

УДК 544.3.03, 536.23

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЕРЕНОСА ИЗОТОПОВ ГЕЛИЯ И ВОДОРОДА МЕТОДАМИ ТЕРМОДИНАМИКИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Ю.А. Богданова*, И.В. Маклашова, А.Д. Трофимова, А.А. Егоров

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, 115409, Россия

* e-mail: bogdanova.youlia@bk.ru

Поступила в редакцию: 31.10.2023

После доработки: 2.11.2023

Принята к публикации: 06.02.2024

В данной работе проанализированы аналитические выражения, имеющиеся в литературе, для расчета коэффициента вязкости и теплопроводности, полученные из кинетической теории Чепмена-Энскога. Предложена модификация выражений с учетом расчетного значения фактора сжимаемости $Z=PV/RT$, полученного в результате термодинамических расчетов с использованием теоретической модели уравнения состояния на основе теории возмущений. Для валидации модифицированных выражений рассмотрена модель Грина-Кубо для моделирования свойств переноса методом молекулярной динамики. Эта модель позволяет в рамках одного расчета одновременно вычислять как значение вязкости, так и теплопроводности, предварительно выполнив статирование системы в NpT -ансамбле. Проведено молекулярно-динамическое и термодинамическое моделирование свойств переноса индивидуальных изотопов гелия и водорода в области давлений 1–2000 атм и в интервале температур 200–3000 К. Определены значения коэффициентов вязкости и теплопроводности в рассматриваемом диапазоне давлений и температур. Показано, что применение модифицированных аналитических выражений для коэффициентов переноса позволяют рассчитать значения вязкости и теплопроводности изотопов гелия и водорода с учетом реального давления в системе в согласии с экспериментальными данными и результатами моделирования методом молекулярной динамики широком диапазоне изменения давлений и температур, включая сверхкритическую область.

Ключевые слова: свойства переноса, коэффициент теплопроводности, коэффициент вязкости, теория возмущений, межмолекулярный потенциал взаимодействия, уравнение состояния, флюиды, изотопы, гелий, водород.

DOI: 10.26583/vestnik.2024.285

EDN РСУННУ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время с развитием компьютерных технологий и высокопроизводительных вычислительных систем моделирование свойств веществ представляет большой интерес при решении практических задач в различных областях науки и промышленности. Широко известны полуэмпирические модели уравнений состояния (УРС), однако они имеют слабую физическую обоснованность, а также дают нереалистичные результаты в тех областях, где эмпирические константы не подбирались. В связи с этим актуальной является разработка теоретических моделей уравнения состояния, основанных на законах статистической физики и реалистичных потенциалах взаимодействия молекул. В свою очередь, достоинство методов молекулярной динамики – возможность моделирова-

ния атомных ансамблей как в условиях термического равновесия, так и при быстропротекающих неравновесных процессах.

Следовательно, реалистичное моделирование теплофизических свойств и свойств переноса веществ на основе теоретически обоснованных уравнений состояния и методами молекулярной динамики в тех областях, где проведение натуральных экспериментов невозможно, имеет фундаментальное научное значение и представляет значительный практический интерес для применения в различных областях науки и техники.

Таким образом, целью данной работы является анализ существующих аналитических выражений для расчета свойств переноса веществ, модификация аналитических выражений для расчета коэффициента вязкости и теплопроводности веществ, проведение молекулярно-

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЕРЕНОСА ИЗОТОПОВ ГЕЛИЯ И ВОДОРОДА МЕТОДАМИ ТЕРМОДИНАМИКИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

динамических расчетов для валидации термодинамических расчетов для газовых систем, содержащих изотопы гелия и водорода.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Теория возмущений, на основе которой стало возможным физически обоснованно рассчитывать термодинамические свойства флюидов при высоких давлениях, базируется на основных законах статистической механики в рамках следующих главных допущений. Рассматривается большой ансамбль молекул в заданном объеме V при известной температуре T . Считается, что все частицы взаимодействуют друг с другом посредством парного межмолекулярного потенциала. Понятие парного потенциала подразумевает, что взаимодействие двух частиц зависит только от их взаимного расположения и не зависит от положения каких-либо других частиц. Считается, что потенциал φ_{ij} взаимодействия молекулы i с молекулой j является сферически симметричным, т.е. зависит от единственной пространственной координаты r , представляющей собой расстояние между центрами инерции этих двух молекул: $\varphi_{ij} = \varphi_{ij}(r)$. Все парные потенциалы описывают взаимодействие, для которого характерно отталкивание при малых расстояниях и притяжение – при больших. Такие потенциалы позволяют на качественном уровне правильно описывать многие физические явления и свойства веществ.

Согласно теории возмущений энергия Гельмгольца (a , следовательно, и любая другая термодинамическая характеристика, получаемая путем дифференцирования энергии Гельмгольца) ансамбля молекул при заданных значениях температуры T и объема V представляет собой сумму двух составляющих. Первая из них – энергия Гельмгольца идеального газа при тех же T и V , а вторая – избыточная величина, обусловленная межмолекулярным взаимодействием. Одна из основных задач теорий возмущений как раз и состоит в точном определении избыточной энергии Гельмгольца.

К настоящему времени авторами для расчета теплофизических характеристик газовых смесей разработано теоретическое уравнение состояния [2] на основе теории возмущений KLR [1] с использованием различных потенциалов межатомного и межмолекулярного взаимодействия. Разработанная модель УРС позволяет рассчитывать теплофизические характеристики газо-

вых смесей и параметры уравнения состояния в широком диапазоне давления и температуры с высокой точностью и быстродействием.

В данной работе для описания межчастичного взаимодействия используется двухпараметрический потенциал Леннарда-Джонса:

$$\varphi = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где r – расстояние между центрами частиц; ε – глубина потенциальной ямы; σ – расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю. Параметры σ и ε являются характеристиками атомов соответствующего вещества.

Авторами ранее были определены и валидированы параметры потенциала взаимодействия Леннарда-Джонса для изотопов гелия и водорода (табл. 1), позволяющие с высокой точностью моделировать теплофизические свойства индивидуальных изотопов и их смесевых композиций.

