

УДК 531.15;533.15;538.93

СТОХАСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА ПЛОТНЫХ ГАЗОВ

В.Я. Рудяк¹, Е.В. Лежнев^{1,2}

¹Новосибирский государственный архитектурно-строительный
университет (Сибстрин)

²Новосибирский государственный технический университет

Существует два метода получения информации о коэффициентах переноса газов и жидкостей: экспериментальное их измерение и молекулярное моделирование. Только для разреженного газа в простейших случаях построена кинетическая теория, которая завершает молекулярное моделирование явными формулами для коэффициентов переноса. Уже в плотном газе и в жидкости для расчета коэффициентов переноса приходится использовать метод молекулярной динамики. Метод этот требует, однако, огромных вычислительных ресурсов. Создание альтернативного менее затратного метода молекулярного моделирования поэтому весьма актуально. В данной статье предлагается стохастический метод молекулярного моделирования коэффициентов переноса в плотных газах. В основе метода лежит идея расщепления процесса движения молекул газа на свободный пролет и их столкновения. Свободный пролет молекул осуществляется в соответствии с их скоростями в данный момент времени, а столкновения разыгрываются случайным образом. Для этого сначала определяется, может данная молекула столкнуться или нет. Затем, если столкновение реализуется, то также случайным образом из оставшихся молекул системы определяется молекула, с которой данная соударяется. В результате моделирования получают данные о координатах и импульсах всех молекул рассматриваемой системы в последовательные моменты времени. Затем, используя методы неравновесной статистической механики, по этим данным вычисляются коэффициенты переноса. Они при этом получают усреднением соответствующих динамических переменных по ансамблю независимых фазовых траекторий. Работоспособность алгоритма продемонстрирована на примере моделирования коэффициента вязкости аргона в широком диапазоне давлений (плотностей). Показано, что точность метода растет с увеличением числа молекул в моделируемой системе и числа используемых для усреднения фазовых траекторий.

Ключевые слова: процессы переноса, плотный газ, стохастическое моделирование, молекулярное моделирование, вязкость, статистическое моделирование.

DOI: 10.17212/1727-2769-2016-4-22-32

Введение

Основы моделирования процессов переноса в газах и жидкостях из первых принципов были созданы в середине прошлого столетия и завершились формулировкой полного спектра флуктуационно-диссипационных теорем, связывающих данные о динамических переменных молекул с коэффициентами переноса [1–4]. В результате появился метод молекулярной динамики, который в настоящее время применяется для решения широкого круга задач физики, химии, биологии. Этот метод, однако, не позволяет получить истинные фазовые траектории молекулярной системы (см., например, [5–7]). Причем это связано не только с погрешностями решения системы уравнений Ньютона. Истинных траекторий нельзя получить даже для системы твердых сфер, где уравнений Ньютона вообще не при-

Работа выполнена при частичном финансировании РНФ (соглашение № 14-19-00312).

ходится решать [8, 9]. Вместе с тем метод молекулярной динамики дает адекватную информацию о различных интегральных характеристиках моделируемой молекулярной системы (давлении, плотности, энергии, коэффициентах переноса и т. п.). Обусловлено это тем, что такая информация получается усреднением по ансамблю фазовых траекторий системы. По этой причине для моделирования различных свойств молекулярных жидкостей и газов вполне можно применять различные имитационные методы моделирования динамики таких систем с последующим усреднением данных по ансамблю полученных фазовых траекторий.

В нашей работе [9] данная идея была реализована для моделирования коэффициентов переноса разреженного газа. Рассматривался газ твердых сфер, фазовые траектории молекул моделировались стохастически. Было показано, что даже с использованием сравнительно небольшого числа молекул удастся рассчитать коэффициент вязкости разреженного газа с точностью порядка одного–двух процентов, т. е. с точностью проведения соответствующих экспериментальных измерений. В настоящей работе данный подход обобщен для моделирования процессов переноса в плотных газах твердых сфер.

1. Алгоритм имитации динамики газа Энскогога

В данной работе предполагается, что молекулы газа взаимодействуют друг с другом посредством потенциала твердых сфер (см., например, [4, 8, 10, 11]). Этот потенциал широко используется для моделирования процессов переноса, и при надлежащем выборе эффективного диаметра молекул d с его помощью получают и качественно, и количественно вполне хорошие результаты.

