.5	1	0.9026	1.7083	3.1522	2.6008	5.6524	10.8499
	2	0.0513	2.5391	2.0935	3.6423	2.6176	9.9570
	3	0.0423	2.4873	1.8786	3.7098	2.1785	9.6856
	≥ 4	0.0038	—	—	—	—	—
	Average	1.7868	3.0387	2.7053	5.3354	10.7489	
2.0	1	0.9765	2.4309	4.0195	4.5836	9.1119	18.2935
	2	0.0130	3.4341	2.2534	6.3909	3.0646	15.6797
	3	0.0096	3.4355	1.9721	6.5847	2.4132	15.4492
	≥ 4	0.0009	—	—	—	—	—
	Average	2.4544	3.9749	4.6278	8.9626	18.2287	

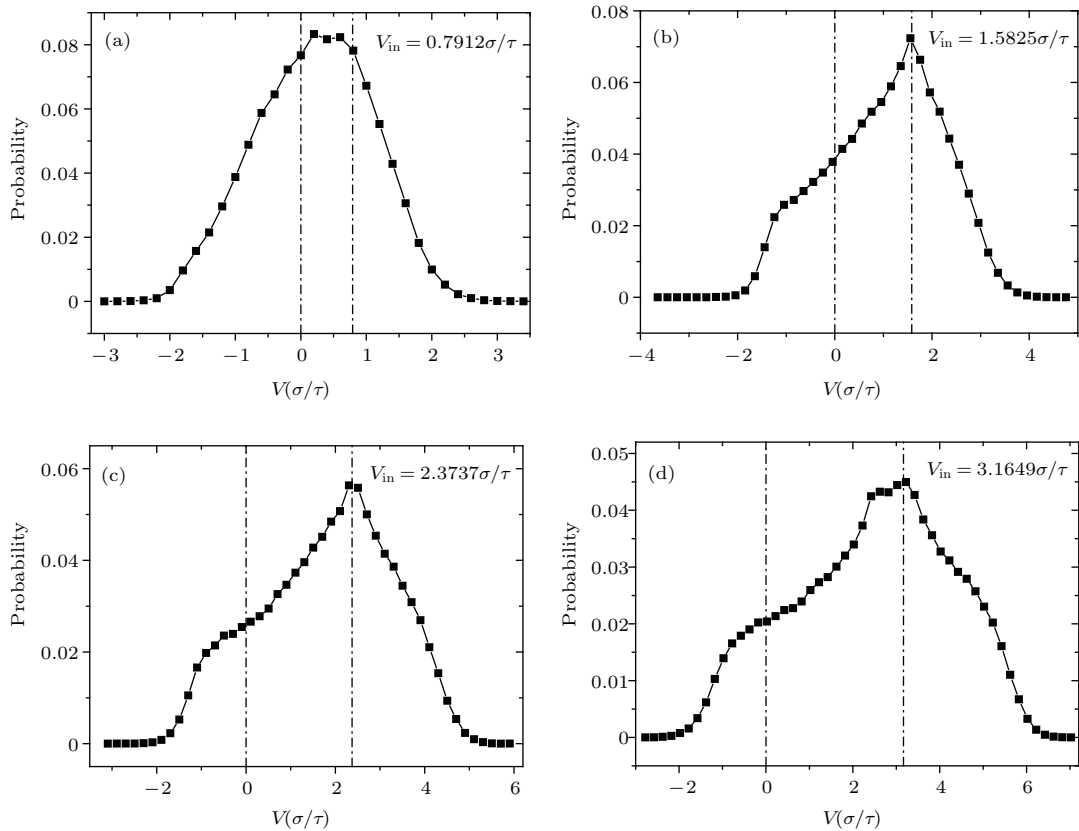


图12 气体分子以不同速度入射光滑表面后的反射速度分布
 Fig. 12. Velocity distribution of gas molecular after scattering for different incident velocities.

