

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Теоретические и вычислительные подходы  
к предсказанию вязкости жидкостей

Н.Д. Кондратюк, В.В. Писарев

*Предсказательные модели для сдвиговой вязкости жидкостей и газов имеют наряду с точными уравнениями состояния веществ большое прикладное значение гидродинамического моделирования процессов, происходящих в природе, промышленных установках и механизмах. Рассматриваются предлагаемые на данный момент теоретические, включая атомистическое моделирование, и полумпирические подходы для предсказания вязкости жидкостей, газов и их смесей в широком диапазоне термодинамических условий. Описаны модели для вязкости однородных жидкостей в термодинамически устойчивом состоянии. За рамками обзора остаётся динамика переохлаждённых и стеклующихся жидкостей, дисперсных систем (коллоидов, эмульсий). Обсуждаются область применимости корреляционных методов предсказания вязкости и вопрос точности различных методов в области давлений до 1 ГПа. Приведены примеры применения различных подходов для углеводородов — модельных нефтегазовых, топливных и смазочных систем.*

**Ключевые слова:** сдвиговая вязкость, жидкости, теоретические модели, эмпирические модели, молекулярное моделирование, атомистическое моделирование

PACS number: 66.20.Cy

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.11.039102>

## Содержание

1. Введение (437).
2. Вязкость жидкостей (438).
  - 2.1. Соотношение Бачинского.
  - 2.2. Теория соответственных состояний.
  - 2.3. Метод соответственных состояний на основе плотности и температуры.
  - 2.4. Метод соответственных состояний на основе давления и температуры.
  - 2.5. Приведение к системе твёрдых сфер.
  - 2.6. Приведение к другим модельным системам.
  - 2.7. Корреляция между коэффициентами переноса и избыточной энтропией.
  - 2.8. Теория трения (f-теория).
  - 2.9. Теория свободного объёма.
  - 2.10. Модель расширенного флюида.
3. Сопоставление некоторых моделей для углеводородных жидкостей (446).
4. Вязкость металлических расплавов (447).
5. Вязкость разрежённых газов (448).
  - 5.1. Теория Чепмена — Энскога.
  - 5.2. Вязкость смеси газов.

## 6. Атомистическое моделирование (449).

- 6.1. Потенциалы межатомного взаимодействия.
- 6.2. Расчёты из первых принципов.
- 6.3. Равновесные методы расчёта вязкости.
- 6.4. Неравновесные методы расчёта.
- 6.5. Зависимость вязкости от сдвиговой скорости.

## 7. Предсказательное атомистическое моделирование (457).

## 8. Заключение (458).

## Список литературы (459).

## 1. Введение

Точное описание сдвиговой вязкости жидкостей и газов имеет, наряду с точными уравнениями состояния веществ, большое прикладное значение для моделирования процессов, происходящих в природе, промышленных установках и механизмах. Коэффициенты переноса определяют ключевые свойства, необходимые для масштабного моделирования физических процессов, дополняющего экспериментальный подход.

Целью настоящего обзора является рассмотрение предлагаемых на сегодня подходов для предсказания вязкости жидкостей, газов и их смесей в широком диапазоне термодинамических условий.

Предлагаемые в литературе методы предсказания коэффициентов переноса можно разделить на несколько категорий: основанные на теоретических моделях корреляции, эмпирические корреляции и имитационное численное моделирование жидкости. Ряд моделей предполагает связь термодинамических и транспортных свойств жидкости и распространяет метод термодинамического подобия на коэффициенты переноса. В других

Н.Д. Кондратюк<sup>(1,2,3,\*)</sup>, В.В. Писарев<sup>(1,2,3,†)</sup><sup>(1)</sup> Объединённый институт высоких температур РАН, ул. Ижорская 13, стр. 2, 127412 Москва, Российская Федерация<sup>(2)</sup> Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", ул. Мясницкая 20, 101000 Москва, Российская Федерация<sup>(3)</sup> Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Институтский пер. 9, 141701 Долгопрудный, Московская обл., Российская ФедерацияE-mail: <sup>(\*)</sup> [nidkond@ihed.ras.ru](mailto:nidkond@ihed.ras.ru), <sup>(†)</sup> [vpisarev@hse.ru](mailto:vpisarev@hse.ru)Статья поступила 26 августа 2021 г.,  
после доработки 17 ноября 2021 г.

теоретических моделях (приведение к системе твёрдых сфер, теория свободного объёма) корреляционные формулы выводятся не из прямой связи термодинамики и транспортных свойств, а из предположений о виде межмолекулярных взаимодействий, отвечающих за вязкое трение.

Чисто эмпирические корреляции не предполагают строгого теоретического обоснования функциональной формы, которая выбирается исходя из опыта хорошего согласия с большим массивом экспериментальных данных. Преимуществом таких корреляций является то, что они не привязаны к особому виду уравнения состояния, а выражают вязкость как функцию от непосредственно измеряемых величин — температуры, давления и плотности. Распространение корреляционных моделей на смеси обычно делается через правила смешения — вычисление параметров корреляции для смесей через состав смеси и параметры для индивидуальных компонентов.

Наконец, имитационное численное моделирование, проводящееся чаще всего методом молекулярной динамики (МД), позволяет непосредственно вычислить вязкость и другие свойства исходя из детальной модели взаимодействия молекул. Среди методов расчёта транспортных свойств можно выделить две концептуально различающиеся группы: равновесная и неравновесная молекулярная динамика. Работы последних лет демонстрируют хорошее согласие рассчитанной вязкости различных жидкостей с экспериментальными данными. Тем не менее существуют особенности, ограничивающие применимость как равновесных, так и неравновесных подходов.

В настоящем обзоре анализируются применимость и точность описанных методов и подходов для чистых веществ и смесей в диапазоне коэффициентов вязкости до 1 Па·с. Рассматривается вопрос точности моделей в области давлений до 1 ГПа. Обзор методов ограничивается однородными термодинамически устойчивыми жидкостями. За рамки обсуждения вынесены дисперсные системы: коллоиды, эмульсии и т.д., — а также вопросы вязкости сильно переохлаждённых жидкостей при приближении их к состоянию стеклования.

## 2. Вязкость жидкостей

Рассмотрим некоторые полутеоретические и эмпирические соотношения для описания вязкости жидкостей и плотных газов. Отметим, что полная теория для вязкости жидкостей, в отличие от теории для вязкости газов, не построена, поэтому модели обычно применимы только к какому-то классу веществ с ограничениями на диапазон термодинамических параметров.

### 2.1. Соотношение Бачинского

Одним из первых соотношений, предлагающих предсказание вязкости в зависимости от термодинамических параметров, явилось уравнение Бачинского для жидкостей [1]:

$$\eta = \frac{C}{v_m - b}, \quad (1)$$

где  $\eta$  — вязкость,  $v_m$  — мольный объём жидкости,  $C$  и  $b$  — эмпирические параметры, зависящие от вещества. Бачинский обнаружил, что  $b$  по смыслу является исключённым

объёмом в жидкости, обычно близким по значению к исключённому объёму в уравнении ван-дер-Ваальса, равному  $v_c/3$ , где  $v_c$  — критический объём жидкости.

Уравнение (1), несмотря на его простую форму, в диапазоне давлений порядка 1 кбар может описывать поведение вязкости ряда жидкостей: углеводородов [2, 3], галогенозамещённых углеводородов, ртути [4]. Очевидно, что область применимости уравнения (1) ограничена. Соотношение Бачинского перестаёт выполняться при высоких плотностях, когда  $v_m \approx b$ , и требуется точный учёт зависимости исключённого объёма от давления. Для таких плотностей также типично, что вязкость на изохоре существенно зависит от температуры, т.е. надо вводить температурную зависимость коэффициента  $C$ . С другой стороны, в пределе низких плотностей соотношение (1) не приводит к выражению для вязкости разрежённого газа, т.е. не может использоваться во всём диапазоне плотностей между плотностями жидкости и газа. Тем не менее идея о том, что вязкость жидкости определяется в первую очередь свободным объёмом, оказывается плодотворной и для более продвинутых теорий. Концепция свободного объёма объясняет также крайне сильную чувствительность вязкости к плотности, так как величина  $v_m - b$  в жидкости обычно мала по сравнению с  $v_m$ .

### 2.2. Теория соответственных состояний

Одним из подходов к унифицированному описанию вязкости жидкостей и плотных газов является теория соответственных состояний, широко применяемая для описания нефтегазовых смесей, углеводородных топлив, хладагентов и пр. Нахождение неизвестной вязкости вещества или смеси при температуре  $T$ , давлении  $P$  и плотности  $\rho$  сводится к нахождению вязкости вещества, взятого за эталон, при температуре  $T_{\text{ref}}$ , давлении  $P_{\text{ref}}$  и плотности  $\rho_{\text{ref}}$  и применению масштабирующих соотношений.  $T_{\text{ref}}$ ,  $P_{\text{ref}}$  и  $\rho_{\text{ref}}$  определяются соотношениями термодинамического подобия.

Обычно соотношения подобия выражаются или в виде

$$\eta = \eta_{\text{ref}} \text{ scale}, \quad (2)$$

или в виде

$$\eta = \eta_0(T) + \Delta\eta_{\text{ref}} \text{ scale}, \quad (3)$$

где  $\eta_0$  — вязкость вещества при заданной температуре в состоянии разрежённого газа,  $\eta_{\text{ref}}$  и  $\Delta\eta_{\text{ref}}$  — полная и избыточная вязкости эталонного вещества,  $\text{scale}$  — масштабирующий фактор, зависящий от плотности, давления и температуры.

### 2.3. Метод соответственных состояний на основе плотности и температуры

Метод соответственных состояний [5] основывается на предположении, что межмолекулярные потенциалы как в интересующем, так и в эталонном веществе можно представить в виде эффективного парного потенциала с параметрами характерного размера  $\sigma$  и характерной энергии взаимодействия  $\epsilon$ :

$$U(r) = \epsilon f\left(\frac{r}{\sigma}\right), \quad (4)$$

где  $f$  — некоторая функция. Например, для потенциала Леннарда-Джонса  $f_{LJ}(r^*) = 4(r^{*-12} - r^{*-6})$ . Эталонное и интересующее вещества, таким образом, различаются только величинами параметров: для эталонного вещества  $\epsilon_{\text{ref}}$  и  $\sigma_{\text{ref}}$ , для интересующего —  $\epsilon_x$  и  $\sigma_x$ .

Исходя из метода размерностей можно ввести приведённую вязкость:

$$\eta^* = \eta \sigma^2 (m\epsilon)^{-1/2}, \quad (5)$$

где  $m$  — масса молекулы.

Приравнявая приведённые вязкости для рассматриваемого и эталонного веществ, приходим к выражению

$$\eta_x[v_x, T_x] = \eta_{\text{ref}} \left[ \left( \frac{\sigma_{\text{ref}}}{\sigma_x} \right)^3 v_x, \frac{\epsilon_{\text{ref}}}{\epsilon_x} T_x \right] \times \left( \frac{M_x}{M_{\text{ref}}} \right)^{1/2} \left( \frac{\sigma_{\text{ref}}}{\sigma_x} \right)^2 \left( \frac{\epsilon_x}{\epsilon_{\text{ref}}} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

где  $v$  — мольный объём,  $M$  — молекулярная масса соединения,  $T$  — абсолютная температура, величины с индексом  $x$  относятся к рассматриваемому веществу, с индексом  $\text{ref}$  — к эталонному.

Поскольку критическая температура  $T_c$  и объём  $v_c$  связаны с параметрами потенциала как  $T_c \sim \epsilon/k_B$  (где  $k_B$  — постоянная Больцмана) и  $v_c \sim \sigma^3$ , соотношение подобия можно представить в виде

$$\eta_x[v_x, T_x] = \eta_{\text{ref}} \left[ v_x \frac{v_{c,\text{ref}}}{v_{c,x}}, T_x \frac{T_{c,\text{ref}}}{T_{c,x}} \right] \times \left( \frac{M_x}{M_{\text{ref}}} \right)^{1/2} \left( \frac{v_{c,\text{ref}}}{v_{c,x}} \right)^{2/3} \left( \frac{T_{c,x}}{T_{c,\text{ref}}} \right)^{1/2}. \quad (7)$$

Такое масштабирование, отражающее принцип соответственных состояний, будет, однако, точным только тогда, когда функция  $f(r/\sigma)$  у эталонного и интересующего веществ одна и та же. Для реальных веществ двухпараметрического представления "универсального" потенциала недостаточно. Следующим приближением является введение масштабирующих множителей для температуры и объёма:

$$f_x = \theta_x \frac{T_{c,x}}{T_{c,\text{ref}}}, \quad h_x = \phi_x \frac{v_{c,x}}{v_{c,\text{ref}}}, \quad (8)$$

где  $\phi$  и  $\theta$  — "факторы формы" [6–8], переводящие уравнение состояния эталонного вещества в уравнение состояния интересующего. Точные значения  $\phi$  и  $\theta$  находятся из нелинейной системы уравнений [6, 7]:

$$\begin{cases} F_x^{\text{ex}}(v, T) = f_x F_{\text{ref}}^{\text{ex}}\left(\frac{v}{h_x}, \frac{T}{f_x}\right) - RT \ln h_x, \\ Z_x(v, T) = Z_{\text{ref}}\left(\frac{v}{h_x}, \frac{T}{f_x}\right), \end{cases} \quad (9)$$

где  $F^{\text{ex}}(v, T) = F(v, T) - F^{\text{id}}(v, T)$  — избыточная энергия Гельмгольца (разность между значениями энергии Гельмгольца вещества и идеального газа при равных плотности и температуре),  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $Z = Pv/(RT)$  — коэффициент сжимаемости.

Выражение (7) для коэффициента вязкости приобретает вид

$$\eta_x[v_x, T_x] = \eta_{\text{ref}} \left[ \frac{v_x}{h_x}, \frac{T_x}{f_x} \right] \left( \frac{M_x}{M_{\text{ref}}} \right)^{1/2} h_x^{-2/3} f_x^{1/2}. \quad (10)$$

Выражение вязкости в таком виде названо расширенным принципом соответственных состояний (Extended Corresponding States principle — ECS).

Поскольку решение системы (9) требует итерационного метода и известного уравнения состояния, для практического применения метода ECS удобнее использовать аналитические аппроксимации для факторов  $f_x$  и  $h_x$  как функций термодинамического состояния. Для ряда углеводородов и фреонов по рассчитанным точным решениям подобраны аппроксимации для факторов  $\theta$  и  $\phi$  в явном виде как функций приведённой температуры  $T/T_c$ , приведённого удельного объёма  $v/v_c$  и ацентрического фактора Питцера  $\omega$  [7, 9, 10].

В начальной версии корреляции ECS в качестве эталонного вещества был выбран метан [5, 7], а зависимость вязкость–плотность взята в форме, предложенной в работе [11]. Эти корреляции для метана достоверны только при температуре выше тройной точки,  $T > T_{\text{tr}} = 0,48 T_c$ . У высших углеводородов приведённая температура тройной точки обычно ниже, чем у метана, а значит, они могут находиться при  $T/T_c < 0,48$  даже в нормальных условиях. Поэтому в [7] уравнение состояния и корреляция для вязкости метана репараметризованы, чтобы соответствовать данным для прочих углеводородов при низких приведённых температурах. Итоговая модель с метаном в качестве эталонного вещества, получившая название TRAPP (TRANsport Properties Prediction) [8], использовалась в качестве эталонной модели в базе данных NIST (National Institute of Standards and Technology) (США) [10]. В последующих версиях модели ECS эталонное для семейства углеводородов вещество метан заменён пропаном [10, 12], имеющим наименьшую приведённую температуру тройной точки в семействе  $n$ -алканов, а также введены эмпирические поправки, которые могут учитывать экспериментальные данные о коэффициентах переноса при стандартных условиях.

Аналогичный подход позднее был предложен для фреонов [13, 14] на основе уравнения состояния и эталонных данных по вязкости для 1,1,1,2-тетрафторэтана (R134a). В работе [14] обнаружено, что для фреонов и их смесей недостаточно двух масштабирующих параметров,  $f_x$  и  $h_x$  (8), поэтому вводится дополнительный, зависящий от плотности, фактор формы для вязкости. Предсказания вязкости фреонов на основе метода соответственных состояний без дополнительного фактора формы показывают отклонения от экспериментальных данных от 7 % до 45 % для разных веществ. Вязкости углеводородов на основе уравнения состояния R134a без введения дополнительного фактора формы предсказываются с погрешностью 66–168 % [14]. Таким образом, хотя модель на основе принципа соответственных состояний является предсказательным методом, высокую точность она демонстрирует лишь для семейства  $n$ -алканов. Для точного (в пределах 20 %) воспроизведения вязкости веществ из других семейств обычно требуется вводить в модель существенные эмпирические поправки.

**Правила смешения.** Вязкость смесей в рамках ECS описывается формулой (10), где вводятся множители  $f_{\text{mix}}$  и  $h_{\text{mix}}$  для смеси. Исходя из соображений термодинамического подобия в [7] предлагаются следующие правила смешения:

$$h_{\text{mix}} = \sum_{i,j} x_i x_j h_{ij}, \quad (11)$$

$$f_{\text{mix}} h_{\text{mix}} = \sum_{i,j} x_i x_j f_{ij} h_{ij},$$

где  $x_i$  — мольная доля  $i$ -го компонента в смеси,

$$f_{ij} = \xi_{ij}(f_i f_j)^{1/2}, \quad h_{ij} = \psi_{ij} \frac{(h_i^{1/3} + h_j^{1/3})^3}{8}, \quad (12)$$

$\psi_{ij}$  и  $\xi_{ij}$  — поправочные коэффициенты, которые по умолчанию равняются единице, но могут быть скорректированы при наличии экспериментальных данных по вязкости смесей,

$$\eta_{\text{mix}}[v, T] = \eta_{\text{ref}} \left[ \frac{v}{h_{\text{mix}}}, \frac{T}{f_{\text{mix}}} \right] \left( \frac{M_{\text{mix}}}{M_{\text{ref}}} \right)^{1/2} h_{\text{mix}}^{-2/3} f_{\text{mix}}^{1/2}. \quad (13)$$

Применяемые соотношения подобия приводят также к следующему правилу смешения для эффективной молекулярной массы [7]:

$$M_{\text{mix}}^{1/2} f_{\text{mix}}^{1/2} h_{\text{mix}}^{4/3} = \sum_{i,j} x_i x_j M_{ij}^{1/2} f_{ij}^{1/2} h_{ij}^{4/3}, \quad (14)$$

$$M_{ij} = \frac{2M_i M_j}{M_i + M_j}.$$

## 2.4. Метод соответственных состояний на основе давления и температуры

Расширенный принцип соответственных состояний может применяться и в случае, когда данных о плотности нет, но известно давление жидкости [7]. Тогда неизвестная плотность получается из решения уравнения

$$P_{\text{ref}} \left( \frac{v_x}{h_x}, \frac{T_x}{f_x} \right) = \frac{P_x h_x}{f_x}, \quad (15)$$

где  $P_x$  — давление смеси,  $P_{\text{ref}}(v_{\text{ref}}, T_{\text{ref}})$  — уравнение состояния эталонного вещества. Решение уравнения (15) проводится методом простых итераций: в качестве первого приближения берутся значения  $\phi = \theta = 1$ , затем из уравнения (15) находится следующее приближение величины  $v_x$ , для которого вычисляются новые значения  $\phi$  и  $\theta$ , и далее процедура повторяется до достижения сходимости. В моделях TRAPP зависимость  $P_{\text{ref}}(v, T)$  представляется многопараметрическим уравнением состояния, параметризованным для метана в работе [15] и для пропана в работе [16].