Таблица 1. Наборы потенциальных параметров изотопов водорода и гелия

Изотоп	$T \leq 500$ К		$T > 500$ К	
	ε/k_B , К	σ , А	ε/k_B , К	σ , А
^4He	10.8	2.588	10.8	2.57
H_2	33.3	2.968	33.3	2.948
D_2	34.9	2.948	34.9	2.938

Методика расчета коэффициентов вязкости и теплопроводности газов

Вязкость газа определяется парными соударениями составляющих его частиц. Молекулярно-кинетическая теория объясняет вязкость движением и взаимодействием молекул. В газах расстояния между молекулами существенно больше радиуса действия молекулярных сил, поэтому вязкость газов определяется главным образом молекулярным движением. Между движущимися относительно друг друга слоями газа происходит постоянный обмен молекулами, обусловленный их непрерывным хаотическим (тепловым) движением. Переход молекул из одного слоя в соседний, движущийся с иной скоростью, приводит к переносу от слоя к слою определенного количества движения. В результате медленные слои ускоряются, а более быстрые замедляются. Работа внешней силы, уравновешивающей вязкое сопротивление и под-

держивающей установившееся течение, полностью переходит в теплоту.

Вязкость газа слабо зависит от его плотности (давления), так как при сжатии газа общее количество молекул, переходящих из слоя в слой, увеличивается, но зато каждая молекула менее глубоко проникает в соседний слой и переносит меньшее количество движения (закон Максвелла). Для вязкости идеальных газов в молекулярно-кинетической теории дается следующее соотношение [3]:

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{l}, \quad (2)$$

где η – вязкость; ρ – плотность газа; \bar{v} – средняя скорость молекул; \bar{l} – средняя длина свободного пробега молекулы между двумя соударениями ее с другими молекулами. Так как возрастает с повышением температуры T (несколько возрастает также и \bar{l}), то вязкость газов увеличивается при нагревании (пропорционально). Для очень разреженных газов понятие «вязкость» теряет смысл.

Для плотных газов такое допущение не применимо. Теория вязкости плотных газов была предложена Энскогом [4], который предполагал, что передача количества движения в газе от слоя к слою осуществляется не только молекулами, центры которых проходят через разделяющую эти слои плоскость, но и молекулами, центры которых при столкновении находятся по обе стороны воображаемой плоскости раздела.

На основе литературного обзора [3–13] были проанализированы аналитические зависимости для вязкости в широком диапазоне изменения давления и температуры. Наиболее достоверными являются коэффициенты переноса, полученные из строгой кинетической теории Чепмена–Энскога с применением модели взаимодействия Леннарда-Джонса.

Аналитические выражения для расчета вязкости были проанализированы путем сравнения с имеющимися экспериментальными данными по вязкости отдельных изотопов водорода и гелия [3, 9, 10, 13, 14].

Для верификации выбраны следующие зависимости вязкости, дающие наиболее достоверные результаты. Это формула для расчета вязкости, полученная из уравнения Больцмана для твердых сфер [5]:

$$\eta_B = \frac{5}{16d^2} \cdot \sqrt{\frac{m}{\pi} k_B T}, \quad (3)$$

где $d(T, P)$ – диаметр твердых сфер; m – масса частицы; k_B – постоянная Больцмана. В [6] показано, что выражение (3) соответствует коэффициенту вязкости для идеального газа, состоящего из твердосферных частиц. Поэтому это выражение применимо лишь в области невысоких давлений, близких к атмосферному. В [8] для выражения (3) используется дополнительный числовой множитель 1.016, не имеющий физического обоснования. Наши исследования показали, что добавление этого множителя для расчета вязкости индивидуальных веществ не дает однозначного увеличения точности расчетов. Поэтому в данной работе используется классическое выражение (3), полученное из уравнения Больцмана.

Для плотных газов в области повышенных давлений в [6, 7, 8, 13] представлены аналитические выражения для расчета вязкости на основе модели твердых сфер. Все они записаны в различных переменных, однако приводят к идентичным результатам. В данной работе использовалось выражение, полученное в результате суммирования вязкости движения и вязкости за счет столкновений молекул, предложенное Энскогом для определения вязкости плотных газов [4, 13]:

$$\eta = \frac{\eta_B}{g(T, P)} \left[1 + \frac{4}{5} (4\xi g) + (4\xi g)^2 \left(\frac{4}{25} + \frac{48}{25\pi} \right) \right], \quad (4)$$

где $g = g(T, P)$ – функция распределения твердых сфер в точке контакта; $\xi = \frac{\pi}{6} \rho_N d^3$ – коэффициент упаковки твердых сфер; $\rho_N = N/V$ – численная плотность; d – диаметр твердых сфер.

Входящие в выражения (4) значения функции распределения $g(T, p)$ и диаметра d твердых сфер определяются согласно методике [15], которая является неотъемлемой частью модели УРС [2] на основе термодинамической теории возмущений.

Вклад величин, обусловленных движением и столкновением молекул, в значение вязкости (4) можно выразить следующим образом [4, 13]:

$$\eta_{\text{кин}} = \frac{\eta_B}{g(T, P)} \left[1 + \frac{4}{5} (4\xi g) \right], \quad (5)$$

$$\eta_{\text{столк}} = \frac{\eta_B}{g(T, P)} \left[(4\xi g)^2 \left(\frac{4}{25} + \frac{48}{25\pi} \right) \right]. \quad (6)$$

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЕРЕНОСА ИЗОТОПОВ ГЕЛИЯ И ВОДОРОДА МЕТОДАМИ ТЕРМОДИНАМИКИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Для верификации расчета вязкости индивидуальных веществ выбраны выражения (3)–(4), а также выражение (5), чтобы показать влияние вклада столкновений молекул в плотных газах в области повышенных давлений.

На основании выполненных в предыдущей работе исследований было показано, что при нормальном давлении все исследуемые выражения приводят к одинаковым результатам. Однако при увеличении давления расчеты на основе выражения (4) имеют более высокую точность по сравнению с выражениями (3) и (5). Также очевидно, что учет лишь движения частиц в области повышенных давлений является неверным, и необходимо дополнительно учитывать вклад от столкновений молекул, что было показано в [4, 13].