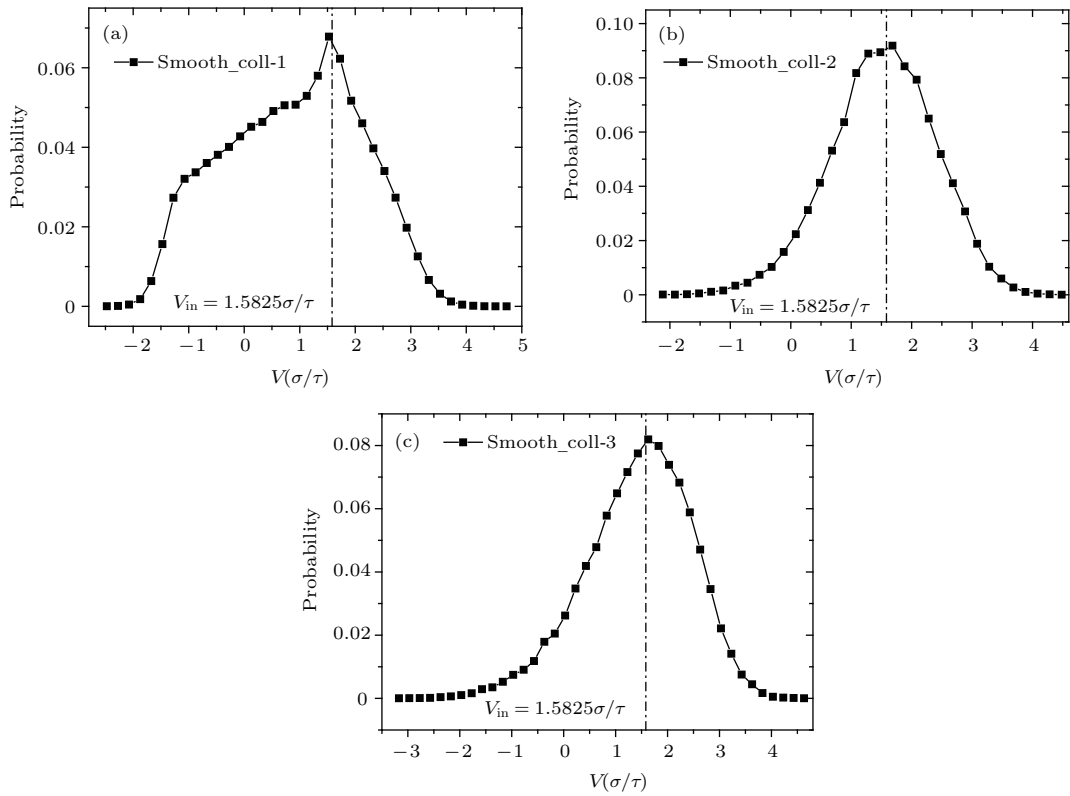


图 13 固定入射速度条件下, 气体分子在光滑表面经历 1 数碰撞 (a), 2 数碰撞 (b), 3 数碰撞 (c) 后的反射速度分布
 Fig. 13. Velocity distributions of gas molecular after 1, 2 and 3 collisions on the smooth surface under determined incident velocity.

经过 2 次和 3 次碰撞的速度分布呈现出以入射速度为中心分布, 反射分子的平均切向速度值为 $1.52\sigma/\tau$ 及 $1.43\sigma/\tau$, 和入射速度值接近, 实际上这和麦克斯韦假设中的镜面反射情况类似. 经过 1 次碰撞后的反射速度分布呈现出明显的“头肩式”分布, 可以将其分解为两种散射类型的组合: 即以入射速度为中心和以 0 为中心的分布, 分别对应于镜面反射和漫反射.

3.2 气体分子在粗糙表面的散射特性

3.2.1 粗糙度对切向动量适应系数的影响规律

图 14 为两种不同粗糙度条件下切向动量适应系数随温度的变化曲线. 从图中可知, 当壁面粗糙度高度为 0.5 A 时, 切向动量适应系数在不同温度下的数值分布在 0.8 到 0.9 之间, 相比于光滑表面时的情况, 不但在数值上有明显提高, 在分散度方面也更加集中. 这表明, 粗糙度极大地促进了切向动量与表面的适应, 同时, 粗糙度也降低了切向动量适应系数对温度变化的敏感性. 当粗糙度高度增大到 1.0 A 时, 不同温度条件下的切向动量适应系数

都接近于 1.0, 说明切向动量已经与粗糙表面完全适应, 且不再受温度变化的影响.

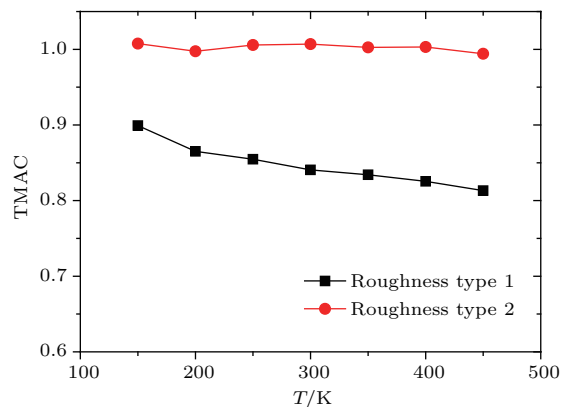


图 14 不同温度条件下气体分子对不同粗糙度表面的切向动量适应系数
 Fig. 14. TMAC values of gas molecular on rough surfaces under different temperatures.

图 15 为气体分子在两种不同粗糙度条件下的吸附概率随温度的变化曲线. 相同温度条件下, 气体分子在较粗糙的表面更加容易被表面吸附. 同时, 对于不同粗糙度高度的表面, 吸附概率都会随温度的升高而降低. 值得一提的是, 当系统温度为 150 K 时, 气体分子在粗糙度为 1.0 A 的表面的吸

附概率达到了惊人的0.27,即使在温度为450 K时,气体分子在粗糙度为0.5 Å的表面的吸附概率也达到了不可忽视的0.069.上述数据表明,相较于光滑表面,气体分子更容易被束缚在粗糙表面的原子缝隙中,并在表面滞留很长的时间,表面性质会因为气体分子的吸附而发生改变,进而对流动造成难以避免的影响.