В предлагаемом алгоритме молекулы моделируемого газа помещаются в ячейку моделирования, которая представляет собой прямоугольный параллелепипед (куб). Для моделирования газа в объеме используются периодические граничные условия, т. е., если какая-либо молекула выходит через грань моделируемого объема с импульсом \mathbf{p}_i , то через его противоположащую грань входит молекула с таким же импульсом. В результате наряду с основной ячейкой учитывается эволюция и всех окружающих ее копий. В начальный момент времени молекулы распределяются равномерно по объему моделирования в соответствии с заданной числовой плотностью $n = N/V$, где N – число молекул в ячейке, а V – ее объем.

Скорости молекул \mathbf{v}_i в ячейке моделирования разыгрываются согласно распределению Максвелла при заданной температуре T :

$$f_M(\vec{v}_i) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\mathbf{v}_i^2}{2kT}\right), \quad (1)$$

где m – масса молекулы; k – постоянная Больцмана. При этом, поскольку моделируется равновесное состояние, суммарный импульс молекул системы должен быть равным нулю, а энергия соответствовать температуре. Равенство суммарного импульса нулю достигается следующим образом: генерируются скорости $(N - \sqrt{N})$ молекул и подсчитывается их суммарный импульс. Затем полученный импульс с противоположным знаком распределяется между $(\sqrt{N} - 1)$ оставшимися молекулами, после этого подсчитывается суммарный импульс этих молекул, и он с обратным знаком присваивается оставшейся молекуле. Таким образом, удается достичь того, что суммарный импульс равен нулю и нет молекул с очень

большими скоростями. Приготовленная таким образом система в общем случае равновесной не является. Чтобы достичь равновесия, производится предварительный расчет, в результате которого распределение частиц по скоростям становится максвелловским (1).

Имитация динамики рассматриваемого разреженного газа начинается с составления списка. В начальный момент времени t все молекулы в некотором произвольном порядке вносятся в список. Это соответствует списку и в фазовом пространстве. Затем выбирается интервал времени $\tau_1 = d / v_{\max}$, где v_{\max} – максимальная по модулю скорость молекул системы в данный момент времени. На момент времени t молекулы имеют скорости $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_N)$ и координаты молекул $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. Сначала обрабатываются все координаты молекул. Они смещаются в соответствии со своей текущей скоростью: $\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i + \mathbf{v}_i \tau_1$. Таким образом, меняются координаты всех молекул. Затем происходит обработка столкновений молекул. Обработка ведется по списку, начиная с молекулы 1. Для того чтобы понять столкнулась ли за время τ_1 молекула 1 с какой-либо другой, генерируется случайное число, равномерно распределенное на интервале (0;1). Если оно за время τ_1 окажется меньше средней вероятности столкновения [11]

$$P_{\tau_1} = \chi \tau_1 / \tau_\lambda = 4 \tau_1 n d^2 \chi \sqrt{\pi k T / m}, \quad (2)$$

тогда для молекулы 1 случайно из $(N-1)$ оставшихся молекул выбирается молекула j , с которой это столкновение будет реализовано. Здесь

$$\chi = (1 - 11 \rho b / 8) / (1 - 2 \rho b) \quad (3)$$

– конфигурационная корреляционная функция газа Энскога [11]; $b = 2 \pi \sigma^3 / (3m)$; τ_λ – среднее время свободного пробега молекул. В результате столкновения скорости молекул 1 и j меняются согласно законам упругого соударения:

$$\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 + (\mathbf{v}_{1j} \cdot \mathbf{e}) \mathbf{e}, \quad \mathbf{v}'_j = \mathbf{v}_j + (\mathbf{v}_{j1} \cdot \mathbf{e}) \mathbf{e},$$

где $\mathbf{v}_{j1} = (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_1)$ – вектор относительной скорости, а \mathbf{e} – единичный вектор направления от центра молекулы j к центру молекулы 1. В результате в исходном списке изменяются скорости молекул 1 и j .

В случае если генерируемое число оказалось больше средней вероятности столкновения, молекула 1 в промежутке времени τ_1 не сталкивается и ее скорость остается равной \mathbf{v}_1 . Аналогично последовательно обрабатываются все оставшиеся $(N-1)$ молекул данного списка. В результате формируется новый список скоростей $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2, \dots, \mathbf{v}'_N)$ и координат $(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_N)$ всех молекул системы.