Наши исследования показали, что результаты расчетов коэффициента вязкости, согласно выражению (4), в области повышенных давлений превышают экспериментальные данные. Это обусловлено тем, что выражение (4) было разработано с использованием значений давления для потенциала жестких сфер. В данной работе аналитическое выражение (4) было скорректировано с учетом реального значения фактора сжимаемости $Z = PV/RT$, полученного на основе теоретической модели УРС [2]:

$$\eta = \frac{\eta_B}{g(T, P)} \times \left[1 + \frac{4}{5}(Z-1) + (Z-1)^2 \left(\frac{4}{25} + \frac{48}{25\pi} \right) \right], \quad (7)$$

где $Z = PV/RT$ – фактор сжимаемости.

Теплопроводность – один из видов переноса теплоты (энергии теплового движения микрочастиц) от более нагретых частей тела к менее нагретым, приводящий к выравниванию температуры. При теплопроводности перенос энергии в теле осуществляется в результате непосредственной передачи энергии от частиц (молекул, атомов, электронов), обладающих большей энергией, частицам с меньшей энергией.

На основе элементарной кинетической теории получены соотношения, связывающие теплопроводность и вязкость газов [4]:

$$\lambda = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{l} c_v = \eta \cdot c_v, \quad (8)$$

где η – вязкость; ρ – плотность газа; \bar{v} – средняя скорость молекул; \bar{l} – средняя длина свободного пробега молекулы между двумя соударениями

ее с другими молекулами; c_v – теплоемкость одной молекулы газа при постоянном объеме.

В данной работе для расчета коэффициента теплопроводности использовалось выражение, предложенное Энскогом [6]:

$$\lambda = \frac{15}{4} \cdot \frac{3k_B}{2m} \cdot \frac{\eta_B}{g(T, P)} \times \left[1 + \frac{6}{5}(4\xi g) + (4\xi g)^2 \left(\frac{9}{25} + \frac{32}{25\pi} \right) \right], \quad (9)$$

где $g = g(T, P)$ – функция распределения твердых сфер в точке контакта; $\xi = \frac{\pi}{6} \rho_N d^3$ – коэффициент упаковки твердых сфер; $\rho_N = N/V$ – численная плотность; d – диаметр твердых сфер; m – масса молекулы; k_B – постоянная Больцмана.

С учетом реального значения фактора сжимаемости данное выражение было модифицировано аналогично (9):

$$\lambda = \frac{15}{4} \cdot \frac{3k_B}{2m} \cdot \frac{\eta_B}{g(T, P)} \times \left[1 + \frac{6}{5}(Z-1) + (Z-1)^2 \left(\frac{9}{25} + \frac{32}{25\pi} \right) \right]. \quad (10)$$

Расчеты в данной работе в рамках термодинамического моделирования проводились на основе теоретической модели УРС [2] и выражений для (4), (7) – для вязкости и выражений для (9), (10) – для теплопроводности с целью исследования точности выбранных выражений.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование расчета термодинамических свойств и коэффициентов переноса проводилось с использованием программного пакета LAMMPS [16].

Рассматривается система с постоянным числом частиц N при заданном давлении p и температуре T . Под частицами подразумеваются одноатомные молекулы гелия или двухатомные молекулы водорода.

В качестве основы для выполнения расчетов свойств газов использовалась расчетная суперячейка в форме куба размером $20 \times 20 \times 20 \text{ \AA}$, содержащая 8000 частиц, равномерно распределенных по расчетной ячейке. Используются периодические граничные условия. Шаг интегри-

рования варьировался в зависимости от температуры от 4 фс (при 300 К) до 1 фс (при 3000 К). Общая длительность расчета составила от 1 до 4 нс (1000000 шагов расчета).

Вязкость является мерой способности флюида передавать импульс в направлении, перпендикулярном направлению скорости или импульса. Другими словами, это сопротивление флюида сдвигу, которое можно записать как

$$J = -\eta \nabla V_{\text{stream}},$$

где J – поток импульса в единицах импульса на площадь за время; V_{stream} – пространственный градиент скорости флюида, движущегося в другом направлении, по нормали к области, через которую течет импульс. Вязкость имеет значения, выраженные в единицах давления-времени (Па·с).

Теплопроводность является мерой способности материала передавать тепловую энергию в диффузионном режиме в соответствии с законом Фурье:

$$J = -\lambda \nabla T,$$

где J – тепловой поток в единицах энергии на площадь за время; а ∇T – пространственный градиент температуры. Таким образом, теплопроводность имеет размерность единицы энергии на расстояние за время на градус К и часто аппроксимируется как изотропная величина, т.е. как скаляр.

В программном пакете LAMMPS есть возможность реализовать шесть способов расчета вязкости и четыре метода расчета теплопроводности, включая как равновесные, так и неравновесные методы.

В данной работе для расчета коэффициентов переноса был выбран метод Грина–Кубо [17, 18], который позволяет одновременно рассчитать вязкость и теплопроводность в полностью равновесном моделировании.

Для вязкости выражение для вязкости на основе метода Грина–Кубо:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_{xz}(t_0) P_{xz}(t_0 + t) \rangle_{t_0} dt,$$

которая связывает среднее значение автокорреляции по ансамблю тензора напряжения/давления к вязкости. Это можно сделать в полностью равновесном моделировании, в отличие от двух предыдущих неравновесных методов, где импульс непрерывно течет через область моделирования.

В случае расчета теплопроводности формула Грина–Кубо связывает среднее значение авто-

корреляции по ансамблю потока тепла к теплопроводности:

$$\lambda = \frac{V}{k_B T^2} \int_0^\infty \langle J_x(0) J_x(t) \rangle dt = \frac{V}{3k_B T^2} \int_0^\infty \langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle dt.$$

Поток тепла можно рассчитать по флуктуациям потенциала на атом и кинетические энергии и тензор напряжений на атом в равновесной МД.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Изотопы гелия

Валидация выбранных аналитических выражений и методик молекулярно-динамического моделирования для расчета вязкости и теплопроводности гелия проведена на основе экспериментальных данных при 1 атм [3, 9, 14] и при повышенных давлениях [3, 14]. Результаты расчетов в сравнении с данными [3, 9, 14] для нормального давления представлены графически на рис. 1 – для вязкости и на рис. 2 – для теплопроводности в зависимости от температуры.

Для повышенных давлений представлены результаты расчетов вязкости на рис. 3 для изотерм 223, 273 и 473 К в зависимости от давления, результаты расчетов теплопроводности представлены на рис. 4 для изотерм 300, 500, 800 К в сравнении с экспериментальными данными.