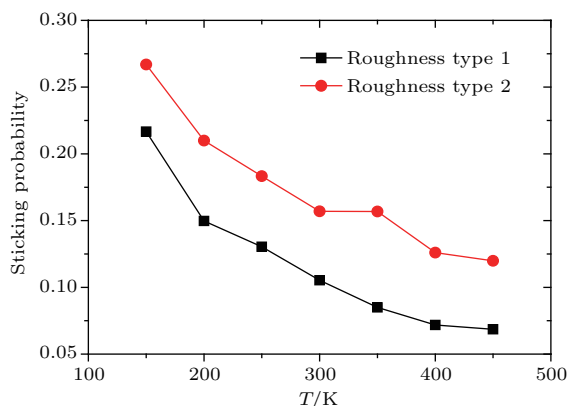


图 15 不同温度条件下,气体分子在不同粗糙度表面的吸附概率

Fig. 15. Sticking probability of gas molecular on rough surfaces under different temperatures.

3.2.2 气体分子在粗糙表面的动力学特性

图 16 为粗糙度为 1.0 Å 的粗糙表面势能分布云图,和光滑表面不同,粗糙表面的势阱更深,且表面原子间隙更宽.图 17 (a)—(c) 分别为气体分子与表面碰撞 1 次、2 次及多次后反射的轨迹图,图 17 (d)—(f) 为相应的速度随时间的变化曲线.相对于光滑表面,气体分子能更加深入粗糙表面的间隙,从而和表面原子进行完全的能量和动量交换.

当气体分子进入粗糙度间隙后,其在水平方向也会受到表面原子的作用力影响,这导致气体分子水平方向的动量在碰撞之外的时间内也会经历连续的变化.

固定入射速度 ($1.58\sigma/\tau$) 条件下,统计得到气体分子在不同粗糙度表面上经过不同碰撞次数后散射的概率、散射后的平均速度及平均动能如表 4 所列.从表中数据可知,随着粗糙度的增大,反射后的气体分子的切向速度、法向速度、切向能量、法向能量和总能量都随之减小;当粗糙度高度增大到 1.0 Å 时,反射气体分子的平均切向速度为零,这表明气体分子的切向动量完全和壁面适应;随着粗糙度的增大,气体分子与壁面发生一次碰撞后反射的概率减小,表明粗糙度的增大有利于气体分子动量与能量及表面温度适应.此外,与气体分子在光滑表面上的散射规律不同,在粗糙表面上,气体分子与表面的碰撞次数越多,能量和动量损失越严重,同时,粗糙度的增大会加剧这种能量损失的状况.

图 18 和图 19 分别显示了入射速度为 $1.58\sigma/\tau$, 气体分子在粗糙度为 0.5 Å 和 1.0 Å 的粗糙表面经过不同碰撞次数后的反射速度分布.在粗糙表面,气体分子经过不同碰撞次数后的散射速度分布趋于相似,大致都表现为在 0 附近的正态分布.不同粗糙度表面上,气体分子的反射速度分布函数分布如图 20 所示,其并未表现出光滑表面上散射后气体速度的“头肩式”分布,这说明粗糙度的出现改变了气体分子与表面的能量和动量交换模式,其最直接的影响就是导致气体分子的平均切向动量消失.

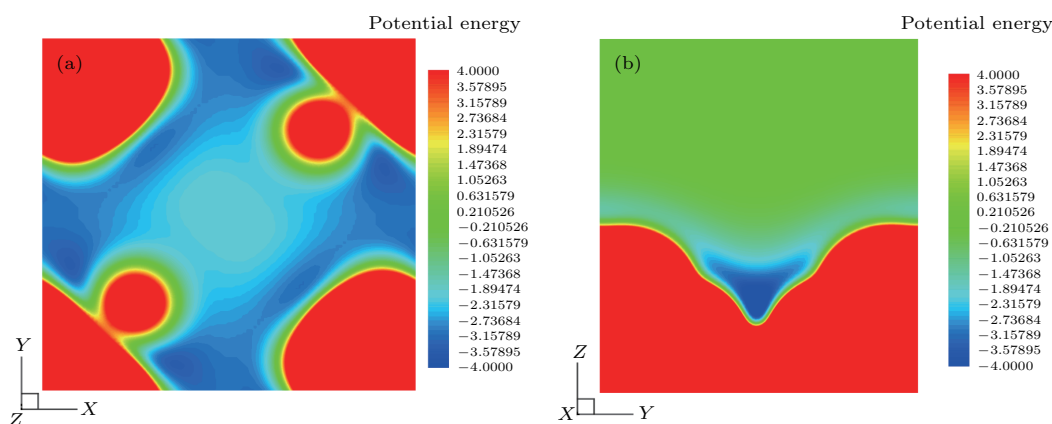


图 16 粗糙表面对气体分子施加的相互作用势能大小云图 (a) 距离表面 1.0σ 处, XOY 平面的势能云图; (b) $X = 1.725\sigma$ 处, YOZ 平面的势能云图

Fig. 16. Potential energy contour of Ar molecule applied by rough surface: (a) Potential energy contour of XOY plane at the height of 1.0σ above the surface; (b) potential energy contour of YOZ plane at the position of $X = 1.725\sigma$.