После формирования списка на момент времени $(t + \tau_1)$ выбирается следующий интервал времени $\tau_2 = d / v_{\max}$, где v_{\max} – максимальная по модулю скорость молекул системы в момент времени $(t + \tau_1)$ и процедура повторяется. Описанная процедура повторяется до тех пор, пока не закончится заданное время расчета t_s , которое равно $t_s = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \dots + \tau_N$. Результатом расчета является полный набор динамических переменных (координат и скоростей) всех молекул моделируемой системы в последовательные моменты времени.

2. Расчет коэффициента вязкости плотного газа

Описанный алгоритм предназначен для моделирования процессов переноса в газах. В частности, таким образом можно рассчитать коэффициенты самодиффузии, диффузии, вязкости и т. д. В данной работе для иллюстрации возможностей алгоритма представлены результаты моделирования коэффициента вязкости плотного газа. Как указывалось во введении, коэффициенты переноса при молекулярном моделировании вычисляются по динамическим переменным с помощью флуктуационно-диссипационных теорем, известных в литературе под названием формул Грина–Кубо. В частности, коэффициент вязкости определяется соотношением

$$\eta = (VkT)^{-1} \int_0^{\tau_p} \langle J_{xy}(s)J_{xy}(s+t) \rangle dt = (VkT)^{-1} \int_0^{\tau_p} \chi_\eta(s, s+t) dt, \quad (4)$$

где V , T – объем и температура системы; τ_p – время выхода на платовое значение [12], а J_{xy} – xy – компонента микроскопического тензора напряжения системы. Однако прямой расчет корреляционной функции χ_η для системы твердых сфер невозможен, поскольку сила взаимодействия молекул сингулярна. Поэтому для расчета коэффициента вязкости в дальнейшем используется формула Гельфанда–Эйнштейна [13]

$$\eta(t) = \frac{m^2}{2VkTt} \left\langle \left[\sum_{i=1}^N \dot{x}_i(t)y_i(t) - \dot{x}_i(0)y_i(0) \right] \right\rangle^2, \quad (5)$$

эквивалентная (3) при $t \rightarrow \infty$. В формуле (5) \dot{x}_i – x -компонента скорости молекулы i , а y_i – ее y -координата. Здесь и в (4) угловые скобки означают осреднение по ансамблю (см., например, [3, 4]). В примерах, приведенных ниже, усреднение проводилось по 1000 независимым фазовым траекториям. Время расчета одной фазовой траектории равнялось ста временам свободного пробега.

В формулах (4) и (5) коэффициент вязкости является функцией времени. Собственно значение коэффициента вязкости получается лишь при выходе этой функции на предельное платовое значение. На рис. 1, а для аргона при давлении 25,59 бар представлена эволюция коэффициента вязкости (4). В расчете использовалось 4000 молекул. Здесь время измеряется во временах свободного пробега молекул. Выход на платовое значение происходит на временах порядка $50 \tau_\lambda$.

Корреляционные функции в газах затухают экспоненциально [14], причем время релаксации порядка среднего времени свободного пробега молекул τ_λ . Экспоненциально должна затухать и корреляционная функция χ_η , определяющая вязкость газа (см. формулу (4)). Эволюция этой функции для того же газа, что и на рис. 1, а, построенная с помощью описанного в разделе 1 алгоритма, представлена на рис. 1, б. Здесь непрерывная линия соответствует данным моделирования, а точками показана экспонента с временем релаксации τ_λ , время измерено во временах свободного пробега молекул. Обе кривые хорошо согласуются, таким образом, данный алгоритм дает физически вполне разумные результаты, но, конечно, необходимо их сопоставление с данными физических измерений.

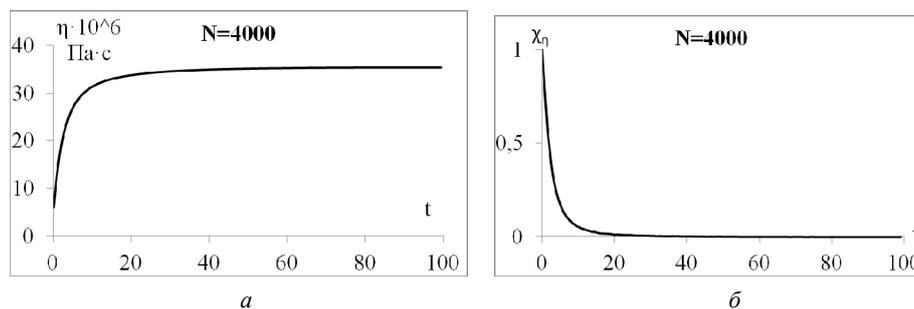


Рис. 1 – Вязкость в зависимости от времени (а); корреляционная функция для вязкости (б)