Использование давления как основной переменной вместо плотности даёт некоторые преимущества для моделирования нефтегазовых смесей, поскольку широко используемые для их описания кубические уравнения состояния не всегда достаточно точно воспроизводят плотность.

В работах [17, 18] предложена альтернативная модель, в которой принцип соответственных состояний выражается непосредственно в терминах температуры и

давления:

$$\eta_{\text{mix}}(P, T) = \eta_{\text{ref}}(P_0, T_0) \left( \frac{T_{\text{c,mix}}}{T_{\text{c,ref}}} \right)^{-1/6} \left( \frac{P_{\text{c,mix}}}{P_{\text{c,ref}}} \right)^{2/3} \times$$

$$\times \left( \frac{M_{\text{mix}}}{M_{\text{ref}}} \right)^{1/2} \frac{\alpha_{\text{mix}}}{\alpha_{\text{ref}}}, \quad (16)$$

где  $\alpha_{\text{mix}}$  и  $\alpha_{\text{ref}}$  — "факторы формы" для интересующей смеси и эталонного вещества. Температура  $T_0$  и давление  $P_0$  вычисляются как

$$T_0 = \frac{\alpha_{\text{ref}} T_{\text{c,ref}}}{\alpha_{\text{mix}} T_{\text{c,mix}}} T, \quad P_0 = \frac{\alpha_{\text{ref}} P_{\text{c,ref}}}{\alpha_{\text{mix}} P_{\text{c,mix}}} P. \quad (17)$$

Таким образом, вместо двух параметров формы,  $\phi$  и  $\theta$ , используется один и тот же множитель  $\alpha_{\text{ref}}/\alpha_{\text{mix}}$  для масштабирования и температуры, и давления.

В качестве эталонного вещества в [17] взят метан, его плотность  $\rho_{\text{ref}}(P_0, T_0)$  и вязкость  $\eta_{\text{ref}}(\rho_0, T_0)$  вычисляются из тех же уравнений состояния [15] и корреляции [11], что и в модели TRAPP. Работа [18] распространяет корреляции для вязкости в область приведённых температур ниже тройной точки метана. Явный вид зависимости фактора  $\alpha$  от давления соответствует решению уравнения (15), полученному после первой итерации. Таким образом, предложенная в [17, 18] модель является упрощением модели TRAPP для практических расчётов.

## 2.5. Приведение к системе твёрдых сфер

Эталонной системой при использовании метода соответственных состояний не обязательно должно быть реальное вещество. Как альтернативу в качестве эталона можно взять идеализированную модельную систему, свойства которой с любой необходимой точностью можно получить методами численного моделирования.

В работе [19] было предложено приводить коэффициенты переноса реальных жидкостей к коэффициентам переноса системы твёрдых сфер, свойства которой с высокой точностью определены в рамках молекулярной динамики (см. [20]). Для коэффициента вязкости жидкости твёрдых сфер выполняется универсальное соотношение:

$$\frac{\eta(v, T)}{\eta_0(T)} \left( \frac{v}{v_0} \right)^{2/3} = \eta^*(v^*), \quad (18)$$

где  $v^* = v/v_0$ ,  $v$  — мольный объём системы,  $v_0 = N_A d^3 / \sqrt{2}$  — мольный объём плотно упакованных твёрдых сфер диаметром  $d$ ,  $N_A$  — число Авогадро,  $\eta_0(T)$  — вязкость системы в пределе низкой плотности (см. раздел 5.1). Таким образом, можно записать

$$\eta = \eta^* \left( \frac{v}{v_0} \right) \frac{5}{16} \sqrt{\frac{MRT}{\pi}} v^{-2/3} (2N_A)^{-1/3}, \quad (19)$$

где  $M$  — молярная масса жидкости.

Таким образом, для определения вязкости реальной жидкости должен быть известен эффективный диаметр твёрдых сфер для заданных термодинамических условий. В работах [19, 21] в формулу (19) дополнительно вводится фактор шероховатости молекул  $R_\eta$  для учёта вклада переноса вращательного момента между молекулами в коэффициенты переноса. Предполагается, что для заданного вещества эффективный объём твёрдых сфер  $v_0$

зависит только от температуры. Уравнение для вязкости принимает вид

$$\eta = R_\eta \eta^* \frac{5}{16} \sqrt{\frac{MRT}{\pi}} (2v_m^2 N_A)^{-1/3}. \quad (20)$$

Функция  $\eta^*(v^*)$  в [21] предлагается в виде

$$\log_{10} \eta^* = \sum_{k=0}^7 \frac{a_k}{(v^*)^k}.$$

Для ряда предельных углеводородов, от метана до гексадекана, предложены корреляции для зависимости  $v_0$  от температуры и длины цепи и  $R_\eta$  от длины цепи.

Корреляция, предложенная в [21], является справедливой для величин  $v^*$  от 1,5 до 5, т.е. только для жидкостей при умеренных степенях сжатия. Недостатком, таким образом, является отсутствие непрерывного перехода от плотного флюида к газу, что может иметь место в транскритических течениях. Для устранения отмеченного недостатка в работе [22] предложено расширение корреляции в виде

$$\eta = \eta_0 + R_\eta \Delta \eta^* \frac{5}{16} \sqrt{\frac{MRT}{\pi}} (2v_m^2 N_A)^{-1/3}, \quad (21)$$

где  $\Delta \eta^*(v^*)$  — универсальная функция для избытка вязкости, имеющая свойство  $\Delta \eta^* \rightarrow 0$  при  $v^* \rightarrow \infty$  при переходе к идеальному газу.

По аналогии с оригинальной корреляцией вязкость — плотность для системы твёрдых сфер  $\Delta \eta^*(v^*)$  вводится в виде

$$\log_{10} (1 + \Delta \eta^*) = \sum_{k=1}^7 \frac{a_k}{(v^*)^k},$$

что даёт верную асимптотику  $\Delta \eta \rightarrow 0$  при переходе к идеальному газу. Значения коэффициентов  $a_k$ , приведённые в работе [22], подобраны так, что в области  $1,5 \leq v^* \leq 2,5$  результаты вычислений и по обновлённой, и по исходной корреляции [21] совпадают, причём новая корреляция может применяться для описания как состояний с высокой плотностью, так и газов и закритической области с непрерывным переходом между газоподобным и жидкоподобным состояниями. Обновлённая форма корреляции между вязкостью и плотностью была названа авторами [22] расширенной корреляционной моделью системы твёрдых сфер (Extended Hard-Sphere correlation — EHS).

Эффективные значения  $v_0$  для н-алканов в [21, 22] приближаются полиномами от  $T^{1/2}$  и длины цепи, а значения шероховатости  $R_\eta$  считаются не зависящими от температуры и берутся в виде квадратичного полинома от длины цепи. В работе [23] предлагаются значения параметров  $v_0$  и  $R_\eta$  для алкилбензолов и циклоалканов. Приведённые корреляции предлагаются к использованию в диапазоне температур от 110 до 400 К. Предлагаемые значения параметров воспроизводят экспериментальные данные по зависимости вязкости от плотности углеводородов в диапазоне давлений до 75 МПа со средним абсолютным отклонением в пределах 5 % и максимальным — менее 10 %.

Схожая модель рассмотрена в работе [24] для расплавов солей. В работе [24] вместо эффективного объёма

плотноупакованных твёрдых сфер  $v_0$  взят объём соли на линии плавления  $v_s$ , что позволило использовать в модели лишь один подгоночный параметр — коэффициент шероховатости  $R_\eta$ . Построенная корреляция воспроизводит значения вязкости ряда галогенидов и нитратов металлов со среднеквадратичной погрешностью менее 3 %.

**Правила смешения.** Для смесей в работах [21, 22] предлагаются простые правила линейного смешения значений  $v_0$  и  $R_\eta$  для компонентов с весами, равными мольным долям. Далее эти правила вместе с моделью [22] будут называться EHS. Правила смешения, введённые таким образом, позволяют с высокой точностью предсказывать зависимость вязкость — плотность даже для достаточно асимметричных смесей, например метан — н-декан [25].

В работе [26] для смесей гомологичных соединений вводится другой подход (1c-EHS): для смеси вычисляются средняя молекулярная масса и длина углеродной цепи, а параметры  $v_0$  и  $R_\eta$  далее определяются по формулам EHS для одного компонента. Предлагаемые выражения для эффективной молекулярной массы и длины цепи учитывают, что эффективная длина цепи в асимметричной смеси для точного предсказания вязкости должна быть сдвинута к длине цепи самого тяжёлого компонента. Этот подход проверяется в [26] для смесей н-алканов с длиной цепи от 1 до 60 при давлениях до 500 МПа. Для сильно асимметричных смесей, содержащих тяжёлые углеводороды (например,  $C_{10} + C_{22} + C_{60}$ ), обычные правила смешения EHS приводят к недооценке вязкости на 30–40 %. В 1c-EHS благодаря введённой в правила смешения коррекции, смещающей эффективную молекулярную массу в сторону самого тяжёлого компонента, вязкость таких смесей предсказывается точнее.

Работа [23] расширяет метод 1c-EHS, распространяя его на смеси веществ трёх классов: н-алканов, циклических и ароматических углеводородов — и также сопоставляет модель 1c-EHS с исходной версией EHS, в которой параметры  $v_0$  и  $R_\eta$  для компонентов смеси линейно смешиваются. Приводимые результаты демонстрируют хорошее согласие базовой EHS-модели с экспериментальными данными смесей из 2–4 компонентов даже в случаях, когда компоненты смесей относятся к разным гомологическим классам. Средние отклонения от экспериментальных данных составляют от < 1 % до 12 % для разных смесей с максимальной величиной отклонения 16,1 %, отмеченной для смеси циклооктана, бензола, толуола и этилбензола. В работе [27] проверяется точность моделей, основанных на приведении к вязкости жидкости твёрдых сфер, для нескольких синтетических многокомпонентных углеводородных смесей с большим числом компонентов. Указывается, что для смесей н-алканов модель EHS воспроизводит вязкости в пределах экспериментальной погрешности, для смесей с циклическими соединениями точность предсказания снижается, но остаётся в пределах 20 %.

Модель EHS, таким образом, для чистых веществ является корреляционной (поскольку требует данных о вязкости для определения параметров  $v_0$  и  $R_\eta$  для вещества), но для смесей она может рассматриваться как предсказательная модель — применение простых правил смешения даёт довольно точный результат для зависимости вязкости смеси от плотности.

Определённым недостатком EHS, как и всех основанных на плотности корреляций, является необходимость в очень точных сведениях о плотности жидкости. Неопределённость в значениях плотности в 0,5–1 % может приводить к неопределённости вязкости около 10 % [23]. В практических приложениях зависимость вязкости от давления часто важнее, чем зависимость от плотности, и применяемые уравнения состояния не всегда обеспечивают приемлемую точность воспроизведения плотности.

## 2.6. Приведение к другим модельным системам

Масштабирующие соотношения для приведения к другим классическим модельным системам, таким как жидкости с потенциалом Морзе или Леннарда-Джонса, существуют, но менее проработаны по сравнению с рассмотренными в разделах 2.3–2.5 моделями. В работе [28] рассматривается приведение вязкости к вязкости системы Леннарда-Джонса. Для вычисления вязкости  $\eta_x$  предлагается формула

$$\eta_x(\rho_x, T) = \eta_{0,x}(T) + \Delta\eta^*(\rho^*, T^*) \frac{\sqrt{m_x \varepsilon_x}}{\sigma_x^2}, \quad (22)$$

где  $\rho$  и  $T$  — плотность (в частицах на единицу объёма) и температура,  $\eta_0(T)$  — вязкость разрежённого газа при температуре  $T$ ,  $m_x = M_x/N_A$  — масса молекулы вещества,  $\varepsilon_x$  и  $\sigma_x$  — эффективные параметры потенциала Леннарда-Джонса для рассматриваемого вещества,  $\rho^* = \rho\sigma_x^3/N_A$ ,  $T^* = k_B T/\varepsilon_x$  — приведённые плотность и температура соответственно,  $\Delta\eta^*(\rho^*, T^*)$  — избыточная вязкость системы Леннарда-Джонса с единичными параметрами  $\varepsilon$  и  $\sigma$ .

Преимуществом формулы (22) является то, что для неполярных молекул с близкой к сферической формой она может рассматриваться как полностью предсказательная, поскольку параметры потенциала Леннарда-Джонса оцениваются из соотношений термодинамического подобия через критические температуру и плотность:

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= \frac{k_B T_{c,x}}{1,2593}, \\ \sigma_x &= \left( \frac{0,302 N_A}{\rho_{c,x}} \right)^{1/3}. \end{aligned} \quad (23)$$

Оценка параметров  $\varepsilon_x$  и  $\sigma_x$  по критическим параметрам вещества даёт оценку вязкости жидкости Леннарда-Джонса, оценку вязкости низших углеводородов (метан, этан, пропан) [28] при температурах от тройной точки до  $\sim 2T_c$  и давлениях от 0,1 до 100 МПа со средним абсолютным отклонением менее 5%; максимальное отклонение от экспериментальных данных составляет 8,8 % для метана, 11,3 % для этана и 15,62 % для пропана. Для более тяжёлых соединений, толуола и н-декана, в [28] обнаружено, что оценка параметра  $\sigma_x$  через критическую плотность недостаточна для аккуратного воспроизведения вязкости в жидкой фазе — для декана среднее абсолютное отклонение от экспериментальных данных составляет 37 %, а максимальное — 50,9 % в диапазоне давлений от 0,1 до 140 МПа. В связи с этим для больших молекул предлагается рассматривать  $\sigma_x$  как подгоночный параметр.

Для смесей в [28] предлагается применять модель квазиоднокомпонентного флюида, для которого параметры  $\varepsilon$  и  $\sigma$  определяются по правилам Лоренца —

Бертло. Такой подход для смесей лёгких углеводородов даёт примерно ту же точность, что и для чистых компонентов. Однако для асимметричных смесей метан + толуол с мольной долей метана от 0,25 до 0,95 показано среднее абсолютное отклонение 19,2 % и максимальное — 36 % по сравнению с экспериментальными данными [29].

В работе [30] рассматривается приведение к системам с потенциалами типа Ми

$$U(r) = C\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

с параметрами  $n$  от 10 до 20 и типа exp-6:

$$U(r) = \varepsilon \left[ A \exp \left( -n \left( \frac{r}{\sigma} - 1 \right) \right) - C \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

с параметрами  $n$  от 12 до 22. Для метана, этана, аргона, кислорода и азота для всех потенциалов подобраны параметры  $\varepsilon$  и  $\sigma$ , минимизирующие ошибку воспроизведения вязкости для шести состояний: жидкость, два состояния на критической изотерме и три сверхкритических состояния. Для всех значений  $n$  оптимальные параметры обеспечили воспроизведение вязкости через приведение к модельной системе в пределах 10–12 % от эталонных величин. (Под эталонными величинами здесь подразумеваются значения, рассчитанные по рекомендованным формулам NIST.) Интересным результатом является то, что минимальная ошибка в оценке вязкости получена для классического потенциала Леннарда-Джонса с  $n = 12$ , хотя исходно такое значение  $n$  было предложено не из теоретических соображений, а исключительно ради удобства вычисления.

## 2.7. Корреляция между коэффициентами переноса и избыточной энтропией

С развитием атомистического моделирования на модельных системах было обнаружено, что зависимость ряда свойств жидкости от параметров состояния может быть сведена к единой зависимости от единственного параметра — избыточной энтропии. В работе Розенфельда [31] исследуется поведение коэффициентов вязкости и самодиффузии для систем твёрдых сфер, мягких сфер с потенциалом  $U(r) \sim r^{-12}$ , системы Леннарда-Джонса и модельной однокомпонентной плазмы. Показано, что для этих систем при надлежащем выборе масштабирующих факторов для коэффициентов переноса зависимости  $\ln D^*(s^*)$  и  $\ln \eta^*(s^*)$  (где  $s^* = S_{\text{res}}/(Nk_B)$  — приведённая к безразмерному виду избыточная энтропия) можно представить прямыми линиями, т.е. выполняется соотношение  $D^* = A \exp(-\beta s^*)$ .

В дальнейшем простое масштабирование, предложенное Розенфельдом в виде  $D^* = A_D \exp(-\beta_D s^*)$ ,  $\eta^* = A_\eta \exp(\beta_\eta s^*)$ , уточнялось в более сложных моделях. Дзугутовым [32] предложена предсказательная модель

$$D^* = 0,049 \exp(S_2), \quad (24)$$

где  $S_2$  — вклад в энтропию от парных взаимодействий, определяемый из радиальной функции парного распределения  $g(r)$  выражением

$$S_2 = -2\pi\rho \int_0^\infty [g(r) \ln g(r) - (g(r) - 1)] r^2 dr. \quad (25)$$

Поскольку во многих жидкостях коэффициенты диффузии и вязкости связаны между собой соотношением Стокса – Эйнштейна  $D = k_B T / (6\pi\eta r_{\text{eff}})$ , соотношение Дзугутова можно применять и для оценки вязкости.

В работе [33] показано, что зависимость  $\ln \eta^*(s^*)$  для многих органических соединений можно считать универсальной, но линейное приближение является слишком грубым для применения в точных предсказательных моделях. Для построения модели, позволяющей предсказывать коэффициенты переноса с точностью 5–10 %, предложена функциональная форма с учётом нелинейности  $\ln \eta^*(s^*)$ . В качестве нелинейной функции выбирается кубический многочлен:

$$\ln \eta_x^* = A_x + B_x s^* + C_x s^{*2} + D_x s^{*3}, \quad (26)$$

где приведённая вязкость  $\eta^*$  равна отношению вязкости к вязкости системы твёрдых сфер в теории Чепмена – Энскога, приведённая энтропия  $s^* = s_{\text{res}} / (k_B m_{\text{gc},x})$ ,  $m_{\text{gc},x}$  — количество сегментов в молекуле в модели PCP-SAFT (Perturbed Chain Polar-Statistical Associating Fluid Theory). Коэффициенты  $A_x$ ,  $B_x$ ,  $C_x$ ,  $D_x$  определяются через вклады от различных функциональных групп, из которых состоит молекула. Подбор коэффициентов масштабирования вязкости на основе данных для *n*-алканов, от бутана до нонана, позволил предсказать данные для *n*-алканов с длиной цепи 10–36 со средним абсолютным отклонением от экспериментальных данных в пределах 10 %. Аналогичный результат получен для аминов, для которых оптимизация параметров была проведена на основе данных для четырёх соединений. Всего в работе [33] предложены параметры для вкладов в коэффициенты  $A_x$ ,  $B_x$ ,  $C_x$  от 19 функциональных групп, включая гидроксильные группы спиртов и карбонильные группы альдегидов и кетонов, а также индивидуальные коэффициенты для метана, метанола и воды.