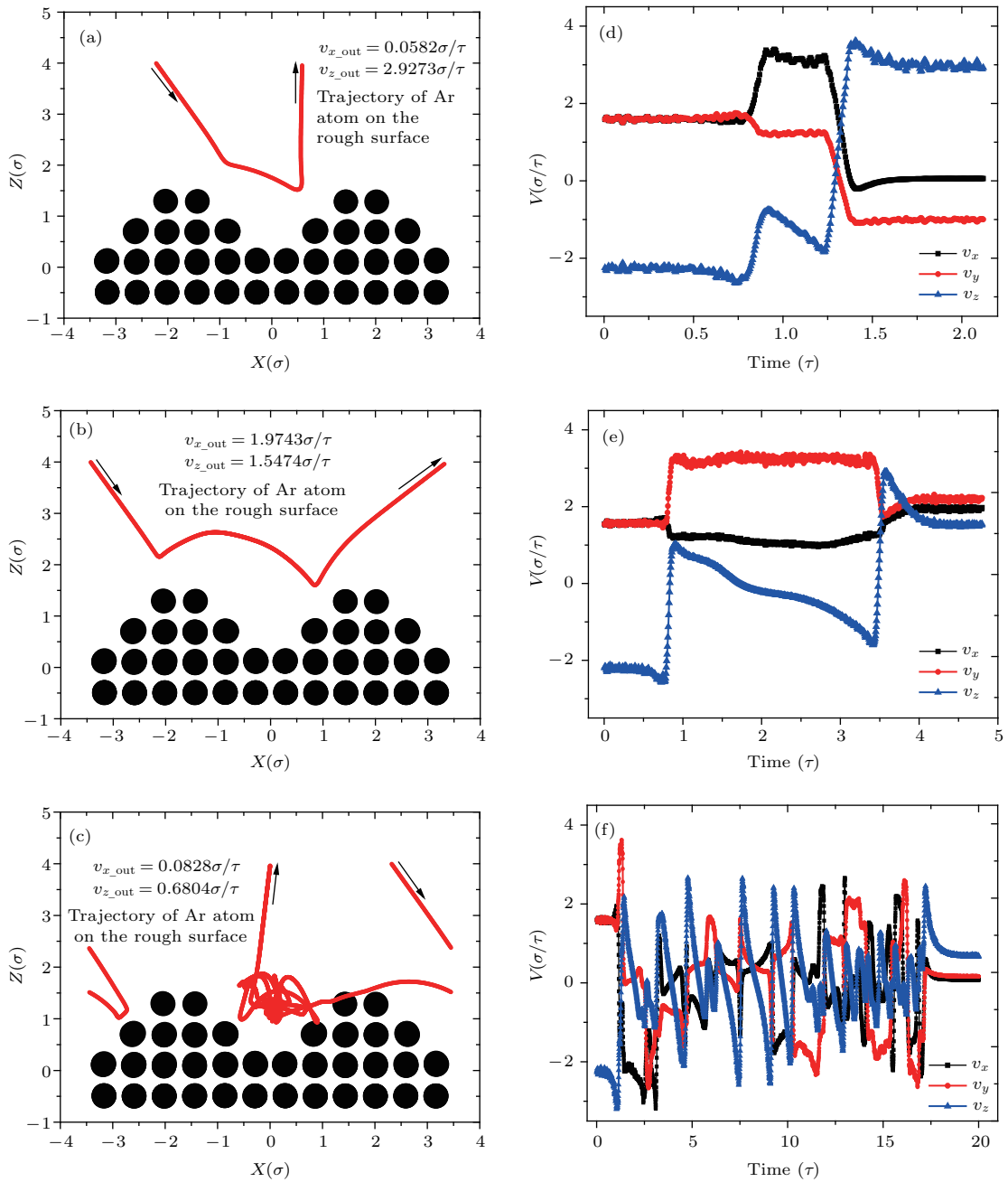


图 17 气体分子在粗糙表面散射的典型轨迹及对应的速度变化曲线 (a), (b), (c) 分别为气体分子在表面经历 1 次、2 次、12 次碰撞后散射的轨迹; (d), (e), (f) 为对应的气体分子速度随时间的变化曲线

Fig. 17. Typical collision trajectories and curves of the velocities versus time on a rough surface.

4 结 论

本文针对气体分子与表面相互作用这一物理过程, 采用分子动力学模拟研究了单个气体分子在光滑和粗糙表面上的散射, 分别采用了两种速度取样方法完成了气体分子对表面的切向动量适应系数和吸附概率的计算及气体分子在固体表面的动力学规律的定量分析, 得到以下结论.