Fig. 1 – The dependence of viscosity from time (a); the correlation function of viscosity (b)

В табл. 1 приведены данные моделирования коэффициента вязкости аргона при температуре 523 К и различных давлениях. Диаметр молекул аргона был определен на основе данных по вязкости для разреженного газа [15] и равнялся 0,335 нм. В таблице 1 η_e соответствует экспериментальным значениям [15], η – значениям, полученным предлагаемым алгоритмом. В последней строке приводится относительная погрешность моделирования Δ . В представленных расчетах использовалось 3200 молекул.

Таблица 1 / Table 1

Сопоставление данных моделирования коэффициента вязкости газов с экспериментальными для газа Энскога

A comparison of the simulation data of the gases viscosity with the experimental ones for the Enskog gas

P , бар	25,59	50,10	99,14	148,2
$\eta \cdot 10^6$, Па·с	35,51	37,31	38,39	40,75
$\eta_e \cdot 10^6$, Па·с	34,94	35,27	36,11	36,98
Δ , %	1,62	5,79	6,32	10,19

Приведенные данные показывают, что коэффициенты вязкости для газа Энскога с ростом давления моделируются все менее точно. Приемлемая точность получается примерно до 100 атмосфер. Однако точность с ростом плотности газа падает. Следует отметить, что практически с такой же точностью применима для вычисления коэффициентов переноса и теория Энскога [16]. Одной из главных причин, по которой теория Энскога применима фактически лишь для умеренно плотного газа, является то, что поправки по плотности к уравнению состояния и коэффициентам переноса определяются конфигурационной корреляционной функцией (3), которая была построена Энскогом феноменологически из простых геометрических соображений (см. [4]). Эта функция не описывает реальных корреляций, имеющих место в плотном газе. На практике поэтому вместо функции (3) используют различные феноменологические или полуфеноменологические корреляции. Одной из лучших корреляций такого рода является функция Карнахана–Старлинга [17]

$$\chi_{CS} = 1 + (4\xi - 2\xi^2) / (1 - \xi)^3, \quad (6)$$

с помощью которой удается достаточно точно описать уравнение состояния газа твердых сфер при достаточно высоких плотностях. Здесь $\xi = \pi n d^3 / (6V)$.

Следуя этой идее, будем оценивать среднюю вероятность соударения молекул соотношением (сравни с (2))

$$P_{\tau_i} = 4\tau_i n d^2 \chi_{CS} \sqrt{\pi k T / m}. \quad (7)$$

Полученные с использованием (7) данные расчета коэффициента вязкости для аргона при тех же условиях, что и раньше, сведены в табл. 2. Здесь в предпоследней строке приведены для сравнения данные теории Энскога [11], а в последней – ошибки, получаемые по этой теории. В расчетах снова использовалось 3200 молекул. До ста пятидесяти атмосфер точность вполне неплохая, хотя затем падает. Однако даже при очень высокой плотности (последний столбец в табл. 2) точность моделирования оказывается в два с половиной раза выше точности теории Энскога. Стоит отметить, что приведенные в этой таблице данные моделирования получены при использовании сравнительно небольшого числа частиц. Точность моделирования, однако, можно повысить, используя большее число молекул (см. следующий раздел).

Таблица 2 / Table 2

Сопоставление данных моделирования коэффициента вязкости газов с экспериментальными для газа Карнахана–Старлинга

A comparison of the simulation data of the viscosity of gases with the experimental for Carnahan-Starling gas

P , бар	25,59	50,10	99,14	148,2	581,4
$\eta \cdot 10^6$, Па·с	35,72	36,39	37,54	38,45	41,94
$\eta_e \cdot 10^6$, Па·с	34,94	35,27	36,11	36,98	46,97
Δ , %	2,24	3,16	3,97	1,40	10,37
$\eta_E \cdot 10^6$, Па·с	34,38	34,38	34,38	34,38	34,38
Δ , %	1,60	2,52	4,79	7,03	26,80

3. О точности имитационного метода

Данные расчета коэффициента вязкости, приведенные в предыдущем разделе, вполне обнадеживающие. Однако работоспособность любого молекулярного метода моделирования определяется, в частности, зависимостью получаемых результатов от числа частиц и статистики (числа фазовых траекторий, по которым производится усреднение данных). Чтобы оценить зависимость точности расчета коэффициента вязкости от числа траекторий l и числа частиц N , были проведены тестовые расчеты коэффициента вязкости при 25,59 атм. Использовалось 2000, 4000 и 8000 молекул. Каждый из этих вариантов расчетов выполнялся при $l = 1000, 2000, 4000$ и 8000. Полученные данные сведены в табл. 3.