В табл. 2–3 представлена статистика отклонений результатов расчета вязкости гелия по формулам (4) и (7) от данных [3, 9, 14].

Таблица 2. Статистика отклонений расчетных значений вязкости гелия от данных [3, 9, 14] при 1 атм (среднее/ максимальное значение, %) в диапазоне температур > 200 К

Выражение	223.15–1273.15 К [3]	200–2200 К [9]	200–2273 К [14]
(4)	3.64/7.98	5.62/9.24	6.84/11.18
(7)	3.64/7.98	5.62/9.24	6.84/11.18

Таблица 3. Статистика отклонений расчетных значений вязкости гелия от данных [3, 14] при повышенных давлениях (среднее/максимальное значение, %)

Выражение	223.15–298.15 К 7–70 МПа [3]	273.15–1273.15 К 0.1–50 МПа [14]
(4)	2.25/4.69	3.04/8.38
(7)	0.87/2.17	2.44/8.38

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЕРЕНОСА ИЗОТОПОВ ГЕЛИЯ И ВОДОРОДА
МЕТОДАМИ ТЕРМОДИНАМИКИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

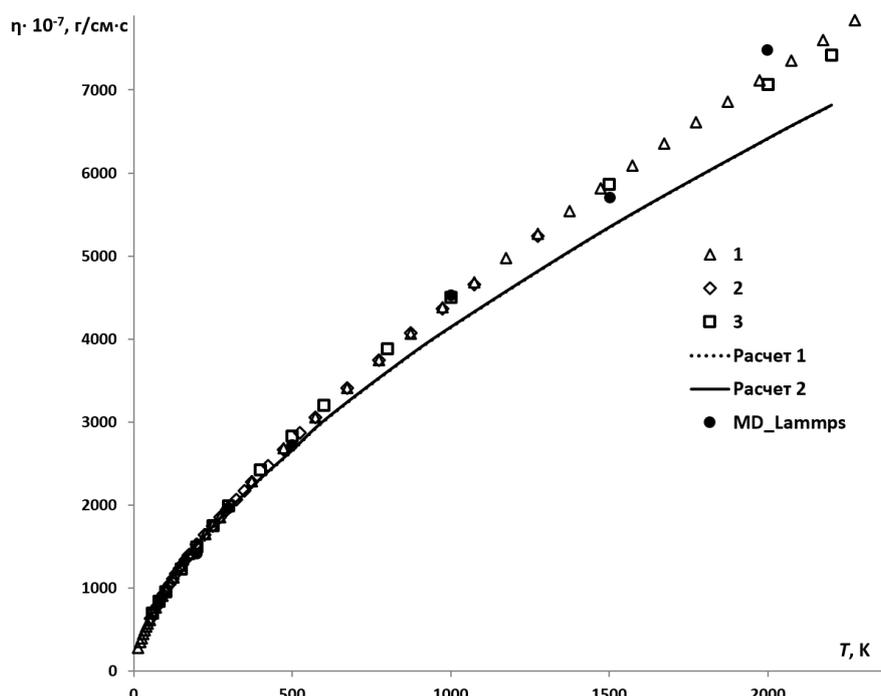


Рис. 1. Вязкость гелия в зависимости от температуры при 1 атм. Линии – результаты расчетов: расчет 1 – по формуле (4), расчет 2 – по формуле (7). Символы MD_Lammps – результаты МД-моделирования, остальные символы – экспериментальные данные: 1 – [14], 2 – [3], 3 – [9]

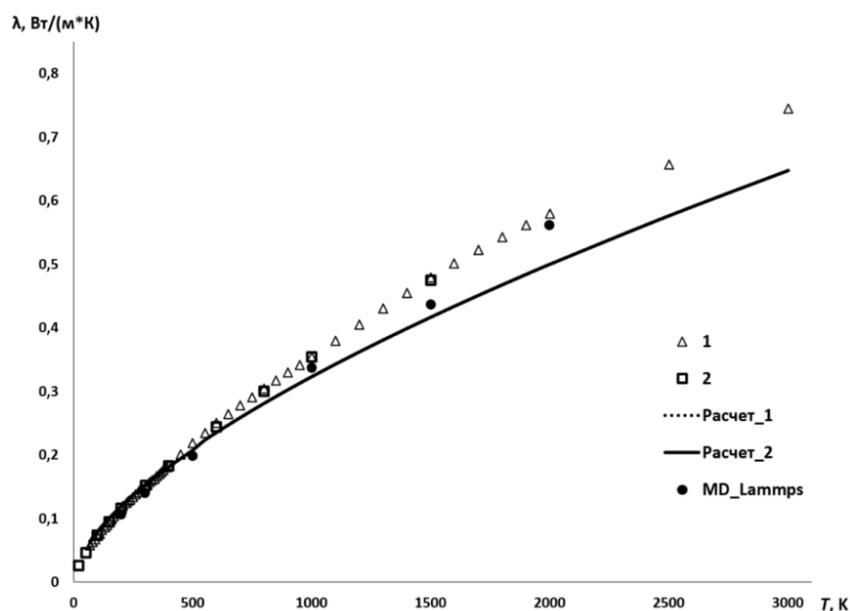


Рис. 2. Теплопроводность гелия в зависимости от температуры при 1 атм. Линии – результаты расчетов: расчет 1 – по формуле (9), расчет 2 – по формуле (10). Символы MD_Lammps – результаты МД-моделирования, остальные символы – экспериментальные данные: 1 – [14], 2 – [9]

Рис. 3–6 и табл. 2–5 показывают, что при нормальном давлении все исследуемые выражения для расчета вязкости и теплопроводности приводят к одинаковым результатам. Однако при увеличении давления расчеты на основе

модифицированных в данной работе выражений (7) и (10) имеют более высокую точность по сравнению с предыдущими выражениями (4) и (9).