1) 计算了不同温度条件下气体分子对光滑表

面 Pt(100) 的切向动量适应系数, 计算得到的数值与文献中微通道方法的结果符合得很好, 说明本文的速度抽样方法可以作为计算切向动量适应系数的有效手段. 氩分子对光滑表面的切向动量系数对系统温度表现出了一定的依赖性关系, 随着系统温度的升高, 切向动量适应系数随之减小. 同时, 气体分子在光滑表面的吸附概率也随着温度的升高而降低, 但总体上被吸附的概率不大, 基本可以忽略.

表4 特定的入射速度条件下气体分子在粗糙表面上发生不同碰撞次数的概率以及散射后的平均反射速度及能量值
 Table 4. Mean velocity and energy values of outgoing gas molecular on rough surfaces under determined incident velocity.

Roughness type	Collisions	Probability	$U_{out}/\sigma/\tau$	$W_{out}/\sigma/\tau$	KEX_{out}/ε	KEZ_{out}/ε	KE_{out}/ε
Smooth	1	0.7598	0.8721	2.2641	1.1309	2.9279	5.1931
	2	0.1117	1.5232	1.8048	1.5396	1.9383	5.0241
	3	0.1181	1.4255	1.6519	1.5353	1.6638	4.7331
	≥ 4	0.0104	1.3145	1.5394	1.5149	1.4701	4.4771
	Average	1.0148	2.1329	1.2284	2.6529	5.1123	
Type 1	1	0.7085	0.3065	2.0683	0.9561	2.6124	4.5227
	2	0.1513	0.1506	1.6551	0.8636	1.7345	3.4722
	3	0.1278	0.0184	1.3781	0.5921	1.2632	2.4481
	≥ 4	0.0124	0.0079	1.0810	0.2985	0.7696	1.3709
	Average	0.2424	1.9054	0.8875	2.2844	4.060	
Type 2	1	0.6669	-0.0557	1.8742	0.8732	2.1258	3.8801
	2	0.1424	0.0076	1.5806	0.7383	1.5866	3.0491
	3	0.1203	-0.0079	1.3101	0.5118	1.1565	2.1822
	≥ 4	0.0111	-0.0050	1.0608	0.3197	0.7643	1.4008
	Average	-0.0038	1.7407	0.7965	1.8908	3.4870	