Анализ данных табл. 3 позволяет сделать два вывода. Во-первых, точность моделирования существенно увеличивается с ростом числа фазовых траекторий, по которым проводится усреднение. Эта точность хорошо описывается функцией $\Delta = 31,39/\sqrt{l}$ и, таким образом, этот вывод вполне согласуется с известными теоретическими представлениями.

Таблица 3 / Table 3

**Зависимость точности от числа траекторий N_l
и числа частиц N_p**
**The dependence of accuracy of number of trajectories N_l
and number of particles N_p**

l	N			
	1000	2000	4000	8000
2000	2,03	1,57	1,25	0,94
4000	1,32	1,16	0,99	0,87
8000	1,13	0,92	0,82	0,62

Точность моделирования растёт и с увеличением числа частиц. Этот рост, однако, также не линеен. Можно показать, что $\Delta \sim 1/N^\alpha$, где $\alpha < 1$. В частности, это означает, что, начиная с некоторого числа частиц, точность моделирования практически не будет возрастать. Кроме того, ясно, что повышение точности моделирования увеличением числа частиц, начиная с некоторого N , просто трудно реализуемо из-за появления существенных проблем с оперативной памятью и необходимостью хранения огромного массива данных. С этой точки зрения обнадеживающим является то обстоятельство, что, как свидетельствуют данные табл. 3, число частиц можно «разменивать» на статистику. Точность расчетов при одинаковом произведении lN практически одна и та же. Таким образом, точность расчетов можно увеличивать либо за счет увеличения числа используемых молекул, либо за счет увеличения числа траекторий. Так как траектории независимы, то их расчет легко распараллелить.

Заключение

Предлагаемый в данной статье алгоритм является обобщением алгоритма, развитого в [10] для разреженного газа. Приведенные данные свидетельствуют о том, что с его помощью вполне хорошо можно моделировать коэффициенты переноса плотного газа. Адекватность алгоритма зависит от того, насколько хорошо удается смоделировать соударения молекул. И здесь принципиальным пунктом является физически правильный выбор средней частоты их соударения. Для этой цели естественно использовать соображения кинетической теории газов, что и делается в настоящей работе. Однако хороших результатов удается достичь лишь с использованием полуэмпирической корреляции Карнахана–Старлинга [17].

Кроме того, стоит отметить, что представленный алгоритм чрезвычайно прост в реализации и менее трудоемок для вычисления по сравнению с методом молекулярной динамики. Он и менее затратный по необходимому для моделирования числу частиц. При применении метода молекулярной динамики достаточно высокая точность моделирования коэффициентов переноса достигается лишь при использовании десятков тысяч молекул [12]. Развиваемый здесь имитационный метод требует, по крайней мере, на порядок меньше частиц.

Другим преимуществом алгоритма является то, что его достаточно просто обобщить для смесей газов и для описания газовзвесей, в частности наногазовзвесей. Конечно, в ряде случаев для описания процессов переноса вместо потенциала твердых сфер следует использовать реальные потенциалы взаимодействия молекул. Для разреженного газа это сделать легко. Для плотного газа реализовать это значительно сложнее, поскольку необходимо моделировать многочастичные

соударения. Однако это можно сделать в парадигме модельного кинетического уравнения типа Энского для плотных газов с реальными потенциалами взаимодействия [4, 18]. Помимо этого данный алгоритм вполне можно обобщить и для описания неравновесных состояний газа.