Таким образом, предлагается модель для предсказания вязкости широкого класса органических соединений. В рамках этой модели не учитывается разница между положением функциональных групп в изомерах, вследствие чего точность предсказания вязкости изомеров может различаться в несколько раз (в [33] приводятся данные о среднем абсолютном отклонении 7,21 % для 3-метилпентана и 29,81 % для 2-метилпентана). Вероятно, точность подхода можно повысить, если в выражениях для коэффициентов  $A_x - D_x$  для (26) помимо групповых вкладов явно учесть термодинамические параметры, такие как положение критической и тройной точек.

В [34] метод энтропийного масштабирования проверен для описания коэффициента вязкости жидких металлов и сплавов на основе первопринципных молекулярно-динамических расчётов. Продemonстрировано наличие универсальной линейной зависимости  $\ln \eta^*$  от  $S_2$  для Al, Cu, Ni, Zn.

Теоретическое обоснование универсального энтропийного масштабирования возможно для некоторых простых моделей. В жидкости с потенциалом мягких сфер  $U(r) \sim r^{-n}$  линии  $\rho^{n/3} T = \text{const}$  соответствуют инварианту динамики в приведённых единицах, т.е. и приведённая избыточная энтропия вдоль этих линий должна быть постоянной [35]. С другой стороны, инвариантность динамики подразумевает постоянство и приведённых коэффициентов переноса.

Другое объяснение энтропийного масштабирования предложено Розенфельдом [31], использовавшим соотношение между приведённой избыточной энтропией и плотностью упаковки жидкости твёрдых сфер согласно уравнению Карнахана – Старлинга [36]. Из этого соотношения следует, что плотность упаковки представляет собой однозначную функцию избыточной энтропии. Приведённые коэффициенты переноса для системы твёрдых сфер являются универсальными функциями от плотности упаковки (см. [19, 21]). Приведённая избыточная энтропия, таким образом, характеризует эффективную плотность упаковки жидкости в приближении твёрдых сфер.

Выполнение энтропийного масштабирования в реальных жидкостях можно интерпретировать как следствие того, что динамика частиц в конденсированной среде определяется в основном отталкивающей частью потенциала взаимодействия.

Известны и вещества, для которых универсальное энтропийное масштабирование коэффициентов переноса не подтверждается [35, 37]. Для модельных систем в работе [38] подробно исследовано поведение коэффициента самодиффузии в жидкостях с потенциалами, ограниченными при  $r \rightarrow 0$ , и с потенциалом с отталкивающим плечом. Динамика этих систем принципиально отличается от динамики жидкости твёрдых сфер, и для них известно об аномальном поведении коэффициентов переноса. Показано, что универсальное энтропийное масштабирование для подобных систем выполняется в пределе высоких температур, однако аномалии коэффициента диффузии соответствуют различным значениям приведённой энтропии при различных температурах. Энтропийное масштабирование не может выполняться для веществ с областью отрицательного теплового расширения, таких как вода, в зоне аномальных свойств  $(\partial s_{\text{res}} / \partial \rho)_T > 0$  [39]. Однако даже в этом случае немонотонность зависимости избытка энтропии от плотности качественно отражается в немонотонности зависимости коэффициентов переноса от плотности в указанной области. При температурах выше температуры аномалии энтропийное масштабирование коэффициентов переноса может быть применено и к воде.

Наличие универсального масштабирования позволяет экстраполировать данные о коэффициентах переноса, полученные при умеренных температурах и давлениях, на более экстремальные условия. Таким образом, становится возможной оценка вязкости при высоких температурах или давлениях на основе только *PVT*-данных, без необходимости привлечения экспериментальных данных о вязкости в этой области. Ограничением является лишь требование уравнения состояния, для которого может быть рассчитана избыточная энтропия. Наиболее удобны с этой точки зрения уравнения состояния, для которых известна в аналитическом виде зависимость  $F(V, T)$  или  $G(P, T)$ , где  $F$  и  $G$  — свободные энергии Гельмгольца и Гиббса. Для органических жидкостей и неполярных газов к такому виду приводятся широко используемые кубические уравнения состояния [40–42], в таком виде изначально формулируются уравнения состояния семейства SAFT (Statistical Association Fluid Theory) [43–45], фундаментальные многоконстантные уравнения состояния [46, 47]. Для жидких металлов подобный вид имеет уравнение состояния на основе модели мягких сфер [48].

Энтропийное масштабирование при высоких давлениях. Подход на основе энтропийного масштабирования выглядит перспективным для построения предсказательных корреляций вязкости жидкостей при высоких давлениях. В работе [49] показано, что энтропийное масштабирование с предложенной в [33] нелинейной зависимостью  $\ln \eta^*(S_{\text{res}}^*)$  для углеводородов даёт возможность предсказывать вязкость с точностью около 10–20 % при давлениях до 350 МПа, гораздо лучшей точности других предсказательных моделей, например TRAPP. Два других обсуждаемых в [49] метода, хорошо описывающих экспериментальные данные, рассматриваются как корреляционные, т.е. коэффициенты подбирались для наилучшего описания каждого вещества, а метод энтропийного масштабирования проверялся как предсказательный, т.е. никаких дополнительных поправок для корреляции [33] не вводилось. Тем не менее для длинных разветвлённых углеводородов и некоторых ароматических соединений среднее абсолютное отклонение предсказанной вязкости превышает 25 %, что также отмечается и в [33]. В работах [50, 51] развиваются подходы по применению метода энтропийного масштабирования к жидким смесям при высоких давлениях. Интересным результатом работы [50] является снижение погрешности предсказания вязкости смесей с повышением давления, в то время как для большинства корреляционных моделей, напротив, при повышенных давлениях согласие с экспериментом ухудшается.

Имеются также экспериментальные подтверждения универсального масштабирования приведённой вязкости с приведённой энтропией при более высоких давлениях. В работах [52–55] приводятся экспериментальные данные о вязкости азота, углекислого газа и аргона при сверхкритических температурах и давлениях до 10 ГПа. Показано, что для этих веществ линейная зависимость логарифма приведённой вязкости от приведённой избыточной энтропии сохраняется даже при давлениях порядка 10 ГПа.

В обзоре Белла [56] анализируются экспериментальные данные по вязкости аргона, метана, гексафторида серы, углекислого газа, метанола, воды и хладонов R-134a и R-125. Для каждого из перечисленных веществ подтверждено, что сложная зависимость вязкости от температуры и давления практически ложится на одну и ту же кривую в координатах приведённая вязкость – приведённая избыточная энтропия. Однако кривые для разных веществ не обязательно совпадают. Для аргона и метана зависимости наиболее близки к исходной корреляции Розенфельда, так как эти жидкости близки по свойствам к модельному леннард-джонсовскому флюиду, для которого она выведена. Для остальных соединений, кроме метанола и воды, продемонстрирована практически линейная зависимость  $\ln \eta^*(s^*)$ . Для метанола и воды — жидкостей, в свойства которых существенный вклад дают водородные связи, — зависимость существенно отличается от линейной, но может быть представлена как квазиуниверсальная. Показано, что приближение квазиуниверсальной зависимости  $\ln \eta^*(s^*)$  описывает вязкость шести неассоциированных жидкостей с погрешностью ниже 10 %, а вязкость воды и метанола — с погрешностью ниже 40 % при  $s^* < -0,5$  во всём диапазоне давлений, для которых проводился анализ.

## 2.8. Теория трения (f-теория)

Одним из новых подходов является теория трения, или f-теория (от англ. *friction theory*) [57], в которой вязкость связывается с трением между соседними слоями жидкости. Сила трения между двумя слоями толщиной  $\delta h$  рассматривается как функция от силы нормального взаимодействия и относительной скорости:

$$F_t = f(F_n, v). \quad (27)$$

Поскольку силы трения и нормального взаимодействия выражаются соответственно как  $F_t = A\tau$  и  $F_n = A\sigma$ , где  $A$  — площадь скользящих относительно друг друга слоёв,  $\tau$  и  $\sigma$  — сдвиговое и нормальное напряжения, можно написать

$$\tau = f(\sigma, v). \quad (28)$$

Согласно f-теории вязкость разделяется на вклад, обусловленный идеальным газом, и вклад от межчастичного взаимодействия. Взаимодействие в свою очередь разделяется на притягивающую и отталкивающую компоненты. При наличии градиента скорости в сдвиговом напряжении можно выделить вклад от идеального газа  $\tau_0$  и вклады от межчастичного притяжения  $\tau_a$  и отталкивания  $\tau_r$ . Так как f-теория построена на гипотезе, что силы отталкивания и притяжения не зависят друг от друга, между  $\tau_a$  и  $\sigma_a$ , как и между  $\tau_r$  и  $\sigma_r$ , можно установить однозначное соответствие:

$$\tau = \tau_0 + \tau_a(\sigma_a) + \tau_r(\sigma_r). \quad (29)$$

Поскольку формула Ньютона связывает сдвиговое напряжение и скорость сдвига соотношением  $\tau = \eta du/dh$ , зависимость вязкости от давления можно представить как

$$\eta = \eta_0 + \frac{\tau_a(\sigma_a) + \tau_r(\sigma_r)}{du/dh}. \quad (30)$$

В линейной f-теории предполагается, что

$$\frac{\tau_a}{du/dh} = \kappa_a, \quad \frac{\tau_r}{du/dh} = \kappa_r$$

и величины  $\kappa_a$  и  $\kappa_r$  зависят от температуры, но не от скорости сдвига. Тогда часть вязкости, связанная с межмолекулярным взаимодействием, выражается как

$$\Delta\eta = \kappa_a\sigma_a + \kappa_r\sigma_r. \quad (31)$$

Однако линейная модель в пределе высоких давлений должна давать зависимость  $\eta \approx \kappa_r\sigma$ , поскольку в сжатой жидкости давление в основном определяется силами отталкивания. В реальных жидкостях вязкость возрастает с увеличением давления быстрее чем линейно, поэтому, по крайней мере в функции  $\tau_r(\sigma_r)$ , надо учитывать нелинейные члены. В работах [57–60] рассмотрено только квадратичное приближение:

$$\Delta\eta = \kappa_a\sigma_a + \kappa_{aa}\sigma_a^2 + \kappa_r\sigma_r + \kappa_{rr}\sigma_r^2. \quad (32)$$

В работе [58] модель параметризована для чистых углеводородов с кубическими уравнениями состояния [40, 41]. Для этих уравнений состояния можно обойтись линейным приближением по силам притяжения и ква-

дратичным по силам отталкивания. Также предложены корреляции для коэффициентов  $f$ -теории с многопараметрическим уравнением состояния SBWR (Simplified Boiling Water Reactor) [59] и уравнениями состояния класса PC-SAFT (Perturbed Chain SAFT) [60]. Ввиду того что представление сил притяжения и отталкивания в этих уравнениях состояния отличается от такового в кубических уравнениях состояния, требуется вводить квадратичное приближение для сил и притяжения, и отталкивания.

Ограничением  $f$ -теории является то, что вводимые коэффициенты не переносятся между уравнениями состояния. Также следует ожидать, по-видимому, недооценки при предсказании вязкости при высоких давлениях, поскольку квадратичная  $f$ -теория (32) в пределе даёт зависимость  $\eta \sim P^2$ , а эмпирически вязкость жидкостей зависит от давления скорее как  $\ln \eta \sim P$  [61, 62]. Проблема недооценки вязкости жидкостей при высоких давлениях в квадратичном приближении  $f$ -теории отмечается в анализе, проведённом в работе [49], где  $f$ -теория рассматривается как корреляционная модель и коэффициенты подбираются для нескольких углеводородов с целью наилучшего описания массива экспериментальных данных. Вместе с тем, несмотря на не слишком большое среднее абсолютное отклонение (7 %), отмечается возрастание систематической ошибки с увеличением температуры и давления. Для большинства веществ предлагаемые в [57] функциональные формы корреляции можно считать надёжными только при давлениях ниже 100 МПа.

## 2.9. Теория свободного объёма

Идея о том, что вязкость определяется долей свободного объёма в жидкости, получила развитие в теории свободного объёма. Предполагается, что избыточная вязкость жидкости выражается формулой

$$\Delta\eta = A \exp \frac{B}{f_v}, \quad (33)$$

где  $f_v$  — доля свободного объёма,  $A$  и  $B$  — некоторые параметры, зависящие, возможно, от температуры.

Согласно теории, разработанной в [63], свободный объём  $v_f$  определяется взаимодействием молекулы с квазиоднородной средой и выражается в соответствии с флуктуационно-диссипативной теоремой как  $v_f = (4k_B T/k_a)^{3/2}$ . При предположении, что жёсткость среды  $k_a$  связана с энергией  $E$  взаимодействия молекулы с соседями как  $k_a \propto E/v^{2/3}$  (где  $v$  — объём, приходящийся на одну молекулу),

$$f_v = \frac{v_f}{v} \propto \left( \frac{RT}{E} \right)^{3/2}. \quad (34)$$

Для энергии взаимодействия берётся величина  $E = E_0 + Pv$ , где  $E_0$  — энергия активации диффузии,  $Pv$  рассматривается как энергия, необходимая для образования в жидкости свободного объёма для диффузии молекулы.

Окончательное выражение для вязкости принимает вид

$$\Delta\eta = \frac{\rho l (\alpha\rho + PM/\rho)}{\sqrt{3RTM}} \exp \left[ B \left( \frac{\alpha\rho + PM/\rho}{RT} \right)^{3/2} \right]. \quad (35)$$

Таким образом, зависимость вязкости от термодинамических параметров определяется для каждого вещества тремя подгоночными параметрами:  $l$ ,  $\alpha$  и  $B$ . Параметр  $\alpha$  характеризует зависимость энергии активации диффузии от плотности,  $l$  — характерный масштаб длины,  $B$  — степень перекрытия свободных объёмов разных молекул. Формула (35) может применяться как для непосредственной аппроксимации экспериментальных данных [63], так и вместе с уравнениями состояния [64–66]. В работах [64, 66] предлагаются корреляции параметров  $l$ ,  $\alpha$  и  $B$  для семейства  $n$ -алканов с молекулярной массой вещества. Таким образом, для  $n$ -алканов теория свободного объёма может рассматриваться как предсказательная модель.

В работе [66] анализируется применимость теории свободного объёма для углеводородов, ионных жидкостей, фталатов, галогенозамещённых углеводородов и жидких смесей как веществ, принадлежащих одному классу, так и веществ из различных классов. Представленные результаты говорят о наилучшем предсказании вязкости смесей при правилах смешения для параметров теории свободного объёма:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{mix}} &= \sum_i x_i \alpha_i, \\ l_{\text{mix}} &= \sum_i x_i l_i, \\ B_{\text{mix}}^{-1} &= \sum_i x_i B_i^{-1}. \end{aligned} \quad (36)$$

Отмечается, что теория свободного объёма даёт удовлетворительные предсказания для вязкости смесей  $n$ -алканов, однако в отношении смесей веществ из разных семейств ( $n$ -алканы и ароматические соединения,  $n$ -алканы и разветвлённые углеводороды и т.д.) точность предсказания вязкости смеси нестабильна.

## 2.10. Модель расширенного флюида

Модель расширенного флюида (Expanded Fluid (EF) correlation), предложенная в работе [67], развивает представления Бачинского [1] и Хильдебранда [4, 68] о зависимости текучести жидкости от свободного объёма. Функциональная форма этой зависимости, в отличие от таковой в теории свободного объёма [63], рассматривается исключительно как корреляция, без теоретического обоснования. Вязкость жидкостей и газов описывается единообразно:

$$\eta = \eta_0 + \Delta\eta(\rho, P), \quad (37)$$

где  $\eta_0(T)$  — вязкость разрежённого газа при данной температуре, избыток вязкости  $\Delta\eta(\rho, P)$  предложено выразить как

$$\begin{aligned} \Delta\eta &= c_1 [\exp(c_2\beta) - 1], \\ \beta &= \left\{ \exp \left[ \left( \frac{\rho_s^*}{\rho} \right)^n - 1 \right] - 1 \right\}^{-1}, \end{aligned} \quad (38)$$

где  $\rho$  — плотность жидкости,  $\rho_s^*$  — плотность сжатого состояния, зависящая от давления,  $\rho_s^* = \rho_s^0 \exp(c_3 P)$ . Ввиду резкой зависимости  $\rho_s^*(P)$  авторы [63] не рекомендуют применение модели EF при давлениях выше 10 МПа. В самом деле, при постоянном коэффициенте

$c_3$  при больших давлениях "сжатое" состояние имеет сжимаемость выше, чем собственно жидкость с дополнительным свободным объёмом, что не имеет физического смысла.

Для полного описания зависимости вязкости от плотности и давления в модели расширенного флюида необходимо задать параметры  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ , показатель степени  $n$  и плотность сжатого состояния при нормальном давлении  $\rho_s^0$ .

В работе [69] описанный подход был дополнен правилами смешения для коэффициентов  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  в многокомпонентных системах, основанными на массовых долях компонентов, тогда как в большинстве других моделей правила смешения основываются на молярных долях. Использование массовых долей в правилах смешения позволяет применять их к смесям, "компоненты" которых сами представляют собой смеси с точно не известными составом и молярной массой. Подобная ситуация часто возникает при анализе природных и технических жидких смесей.

Модель расширенного флюида далее была развита Полищуком [66, 70, 71] для применения с уравнениями состояния семейства SAFT [44, 45]. В работе [70] вводится расширенная форма корреляции. В усовершенствованной модели MYS (Modified Yarranton–Satyro model), в частности, "сжимаемость" плотного состояния жидкости не является постоянной, а связывается со сжимаемостью жидкости. В [71] предлагается связь параметров  $c_2$  и  $\rho_s^*$  с параметрами уравнения состояния CP-PC-SAFT (Critical Point-based revision of PC-SAFT) — эффективной длиной цепи, размером и глубиной потенциальной ямы для мономеров. В финальной версии корреляции [66] вводится следующее соотношение:

$$c_2 = \gamma_1 \sqrt{m} + \ln \left( 1 + \frac{M^4}{\gamma_2 v^4 m^3} \right) \ln \frac{T}{T_{tr} + 120}, \quad (39)$$

$$\frac{1}{v_s^*} = 1,04 \exp \left( \frac{\gamma_3 P}{\varepsilon / k_B \sqrt{-(\partial P / \partial v)_T \sqrt{m v}}} \right) (N_A m \sigma^*{}^3)^{-1},$$

где  $v_s^* = M / \rho_s^*$  — молярный объём, соответствующий плотности предельно сжатого состояния в модели EF,  $m$ ,  $\varepsilon$  и  $\sigma$  — число сегментов и параметры сегмента в модели CP-PC-SAFT,  $T_{tr}$  — температура тройной точки вещества [K],  $v$  — молярный объём [л моль<sup>-1</sup>],  $T$  — температура [K],  $P$  — давление [атм],  $M$  — молярная масса вещества [г моль<sup>-1</sup>]. Вязкость вычисляется как

$$\eta = 0,1 \left\{ \exp \left[ \frac{c_{2,MYS}}{\exp(v/v_s^*) - 1} \right] - 1 \right\} [\text{мПа} \cdot \text{с}]. \quad (40)$$

Для углеводородов в [71] предлагаются универсальные значения констант:  $\gamma_1 = 0,27$ ,  $\gamma_2 = 2,5 \times 10^{11}$ ,  $\gamma_3 = 2,1$ . Параметры  $m$ ,  $\varepsilon$  и  $\sigma$  для уравнения состояния CP-PC-SAFT в свою очередь получают решением системы уравнений, для которой должны быть известны только параметры критической и тройной точек вещества [45]. Модель CP-PC-SAFT + MYS с фиксированными коэффициентами  $\gamma_1 - \gamma_3$ , таким образом, является предсказательной, так как не требует данных о вязкости в какой-либо точке.