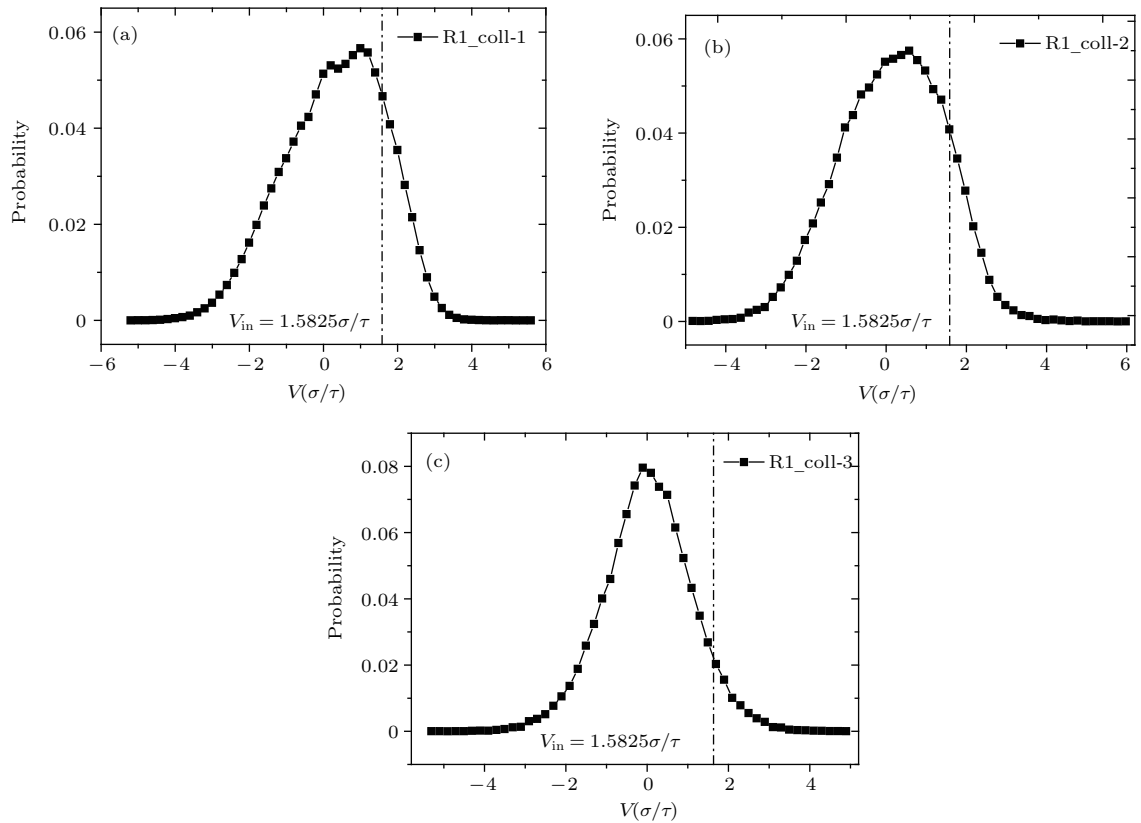


图18 固定入射速度条件下, 气体分子在粗糙度高度为0.5 A 的表面经历1次碰撞(a), 2次碰撞(b), 3次碰撞(c)后的反射速度分布

Fig. 18. Velocity distributions of gas molecular after 1, 2 and 3 collisions on the rough surface with roughness type 1 under determined incident velocity.

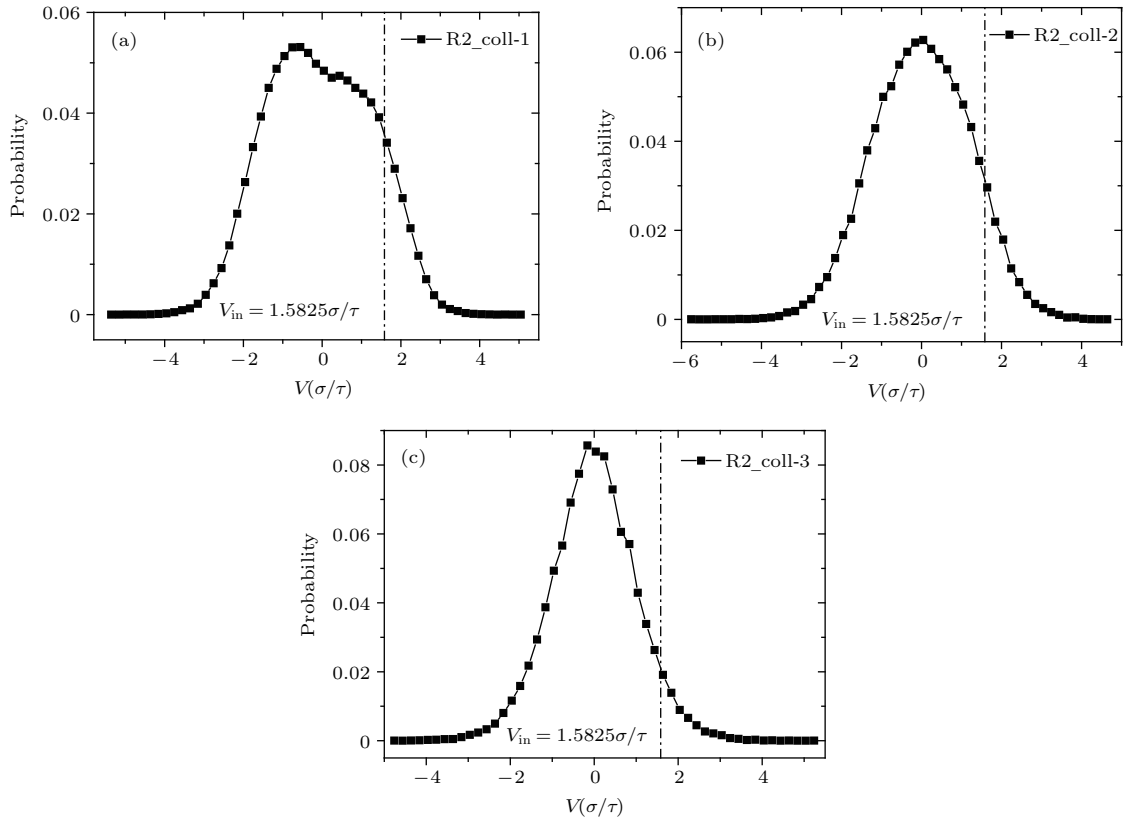


图 19 固定入射速度条件下, 气体分子在粗糙度高度为 1.0 A 的粗糙表面经历 1 数碰撞 (a), 2 数碰撞 (b), 3 数碰撞 (c) 后的反射速度分布

Fig. 19. Velocity distributions of gas molecular after 1, 2 and 3 collisions on the rough surface with roughness type 2 under determined incident velocity.