Важнейшим показателем адекватности расчета коэффициентов переноса является их выход на платовые значения. К сожалению, при использовании метода молекулярной динамики это в известных в литературе работах обычно не отслеживается. В частности, по той причине, что это время в конденсированных системах может составлять сотни времен свободного пробега молекул. Время же расчета одной фазовой траектории должно быть больше времени выхода на платовое значение. Здесь следует также иметь в виду, что при использовании различного числа частиц в общем случае будут получаться и разные платовые значения. И только, начиная с некоторых значений числа используемых в моделировании молекул, эти значения перестают различаться.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Green H.S.** Theories of transport in fluids // *Journal of Mathematical Physics*. – 1961. – Vol. 2, N 3. – P. 344–348.
2. **McLennan J.A.** The formal statistical theory of transport processes // *Advances in Chemical Physics*. – 1963. – Vol. 5. – P. 261–317.
3. **Зубарев Д.Н.** Неравновесная статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1971. – 415 с.
4. **Рудяк В.Я.** Статистическая теория диссипативных процессов в газах и жидкостях. – Новосибирск: Наука, 1987. – 272 с.
5. **Норман Г.Э., Стегайлов В.В.** Стохастические свойства молекулярно-динамической ленард-джонсовской системы в равновесном и неравновесном состояниях // *ЖЭТФ*. – 2001. – Т. 119. – С. 1011–1020.
6. **Norman G.E., Stegailov V.V.** Stochastic and dynamic properties of molecular dynamics systems: simple liquids, plasma and electrolytes, polymers // *Computer Physics Communications*. – 2002. – Vol. 147. – P. 678–683.
7. **Норман Г.Э., Стегайлов В.В.** Стохастическая теория метода классической молекулярной динамики // *Математическое моделирование*. – 2012. – Т. 24, № 6. – С. 3–44.
8. **Рудяк В.Я., Иванов Д.А.** Компьютерное моделирование динамики конечного числа взаимодействующих частиц // *Доклады АН ВШ РФ*. – 2003. – № 1. – С. 30–38.
9. **Рудяк В.Я., Иванов Д.А.** Динамические и стохастические свойства открытой системы конечного числа упруго взаимодействующих частиц // *Труды ИГАСУ*. – 2004. – Т. 7, № 3 (30). – С. 47–58.
10. **Рудяк В.Я., Лежнев Е.В.** Стохастическое моделирование вязкости разреженных газов // *Доклады АН ВШ РФ*. – 2015. – № 3 (28). – С. 99–108.
11. **Чепмен С., Каулинг Е.** Математическая теория неоднородных газов. – М.: Госиниздат, 1960. – 510 с.
12. Моделирование процессов переноса на основе метода молекулярной динамики. Коэффициент самодиффузии / В.Я. Рудяк, А.А. Белкин, Д.А. Иванов, В.В. Егоров // *Теплофизика высоких температур*. – 2008. – Т. 46, № 1. – С. 35–44.
13. **Helfand E.** Transport coefficients from dissipation in canonical ensemble. Theory of molecular friction constant // *Physical Review*. – 1960. – Vol. 119, iss. 1. – P. 1–9. – doi: 10.1103/PhysRev.119.1.
14. **Рудяк В.Я.** Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных сред. Т. 2. Гидромеханика. – Новосибирск: ИГАСУ, 2005. – 468 с.
15. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона / В.А. Рабинович, А.А. Вассерман, В.И. Недоступ, Л.С. Векслер; под ред. В.А. Рабиновича. – Изд-во стандартов, 1976. – 636 с.
16. **Ferziger J.H., Kaper H.G.** Mathematical theory of transport processes in gases. – Amsterdam: North-Holland Publ., 1972. – 428 p.

17. Carnahan H.F., Starling K.E. Equation of state for non-attracting rigid spheres // *Journal of Chemical Physics*. – 1969. – Vol. 51. – P. 635–636.
18. Рудяк В.Я. О выводе кинетического уравнения типа Энского для плотного газа // *Теплофизика высоких температур*. – 1985. – Т. 23, № 2. – С. 268–272.

STOCHASTIC SIMULATION OF TRANSPORT COEFFICIENTS OF DENSE GASES

Rudyak V.Ya.¹, Lezhnev E.V.^{1,2}

¹*Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering,
Novosibirsk, Russia*