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЕРЕНОСА ИЗОТОПОВ ГЕЛИЯ И ВОДОРОДА
МЕТОДАМИ ТЕРМОДИНАМИКИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

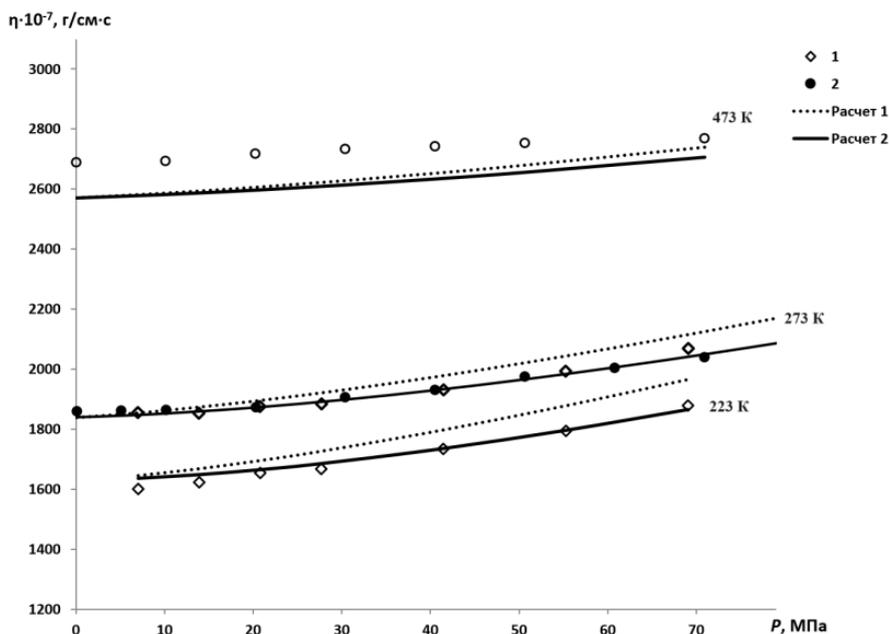


Рис. 3. Вязкость гелия в зависимости от давления на изотермах. Линии – результаты расчетов: расчет 1 – по формуле (4), расчет 2 – по формуле (7). Символы – экспериментальные данные: 1 – [14], 2 – [3]

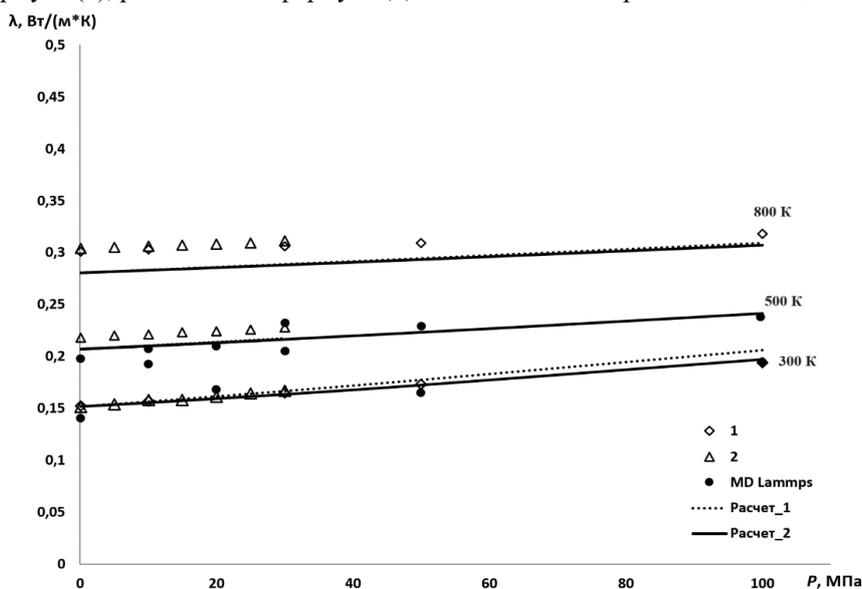


Рис. 4. Теплопроводность гелия в зависимости давления на изотермах. Линии – результаты расчетов: расчет 1 – по формуле (9), расчет 2 – по формуле (10). Символы MD_Lammpr – результаты МД-моделирования, остальные символы – экспериментальные данные: 1 – [14], 2 – [9]

В табл. 4–5 представлена статистика отклонений результатов расчета теплопроводности по формулам (9) и (10) от данных [9, 14].

Таблица 4. Статистика отклонений расчетных значений теплопроводности гелия от данных [9, 14] при 1 атм (среднее/ максимальное значение, %) в диапазоне температур > 200 К

Выражение	200–1500 К [9]	200–3000 К [14]
(9)	5.1/12.3	5.6/13.9
(10)	5.1/12.3	5.6/13.9

Таблица 5. Статистика отклонений расчетных значений теплопроводности гелия от данных [9, 14] при повышенных давлениях (среднее/максимальное значение, %)

Выражение	200–1500 К 0.1–100 МПа [9]	300–1500 К 0.1–30 МПа [14]
(9)	4.8/12.3	6.8/13.7
(10)	4.5/12.3	6.7/13.7

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЕРЕНОСА ИЗОТОПОВ ГЕЛИЯ И ВОДОРОДА МЕТОДАМИ ТЕРМОДИНАМИКИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Изотопы водорода

Верификация выбранных выражений (4), (7) для расчета вязкости изотопов водорода (H_2 и D_2) и выражений (9), (10) – для теплопроводности проведена на основе экспериментальных

данных при 1 атм [3, 9] и при повышенных давлениях [3, 10, 14].

Результаты расчетов вязкости в зависимости от температуры при давлении 1 атм для водорода и дейтерия представлены графически на рис. 5 и 6 соответственно.