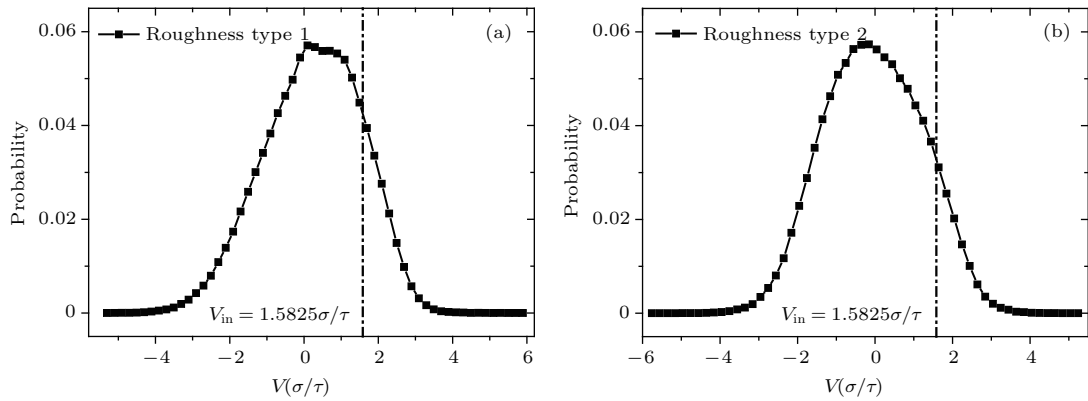


图 20 固定入射速度条件下气体分子在两种粗糙表面散射后的反射速度分布

Fig. 20. Velocity distribution of gas molecular after scattering for different rough surface.

2) 粗糙度对气体分子切向动量与表面的适应具有极大的促进作用, 相对于光滑表面, 气体分子对粗糙表面的切向动量适应系数不但在数值上增大, 而且在分散度上也更加集中. 当粗糙度足够大时, 不同温度条件下的气体分子对表面的动量适应系数都接近于 1.0, 对温度不再具有依赖性. 此外, 气体分子在粗糙表面上的吸附概率也明显增大, 系统温度较低时, 气体分子在较粗糙表面上的吸附概

率达到了 20% 以上.

3) 气体分子在表面上的碰撞是气体分子与表面交换动量和能量的重要方式, 气体分子在光滑表面上的散射方式主要分为两种: 单次碰撞后散射和多次碰撞后散射. 对于这两种散射方式, 气体分子切向动量与表面的适应规律是有区别的, 经过单次碰撞后的气体分子会丧失一部分切向动量, 而经过多次碰撞后散射的气体分子则倾向于保持原有

的切向动量. 对于粗糙表面, 表面原子的间隙较大, 势阱更深, 气体分子更容易和壁面原子进行深度的动量和能量交换. 因此, 气体分子在粗糙表面经过一次碰撞和多次碰撞后, 都会损失大部分的动量, 同时气体分子在壁面经历的碰撞次数越多, 则能量的损耗越严重.

4) 气体分子在光滑表面散射后的速度分布呈现出一种典型的“头肩式”分布, 这种分布有两个峰值, 第一峰值“头”的位置出现在入射速度值处, 第二个峰值“肩”的位置出现在0速度值处, 分别对应于麦克斯韦假设中的镜面反射和漫反射. 气体分子在粗糙表面散射后的速度分布则并未出现“头肩式”分布的特征, 其分布特征更趋近于漫反射散射模型.