²*Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia*

There are two methods for obtaining information on the transfer coefficients of gases and liquids, namely experimental measurement and molecular modeling. The kinetic theory has explicit formulas for transport coefficients only for a dilute gas in the simplest cases. The method of molecular dynamics has to be used to calculate transport coefficients in dense gases and fluid. This method, however, requires enormous computing resources. Creating an alternative less costly method of molecular modeling is very important. In this paper we propose a stochastic method of molecular modeling of transport coefficients in dense gases. The method is based on the idea of splitting the movement of gas molecules in the process of free shift and impact. Free shift of molecules is carried out depending on their speeds at a given time, and collisions run randomly. To do this it is first necessary to determine whether the molecule can collide or not. If a collision is realized, a random molecule with which it collides is selected from the remaining ones. As a result of simulation data on the coordinates and impulses of all the molecules of the system at successive times is obtained. Then, using methods of non-equilibrium statistical mechanics, transport coefficients are calculated based on this data. They are obtained by averaging the dynamical variables ensemble of independent phase trajectories. The efficiency of the algorithm is demonstrated by modeling of the argon viscosity coefficient in a wide range of pressures (densities). It is shown that the accuracy of the method increases when the number of molecules and the number of phase trajectories used for averaging in the simulated system increases.

Keywords: transport processes, dense gas, stochastic simulation, molecular modeling, viscosity, statistical simulation.

DOI: 10.17212/1727-2769-2016-4-22-32

REFERENCES

1. Green H.S. Theories of transport in fluids. *Journal of Mathematical Physics*, 1961, vol. 2, no. 3, pp. 344–348.
2. McLennan J.A. The formal statistical theory of transport processes. *Advances in Chemical Physics*, 1963, vol. 5, pp. 261–317.
3. Zubarev D.N. *Neravnovesnaya statisticheskaya termodinamika* [Nonequilibrium statistical thermodynamics]. Moscow, Nauka Publ., 1971. 415 p.
4. Rudyak V.Ya. *Statisticheskaya teoriya dissipativnykh protsessov v gazakh i zhidkostyakh* [Statistical theory of dissipative processes in gases and liquids]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1987. 272 p.
5. Norman G.E., Stegailov V.V. Stokhasticheskie svoystva molekulyarno-dinamicheskoi lenard-dzhonsovskoi sistemy v ravnovesnom i neravnovesnom sostoyaniyakh [Stochastic properties of molecular dynamics Lennard-Jones system in equilibrium and nonequilibrium conditions]. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki – Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2001, vol. 119, pp. 1011–1020. (In Russian)
6. Norman G.E., Stegailov V.V. Stochastic and dynamic properties of molecular dynamics systems: simple liquids, plasma and electrolytes, polymers. *Computer Physics Communications*, 2002, vol. 147, pp. 678–683.
7. Norman G.E., Stegailov V.V. Stokhasticheskaya teoriya metoda klassicheskoi molekulyarnoi dinamiki [Stochastic theory of classical molecular dynamics method]. *Matematicheskoe*