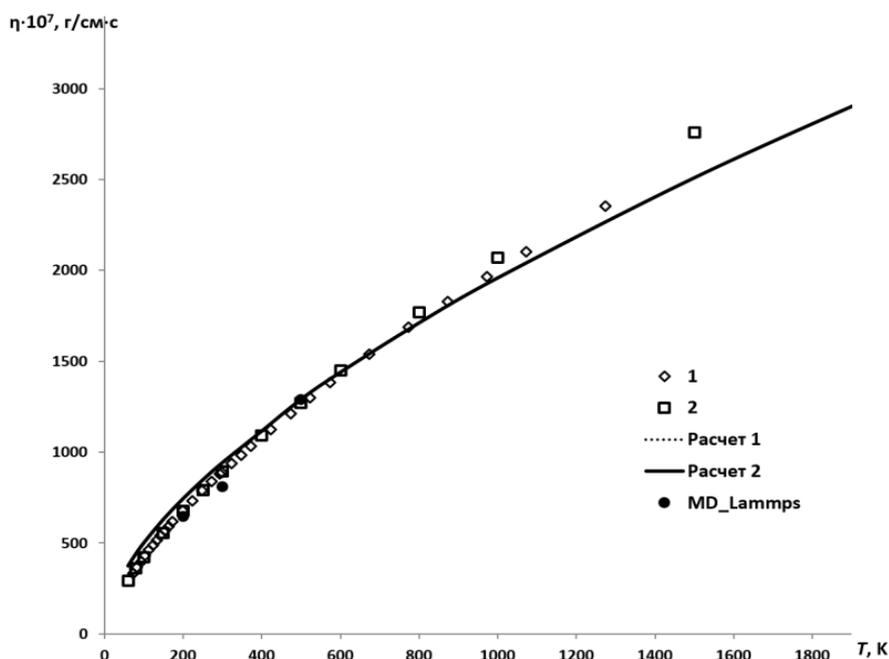


Рис. 5. Вязкость водорода H_2 в зависимости от температуры при 1 атм. Линии – результаты расчетов: расчет 1 – по формуле (4), расчет 2 – по формуле (7). Символы MD_Lammps – результаты МД-моделирования, остальные символы – экспериментальные данные: 1 – [3], 2 – [9]

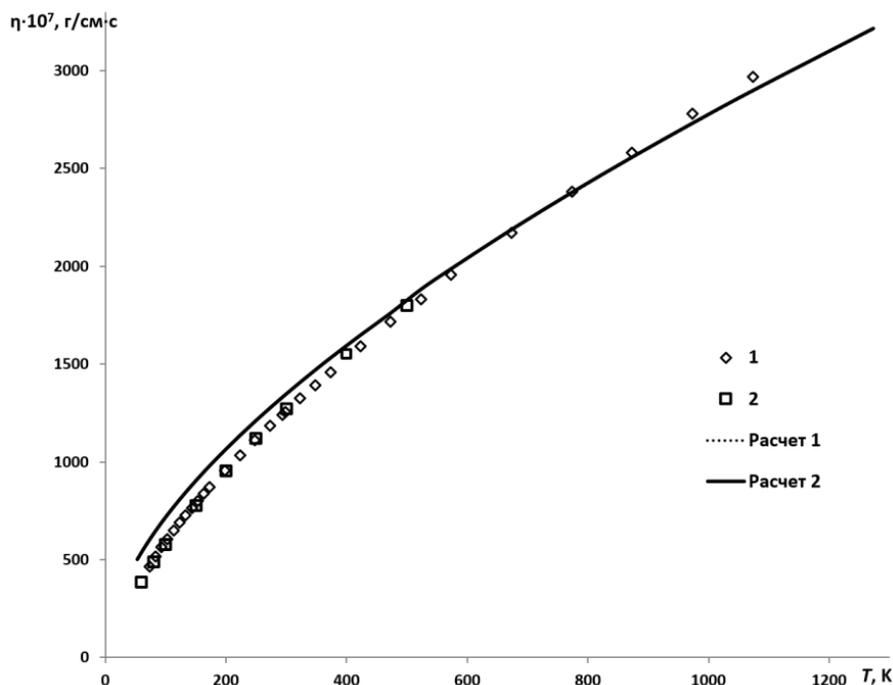


Рис. 6. Вязкость дейтерия D_2 в зависимости от температуры при 1 атм. Линии – результаты расчетов: расчет 1 – по формуле (4), расчет 2 – по формуле (7). Символы – экспериментальные данные: 1 – [3], 2 – [9]

В табл. 6–7 представлена статистика отклонений результатов расчета вязкости водорода и дейтерия по формулам (4) и (7) от данных [3, 9].

Таблица 6. Статистика отклонений расчетных значений вязкости водорода H₂ от данных [3, 9] при 1 атм (среднее/ максимальное значение, %)

Выражение	198.15–1273.15 К [3]	200–2000 К [9]
(4)	3.97/9.68	5.65/10.78
(7)	3.95/9.61	5.64/10.78

Таблица 7. Статистика отклонений расчетных значений вязкости водорода D₂ от данных [3, 9] при 1 атм (среднее/ максимальное значение, %)

Выражение	198.15–1273.15 К [3]	200–500 К [9]
(4)	4.28/9.67	5.97/11.6
(7)	4.26/9.61	5.93/11.53

Результаты расчетов вязкости H₂ в зависимости от давления на изотермах 300, 500, 1000 К представлены графически на рис. 7.

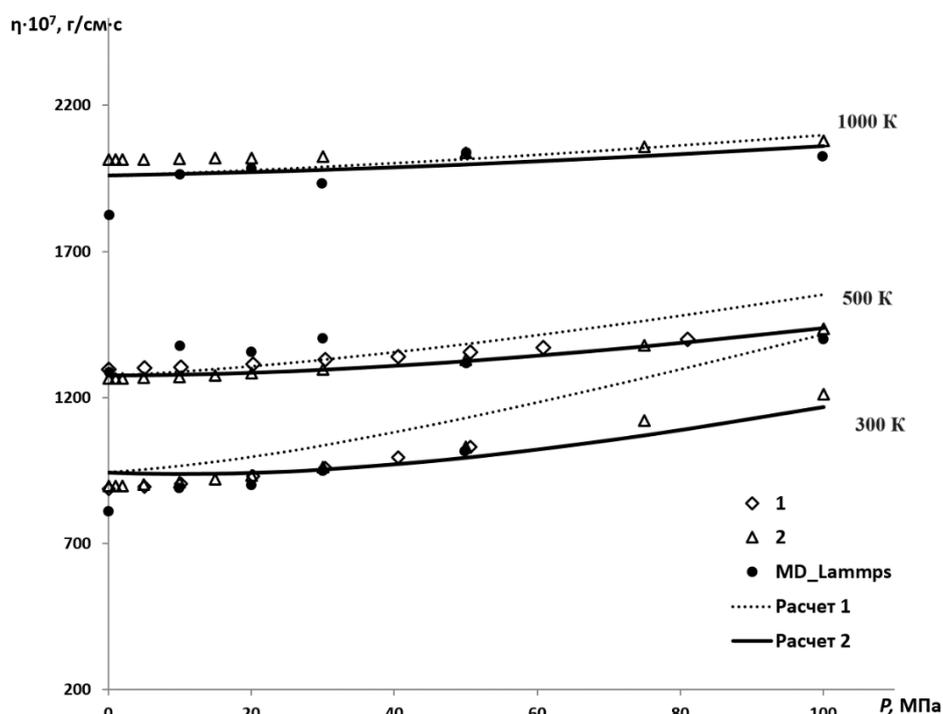


Рис. 7. Вязкость водорода в зависимости от давления на изотермах. Линии – результаты расчетов: расчет 1 – по формуле (4), расчет 2 – по формуле (7). Символы MD_Lammps – результаты МД-моделирования, остальные символы – экспериментальные данные: 1– [3], 2 – [14]