参考文献

- [1] Karniadakis G, Beskok A, Aluru N 2005 *Micro Flows and Nano Flows: Fundamentals and Simulation* (New York: Springer) pp2-8
- [2] Verbridge S S, Craighead H G, Parpia J M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 013112
- [3] Padilla J F, Boyd I D 2009 *J. Thermo. Phys. Heat Tr.* **23** 96
- [4] Rovenskaya O I 2015 *Int. J. Heat Mass Trans.* **89** 1024
- [5] Hadj Nacer M, Graur I, Perrier P, Molans J G, Wuest M 2014 *J. Vac. Sci. Technol. A* **32** 021621
- [6] Shen Q 2003 *Rarefied Gas Dynamics* (Beijing: National Defense Industry Press) p121 (in Chinese) [沈青 2003 稀薄气体动力学(北京: 国防工业出版社) 第121页]
- [7] Hurlbut F C 1997 *Adv. Mech.* **27** 549 (in Chinese) [Hurlbut F C 1997 力学进展 **27** 549]
- [8] Maxwell J C 1879 *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **170** 231
- [9] Ohwada T, Sone Y, Aoki K 1989 *Phys. Fluids A* **1** 1588
- [10] Lockerby D A, Reese J M, Emerson D R, Barber R W 2004 *Phys. Rev. E* **70** 017303
- [11] Pan L S, Liu G R, Lam K Y 1999 *J. Micromech. Microeng.* **9** 89
- [12] Wu L, Bogy D B 2003 *Trans. ASME J. Tribol.* **125** 558
- [13] Lockerby D A, Reese J M 2008 *J. Fluid. Mech.* **604** 235
- [14] Li Q, He Y L, Tang G H, Tao W Q 2011 *Microfluid Nanofluid* **10** 607
- [15] Weng C I, Li W L, Hwang C C 1999 *Nanotechnology* **10** 373
- [16] Beskok A, Karniadakis G E 1999 *Microscale Thermophys. Eng.* **3** 43
- [17] Zhang W M, Meng G, Wei X Y 2012 *Microfluid Nanofluid* **13** 845
- [18] Cao B Y, Sun J, Chen M, Guo Z Y 2009 *Int. J. Mol. Sci.* **10** 4638
- [19] Markvoort A J, Hilbers P A J, Nedeaa S V 2005 *Phys. Rev. E* **71** 066702
- [20] Arya G, Chang H C, Maginn E J 2003 *Mol. Simul.* **29** 697
- [21] Yamamoto K 2002 *JSME Int. J. Ser. B* **45** 788
- [22] Cao B Y, Chen M, Guo Z Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 091905
- [23] Cao B Y, Chen M, Guo Z Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5305 (in Chinese) [曹炳阳, 陈民, 过增元 2006 物理学报 **55** 5305]
- [24] Cao B Y, Chen M, Guo Z Y 2006 *Int. J. Eng. Sci.* **44** 927
- [25] Spijker P, Markvoort A J, Nedeaa S V, Hilbers P A J 2010 *Phys. Rev. E* **81** 011203
- [26] Sun J, Li Z X 2008 *Mol. Phys.* **106** 2325
- [27] Sun J, Li Z X 2010 *Comput. Fluids* **39** 1645
- [28] Sun J, Li Z X 2011 *Heat Transfer Eng.* **32** 658
- [29] Barisik M, Beskok A 2011 *Microfluid Nanofluid* **11** 269
- [30] Barisik M, Beskok A 2012 *Microfluid Nanofluid* **13** 789
- [31] Chirita V, Pailthorpe B A, Collins R E 1993 *Appl. Phys.* **26** 133
- [32] Chirita V, Pailthorpe B A, Collins R E 1997 *Nucl. Instrum. Meth. B* **4** 12
- [33] Finger G W, Kapat J S, Bhattacharya A 2007 *J. Fluids Eng.* **129** 31
- [34] Pham T T, To Q D, Lauriat G, Leonard C 2012 *Phys. Rev. E* **86** 051201
- [35] Reinhold J, Veltzke T, Wells B, Schneider J, Meierhofer F, Colombi Ciacchi L, Chaffee A 2014 *Comput. Fluids* **97** 31
- [36] Kuscer I 1974 *Proceeding of the Ninth International Symposium* Goettengen, Germany, July 15-20, 1974 p21
- [37] Maruyama S 2000 *Advances in Numerical Heat Transfer* (Vol.2) (Boca Raton: CRC Press) pp189
- [38] Rapaport D C 2004 *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (New York: Cambridge University Press) pp4-5

Molecular dynamics simulations on scattering of Ar molecules on smooth and rough surfaces*

Zhang Ran Chang Qing Li Hua[†]

(College of Aeronautics and Astronautics, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

(Received 29 August 2018; revised manuscript received 27 September 2018)

Abstract

Molecular dynamics method is used to investigate the scattering characteristics of Ar molecule on smooth and rough Pt(100) surface. In this paper, a velocity sampling method is proposed to obtain the tangential momentum accommodation coefficients (TMACs) and the sticking probabilities of gas molecules on smooth and rough surface under different temperature conditions. The results show that the TMAC and the sticking probability decrease with increasing temperature under smooth surface condition. The results of our work are in excellent agreement with the results of the reference for a three-dimensional gas flow in a nanochannel. Unlike the scenario of smooth surfaces, the roughness of rough surfaces greatly promotes the accommodation of tangential momentum between the gas molecules and surfaces. When the roughness becoming larger, the TMAC approaches to 1.0 and the sensitivity to temperature decreases gradually. Unlike the relationship between TMAC and roughness, although the sticking probability of gas molecules increases with roughness increasing, its dependence on temperature does not change. Furthermore, the beam method where the incident velocity and angle are determined is used to quantitatively analyze the scattering characteristics of gas molecules on different surfaces. According to the number of collisions between gas molecule and the surface, we classify the scattering of gas molecules on a smooth surface into two types: single collision scattering and multiple collision scattering. For those gas molecules that experience one collision, their average tangential momentum decreases to a certain extent, however, the gas molecules scattered after multiple collisions tend to maintain the original tangential momentum. For gas molecules reflected from the smooth surface, their velocity distribution exhibits a typical bimodal distribution. The position of the first peak appears at the incident velocity value, and the position of the second peak appears at a velocity value of zero. Regarding rough surfaces, the existence of roughness changes the mode of exchange of momentum and energy between gas molecules and walls, resulting in a significant decrease in the average tangential momentum of gas molecules scattered on rough surfaces. Besides, the more the gas molecules colliding on the surface, the more severe the energy loss after scattering will be. For gas molecules reflected from the rough surfaces, their velocity distribution conforms to the characteristics of Gaussian distribution.

Keywords: gas-surface interaction, surface roughness effects, sticking probability, tangential momentum accommodation coefficient

PACS: 34.35.+a, 47.11.Mn, 34.50.-s, 47.45.Gx

DOI: 10.7498/aps.67.20181608

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11472004).

† Corresponding author. E-mail: zr07024221@126.com