Модель MYS с уравнением состояния PC-SAFT + cubic была сопоставлена с теорией свободного объёма на ряде чистых веществ и смесей [66]. Продemonстрировано, что, хотя теория свободного объёма во многих случаях

даёт более точные результаты, максимальные отклонения от известных экспериментальных данных меньше в модели MYS, т.е. результат последней более стабилен. В частности, показана хорошая предсказательная способность модели MYS для углеводородов и их смесей, инертных газов и азота, углекислого газа, ацетона и ионных жидкостей. В работе [72] проведена проверка теории свободного объёма, f-теории и модели MYS для вязкости ионных жидкостей на основе имидазола при давлениях до 1 кбар. Продemonстрировано, что из этих трёх моделей MYS точнее всего предсказывает зависимость вязкости ионных жидкостей от давления и температуры, а f-теория даёт наименее точные предсказания. В работе [73] проведено сопоставление предсказаний модели CP-PC-SAFT + MYS с недавними экспериментальными данными для 1-йодоалканов. Получено хорошее согласие для йодоэтана и 1-йодопропана. Для остального ряда 1-йодоалканов получено согласие предсказания с экспериментальными данными, с учётом того что рекомендуемые значения критических параметров йодоалканов на момент написания работы являлись недостаточно точными и, вероятно, должны быть скорректированы.

### 3. Сопоставление некоторых моделей для углеводородных жидкостей

Свойства углеводородов в широком диапазоне состояний важны для оптимизации их добычи, транспортировки и применения. В связи с этим для углеводородов получено большое количество экспериментальных данных для построения и проверки корреляционных моделей.

На рисунке 1 представлены результаты предсказаний вязкости различными моделями и экспериментальные данные по вязкости н-пентана и н-декана при давлениях

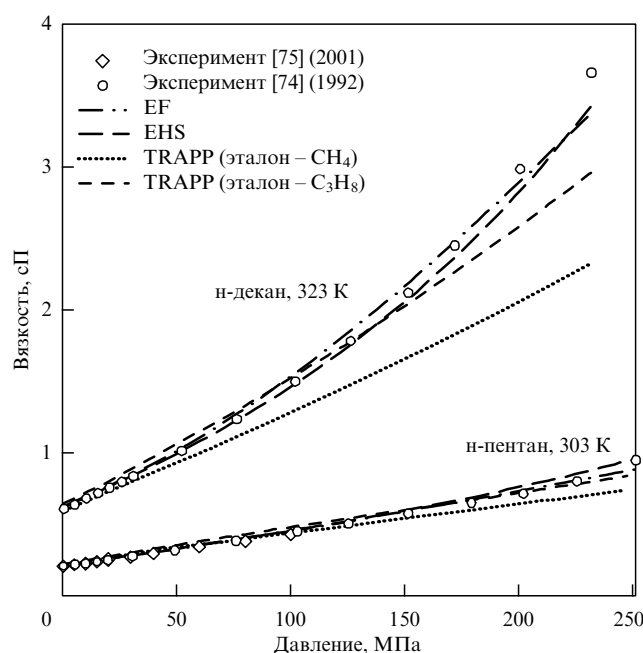
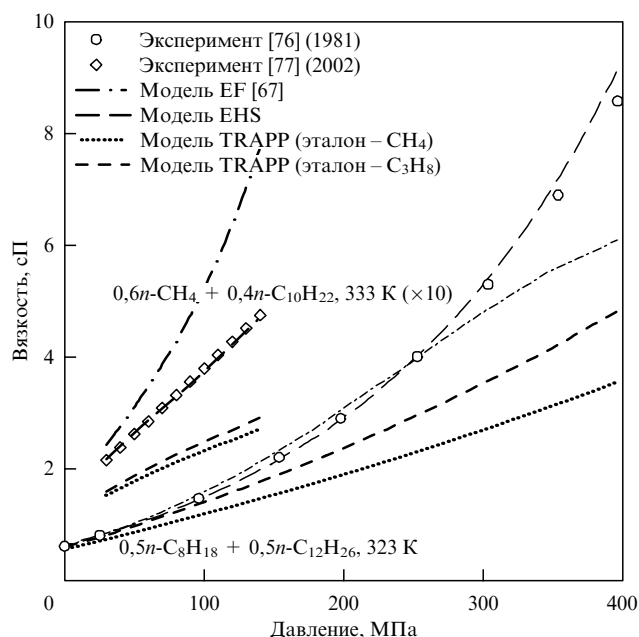


Рис. 1. Рассчитанные и экспериментальные значения вязкости н-пентана и н-декана. Экспериментальные данные взяты из работ [74, 75]. В расчётах вязкости использованы приведённые в работах [74, 75] значения плотности жидкостей.



**Рис. 2.** Рассчитанные и экспериментальные значения вязкости бинарных смесей:  $0,5n\text{-C}_8\text{H}_{18} + 0,5n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$  и  $0,6n\text{-CH}_4 + 0,4n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ . Экспериментальные данные взяты из работ [76, 77]. Расчёты вязкости используют приведённые в работах значения плотности жидкостей. Вязкость смеси метан – декан на рисунке увеличена в 10 раз.

до 250 МПа. Как видно, результаты модели TRAPP на базе метана расходятся с результатами экспериментов при высоких давлениях, причём для более длинного углеводорода (декана) расхождение начинается при более низких давлениях. Последнее, вероятно, связано с тем, что корреляция вязкости и плотности для метана построена по данным для  $\rho/\rho_c < 3$  [7], а для декана при приведённых на рис. 1 условиях  $\rho/\rho_c \gtrsim 5$ . Модель TRAPP на базе пропана показывает лучшие результаты, однако и для неё характерно систематическое занижение вязкости при повышении давления.

Наилучшее согласие с экспериментальными данными для пентана и декана показывают модель расширенного флюида [67] и модель EHS [22]. При этом коэффициенты для моделей расширенного флюида подобраны индивидуально для каждого вещества, тогда как для модели системы твёрдых сфер используется универсальная функция приведённой вязкости. В области высоких давлений обе эти модели крайне чувствительны к точности определения плотности. Так, если плотность декана при давлении 230 МПа недооценивается всего на 1 %, то отклонение от экспериментальных значений вязкости увеличивается с 6 % до 20 % для модели EHS и с 8 % до 30 % для модели расширенного флюида.

На рисунке 2 показаны результаты предсказаний вязкости в рамках тех же моделей для смеси октана и додекана (умеренно асимметричная смесь) и смеси метана и декана (асимметричная смесь). Эти примеры демонстрируют, что для предсказания вязкости смесей углеводородов в зависимости от плотности приведение к системе твёрдых сфер показывает гораздо лучшие результаты, чем в остальных случаях. Расхождение предсказаний с экспериментом для модели TRAPP на базе метана достигает 20 % при давлении около 90 МПа, для модели TRAPP на базе пропана — при давлении 200 МПа. Модель EF даёт для этих систем точные (в

пределах 6 %) предсказания при давлениях до 250 МПа, однако затем предсказывает перегиб в зависимости вязкость–плотность, не наблюдаемый в эксперименте. Как отмечено в разделе 2.10, такой перегиб связан с выбором функциональной формы для плотности сжатого состояния  $\rho_s^* = \rho_s^0 \exp(c_3 P)$ . Как видно из примера, вследствие этого корреляция обладает слабыми экстраполяционными возможностями — если коэффициенты подбирались для описания при давлениях до 250 МПа, то за пределами данного диапазона результаты корреляции могут быть неверны даже на качественном уровне. Для смеси метан–декан обе модификации метода TRAPP занижают значения вязкости, а модель EF сильно завышает. Последнее объясняется тем, что правила смешения дают для смесей, содержащих метан, малый коэффициент  $c_3$  и эффективная плотность сжатого состояния оказывается завышенной. Модель EHS, как видно из рис. 2, предсказывает для обеих смесей вязкости, совпадающие с экспериментальными значениями в пределах 7 %, несмотря на простые правила смешения и отсутствие специализированных коэффициентов парного взаимодействия.

#### 4. Вязкость металлических расплавов

Расплавы металлов, с одной стороны, можно считать простыми жидкостями, поскольку они состоят из индивидуальных атомов, а не из молекул. С другой стороны, в металлах и особенно в сплавах при температурах, близких к температуре солидуса, возможно образование ассоциатов, влияющих на транспортные свойства. Экспериментальное изучение свойств жидких металлов осложняется также необходимостью высокотемпературных измерений, в связи с чем данных для металлов меньше, чем для органических жидкостей. Точность предсказаний по различным моделям, таким образом, можно оценить лишь весьма грубо.

Широко используемой моделью для металлов является теория Андраде, предсказывающая следующее соотношение для вязкости жидкости при температуре плавления:

$$\eta_m = C_A \frac{\sqrt{MT}}{v^{2/3}}, \quad (41)$$

где  $\eta_m$  — вязкость металла при температуре  $T$  на линии плавления,  $C_A$  — эмпирически определяемый коэффициент,  $M$  — атомная масса металла,  $v$  — мольный объём жидкой фазы.

При превышении температуры плавления для большинства металлов и сплавов удовлетворительным является уравнение аррениусова типа [78]

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right), \quad (42)$$

где  $E_\eta$  — энергия активации вязкого течения. Эмпирически известно, что энергия активации пропорциональна температуре плавления металлов  $T_m$ . Каптай [79] предложил объединение уравнения Андраде и аррениусовой зависимости в виде

$$\eta = A \frac{\sqrt{MT}}{v^{2/3}} \exp\left(B \frac{T_m}{T}\right), \quad (43)$$

где  $A$  и  $B$  — полуэмпирические коэффициенты. Каптай показал [79], что аналогичная функциональная форма может быть получена из (41) исходя из концепции свободного объёма.

На основе 101 точки для 15 "простых" металлов Каптай получил значения параметров  $A = (1,80 \pm 0,39) \times 10^{-8}$  (Дж К<sup>-1</sup> моль<sup>1/3</sup>)<sup>1/2</sup>,  $B = 2,34 \pm 0,20$ . Корреляция (43) с этими значениями параметров была проверена для 14 металлов, не использованных при корреляции, и для девяти из них (43) воспроизводит вязкость при температуре плавления с точностью в пределах 20 %. Большие различия наблюдаются для Hf, Mn, Pd, Ru и V.

Для вязкости сплавов Каптай предложил на основе концепции энергии активации вязкого течения уравнение, учитывающее энтальпийное смешения и состав сплава:

$$\eta = \frac{hN_A}{\sum_i x_i v_i + \Delta v^{\text{mix}}} \times \exp\left(\frac{\sum_i x_i \Delta G_i^* - (0,155 \pm 0,015) \Delta H^{\text{mix}}}{RT}\right), \quad (44)$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $\Delta v^{\text{mix}}$  и  $\Delta H^{\text{mix}}$  — избыток объёма и энтальпия смешения,  $\Delta G_i^*$  — энергии активации вязкого течения в чистых компонентах, определяемые через вязкости чистых элементов  $\eta_i$  как

$$\Delta G_i^* = RT \ln \frac{\eta_i v_i}{hN_A}. \quad (45)$$

В работах [80, 81], где проверяются различные формы корреляций вязкости для бинарных сплавов, показано, что уравнение (44) соответствует известным экспериментальным данным с точностью 20–30 %. Однако для неидеальных сплавов с эвтектикой эта корреляция неверно отображает качественный ход концентрационной зависимости вязкости — не воспроизводятся положение, а в ряде случаев и наличие экстремумов. Как показано в работах [81–83], для вязкости сплавов качественно более верные результаты можно получить из корреляции Козлова–Романова–Петрова [84]

$$\ln \eta = \sum_i x_i \ln \eta_i - \frac{\Delta H^{\text{mix}}}{3RT}. \quad (46)$$

## 5. Вязкость разрежённых газов

В этом разделе рассматриваются некоторые подходы для расчёта вязкости разрежённого газа, так как она входит в выражения для нескольких рассмотренных в разделе 2 корреляций для жидкости. Следует отметить, что для большинства жидкостей вдали от критической точки величина вклада, обусловленного разрежённым газом, в вязкость составляет лишь несколько процентов, а основной вклад вносит межчастичное взаимодействие в жидкости. Таким образом, величину вязкости разрежённого газа для применения в моделях вязкости жидкостей на практике достаточно предсказать с точностью в несколько десятков процентов. Для высоковязких жидкостей нередко вклад вязкости разрежённого газа составляет менее 1 %, т.е. им вообще можно пренебречь.

### 5.1. Теория Чепмена–Энскога

В теории Чепмена–Энскога вязкость находится из точного решения кинетического уравнения Больцмана

для разрежённого газа. Для системы твёрдых упругих сфер с диаметром  $d$  в этом случае следует результат (см., например, [85, гл. 1.2])

$$\eta = 1,016 \frac{5}{16d^2} \sqrt{\frac{mk_B T}{\pi}}. \quad (47)$$

Зависимость вязкости реальных газов от температуры, строго говоря, отличается от зависимости (47). Для газа из частиц, взаимодействующих с потенциалом Леннарда-Джонса, получено соотношение [86]

$$\eta = \frac{5/8 f_\eta}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)}(T^*)} \sqrt{\frac{mk_B T}{\pi}}, \quad (48)$$

где  $\Omega^{(2,2)}(T^*)$  — интеграл столкновений,  $T^* = k_B T/\varepsilon$ ,  $f_\eta$  — слабо зависящая от температуры функция (практически почти всегда можно считать  $f_\eta = 1$  [87]). Параметры  $\sigma$  и  $\varepsilon$  для потенциала Леннарда-Джонса могут быть определены по экспериментальным значениям вязкости газа при двух температурах. Для функции  $\Omega^{(2,2)}(T^*)$  Гиршфельдером, Кертиссом и Бердом [86] опубликованы табулированные значения, а также предложены аналитические аппроксимации [88]. Параметры  $\sigma$  и  $\varepsilon$  для ряда газов могут быть найдены в литературе [85] или оценены через критические параметры вещества по формулам (23). Для многоатомных молекул к выражению (48) предложены поправки на параметр асферичности, дипольный момент и водородные связи [89]:

$$\eta = \frac{5(1 - 0,2756\omega + 0,059035\mu^* + \kappa)}{8\sigma^2 \Omega^{(2,2)}(T^*)} \sqrt{\frac{mk_B T}{\pi}}, \quad (49)$$

где  $\omega$  — ацентрический фактор Питцера,  $\mu^* = \mu/\sqrt{\varepsilon\sigma^3}$  — приведённый к безразмерному виду дипольный момент,  $\kappa$  — поправка на ассоциацию молекул для соединений, образующих водородные связи (в первую очередь, воды и спиртов).

### 5.2. Вязкость смеси газов

Для вычисления вязкости смеси газов принято использовать формулы смешения. Широко применяется правило Уилки [90]:

$$\eta_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i \eta_i}{\sum_{j=1}^N x_j \varphi_{i,j}}, \quad (50)$$

где

$$\varphi_{i,j} = \frac{\left[1 + \sqrt{\eta_i \sqrt{M_j} / (\eta_j \sqrt{M_i})}\right]^2}{[8(1 + M_i/M_j)]^{1/2}},$$

$x_i$  и  $M_i$  — мольная доля и молекулярная масса  $i$ -го компонента смеси.

Возможны также другие правила смешения [91]. Для не слишком больших температур (в пределах 1000 К) разные правила смешения дают близкие результаты. Поэтому на практике вместо правила Уилки можно брать более простое правило смешения Гернинга–Ципперера [92]:

$$\eta_{\text{mix}} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i \eta_i \sqrt{M_i}}{\sum_{i=1}^N x_i \sqrt{M_i}}. \quad (51)$$

В работе [93] предлагается следующее правило смешения:

$$\eta_{\text{mix}}^{-1} = \sum_{i,j=1}^N \frac{y_i y_j}{\sqrt{\eta_i \eta_j}} \left( \frac{2\sqrt{M_i M_j}}{M_i + M_j} \right)^{1/3}, \quad (52)$$

где  $y_i = x_i \sqrt{M_i} / \sum_{j=1}^N (x_j \sqrt{M_j})$  — доля импульса, переносимого  $i$ -м компонентом.

Уравнение (52) протестировано для 40 пар неполярных газов, получена среднеквадратичная погрешность от 0,11 % (система метан–этан) до 5,82 % (система неон–углекислый газ) — меньшая, чем в случае уравнений (50) и (51).

## 6. Атомистическое моделирование

Как упоминалось в разделах 2–5, существуют системы, для которых описание коэффициентов переноса с помощью теоретических моделей сталкивается с трудностями, — смеси и сплавы с сильной неидеальностью, жидкости при высоких плотностях, ассоциирующиеся жидкости (например, вода и спирты). Авторам настоящего обзора неизвестны чисто теоретические модели, способные удовлетворительно предсказывать транспортные коэффициенты во всех обозначенных случаях. Иногда возможно введение *ad hoc* поправки для конкретных смесей, однако общая теория, по-видимому, должна учитывать множество факторов, связанных со строением молекул жидкости и деталями взаимодействия частиц, что и определяет сложность её создания.

В качестве наиболее общего подхода, автоматически учитывающего все детали взаимодействия в жидкости, можно рассматривать моделирование методом молекулярной динамики (МД) — численное решение уравнений движения для системы атомов [94–96]. В настоящее время благодаря относительно высокой доступности вычислительных ресурсов роль МД-моделирования как универсального метода предсказания широкого спектра теплофизических свойств веществ возрастает. Предсказательная способность метода МД во многом определяется выбором потенциала межатомного взаимодействия [97–102].

Методы расчёта вязкости плотных газов и жидкостей величиной до  $10^3$  МПа с можно разделить на два концептуально различающихся класса: равновесные методы, в которых на моделируемое вещество не воздействует внешнее возмущение, и неравновесные, в которых коэффициент вязкости получается из реакции вещества на сдвиговое напряжение.

В разделе 6.1 приводится обзор моделей для описания взаимодействия в жидкостях в классической МД, а в разделе 6.2 кратко обсуждаются первопринципные подходы. Раздел 6.3 содержит подробную информацию о равновесных методах, а также примеры их использования. Неравновесные подходы описаны в разделе 6.4. Вопрос о зависимости вязкости от скорости сдвига рассматривается в разделе 6.5.

### 6.1. Потенциалы межатомного взаимодействия

Потенциалы межатомного взаимодействия для классической МД различаются по форме и сложности, в зависимости от рассматриваемого вещества. В настоящем обзоре рассмотрим несколько моделей межчастичного взаимодействия. Подробное сравнение МД-потен-

циалов по их предсказательной способности представлено, например, в работах [97–100, 102].

**6.1.1. Парные потенциалы.** Для моделирования свойств благородных газов, жидкостей из неполярных двухатомных молекул (азот, кислород) и некоторых веществ с относительно простыми квазисферическими молекулами (метан) широко применяются сферически-симметричные парные потенциалы взаимодействия, из которых наиболее популярны потенциалы Леннарда-Джонса и Букингема соответственно:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (53)$$

$$U(r) = A \exp \left( -\frac{r}{r_0} \right) - \frac{C}{r^6}. \quad (54)$$

В потенциалах (53) и (54) слагаемое  $\sim 1/r^6$ , отвечающее за притяжение, определяется диполь-дипольным взаимодействием ( $\sim 1/r^3 \cdot 1/r^3$ ), форма отталкивания в потенциале Леннарда-Джонса выбрана ради удобства (получается возведением в квадрат диполь-дипольной части), а в потенциале Букингема — из общезначимых соображений.