- modelirovanie – Mathematical Models and Computer Simulations*, 2012, vol. 24, no. 6, pp. 3–44. (In Russian)
8. Rudyak V.Ya., Ivanov D.A. Komp'yuternoe modelirovanie dinamiki konechnogo chisla vzaimodeistvuyushchikh chastits [Computer simulation of the dynamics of a finite number of interacting particles]. *Doklady Akademii nauk vysshei shkoly Rossiiskoi Federatsii – Proceedings of the Russian higher school Academy of sciences*, 2003, no. 1, pp. 30–38.
 9. Rudyak V.Ya., Ivanov D.A. Dinamicheskie i stokhasticheskie svoistva otkrytoi sistemy konechnogo chisla uprugovo vzaimodeistvuyushchikh chastits [Dynamic and stochastic properties of an open system of a finite number of elastically interacting particles]. *Trudy NGASU – Proceedings NSUACE*, 2004, vol. 7, no. 3 (30), pp. 47–58.
 10. Rudyak V.Ya., Lezhnev E.V. Stokhasticheskoe modelirovanie vyazkosti razrezhennykh gazov [Statistical simulation of rarefied gas viscosity]. *Doklady Akademii nauk vysshei shkoly Rossiiskoi Federatsii – Proceedings of the Russian higher school Academy of sciences*, 2015, no. 3 (28), pp. 99–108.
 11. Chapman S., Cowling T.G. *The mathematical theory of non-uniform gases. An account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction, and diffusion in gases*. Cambridge, Cambridge University Press, 1952. 506 p. (Russ. ed.: Chepman S., Kauling T.D. *Matematicheskaya teoriya neodnorodnykh gazov*. Translated from English E.V. Malinovskaya. Moscow, Gosinoizdat Publ., 1960. 510 p.).
 12. Rudyak V.Ya., Belkin A.A., Ivanov D.A., Egorov V.V. The simulation of transport processes using the method of molecular dynamics. Self-diffusion coefficient. *High Temperature*, 2008, vol. 46, no. 1, pp. 30–39. doi: 10.1134/s10740-008-1006-1. Translated from *Teplofizika vysokikh temperatur*, 2008, vol. 46, no. 1, pp. 35–44.
 13. Helfand E. Transport coefficients from dissipation in canonical ensemble. Theory of molecular friction constant. *Physical Review*, 1960, vol. 119, iss. 1, pp. 1–9. doi: 10.1103/PhysRev.119.1
 14. Rudyak V.Ya. *Statisticheskaya aerogidromekhanika gomogennykh i geterogennykh sred*. T. 2. *Gidromekhanika* [Statistical aerohydrodynamics homogeneous and heterogeneous environments. Vol. 2. Hydromechanics]. Novosibirsk, NGASU Publ., 2005. 468 p.
 15. Rabinovich V.A., Vasserman A.A., Nedostup V.I., Veksler L.S. *Teplofizicheskie svoistva neona, argona, kriptonu i ksenona* [Thermophysical properties of neon, argon, krypton and xenon]. Ed. by V.A. Rabinovich. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1976. 636 p.
 16. Ferziger J.H., Kaper H.G. *Mathematical theory of transport processes in gases*. Amsterdam, North-Holland Publ., 1972. 428 p.
 17. Carnahan H.F., Starling K.E. Equation of state for non-attracting rigid spheres. *Journal of Chemical Physics*, 1969, vol. 51, pp. 635–636.
 18. Rudyak V.Ya. Derivation of a kinetic equation of the Enskog type for a dense gas. *High Temperature*, 1985, vol. 23, no. 2, pp. 215–219. Translated from *Teplofizika vysokikh temperatur*, 1985, vol. 23, no. 2, pp. 268–272.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ



Рудяк Валерий Яковлевич – родился в 1945 году, д-р физ.-мат. наук, профессор, заслуженный работник высшей школы РФ, действительный член МАН ВШ, действительный член Американского нанообщества (American Nano Society), заведующий кафедрой теоретической механики НГАСУ(Сибстрин). Основные научные направления исследований: неравновесная статистическая механика, кинетическая теория газов, теплофизика процессов переноса, физика наножидкостей, гидромеханика, ламинарно-турбулентный переход, математическое моделирование. Имеет более 500 публикаций, в том числе 6 монографий. 630008, г. Новосибирск, Ленинградская, 113. E-mail: valery.rudyak@mail.ru.

Rudyak Valerii Iakovlevich (b. 1945) – Doctor of Science (Phys.&Math.), professor, Honored Worker of Higher School of Russia, member of the MAS HS, member of the American Nano Society, head of the Department of Theoretical Mechanics, NGASU (Sibstrin). His research interests are currently

focused on: non-equilibrium statistical mechanics, kinetic theory of gases, thermal transfer processes, nanofluids physics, fluid mechanics, laminar-turbulent transition, and mathematical modeling. He is the author of more than 500 publications, including 6 monographs. (Address: 113, Leningradskaya St., Novosibirsk, 630008, Russia. E-mail: valery.rudyak@mail.ru).



Лежнев Евгений Васильевич – родился в 1976 году, канд. техн. наук, доцент кафедры высшей математики НГТУ. Основное научное направление исследований: моделирование процессов переноса. Имеет 10 публикаций. 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20. E-mail: lionlev@yandex.ru.

Lezhnev Evgenii Vassil'evich (b. 1976) – Candidate of Sciences (Eng.), assistant professor of higher mathematics, NSTU. His research interests are currently focused on: modeling of transport processes. He is the author of 9 scientific publications. (Address: 20 Karl Marx Av., Novosibirsk, 630073, Russia. E-mail: lionlev@yandex.ru).

*Статья поступила 27 июня 2016 г.
Received June 27, 2016*

To Reference:

Rudyak V.Ya., Lezhnev E.V. Stokhasticheskoe modelirovanie koefitsientov perenosa plotnykh gazov [Stochastic simulation of the transport coefficients of dense gases]. *Doklady Akademii nauk vysshei shkoly Rossiiskoi Federatsii – Proceedings of the Russian higher school Academy of sciences*, 2016, no. 4(33), pp. 22–32. doi: 10.17212/1727-2769-2016-4-22-32