В табл. 8–9 представлена статистика отклонений результатов расчета вязкости водорода и дейтерия соответственно по формулам (4) и (7) от данных [3, 10, 14].

Таблица 8. Статистика отклонений расчетных значений вязкости водорода H₂ от данных [3, 10, 14] при повышенных давлениях (среднее/ максимальное значение, %)

Выражение	288.15 – 523.15 К 0.1–81 МПа [3]	298.15 – 423.15 К 2–200 МПа [10]	300–1000 К 0.1–100 МПа [14]
(4)	6.9/15.83	8.6/14.6	3.45/17.1
(7)	2.83/6.45	1.96/4.99	1.7/5.34

Таблица 9. Статистика отклонений расчетных значений вязкости водорода D₂ от данных [10] при повышенных давлениях (среднее/ максимальное значение, %)

Выражение	298.15 – 348.15 К 2–200 МПа [10]
(4)	11.88/24.58
(7)	3.07/6.03

На основании проведенных верификаций формул для расчета вязкости и теплопроводности гелия и водорода на основе термодинамического моделирования [2] оптимальными по точности являются модифицированные в данной работе выражения (7) и (10) соответственно, которые и использовались для дальнейших рас-

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЕРЕНОСА ИЗОТОПОВ ГЕЛИЯ И ВОДОРОДА МЕТОДАМИ ТЕРМОДИНАМИКИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

четов коэффициентов переноса изотопов гелия и водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для моделирования термодинамических и теплофизических свойств различных веществ и физических процессов широко применяется компьютерное моделирование методом молекулярной динамики. Программный пакет LAMMPS позволяет моделировать не только термодинамические свойства веществ и смесей, в нем также реализуются несколько методов расчета коэффициентов вязкости и теплопроводности. В данной работе был рассмотрен метод Грина–Кубо, согласно которому тепловой поток рассчитывается на основе флуктуаций потенциальной и кинетической энергии и тензора напряжений в стационарном равновесном моделировании.

Для термодинамического моделирования используется теоретическое уравнение состояния на основе теории возмущений KLRR-T, позволяющее рассчитать термические свойства газов (флюидов) в широкой области давлений и температур. Одновременно с термодинамическими параметрами теория возмущений позволяет рассчитывать диаметр частицы в приближении твердых сфер и радиальную функцию распределения твердых сфер, что дает возможность определять свойства переноса вещества на основе кинетической теории Чепмена–Энскога.

В данной работе показано, что учет расчетного значения фактора сжимаемости $Z = PV/RT$, полученного с использованием теоретической модели уравнения состояния, позволяет повысить точность рассчитываемых значений коэффициентов переноса в области умеренных температур.

Сопоставление результатов молекулярно-динамического и термодинамического моделирования свойств гелия и водорода, выполненных в данной работе, с экспериментальными данными демонстрирует согласие рассчитанных термодинамических свойств и свойств переноса исследуемых веществ в широком диапазоне давлений и температур.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках научной программы Национального центра физики и математики (проект 8 «Физика изотопов водорода», направление 8.1 «Исследования в области взаи-

модействия изотопов водорода с твердым телом»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kang H.S., Lee C.S., Ree T., Ree F.H. A perturbation theory of classical equilibrium fluids // J. Chem. Phys, 1985. V. 82. № 1. Pp. 414–423.
2. Bogdanova Yu.A., Gubin S.A., Victorov S.B., Gubina T.V. A theoretical model of the equation of state of a two-component fluid with the Exp-6 potential based on perturbation theory // High Temperature, 2015. V. 53. № 4. P. 481–490.
3. Голубев И.Ф. Вязкость газов и газовых смесей (Справочное руководство). М.: ГИФМЛ, 1959. С. 375.
4. Enskog D. Kinetic theory of heat conductivity, viscosity and diffusion in certain condensed gases and liquids // Kgl Svenska Vetenskapsakad Handl, 1922. V. 63. P. 1–44.
5. Chapman S., Cowling T.G. The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases // Cambridge: Cambridge University Press, 1970.
6. Marques Jr.W., Kremer G.M. On Enskog's Dense Gas Theory. 11. The Linearized Burnett Equations for Monatomic Gases // Revista Brasileira de Fisica, 1991. V. 21. № 3. P. 402–417.
7. Protopapas P., Andersen H.C., Parlee N.A.D. Theory of transport in liquid metals. II. Calculation of shear viscosity coefficients // Chemical Physics, 1975. V. 8. Iss. 1–2. P. 17–26.
8. Montanero J.M., Santos A. Monte Carlo simulation method for the Enskog equation // Phys. Rev. E, 1996. V. 54. P. 438–444.
9. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 365 с.
10. Mitchels A, Shipper A., Rintoul W. The viscosity of hydrogen and deuterium at pressures up to 2000 atmospheres // Physica, 1953. V. 19. № 10. P. 1011–1028.
11. Jakobsen Hugo A. Chemical Reactor Modeling. Multiphase Reactive Flows, 2008. Springer. 1244 p.
12. Viswanath D.S. Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment, and Data, 2008. Springer. 660 p.
13. McElhannon W.A.Jr. Transport Properties of Binary Mixtures of Dense Hard-Sphere Fluids, 1978. LSU Historical Dissertations and Theses. 3290. [Электронный ресурс]. URL: https://digitalcommons.lsu.edu/gradschool_disstheses/3290 (дата обращения 10.09.2023)
14. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей // М.: Наука, 1972. 720 с.
15. Bogdanova Yu.A., Gubin S.A., Maklashova I.V. Radial distribution functions for molecules in the universal equation of state model for gaseous/fluid/condensed systems // Physics of Atomic Nuclei, 2019. V. 82. № 11. P. 1486.