Поскольку при описании молекулы одной бесструктурной частицей теряется информация о внутренних степенях свободы и переносе энергии и импульса за счёт переноса между этими степенями свободы, параметры эффективного парного потенциала для молекулярных соединений, обеспечивающие наилучшее согласие термодинамических свойств модели и реального вещества, обычно приводят к неточным предсказаниям коэффициентов переноса. В связи с этим предсказание вязкости жидкости с точностью 10–20 % в модели с парным потенциалом возможно только для жидкостей из небольших неполярных молекул. В работе [103] показано, что при выводе эффективных параметров  $\varepsilon$  и  $\sigma$  леннард-джонсовской модели из критических температуры и давления вещества среднее отклонение от экспериментальных данных по вязкости жидкости составляет менее 10 % только для метана и кислорода, для более тяжёлых углеводородов достигает 30 % и даже для благородных газов составляет около 20 %. Согласно приведённым в [28] данным предсказываемая вязкость существенно отклоняется от экспериментальных значений при плотностях  $\rho \gtrsim 0,7\sigma^{-3}$ . Вероятно, при больших плотностях слишком сильно влияние отталкивающей ветви потенциала взаимодействия, которая в потенциале Леннарда-Джонса неточно соответствует форме отталкивания в реальных веществах. Также с возрастанием плотности должно увеличиваться влияние несферической формы молекул и переноса помимо импульса вращательного момента при столкновениях. Эти факторы приводят к тому, что при высокой плотности предсказания вязкости через приведение к системе Леннарда-Джонса недооценивают действительные значения вязкости. Как отмечает Бражкин в обзоре [104], модель Леннарда-Джонса удовлетворительно описывает вязкость глицерина при околокритических температурах и плотностях, но использование тех же параметров леннард-джонсовского флюида  $\varepsilon$  и  $\sigma$  для оценки вязкости в тройной точке предсказывает значение вязкости, на несколько порядков меньшее реального.

Важным классом веществ, к которым возможно применение парных потенциалов, являются расплавы солей. Для них к короткодействующим силам добавляются дальнедействующие электростатические взаимодействия:

$$U_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{r} + U_{SR,ij}(r), \quad (55)$$

где  $U_{ij}$  — энергия взаимодействия между атомами  $i$  и  $j$ ,  $r$  — расстояние между этими атомами,  $q_i$  и  $q_j$  — эффективные заряды атомов,  $U_{SR,ij}$  — короткодействующая часть взаимодействия.

В работе [105] методом МД рассчитаны вязкость и теплопроводность расплавов  $\text{NaF} + \text{AlF}_3$  различных концентраций. Для короткодействующих взаимодействий взят потенциал Букингема. Частичные заряды на атомах и параметры потенциала Букингема для атомов различного вида подбирались на основе квантово-механических расчётов сил в кристаллической системе и не опирались на экспериментальные данные о коэффициентах переноса. При этом демонстрируется хорошее согласие между рассчитанными в МД и экспериментальными зависимостями вязкости расплава от доли  $\text{NaF}$  при температуре 1305 К.

В [106, 107] исследуется вязкость расплавов  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ . При использовании короткодействующего потенциала в (55) в форме

$$U_{SR,ij}(r) = A_{ij} \exp[B(r_{0,ij} - r)] - \frac{C_{ij}}{r^6} - \frac{D_{ij}}{r^8} \quad (56)$$

получено согласие с эталонными корреляциями NIST вязкости солевых расплавов [108] в пределах 10–15 % в диапазоне температур 1050–1300 К.

По-видимому, модели на основе парных потенциалов могут применяться для оценок вязкости солевых растворов и качественного её поведения в широком диапазоне условий. Судя по имеющимся сопоставлениям с экспериментальными данными, для точного предсказания вязкости солей требуются более сложные модели. Вместе с тем вследствие высоких температур плавления солей экспериментальных данных об их вязкости значительно меньше, чем для жидких в нормальных условиях веществ. Поэтому ценность представляют даже оценки с точностью до порядка величины на основе относительно простых МД-моделей.

**6.1.2. Потенциалы для моделирования металлов.** Приближение не зависящего от внешних условий парного потенциала является хорошим приближением для благородных газов, ионных кристаллов и некоторых простых молекулярных соединений: азота, кислорода, метана, в которых основную роль в межмолекулярном взаимодействии играют ван-дер-ваальсовы и электростатические силы. Поскольку межатомная связь в металлах осуществляется через общие электроны и взаимодействие существенно зависит от электронной плотности, для моделирования металлов необходимы эффективные парные потенциалы, зависящие от плотности (обзор методов построения таких потенциалов можно найти в [109]), или многочастичные потенциалы, в которых особенности металлической связи определяются многочастичными членами. Наиболее популярны многочастичные потенциалы для металлов и сплавов в рамках модели

погружённого атома (EAM — Embedded Atom Model/method) [110, 111] и её расширений.

Для ряда металлов рассчитаны вязкости на основе модели эффективного зависящего от плотности парного потенциала или модели EAM. Для щелочных металлов: лития, натрия, рубидия — показано хорошее согласие между вязкостью, рассчитанной в МД-моделировании с эффективным парным потенциалом, и экспериментальными данными о вязкости [112–114]. Для натрия и алюминия также получено хорошее согласие вязкости в рамках EAM-моделей с экспериментальными данными [115, 116]. Для некоторых EAM-моделей, в частности лития [115], никеля [117], опубликованные результаты МД-моделирования отличаются от экспериментальных примерно вдвое. Однако обзор [118] показывает, что разные модели потенциала для одного и того же вещества дают существенно разные значения вязкости, а в работе [119] отмечается, что EAM-потенциалы, параметризованные на основе только свойств кристаллической фазы, часто описывают жидкую фазу с большой погрешностью. Таким образом, предсказание вязкости не является принципиальным ограничением EAM. Более точным предсказание коэффициентов переноса в расплавах будет при использовании потенциалов, параметризованных для воспроизведения термодинамических и структурных свойств жидкости [119] или на основе так называемой подгонки по силам к квантово-механическим расчётам [120].

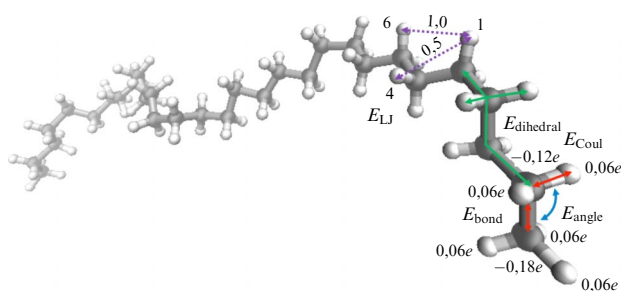
Описание концентрационной зависимости вязкости сплавов представляет трудность даже при использовании потенциала погружённого атома, поэтому в настоящее время разрабатываются более сложные модели на основе квантово-механических расчётов и машинного обучения (см. раздел 6.2).

**6.1.3. Молекулярные модели ("силовые поля").** Для молекулярных соединений вводятся более подробные модели, учитывающие строение молекул. Наиболее развитый подход состоит в задании молекул с фиксированной топологией валентных связей и разделении взаимодействий на внутри- и межмолекулярные. Внутримолекулярная часть описывает взаимодействия между атомами одной молекулы (рис. 3):

$$E = E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{dihedral}} + E_{\text{improper}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coul}}, \quad (57)$$

где  $E_{\text{bond}}$ ,  $E_{\text{angle}}$ ,  $E_{\text{dihedral}}$ ,  $E_{\text{improper}}$  — валентные взаимодействия: связь ближайших соседей, угловое, торсионные — и невалентные:  $E_{\text{vdW}}$ ,  $E_{\text{Coul}}$  — ван-дер-ваальсово и кулоновское. Межмолекулярная часть, описывающая силы, действующие между атомами разных молекул, состоит из ван-дер-ваальсовых и кулоновских сил. Кулоновское взаимодействие представляется в виде  $E_{\text{Coul}} = \sum_{i < j} q_i q_j / r_{ij}$ , где  $q_i$  и  $q_j$  — эффективные заряды атомов или ионов,  $r_{ij}$  — расстояние между частицами. К ван-дер-ваальсовым силам в МД относят короткодействующие невалентные взаимодействия как между заряженными, так и между незаряженными атомами.

Наиболее широко распространены модели, в которых эффективные заряды атомов постоянны и совмещены с их центрами масс, а ван-дер-ваальсово взаимодействие имеет вид потенциала Леннарда-Джонса (53). Существуют и другие подходы к описанию кулоновских



**Рис. 3.** Молекула *n*-триаконтана ( $C_{30}H_{62}$ ) с примерами всех внутримолекулярных взаимодействий. Красным цветом отображены ковалентные связи, синим — угловые взаимодействия, зелёным — торсионные, фиолетовым и чёрным — леннард-джонсовские и кулоновские взаимодействия соответственно. 1, 4, 6 — номера атомов, 1,0 и 0,5 — масштабирующие коэффициенты для расчёта сил между соответствующими парами атомов, приведены также парциальные заряды на атомах водорода и углерода.

и ван-дер-ваальсовых взаимодействий атомов в системе. В относительно недавней работе [121] демонстрируется необходимость использования более мягких форм отталкивания для удовлетворения уравнению состояния жидкостей при высоких давлениях. В широко распространённом семействе моделей TIP4P для воды [122–124] частичный заряд смещён с атома кислорода. Для ионных соединений для описания поляризуемости применяются также потенциалы типа "ядро–оболочка" (core–shell) [125].

Набор функциональных форм для вкладов  $E_{\text{bond}}$ ,  $E_{\text{angle}}$ ,  $E_{\text{dihedral}}$ ,  $E_{\text{improper}}$ ,  $E_{\text{vdW}}$ ,  $E_{\text{Coul}}$  при описании некоторого класса веществ (обычно представляющего собой широкий спектр органических соединений) и набор коэффициентов для конкретных типов атомов, валентных связей, функциональных групп и т.д. в литературе часто называется *силовым полем* (force field).

Форма уравнений, характеризующих внутримолекулярные взаимодействия, определяет сложность модели. Разделы 6.1.4 и 6.1.5 содержат краткий обзор основных особенностей моделей потенциалов и двух подклассов этих моделей. Подробный обзор можно найти, например, в работе [126] и цитируемых там статьях.

**6.1.4. Модели класса I.** К моделям класса I относят потенциалы, в которых энергия колебаний длин связей и углов между связями описаны гармоническим потенциалом:

$$E_{\text{bond}} = \frac{1}{2} K_{\text{bond}} (r - r_{\text{eq}})^2, \quad (58)$$

$$E_{\text{angle}} = \frac{1}{2} K_{\text{angle}} (\theta - \theta_{\text{eq}})^2,$$

где  $r$  и  $\theta$  — текущие значения длины связи и угла,  $r_{\text{eq}}$  и  $\theta_{\text{eq}}$  — равновесные значения длины связи и угла,  $K_{\text{bond}}$  и  $K_{\text{angle}}$  — энергетические константы. Торсионная энергия обычно рассматривается в виде вариаций разложения в ряд Фурье. Невалентные взаимодействия чаще всего описываются потенциалом Леннарда-Джонса.

Модели класса I в свою очередь можно разделить на полноатомные (all-atom) модели, модели объединённого атома (united atom) и огрублённые (coarse-grained) модели.

Широко применяемыми полноатомными моделями являются Amber (также GAFF — General Amber Force

Field) [127], CHARMM (Chemistry at HARvard using Molecular Mechanics) [128], OPLS-AA (Optimized Potential for Liquid Simulations All-Atom) [129]. Первые два потенциала в основном ориентированы на моделирование биологических молекул и поэтому оптимизированы для воспроизведения свойств макромолекул в близких к нормальным условиям, последний создавался для моделирования свойств различных органических жидкостей в широком диапазоне температур, в связи с чем наиболее интересен с точки зрения предсказаний вязкости при различных условиях.

Аллен вскоре после представления потенциала OPLS-AA провёл расчёты эталонной смазочной жидкости [130]. В работе [131] с потенциалом, подобным OPLS-AA, но с иной параметризацией, рассчитываются коэффициенты диффузии, вязкости и теплопроводности ионных жидкостей. Подробное сопоставление OPLS-AA по предсказательной способности с другими моделями можно найти в [97].

В 2012 г. предложена модификация потенциала OPLS-AA для углеводородов с большой длиной цепи (Optimized Potential for Liquid Simulations All-Atom for long hydrocarbons — L-OPLS-AA) [132], точнее воспроизводящая свойства алканов и алкенов с длиной цепи пять и более, чем оригинальная модель OPLS-AA. В работе [133] 2017 г. исследована возможность отказаться от использования одинаковых частичных зарядов для атомов каждого типа в OPLS-AA, а взамен использовать методику CM1A для определения частичных зарядов для каждого атома в молекуле индивидуально на основе квантово-механических расчётов. Применение методики CM1A улучшает воспроизведение плотности жидкостей в модели OPLS-AA. Более точное воспроизведение зависимости плотности от давления должно улучшить и предсказание свойств жидкостей, чувствительных к плотности, таких как коэффициенты диффузии и вязкости.

В моделях с объединёнными атомами (united atom) (иногда также используется термин "расширенные атомы" — extended atoms) с целью упрощения вычислений функциональные группы рассматриваются как одна частица. Обычно объединяются один или несколько атомов водорода с тяжёлым атомом, к которому они присоединены, поскольку атомы водорода самые лёгкие и связи R–H имеют максимальную частоту колебаний в молекуле. Частоты колебаний определяют максимально допустимую длину шага по времени в методе МД, поэтому объединение атома водорода с другими атомами не только снижает число частиц, но и позволяет проводить моделирование с более длинным временным шагом. Одним из популярных потенциалов этого класса является модель TraPPE-UA (Transferable Potential for Phase Equilibria–United Atom) [134]. Хотя TraPPE-UA разрабатывалась для расчётов в первую очередь фазового равновесия, она и её модификации применяются и для расчётов транспортных коэффициентов для изомеров углеводородов  $C_{30}$  [135].

Многие из широко используемых моделей объединённого атома предсказывают завышенный коэффициент диффузии и заниженный коэффициент вязкости [136]. Хотя, как кажется из общих соображений, завышение подвижности происходит вследствие "сглаживания" формы молекул при огрублённом рассмотрении взаимодействий, в работе [137] обосновывается другое предположение. При параметризации большинства моделей не

рассматриваются транспортные свойства, а внимание уделяется только энергиям конформаций и термодинамическим свойствам: кривым испарения, коэффициентам теплового расширения и т.д. Указанные свойства довольно слабо чувствительны к внутримолекулярным взаимодействиям, в то время как транспортные коэффициенты чувствительны к энергетическим параметрам вращения вокруг связей [136]. На основе этого наблюдения авторы [137] предложили оптимизированную форму барьера вращения в *n*-алканах для потенциала AUA4 [138], которая практически не изменяет рассчитанные термодинамические свойства, но значительно улучшает предсказание транспортных свойств — отклонение от экспериментальных данных по вязкости уменьшается от 30 % с исходным AUA4 до 10–15 % после модификации. В [139] такая оптимизированная модель, применённая для синтетической бензиновой смеси, показала согласие с экспериментальными значениями плотности и вязкости.

**6.1.5. Модели класса II.** В отличие от моделей класса I, описанных в разделе 6.1.4, модели класса II учитывают ангармонизм колебаний валентных связей и углов. Колебательная энергия связи, например, представляется в виде

$$E_{\text{bond}} = K_2(r - r_{\text{eq}})^2 + K_3(r - r_{\text{eq}})^3 + K_4(r - r_{\text{eq}})^4. \quad (59)$$

Кроме того, в моделях класса II происходит обмен энергией между различными степенями свободы молекул. Например, связи реагируют на изменение угла следующим образом

$$E_{\text{bond-angle}} = M(r - r_{\text{eq}})(\theta - \theta_{\text{eq}}). \quad (60)$$

Учёт ангармонизма и перекрёстных членов позволяет более качественно описывать структуру молекул, конформационные свойства, колебательные спектры и теплоты образования, чем в моделях класса I.

Одной из моделей класса II является потенциал Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies (COMPASS) [140] — результат объединения в 1998 г. нескольких потенциалов, используемых в индустрии. Дополнительным отличием от моделей класса I является представление ван-дер-ваальсовых сил потенциалом Ми 6-9:

$$E_{\text{vdW}} = \varepsilon \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (61)$$

Более мягкая форма отталкивания позволяет реалистично описывать поведение жидкостей при высоких давлениях. COMPASS обладает сложной параметризацией, так как для задания всех типов взаимодействий требуется на порядок больше констант, чем для моделей класса I.

Нами данный потенциал применяется для расчёта уравнений состояния и коэффициентов переноса алканов [62, 141, 142], ароматических соединений [62, 142, 143], а также бинарных смесей углеводородов [62].

## 6.2. Расчёты из первых принципов

В экстремальных условиях (сверхвысокие температуры, высокие степени сжатия) классические подходы к параметризации потенциалов взаимодействия выходят за область своей применимости. Например, предположение

о фиксированном составе молекул и геометрии валентных связей верно только в пределе больших по сравнению с  $k_B T$  барьеров протекания химических реакций. Частичное решение этой проблемы для моделирования при высоких температурах дают реакционные потенциалы взаимодействия на основе эмпирического порядка связи [144]. Однако такой подход уже неприменим при высоких давлениях, когда в образовании химической связи начинают участвовать электроны внутренних оболочек.

Наиболее общим подходом для МД-моделирования является расчёт эффективного потенциала взаимодействия на основе квантово-механических расчётов (так называемых расчётов *ab initio*) и динамики атомов в приближении Борна–Оппенгеймера или объединение динамики движения ядер и электронов в рамках подхода Кара–Паринелло [145] (первопринципная молекулярная динамика). В настоящее время наиболее распространённым является подход на основе теории функционала электронной плотности и формализма Кона–Шэма [146]. Даже приближённые квантово-механические расчёты гораздо сложнее, чем расчёты с эффективным эмпирическим межатомным потенциалом, поэтому дополнительно внутренние электроны обычно заменяются эффективным псевдопотенциалом, а явно рассчитывается только плотность внешних ("валентных") электронов, число которых может выбираться различным, в зависимости от сложности модели. В частности, для моделирования при сверхвысоких давлениях требуется увеличивать число валентных электронов, когда начинают перекрываться внутренние электронные оболочки атомов [147]. Сложность первопринципного моделирования даже с этими приближениями на 5–6 порядков выше, чем моделирования с эмпирическими аналитически заданными потенциалами, поэтому размер моделируемых систем составляет 100–1000 атомов.

Несмотря на вычислительную сложность квантовых вычислений, в литературе есть примеры расчётов *ab initio* вязкости [148–151]. В подобных работах чаще всего применяется метод оценки через диффузию (см. раздел 6.3.2), а значения вязкости ограничены по порядку 1 мПа·с ввиду невозможности выйти за пределы нескольких десятков пикосекунд времени моделирования. Важно, что первопринципные МД-расчёты являются практически единственным теоретическим методом предсказания аномального поведения коэффициентов переноса расплавов соединений с ковалентными связями, например, изменение коэффициента диффузии с изменением давления в жидком углероде при переходе жидкость–жидкость [152], возрастание коэффициента диффузии и уменьшение коэффициента вязкости с увеличением давления в оксиде бора [153], сульфиде мышьяка [154], хлориде цинка [155], селене при металлизации [156].

Также надо отметить быстро развивающееся направление по разработке потенциалов для однокомпонентных (никель [157]) и многокомпонентных (расплав Al-Cu-Ni [158], потенциал [159]) систем с помощью методов глубокого обучения (см., например, [160, 161]). Расчёты с подобными потенциалами по сложности находятся между расчётами с классическими потенциалами и первопринципными расчётами, но при этом позволяют предсказывать коэффициенты переноса с точностью, сопоставимой с точностью первопринципного моделирования.

### 6.3. Равновесные методы расчёта вязкости

Равновесные методы расчёта вязкости основываются на взаимосвязи размерного эффекта коэффициента диффузии с вязкостью в периодических граничных условиях [162], формуле Стокса–Эйнштейна, подходах Грина–Кубо [163, 164] и Эйнштейна–Гельфанда [165]. Преимуществом данных методов является то, что они позволяют получать величину вязкости "при нулевом сдвиге", наблюдаемую экспериментально.

**6.3.1. Размерный эффект для коэффициента самодиффузии.** Формула Эйнштейна–Смолуховского (ЭС) связывает среднеквадратичное смещение частиц  $\langle \Delta r^2 \rangle$  с временем  $t$ :

$$\langle \Delta r^2 \rangle(t) = 6Dt + \text{const}, \quad (62)$$

где  $D$  — коэффициент самодиффузии, угловые скобки означают усреднение как по времени, так и по ансамблю. Формула (62) справедлива при временах рассмотрения, заведомо больших характерных времён пробег в газе или жидкости. Таким образом, рассчитывая зависимость среднеквадратичного смещения центров масс молекул от времени в МД, можно получить коэффициент самодиффузии как  $D = \langle \Delta r^2 \rangle / (6t)$ ,  $t \rightarrow \infty$ .

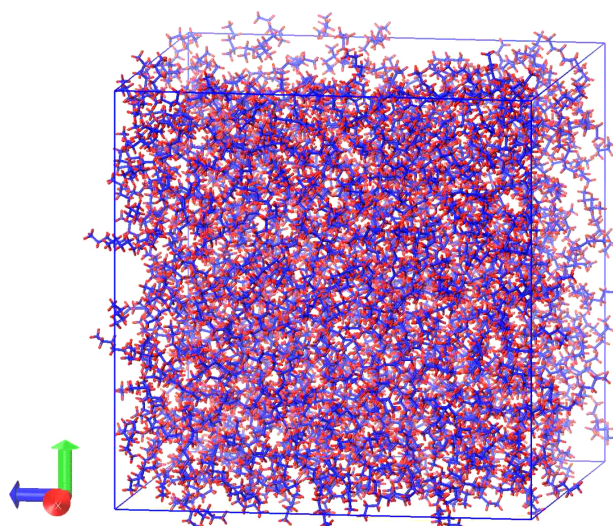
Наличие размерного эффекта для коэффициента диффузии основывается на наличии коллективных течений, о которых сообщили в пионерской работе Олдер и Вэйнрайт [166] для системы жёстких сфер. Из-за конечного размера вычислительной ячейки в методе МД коллективные микротечения воспроизводятся некорректно (см., например, [167, 168]). Для периодических граничных условий, применяемых в МД, Йе и Хаммер теоретически вывели поправку на размер ячейки для коэффициента самодиффузии [162] сферических частиц и продемонстрировали применимость формулы для жидкости в потенциале Леннарда-Джонса и воды:

$$D_\infty = D_{\text{РВС}}(L) + \frac{k_B T \xi}{6\pi\eta L}, \quad (63)$$

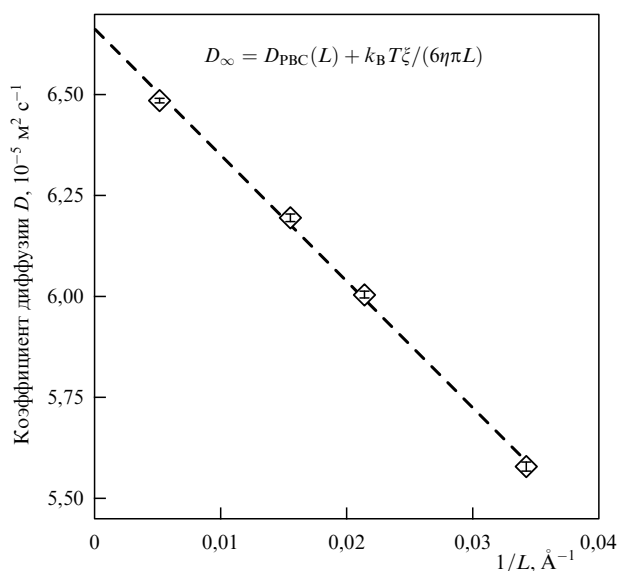
где  $D_\infty$  и  $D_{\text{РВС}}(L)$  — коэффициенты самодиффузии в термодинамическом пределе и для вычислительной ячейки конечного размера  $L$  соответственно,  $\eta$  — сдвиговая вязкость системы,  $\xi$  — безразмерная константа, примерно равная 2,837297. Поправка на размер системы для коэффициента диффузии применяется в работах [98, 169–171].

Сдвиговую вязкость можно получить из коэффициента линейного наклона в уравнении (63), рассчитав зависимость коэффициента самодиффузии  $D_{\text{РВС}}(L)$  от обратного размера ячейки  $L$  [171]. В работе [172] демонстрируется согласие между величинами коэффициента вязкости, полученными через размерный эффект коэффициента диффузии и через метод Грина–Кубо для жидкой воды. Авторы [171] расширили данный метод и провели анализ оптимального количества размеров системы  $L$  и статистически независимых запусков МД-траекторий для леннард-джонсовских жидкостей, воды и ионной жидкости [Bmim][Tf<sub>2</sub>N]. В недавней статье [157] данным методом рассчитывается температурная зависимость коэффициента вязкости расплава никеля для модели, обученной на первопринципных расчётах.

Для наглядности в настоящем обзоре мы приводим расчёт коэффициента вязкости н-пентана рассматриваемым



**Рис. 4.** Пример вычислительной ячейки, содержащей ~ 1300 молекул, для жидкого н-пентана при температуре 330 К и плотности 0,601 г см<sup>-3</sup>. Атомы углерода отмечены синим, атомы водорода — красным. Визуализация выполнена в пакете Visual Molecular Dynamics (VMD) [173].



**Рис. 5.** Зависимость коэффициента самодиффузии жидкого н-пентана от величины  $1/L$ , обратной размеру вычислительной ячейки, при температуре 330 К и плотности 0,601 г см<sup>-3</sup>.

методом при температуре 330 К и плотности 0,601 г см<sup>-3</sup>. Пример вычислительной ячейки приведён на рис. 4. При данных условиях, согласно экспериментальным результатам [174], н-пентан находится в жидком состоянии, что подтверждается и в МД-моделировании. Расчёты коэффициента самодиффузии выполнены методом ЭС (см. уравнение (62)) для 125, 512, 1300 и 35000 молекул в вычислительной ячейке в потенциале OPLS-AA [129]. Зависимость коэффициента самодиффузии  $D_{\text{РВС}}(L)$  от обратного конечного размера системы  $L$  приведена на рис. 5.

Сдвиговая вязкость н-пентана из коэффициента наклона зависимости (63) получается равной  $(220 \pm 10) \times 10^{-3}$  сП (мПа с), при экспериментальном значении в  $190 \times 10^{-3}$  сП [174].

**6.3.2. Формула Стокса – Эйнштейна.** При стационарном движении частицы в среде величина действующей силы равна силе сопротивления среды. Если предположить, что частица по форме близка к сферической, а сила сопротивления определяется вязким трением, то коэффициенты диффузии и вязкости связаны формулой Стокса – Эйнштейна:

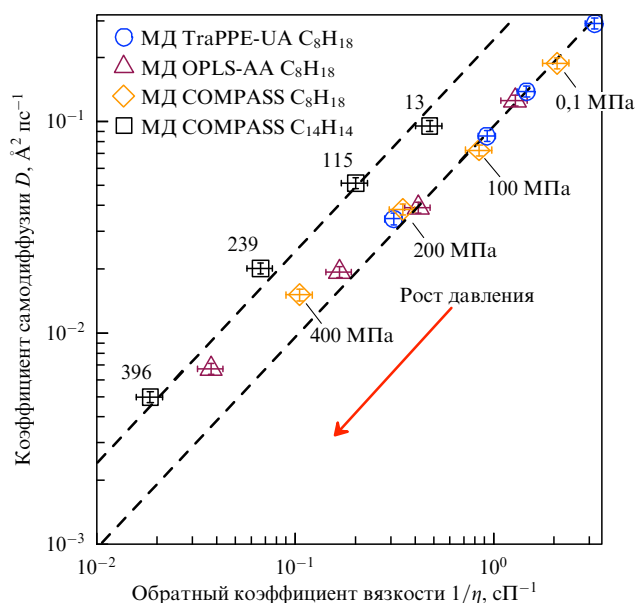
$$\eta = \frac{k_B T}{6\pi D r} \quad (64)$$

Если известен коэффициент диффузии, то, оценив гидродинамический радиус рассматриваемой частицы, можно получить коэффициент вязкости. Поскольку коэффициент диффузии на практике вычисляется проще, чем вязкость, формула (64) применяется в расчётах *ab initio* (первопринципная МД) для оценки вязкости расплава  $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{20}$  [149], для халькогенита  $\text{GeTe}$  в жидком состоянии [150], солевого расплава  $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$  [151]. Характерные значения вязкостей в перечисленных работах составляют по порядку 1 мПа·с (1 сП). В работе [175] оценивается коэффициент вязкости из диффузии атомов в кристалле железа как с помощью первопринципной МД, так и в классической МД с ЕАМ-потенциалом. Для расплава  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  в статье [176] для атомов магния выполняется соотношение Стокса – Эйнштейна для давлений вплоть до 35 ГПа при температурах 2500–3000 К.

Гордон в работе [177] демонстрирует выполнимость соотношения Стокса – Эйнштейна для классических МД-расчётов коэффициентов диффузии и вязкости изопарафинов, от  $\text{C}_6$  до  $\text{C}_{16}$ , при различных температурах и давлениях вплоть до 10 тыс. атм с учётом несферичности молекул с помощью радиуса инерции молекул. Данный подход позволяет в некоторых случаях проводить менее вычислительно затратные МД-расчёты коэффициента диффузии, а по ним уже определять значения вязкости жидкости. Для жидкого *n*-пентана подобные оценки выполнены в работе [178].

В работе [142] исследуется соотношение для коэффициентов диффузии  $D$  и вязкости  $\eta$  модельных смазочных жидкостей (изооктана ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ) и 1,1-дифенилэтана ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ )) при давлениях до 4 кбар. В качестве характерного размера молекул используется радиус гирации. На рисунке 6 приведены результаты расчётов  $D$  и  $1/\eta$  в различных потенциалах межатомного взаимодействия, обладающих разной степенью детализации: TraPPE-UA, OPLS-AA и COMPASS. Чем ниже точки, тем выше давление. Примечательным фактом является то, что результаты для всех моделей для изооктана лежат на универсальной кривой, соответствующей уравнению Стокса – Эйнштейна. При более высоких давлениях отклонение от соотношения Стокса – Эйнштейна для изооктана в моделях COMPASS и OPLS-AA связано с гетерогенной природой диффузии по достижении высокой вязкости [179]. Универсальная кривая  $D(1/\eta)$  для нескольких моделей силовых полей позволяет более эффективно оценивать зависимость вязкости от давления в сложных силовых полях типа COMPASS. Поскольку расчёт коэффициента диффузии в МД вычислительно дешевле, чем расчёт вязкости, такой подход в итоге снижает стоимость вычисления для кривой зависимости вязкости от давления.

В недавней работе [180] показана аналогичная соотношению (64) корреляция между вязкостью и теплопроводностью для моделей Леннарда-Джонса, кулонов-



**Рис. 6.** Зависимость коэффициента диффузии  $D$  от обратного вязкости  $1/\eta$  для изооктана в потенциалах TraPPE-UA, OPLS-AA и COMPASS, а также для 1,1-дифенилэтана. Чем ниже точки на графике, тем выше давление.

ского потенциала, твёрдых сфер и для простых молекулярных жидкостей.

**6.3.3. Формула Эйнштейна – Гельфанда.** В 1960 г. Юджин Гельфанд в теоретической работе [165] вывел аналоги соотношения Эйнштейна – Смолуховского (62) для выражения коэффициентов сдвиговой вязкости и теплопроводности как предельных значений наклона зависимости квадрата некоторых микроскопических свойств ("моментов") от времени. Для вязкости  $\eta$  формула Гельфанда имеет вид

$$\eta = \lim_{N, V, t \rightarrow \infty} \frac{1}{2k_B T V t} \left\langle [G^{(\eta)}(t) - G^{(\eta)}(0)]^2 \right\rangle, \quad (65)$$

где  $G^{(\eta)}(t) = \sum_{a=1}^N p_{xa}(t) y_a(t)$  — момент Гельфанда, сумма берётся по соответствующим проекциям импульса и координат частиц.

Последующие исследования свидетельствуют о необходимости доработки данного подхода для систем, рассматриваемых в периодических граничных условиях [181, 182]. Во избежание некорректного роста невязки (65) в периодических граничных условиях авторы [181] обоснованно вводят дополнительные слагаемые в выражение для  $G^{(\eta)}(t)$ , что обеспечивает сходимость результатов, полученных методами Эйнштейна – Гельфанда и Грина – Кубо для жидкости Леннарда-Джонса. Однако вид поправок выведен лишь для случая парного потенциала взаимодействия между частицами, и даже в этом случае применение формулы Гельфанда на практике оказывается менее удобным, чем формулы Грина – Кубо, о которой пойдёт речь в разделе 6.3.4.

**6.3.4. Формула Грина – Кубо.** Формула Грина – Кубо (ГК) для расчёта сдвиговой вязкости  $\eta_{\alpha\beta}$  в плоскости  $\alpha\beta$  определяется следующим образом [163, 164]:

$$\eta_{\alpha\beta} = \lim_{t' \rightarrow \infty} \frac{V}{k_B T} \int_0^{t'} C_{\sigma}(t) dt, \quad (66)$$

где  $C_\sigma(t) = \langle \sigma_{\alpha\beta}(0)\sigma_{\alpha\beta}(t) \rangle$  — автокорреляционная функция недиагональных элементов тензора вязких напряжений  $\sigma_{\alpha\beta}$ ,  $V$  и  $T$  — объём и температура системы. На практике интеграл (66) рассчитывается до определённого временного предела  $t'$ , когда  $C_\sigma$  стремится к нулю с точностью до вычислительной погрешности. Вязкость  $\eta$  в однородной жидкости вычисляется как среднее от  $\eta_{xy}$ ,  $\eta_{xz}$  и  $\eta_{yz}$ , поскольку три плоскости сдвига эквивалентны.

В случае атомарных и простых молекулярных жидкостей в рамках классической МД возможно достичь сходимости интеграла ГК в пределах вычислительной погрешности [172, 183–188]. В работе [148] методом ГК удалось рассчитать вязкость смеси гелий–водород для адиабаты Юпитера ( $\eta \sim 1$  мПа с) даже с использованием первопринципной МД.

В случае жидкостей с более высокими коэффициентами вязкости ( $\eta > 10$  мПа с) сходимость интеграла (66) становится серьёзной проблемой из-за долговременных корреляций автокорреляционной функции  $C_\sigma(t)$ . В группе Магинна [189, 190] предложен метод временной декомпозиции, позволяющий проводить экстраполяцию интеграла при  $t \rightarrow \infty$ . Суть метода заключается в аппроксимации интеграла ГК функцией вида [191, 192]

$$\eta(t) = A\alpha\tau_1 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right] + A(1-\alpha)\tau_2 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right], \quad (67)$$

где  $A$ ,  $\alpha$ ,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — параметры аппроксимации. Значения интеграла автокоррелятора  $C_\sigma(t)$  на больших временах учитываются с весом  $1/\sigma^{0.5}$  во время процедуры подбора параметров аппроксимации (из-за вычислительных ошибок). Попытка связать параметры аппроксимации  $\tau_1$  и  $\tau_2$  с характерными временами затухания корреляций в жидкостях *n*-алканов сделана Кондратюком в недавней работе [193].

Авторы метода успешно используют метод временной декомпозиции для расчёта вязкости ионных жидкостей [189, 194]. Данный подход применяется и в других работах для *n*-алканов [169], разветвлённых алканов [141, 195, 196], ароматических соединений [62, 143], линейных эфиров [197], а также бинарных смесей углеводородов [62].

Новый метод, основанный на вероятностных распределениях флуктуаций для метода Грина–Кубо, предложен в работах [198, 199]. Для жидкости Леннарда–Джонса продемонстрирована возможность расчёта коэффициентов переноса вдоль одной МД-траектории.

Мы также приводим пример расчёта вязкости для *n*-пентана при температуре 330 К и плотности  $0,601$  г см<sup>-3</sup> методом Грина–Кубо. Для 30 статистически независимых МД-траекторий, вычисленных в каноническом ансамбле, получены автокорреляторы недиагональных элементов  $\sigma_{\alpha\beta}$ . Интегралы Грина–Кубо берутся для каждого набора данных и затем усредняются. Средние значения интеграла Грина–Кубо и их ошибки приведены на рис. 7. Так как сходимость интеграла наблюдается в рассматриваемом временном окне, нет необходимости в аппроксимации функцией (67). Итоговое значение вязкости  $(220 \pm 10) \times 10^{-3}$  сП согласуется со значением, полученным из размерного эффекта коэффициента диффузии (см. раздел 6.3.1).

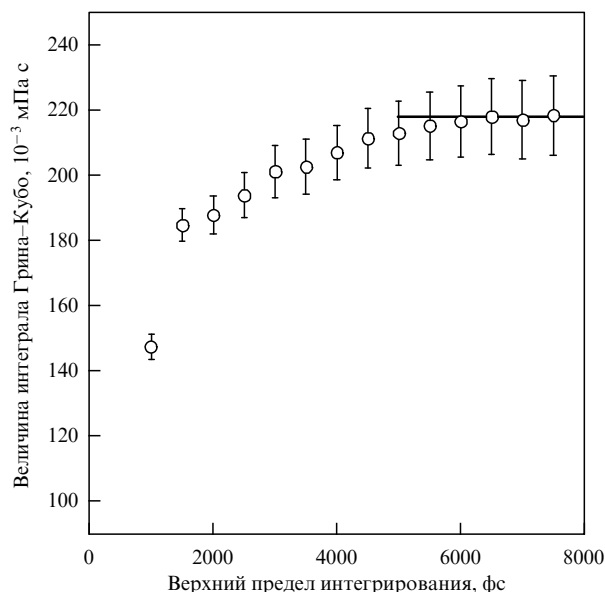


Рис. 7. Зависимость интеграла Грина–Кубо из уравнения (66) от верхнего предела интегрирования для *n*-пентана при  $T = 330$  К и  $\rho = 0,601$  г см<sup>-3</sup>. Чёрная линия соответствует итоговому значению.