16. Sandia National Labs [Электронный ресурс]. URL: http://lammps.sandia.gov/doc/Section_intro.html (дата обращения 10.09.2023).

17. Kubo R. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems // Journal

of the Physical Society of Japan, 1957. V. 12. P. 570–586.

18. Green M.S. Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids // The Journal of Chemical Physics, 1954. V. 22. P. 398–413.

Vestnik Natsional'nogo Issledovatel'skogo Yadernogo Universiteta «MIFI», 2024, vol. 13, no. 1, pp. 40–51

MODELLING OF THE TRANSFER PROPERTIES OF HELIUM AND HYDROGEN ISOTOPES BY THERMODYNAMICS AND MOLECULAR DYNAMICS METHODS

Yu.A. Bogdanova*, I.V. Maklashova, A.D. Trofimova, A.A. Egorov

National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409, Russia

* e-mail: bogdanova.youlia@bk.ru

Received October 31, 2023; revised November 02, 2023; accepted February 6, 2024

This paper analyzes the analytical expressions available in the literature for calculating the coefficient of viscosity and thermal conductivity obtained from the Chapman–Enskog kinetic theory. A modification of the expressions is proposed taking into account the calculated value of the compressibility factor $Z = PV/RT$, obtained as a result of thermodynamic calculations using a theoretical model of the equation of state based on perturbation theory. To validate the modified expressions, the Green-Kubo model for modeling transport properties by the molecular dynamics method is considered. This model allows, within one calculation, to simultaneously calculate both the viscosity and thermal conductivity values, having previously performed the statization of the system in the NpT ensemble. Molecular dynamics and thermodynamic modeling of the transport properties of individual helium and hydrogen isotopes was carried out in the pressure range of 1–2000 atm and in the temperature range of 200–3000 K. The values of the viscosity and thermal conductivity coefficients were determined in the considered pressure and temperature range. It is shown that the use of modified analytical expressions for transfer coefficients makes it possible to calculate the viscosity and thermal conductivity of helium and hydrogen isotopes, taking into account the real pressure in the system in accordance with experimental data and the results of molecular dynamics modeling over a wide range of pressures and temperatures, including the supercritical region.

Keywords: transport properties, thermal conductivity coefficient, viscosity coefficient, perturbation theory, intermolecular interaction potential, equation of state, fluids, isotopes, helium, hydrogen.

REFERENCES

1. Kang H.S., Lee C.S., Ree T., Ree F.H. A perturbation theory of classical equilibrium fluids. J. Chem. Phys., 1985. Vol. 82(1). Pp. 414–423.
2. Bogdanova Yu.A., Gubin S.A., Victorov S.B., Gubina T.V. A theoretical model of the equation of state of a two-component fluid with the Exp-6 potential based on perturbation theory. High Temperature, 2015. Vol. 53. No. 4. Pp. 481–490.
3. Golubev I.F. Vyazkost' gazov i gazovyh smesey (Spravochnoe rukovodstvo) [Viscosity of gas and gas mixtures (Reference Guide)]. Moscow, GIFML Publ., 1959. P. 375 (in Russian).
4. Enskog D. Kinetic theory of heat conductivity, viscosity and diffusion in certain condensed gases and liquids. Kgl Svenska Vetenskapskad Handl, 1922. Vol. 63. Pp. 1–44.
5. Chapman S, Cowling T.G. The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases. Cambridge, Cambridge University Press, 1970.
6. Marques Jr.W., Kremer G.M. On Enskog's Dense Gas Theory. 11. The Linearized Burnett Equations for Monatomic Gases. Revista Brasileira de Física, 1991. Vol. 21. No. 3. Pp. 402–417.
7. Protopapas P., Andersen H.C., Parlee N.A.D. Theory of transport in liquid metals. II. Calculation of shear viscosity coefficients. Chemical Physics, 1975. Vol. 8. Is. 1–2. Pp. 17–26.
8. Montanero J.M., Santos A. Monte Carlo simulation method for the Enskog equation. Phys. Rev. E, 1996. Vol. 54. Pp. 438–444.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЕРЕНОСА ИЗОТОПОВ ГЕЛИЯ И ВОДОРОДА
МЕТОДАМИ ТЕРМОДИНАМИКИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

9. Fizicheskie velichiny: Spr. / Pod red. I.S. Grigor'eva, E.Z. Mejlihova. [Physical quantities: Ref. / Ed. I.S. Grigorieva, E.Z. Meilikhova]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1991. 365 p. (in Russian).

10. *Mitchels A, Shipper A., Rintoul W.* The viscosity of hydrogen and deuterium at pressures up to 2000 atmospheres. *Physica*, 1953. Vol. 19 (10). Pp. 1011–1028.

11. *Jakobsen Hugo A.* Chemical Reactor Modeling. Multiphase Reactive Flows. 2008 Springer, 1244 p.

12. *Visvanath D.S.* Viscosity of Liquids Theory, Estimation, Experiment, and 2008 Springer. 660 p.

13. *Mcelhannon W.A.Jr.* Transport Properties of Binary Mixtures of Dense Hard-Sphere Fluids, 1978. LSU Historical Dissertations and Theses. 3290. Available at: https://digitalcommons.lsu.edu/gradschool_disstheses/3290 (accessed 10.09.2023)

14. *Vargaftik N.B.* Spravochnik po teplofizicheskim svoystvam gazov i zhidkostej [Handbook of Thermo-

physical Properties of Gases and Liquids]. Moscow, Nauka Publ., 1972. 720 p. (in Russian).

15. *Bogdanova Yu.A., Gubin S.A., Maklashova I.V.* Radial distribution functions for molecules in the universal equation of state model for gaseous/fluid/condensed systems. *Physics of Atomic Nuclei*, 2019. Vol. 82. No. 11. Pp. 1486.

16. Sandia National Labs. Available at: http://lammps.sandia.gov/doc/Section_intro.html (accessed 10.09.2023).

17. *Kubo R.* Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1957. Vol. 12. Pp. 570–586.

18. *Green M.S.* Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 1954. Vol. 22. Pp. 398–413.