#### 6.4. Неравновесные методы расчёта

Семейство неравновесных методов МД (НРМД) позволяет обойти проблемы со сходимостью равновесных методов в случае вязких жидкостей. Постановка вычислительной задачи максимально близка к условиям реального эксперимента: коэффициент вязкости получается как реакция вещества на сдвиговое напряжение. В прикладном смысле в МД возможно как искусственное создание потока импульса (метод Мюллера–Плате), так и сдвигового напряжения (метод SLLOD).

**6.4.1. Метод Мюллера–Плате.** В реализации Мюллера–Плате [200, 201], в так называемой неравновесной механике (Reverse Non-Equilibrium Molecular Dynamics — RNEMD), в вычислительной ячейке создаётся поток импульса. Сначала ячейка разделяется на определённое число слоёв. Поток импульса осуществляется посредством обменов скоростями одинаковых атомов, различающимися по направлениям, в нижнем и среднем слоях ячейки (рис. 8). Величина плотности потока импульса пропорциональна градиенту скорости  $\partial v_x / \partial z$  через коэффициент сдвиговой вязкости:

$$\eta = - \frac{j_z(p_x)}{\partial v_x / \partial z}, \quad (68)$$

где  $j_z(p_x)$  — плотность потока  $x$ -компоненты момента импульса вдоль оси  $z$ .

Данный метод применяется в [141] для вычисления вязкости изооктана и изононана в широком диапазоне давлений, также демонстрируется согласие вязкостей, полученных при малых скоростях сдвига, с равновесным значением из метода Грина–Кубо (см. раздел 6.3.4).

Для наглядности мы приводим результаты расчёта вязкости методом Мюллера–Плате для жидкого *n*-пентана при  $T = 330$  К и  $\rho = 0,601$  г см<sup>-3</sup>. Вычислительная ячейка делится на 50 слоёв в направлении  $z$ . Между атомами водорода в молекулах *n*-пентана в слоях 1 и 25

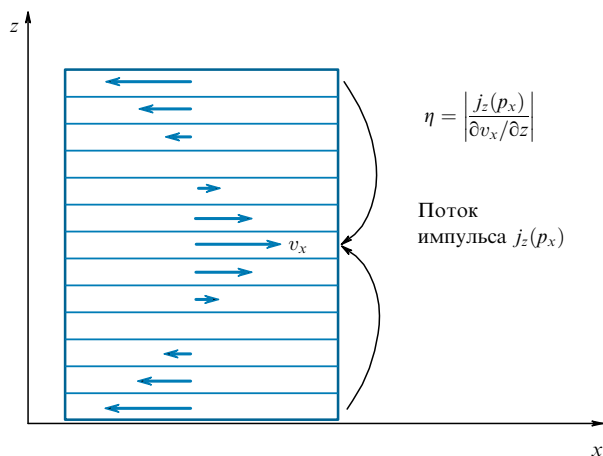


Рис. 8. Схема расчёта методом Мюллера – Плате [200, 201]. Обмены скоростями производятся в нижнем и среднем слоях для тождественных частиц.

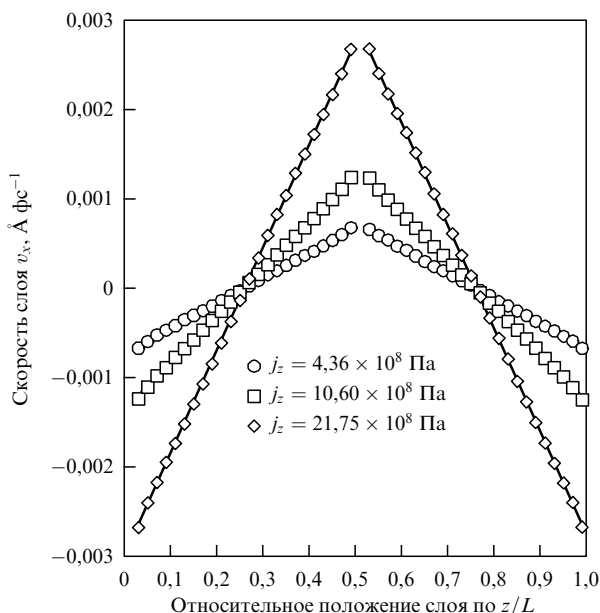


Рис. 9. Профили скорости для жидкого н-пентана при  $T = 330$  К и  $\rho = 0,601$  г см $^{-3}$ , созданные вдоль оси  $x$  при разных величинах плотности потока импульса  $j_z(p_x)$ . Символами показаны средние значения скоростей в слоях. Требуемая длина траектории для одной зависимости 5 нс при шаге интегрирования в 1 фс.

производятся обмены скоростями каждые 10 фс, что создаёт искусственный поток импульса вдоль оси  $z$ . Скорости для обмена выбираются близкими к  $100$  м с $^{-1}$ . Подобная процедура создаёт плотность потока импульса порядка  $10^8$  Па.

Профили скорости для разных плотностей потоков импульса представлены на рис. 9. Вязкость рассчитывается как отношение плотности потока импульса и наклона профиля скорости. Ошибка определения вязкости, соответствующая ошибке определения наклона профиля, составляет не более 5 %.

Значения коэффициентов вязкости в зависимости от созданной плотности потока импульса  $j_z(p_x)$ , а также соответствующие величины градиентов скорости  $\partial v_x / \partial z$  сведены в таблицу. Из приведённых данных можно сде-

Таблица. Значения сдвиговой вязкости  $\eta$ , полученные методом Мюллера – Плате для различных значений плотности потока импульса  $j_z(p_x)$  в вычислительной ячейке

| $j_z(p_x), 10^8$ Па | $\partial v_x / \partial z, 10^{12}$ с $^{-1}$ | $\eta, 10^{-3}$ сП |
|---------------------|------------------------------------------------|--------------------|
| 4,36                | 2,13                                           | 205                |
| 10,60               | 5,25                                           | 202                |
| 21,75               | 11,5                                           | 189                |
| 33,0                | 18,9                                           | 174                |

лать вывод, что вязкость по мере уменьшения  $j_z(p_x)$  выходит на значение  $220 \times 10^{-3}$  сП, соответствующее ньютоновскому режиму.

**6.4.2. Метод SLLOD.** Сдвиговое напряжение в методе МД может быть создано с помощью добавления специальных слагаемых в уравнения движения частиц. Данный метод получил название SLLOD [202]. Позднее Тукерман с соавторами предложили названную g-SLLOD модификацию подхода [203], описывающую процесс растяжения жидкости с помощью введения дополнительного члена  $-m_i \mathbf{r}_i \nabla \mathbf{u} \nabla \mathbf{u}$  в уравнение для импульсов частиц:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \mathbf{r}_i \nabla \mathbf{u}, \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}_i^\phi - \mathbf{p}_i \nabla \mathbf{u} - m_i \mathbf{r}_i \nabla \mathbf{u} \nabla \mathbf{u}, \end{aligned} \quad (69)$$

где  $\mathbf{F}_i^\phi$  — силы межатомного взаимодействия, определяемые потенциалом,  $\nabla \mathbf{u}$  — градиент скорости течения. Данный алгоритм требует термостата, так как вследствие трения происходит нагрев системы. В работе Дэвиса и Тодда [204] теоретически показана эквивалентность методов SLLOD и g-SLLOD.

Алгоритм создаёт в вычислительной ячейке течение Куэтта со скоростью сдвига  $\dot{\gamma} = \partial u_x / \partial y$ . По аналогии с методом Мюллера – Плате, коэффициент сдвиговой вязкости находится из соотношения

$$\eta = - \frac{\langle \sigma_{xy} \rangle}{\dot{\gamma}}, \quad (70)$$

где  $\langle \sigma_{xy} \rangle$  — среднее сдвиговое напряжение.

Обзор [205] 2021 г. включает в себя примеры применения SLLOD для расчёта вязкостей модельных смазочных жидкостей. Можно выделить работу Мак-Кабе [206] 2001 г. по расчёту вязкости 9-октилгептадекана при высоких давлениях в неравновесной МД, качественно описывающую экспериментальную зависимость вязкости от давления. Бэйр с коллегами в 2002 г. провели расчёты вязкости жидкого сквалана ( $C_{30}H_{62}$ ), выполнив сравнение с экспериментальными данными. Роббинс с коллегами исследовали режимы течений, морфологию смазки под сдвигом и рассчитали коэффициенты вязкости сквалана в широком диапазоне давлений [207, 208]. В работе Лиу и коллег [209] с помощью НРМД получены коэффициенты вязкости при скоростях сдвига  $\dot{\gamma} \approx 10^8 - 10^{10}$  с $^{-1}$ , а затем проведена экстраполяция коэффициента вязкости в область экспериментальных значений  $\dot{\gamma}$  с помощью модели Карро [210]. Стоит отметить выполненную совместно с British Petroleum недавнюю работу, в которой проводится как экспериментальное, так и теоретическое исследование сквалана при давлениях до 50 тыс. атм [211]. Вязкость рассчитывалась методом SLLOD, проведена экстраполяция значений в ньютоновскую область.

### 6.5. Зависимость вязкости от сдвиговой скорости

Как упоминалось в разделе 6.3.4, при использовании формулы Грина–Кубо в методе МД одной из проблем является сходимость интеграла (66). Проблема особенно ярко выражена для молекулярных жидкостей из-за медленного затухания корреляций и численного "шума" на хвостах автокорреляционных функций в реальных расчётах. В связи с этим привлекательным выглядит применение методов НРМД, являющихся в некотором смысле более прямыми (исследуется непосредственно связь между сдвиговым напряжением и скоростью сдвига) и обычно сходящихся быстрее. Но надо обратить внимание на то, что скорости сдвига в НРМД могут достигать величины  $10^9 - 10^{12} \text{ с}^{-1}$ . При таких скоростях сдвига режим вязкого трения часто является не ньютоновским, т.е. вязкость зависит от скорости сдвига (рис. 10). Для неассоциированных жидкостей чаще всего проявляется "сдвиговое истончение" (shear thinning) — вязкость снижается с уменьшением скорости сдвига.

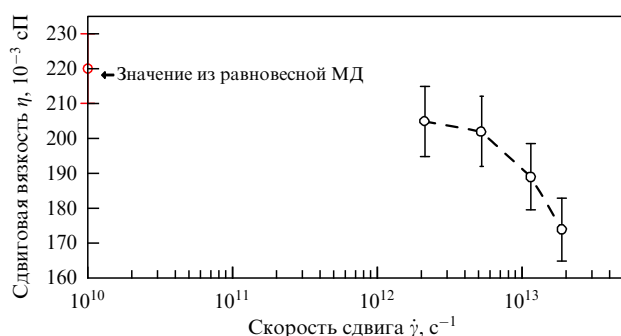


Рис. 10. Значения коэффициента вязкости для жидкого н-пентана при  $T = 330 \text{ К}$  и  $\rho = 0,601 \text{ г см}^{-3}$ , полученные методом Мюллера–Плате, при различных скоростях сдвига  $\dot{\gamma}$ . Выделенное красным цветом соответствует вязкости, полученной равновесным методом Грина–Кубо.

В теории связанных мод (ТСМ) зависимость вязкости  $\eta$  от сдвиговой скорости  $\dot{\gamma}$  в пределе  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  имеет вид

$$\eta = \eta_0 - A\dot{\gamma}^{1/2}. \quad (71)$$

Формула (71) широко применялась для экстраполяции зависимости  $\eta(\dot{\gamma})$  к нулю в ранние годы развития неравновесных методов МД [212, 213]. В [213] показано, что зависимость вида  $\eta(\dot{\gamma}^{1/2})$  в широком диапазоне скоростей сдвига выглядит не как прямая, а как комбинация пересекающихся прямых и коэффициент  $A$  при линейной аппроксимации для низких скоростей сдвига в несколько раз больше, чем для высоких. Как следствие, экстраполяция с использованием уравнения (71) по данным при скоростях сдвига выше кроссовера будет завышать величину  $\eta_0$  по сравнению с истинным значением ньютоновской вязкости. В настоящее время более точной считается аппроксимация моделью Карро [210]:

$$\eta = \eta_0 [1 + (A\dot{\gamma})^2]^{-p}. \quad (72)$$

Формула (72) автоматически предсказывает увеличение эффекта сдвигового истончения жидкости с возрастанием скорости сдвига. В работе [107] экстраполяция по формуле Карро непосредственно сравнивается с экстраполяцией по модели ТСМ и подтверждается вывод из

[213] о том, что экстраполяция по модели ТСМ приводит к завышенной оценке ньютоновской вязкости.

Если целью МД-моделирования является получение ньютоновской вязкости, то использование неравновесных методов требует либо моделирования с малыми скоростями сдвига, при которых эффект сдвигового истончения незначителен, либо проведения серии расчётов с разными скоростями сдвига и экстраполяции. Как показывает практика авторов настоящего обзора, аккуратная аппроксимация зависимости  $\eta(\dot{\gamma})$  формулой Карро возможна лишь при наличии нескольких точек в области малых скоростей сдвига (см. нашу работу [141], также зависимости  $\eta(\dot{\gamma})$ , по которым проводится аппроксимация, в работах [107, 214, 215]). Скорость сдвига можно считать малой при выполнении условия  $\dot{\gamma} \sim \tau^{-1}$ , где  $\tau$  определяется наибольшими временами вращательной релаксации в исследуемой жидкости [216]. В работе Чена и др. 2009 г. с соответствующим названием "Действительно ли равновесные методы на основе флуктуаций давления хуже неравновесных методов для расчёта вязкости?" [217] демонстрируется, что набор достаточной статистики по МД-траекториям для сходимости интеграла ГК с точки зрения вычислительных затрат примерно равен набору статистики по неравновесным МД-расчётам для усреднения профилей скоростей при низких скоростях сдвига и для экстраполяции зависимости  $\eta(\dot{\gamma})$ . Этот вывод подтверждается опытом авторов настоящего обзора. Однако НРМД оказывается незаменимым методом, если получение зависимости вязкости от скорости сдвига и является целью моделирования. Формулы ГК также неприменимы для расчёта вязкости стеснённых жидкостей, поскольку при их выводе предполагается, что молекулы жидкости взаимодействуют только с другими молекулами жидкости. Введение взаимодействия со стенкой требует применения других методов расчёта вязкости — либо с помощью НРМД, либо через масштабирование коэффициента самодиффузии в соответствии с размером расчётной ячейки [218].

## 7. Предсказательное атомистическое моделирование

Ниже приводятся примеры задач, для которых теоретические и эмпирические подходы не позволяют получить аккуратные предсказания вязкости жидкостей в диапазоне  $10^1 - 10^3 \text{ мПа с}$ , а атомистическое моделирование может выступать полноценной альтернативой эксперименту. Для молекулярных жидкостей, упоминаемых далее, нам неизвестны работы по экспериментальному исследованию фазовых диаграмм. Основываясь на измеренных коэффициентах вязкости, можно сделать вывод, что молекулярные жидкости находятся в жидкой фазе.

При приближении к линии плавления при сжатии жидкости вязкость может возрастать с увеличением давления быстрее, чем экспоненциально (см., например, [219–221]). Природу этого явления связывают с переходом жидкости в переохлаждённое состояние и дальнейшей аморфизацией давлением [179, 222]. Зависимость вязкости жидкости от давления  $\eta(P)$  при данных режимах имеет практическую значимость, поскольку давления, создаваемые в дизельных двигателях при впуске топлива, могут достигать 3 тыс. атм, а давления на смазочную жидкость в элементах трансмиссии — более 10 тыс. атм.

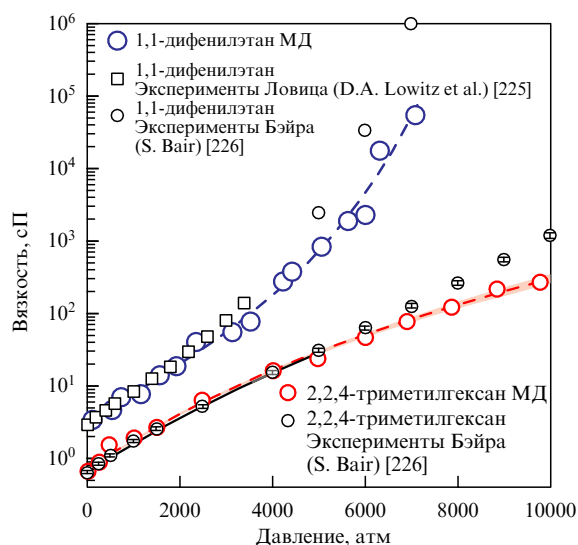


Рис. 11. Зависимости сдвиговой вязкости 2,2,4-триметилгексана ( $C_9H_{20}$ ) и 1,1-дифенилэтана ( $C_{14}H_{14}$ ) от давления при  $T = 298$  и  $311$  К соответственно. Цветные кружки — результаты МД-расчётов, чёрные квадраты и кружки — экспериментальные данные.

Экспериментальное измерение вязкости при таких высоких давлениях — достаточно сложный и трудоёмкий процесс. Поэтому для оценки практической значимости молекулярного моделирования лидерами индустрии США (Army Research Lab, Dow Chemical, NIST и пр.) на протяжении 20 лет проводится Конкурс по расчёту свойств промышленных жидкостей [223]. В рамках конкурса оценивается возможность предсказания свойств жидкостей с помощью методов молекулярного моделирования. Конкурсы 2018 и 2019 гг. были направлены на предсказание сдвиговой вязкости модельных смазочных жидкостей: изононана (2,2,4-триметилгексана) ( $C_9H_{20}$ ) и 1,1-дифенилэтана ( $C_{14}H_{14}$ ). Дополнительный интерес заключается в построении взаимосвязей между микроскопической структурой вещества и свойствами жидкостей [224] при высоких давлениях.

Авторами настоящего обзора в рамках конкурсов 2018 года [141] и 2019 года [143] проведены расчёты коэффициентов сдвиговой вязкости в области высоких давлений. В качестве модели взаимодействия был выбран потенциал COMPASS [140]. С целью верификации модели для 2,2,4-триметилгексана применялись как равновесный метод Грина–Кубо [163, 164], так и неравновесный метод Мюллера–Плате [200, 201]. Расчёты для 1,1-дифенилэтана проводились только равновесным методом. На рисунке 11 приведены результаты предсказаний вязкости методом МД, а также опубликованные позднее результаты экспериментов [226], проведённых С. Бэйром.

Предсказанная в МД зависимость  $\eta(P)$  для 2,2,4-триметилгексана (красные кружки на рис. 11) согласуется с экспериментальными данными Бэйра (чёрные кружки) при давлениях вплоть до 5 тыс. атм и температуре 298 К. По мере увеличения давления результаты МД ложатся всё ниже экспериментальных. Данное отклонение рассчитанных точек от экспериментальных, на наш взгляд, связано с недостаточным сэмпированием фазового пространства системы в МД-расчётах. Для 1,1-дифенилэтана техника вычислений была доработана, что позво-

лило получить согласие с экспериментом для давлений вплоть до 2500 атм при больших значениях вязкости и качественно воспроизвести переход в суперэкспоненциальный режим  $\eta(P)$ .

## 8. Заключение

Анализ теоретических моделей показывает, что в настоящее время теория вязкости жидкостей далека от завершения. Модели, основанные на термодинамическом подобии, в идеале позволяют предсказать вязкость и другие коэффициенты переноса на основе только данных о термодинамике: критических параметрах, форме кривой испарения или, возможно, параметрах уравнения состояния. В практически применяемых моделях метод подобия достаточно хорошо работает только в рамках гомологических рядов. Наиболее развиты такие модели для ряда  $n$ -алканов. Однако применение подобных моделей даже к веществам из близких семейств — разветвлённым или циклическим углеводородам — приводит к сильно расходящимся с экспериментальными данными предсказаниям. Это относится как к ранним моделям, например TRAPP [7], так и к более новым, основанным на масштабировании избыточной энтропии [49].

Из методов термодинамического подобия перспективными выглядят корреляции между вязкостью и избыточной энтропией, поскольку при небольшом числе подгоночных параметров, которые могут быть определены из уравнения состояния, удаётся довольно хорошо описать вязкость множества органических жидкостей при давлениях вплоть до 300 МПа. Однако такое масштабирование применимо не ко всем веществам и, кроме того, по-видимому, нарушается при высоких степенях сжатия или низких температурах из-за эффектов ассоциации.

Теоретические модели с эмпирически определяемыми коэффициентами, такие как приведение к системе твёрдых сфер [21, 22] или теория свободного объёма [63], позволяют более точно описывать вязкость, чем полностью предсказательные модели, благодаря наличию свободных параметров, определяемых на основе экспериментальных данных по вязкости. При этом теоретически обоснованная функциональная форма позволяет экстраполировать зависимость в более широкую область давлений и температур, чем использовавшаяся при начальном подборе параметров.

Наконец, чисто корреляционные модели наименее обоснованы теоретически, но они могут давать наиболее достоверные результаты при интерполяции экспериментальных данных. Для некоторых корреляционных моделей также предложена связь подгоночных параметров с термодинамикой [66, 71, 79]. В последнем случае модель становится предсказательной.

Расчёт вязкости жидких смесей и сплавов является более сложной задачей. Простые правила смешения параметров теоретических и корреляционных моделей для разных веществ дают удовлетворительные результаты для смесей близких по строению веществ, но для асимметричных смесей вязкость может предсказываться со значительными ошибками [25, 83].

Сложность построения и применения теоретических моделей для вязкости заключается в крайне высокой чувствительности вязкости к плотности. Различие плот-

ности в разных уравнениях состояния менее чем на 1 % может приводить к расхождению значений вязкости в 10 % [26]. Точное предсказание вязкости при высоких давлениях требует либо общей модели вязкости и высокоточного уравнения состояния, либо изначальной подгонки параметров корреляции под конкретное уравнение состояния. В последнем случае может оказаться, что подобранные корреляции вязкость–плотность не переносимы между разными уравнениями состояния.

Достаточно надёжным методом предсказания вязкости жидкостей до значений 1 Па·с, как и широкого спектра других свойств, является моделирование методом молекулярной динамики, требующее значительных вычислительных ресурсов [227, 228]. Диапазон температур и давлений, в котором предсказания метода МД можно считать надёжными, определяется выбором потенциала взаимодействия для вещества. При использовании потенциалов, корректно отображающих особенности взаимодействия, метод МД воспроизводит эффекты ассоциации, такие как переход к сверхэкспоненциальной зависимости вязкости от давления [62, 215]. Для органических соединений широко используются так называемые силовые поля класса I и класса II. Первые менее вычислительно затратны, но имеют более узкую область применимости при фиксированном наборе параметров. Потенциалы класса II можно использовать для предсказания вязкости с точностью порядка 10–20 % при давлениях по крайней мере до 0,5–1 ГПа, как показано в работах [62, 141, 143]. Преимуществом метода МД также является возможность исследования зависимости вязкости от сдвигового напряжения, что актуально для предсказания трения в механизмах.

### Благодарности

Авторские расчёты, приведённые в настоящем обзоре, проведены на суперкомпьютерах "Десмос" и "Фишер" Объединённого института высоких температур РАН, на суперкомпьютере sHARISMA Национального исследовательского университета "Высшая школа экономики", а также на суперкомпьютерах Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ) в рамках научного проекта № 20-18-50214. Коды для вычислений корреляций вязкость–плотность углеводородов разработаны при поддержке Российским научным фондом (РНФ) (проект № 17-79-20391). Авторы благодарны Вадиму Бражкину (Институт физики высоких давлений имени Л.Ф. Верещагина РАН) за ценные комментарии и замечания, Илье Полищуку (Университет Ариэля) за обсуждение модели MSY, Джеймсу Юэну (Имперский колледж Лондона) за дискуссии о применимости методов атомистического моделирования в смазочной индустрии. Часть работы Н.Д.К. поддержана в рамках Программы стратегического академического лидерства "Приоритет-2030" (соглашение 075-02-2021-1316 от 30.09.2021).

### Список литературы

1. Batschinski A J Z. *Phys. Chem.* **84** 643 (1913)
2. van der Gulik P S, Mostert R, van den Berg H R *Physica A* **151** 153 (1988)
3. van der Gulik P S, Mostert R, van den Berg H R *Fluid Phase Equilib.* **79** 301 (1992)
4. Hildebrand J H *Science* **174** 490 (1971)
5. Hanley H J M *Cryogenics* **16** 643 (1976)
6. Rowlinson J S, Watson I D *Chem. Eng. Sci.* **24** 1565 (1969)
7. Ely J F, Hanley H J M *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* **20** 323 (1981)
8. Ely J F, Hanley H J M "A computer program for the prediction of viscosity and thermal conductivity in hydrocarbon mixtures", NBS Technical Note 1039 (Boulder, CO: US Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1981); <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/TN/nbstechnicalnote1039.pdf>
9. Leach J W, Chapple P S, Leland T W *AIChE J.* **14** 568 (1968)
10. Huber M L, Hanley H J M, in *Transport Properties of Fluids* (Eds J Millat, J H Dymond, C A Nieto de Castro) (Cambridge, New York: IUPAC, Cambridge Univ. Press, 1996) p. 283
11. Hanley H J M, McCarty R D, Haynes W M *Cryogenics* **15** 413 (1975)
12. Ely J F, Marrucho I M F "The corresponding-states principle", in *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures* (Experimental Thermodynamics, Vol. 5, Eds J V Sengers et al.) (Amsterdam: Elsevier, 2000) p. 289
13. Huber M L, Ely J F *Fluid Phase Equilib.* **80** 239 (1992)
14. Klein S A, McLinden M O, Laesecke A *Int. J. Refrigerat.* **20** 208 (1997)
15. McCarty R D *Cryogenics* **14** 276 (1974)
16. Younglove B A, Ely J F *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16** 577 (1987)
17. Pedersen K S et al. *Chem. Eng. Sci.* **39** 1011 (1984)
18. Pedersen K S, Fredenslund A *Chem. Eng. Sci.* **42** 182 (1987)
19. Assael M J, Dymond J H, Tselekidou V *Int. J. Thermophys.* **11** 863 (1990)
20. Mulero A (Ed.) *Theory and Simulation of Hard-Sphere Fluids and Related Systems* (Lecture Notes in Physics, Vol. 753) (Berlin: Springer, 2008)
21. Assael M J et al. *Int. J. Thermophys.* **13** 269 (1992)
22. Ciotta F, Trusler J P M, Vesovic V *Fluid Phase Equilib.* **363** 239 (2014)
23. Nguyen T-B, Vesovic V *Fluid Phase Equilib.* **487** 58 (2019)
24. Wang X, Teja A S *Fluid Phase Equilib.* **425** 47 (2016)
25. Baylaucq A et al. *Petroleum Sci. Technol.* **23** 143 (2005)
26. Nguyen T-B, Riesco N, Vesovic V *Fuel* **208** 363 (2017)
27. Malta J A M S C et al. *Fluid Phase Equilib.* **505** 112343 (2020)
28. Galliéro G, Boned C, Baylaucq A *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** 6963 (2005)
29. Baylaucq A et al. *Int. J. Thermophys.* **24** 621 (2003)
30. Galliéro G et al. *Phys. Rev. E* **73** 061201 (2006)
31. Rosenfeld Y *Phys. Rev. A* **15** 2545 (1977)
32. Dzугutov M *Nature* **381** 137 (1996)
33. Lötgering-Lin O, Gross J *Ind. Eng. Chem. Res.* **54** 7942 (2015)
34. Pasturel A, Jakse N J. *Phys. Condens. Matter* **28** 485101 (2016)
35. Dyre J C J. *Chem. Phys.* **149** 210901 (2018)
36. Carnahan N F, Starling K E J. *Chem. Phys.* **51** 635 (1969)
37. Bell I H, Dyre J C, Ingebrigtsen T S *Nat. Commun.* **11** 4300 (2020)
38. Fomin Yu D, Ryzhov V N, Gribova N V *Phys. Rev. E* **81** 061201 (2010)
39. Chopra R, Truskett T M, Errington J R J. *Phys. Chem. B* **114** 10558 (2010)
40. Soave G *Chem. Eng. Sci.* **27** 1197 (1972)
41. Peng D-Y, Robinson D B *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* **15** 59 (1976)
42. Брусиловский А И *Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа* (М.: Грааль, 2002)
43. Chapman W G et al. *Fluid Phase Equilib.* **52** 31 (1989)
44. Gross J, Sadowski G *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** 1244 (2001)
45. Polishuk I *Ind. Eng. Chem. Res.* **53** 14127 (2014)
46. Gerasimov A, Alexandrov I, Grigoriev B *Fluid Phase Equilib.* **418** 204 (2016)
47. Григорьев Б А, Герасимов А А, Александров И С, в сб. *Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов* (Вести газовой науки, № 1(12), Под ред. Б А Григорьева) (М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013) с. 4
48. Levashov P et al. *AIP Conf. Proc.* **505** 89 (2000)
49. Baled H O et al. *Fuel* **218** 89 (2018)
50. Taib M B M, Trusler J P M J. *Chem. Phys.* **152** 164104 (2020)
51. Rokni H B et al. *Fuel* **241** 1203 (2019)
52. Abramson E H, West-Foyle H *Phys. Rev. E* **77** 041202 (2008)
53. Abramson E H J. *Phys. Chem. B* **118** 11792 (2014)

54. Abramson E H *Phys. Rev. E* **80** 021201 (2009)
55. Abramson E H *High Pressure Res.* **31** 544 (2011)
56. Bell I H *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **116** 4070 (2019)
57. Quiñones-Cisneros S E, Zéberg-Mikkelsen C K, Stenby E H *Fluid Phase Equilib.* **169** 249 (2000)
58. Quiñones-Cisneros S E, Zéberg-Mikkelsen C K, Stenby E H *Fluid Phase Equilib.* **178** 1 (2001)
59. Quiñones-Cisneros S E, Zéberg-Mikkelsen C K, Stenby E H *Int. J. Thermophys.* **23** 41 (2002)
60. Quiñones-Cisneros S E et al. *AIChE J.* **52** 1600 (2006)
61. Bair S *High Temp. High Press.* **44** 415 (2015)
62. Kondratyuk N D, Pisarev V V, Ewen J P *J. Chem. Phys.* **153** 154502 (2020)
63. Allal A, Boned C, Baylaucq A *Phys. Rev. E* **64** 011203 (2001)
64. Llovel F, Marcos R M, Vega L F *J. Phys. Chem. B* **117** 8159 (2013)
65. Llovel F, Marcos R M, Vega L F *J. Phys. Chem. B* **117** 5195 (2013)
66. Polishuk I, Yitzhak A *Ind. Eng. Chem. Res.* **53** 959 (2014)
67. Yarranton H W, Satyro M A *Ind. Eng. Chem. Res.* **48** 3640 (2009)
68. Hildebrand J H, Lamoreaux R H *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **69** 3428 (1972)
69. Motahhari H, Satyro M A, Yarranton H W *Ind. Eng. Chem. Res.* **50** 12831 (2011)
70. Polishuk I *Ind. Eng. Chem. Res.* **51** 13527 (2012)
71. Polishuk I *Ind. Eng. Chem. Res.* **54** 6999 (2015)
72. Abolala M, Peyvandi K, Varaminian F *Fluid Phase Equilib.* **394** 61 (2015)
73. Ryshkova O S, Postnikov E B, Polishuk I *Ind. Eng. Chem. Res.* **58** 20116 (2019)
74. Oliveira C M B P, Wakeham W A *Int. J. Thermophys.* **13** 773 (1992)
75. Audonnet F, Pádua A A H *Fluid Phase Equilib.* **181** 147 (2001)
76. Dymond J H, Robertson J, Isdale J D *Int. J. Thermophys.* **2** 133 (1981)
77. Canet X, Baylaucq A, Boned C *Int. J. Thermophys.* **23** 1469 (2002)
78. Battezzati L, Greer A *Acta Metallurg.* **37** 1791 (1989)
79. Kaptay G Z *Metallkd* **96** 24 (2005)
80. Budai I, Benkő M Z, Kaptay G *Mater. Sci. Forum* **537–538** 489 (2007)
81. Gasior W *Calphad* **44** 119 (2014)
82. Chen W et al. *Philos. Mag.* **94** 1552 (2014)
83. Beltyukov A, Olyanina N, Ladyanov V J. *Mol. Liq.* **281** 204 (2019)
84. Козлов Л Я, Романов Л М, Петров Н Н *Изв. вузов. Черная металлургия* (3) 7 (1983)
85. Голубев И Ф *Вязкость газов и газовых смесей* (М.: Физматгиз, 1959); Пер. на англ. яз.: Golubev I F *Viscosity of Gases and Gas Mixtures* (Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations, 1970)
86. Hirschfelder J O, Curtiss C F, Bird R B *Molecular Theory of Gases and Liquids* (New York: Wiley, 1954); Пер. на русск. яз.: Гиршфельдер Дж, Кертисс Ч, Берд Р *Молекулярная теория газов и жидкостей* (М.: ИЛ, 1961)
87. Голубев И Ф, Гнездилов Н Е *Вязкость газовых смесей* (М.: Изд-во стандартов, 1971)
88. Neufeld P D, Janzen A R, Aziz R A *J. Chem. Phys.* **57** 1100 (1972)
89. Chung T H, Lee L L, Starling K E *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* **23** 8 (1984)
90. Wilke C R *J. Chem. Phys.* **18** 517 (1950)
91. Palmer G E, Wright M J *J. Thermophys. Heat Transfer* **17** 232 (2003)
92. Herning F, Zipperer L *Gas Wasserfach* **79** 69 (1936)
93. Davidson T A "A simple and accurate method for calculating viscosity of gaseous mixtures", Report of Investigations 9456 (Spokane, WA: US Department of the Interior, Bureau of Mines, 1993)
94. Норман Г Э, Стегайлов В В *Матем. моделирование* **24** (6) 3 (2012); Norman G E, Stegailov V V *Math. Models Comput. Simul.* **5** 305 (2013)
95. Tuckerman M E *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation* (Oxford: Oxford Univ. Press, 2010)
96. Frenkel D, Smit B *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* 2nd ed. (Computational Science Series, Vol. 1) (San Diego, CA: Academic Press, 2002)
97. Ewen J P et al. *Materials* **9** 651 (2016)
98. Kondratyuk N D, Norman G E, Stegailov V V *J. Chem. Phys.* **145** 204504 (2016)
99. Glova A D et al. *RSC Adv.* **9** 38834 (2019)
100. Orekhov N, Ostroumova G, Stegailov V *Carbon* **170** 606 (2020)
101. Белашенко Д К *УФН* **190** 1233 (2020); Belashchenko D K *Phys. Usp.* **63** 1161 (2020)
102. Nazarychev V M et al. *Int. J. Heat Mass Transf.* **165** 120639 (2021)
103. Zabaloy M S, Machado J M V, Macedo E A *Int. J. Thermophys.* **22** 829 (2001)
104. Бражкин В В *УФН* **189** 665 (2019); Brazhkin V V *Phys. Usp.* **62** 623 (2019)
105. Lv X et al. *J. Fluorine Chem.* **241** 109675 (2021)
106. Galamba N, Nieto de Castro C A, Ely J F *J. Phys. Chem. B* **108** 3658 (2004)
107. Galamba N, Nieto de Castro C A, Ely J F *J. Chem. Phys.* **122** 224501 (2005)
108. Janz G J *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17** (Suppl. 2) 1 (1988)
109. Белашенко Д К *УФН* **183** 1281 (2013); Belashchenko D K *Phys. Usp.* **56** 1176 (2013)
110. Daw M S, Baskes M I *Phys. Rev. B* **29** 6443 (1984)
111. Finnis M W, Sinclair J E *Philos. Mag. A* **50** 45 (1984)
112. Canales M, González L E, Padró J A *Phys. Rev. E* **50** 3656 (1994)
113. Meyer N, Xu H, Wax J-F *Phys. Rev. B* **93** 214203 (2016)
114. Demmel F, Tani A *Phys. Rev. E* **97** 062124 (2018)
115. Metya A K, Hens A, Singh J K *Fluid Phase Equilib.* **313** 16 (2012)
116. Кирова Е М, Норман Г Э, Писарев В В *Письма в ЖЭТФ* **110** 343 (2019); Kirova E M, Norman G E, Pisarev V V *JETP Lett.* **110** 359 (2019)
117. Cherne F J (III), Deymier P A *Scr. Mater.* **39** 1613 (1998)
118. Cherne F J, Baskes M I, Deymier P A *Phys. Rev. B* **65** 024209 (2001)
119. Mendelev M et al. *Philos. Mag.* **88** 1723 (2008)
120. Smirnova D et al. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **21** 035011 (2013)
121. O'Connor T C, Andzelm J, Robbins M O *J. Chem. Phys.* **142** 024903 (2015)
122. Jorgensen W L et al. *J. Chem. Phys.* **79** 926 (1983)
123. Horn H W et al. *J. Chem. Phys.* **120** 9665 (2004)
124. Abascal J L F, Vega C J *Chem. Phys.* **123** 234505 (2005)
125. Mitchell P J, Fincham D J *Phys. Condens. Matter* **5** 1031 (1993)
126. Ponder J W, Case D A *Adv. Protein Chem.* **66** 27 (2003)
127. Wang J et al. *J. Comput. Chem.* **25** 1157 (2004)
128. MacKerell A D (Jr.) et al. *J. Phys. Chem. B* **102** 3586 (1998)
129. Jorgensen W L, Maxwell D S, Tirado-Rives J J. *Am. Chem. Soc.* **118** 11225 (1996)
130. Allen W, Rowley R L *J. Chem. Phys.* **106** 10273 (1997)
131. Liu H et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51** 7242 (2012)
132. Siu S W I, Pluhackova K, Böckmann R A *J. Chem. Theory Comput.* **8** 1459 (2012)
133. Dodda L S et al. *J. Phys. Chem. B* **121** 3864 (2017)
134. Martin M G, Siepmann J I *J. Phys. Chem. B* **102** 2569 (1998)
135. Moore J D et al. *J. Chem. Phys.* **113** 8833 (2000)
136. Dyeste D K, Fuchs A H, Rousseau B J *Chem. Phys.* **112** 7581 (2000)
137. Nieto-Draghi C, Ungerer P, Rousseau B J *Chem. Phys.* **125** 044517 (2006)
138. Ungerer P et al. *J. Chem. Phys.* **112** 5499 (2000)
139. Nieto-Draghi C et al. *Mol. Simul.* **34** 211 (2008)
140. Sun H J *Phys. Chem. B* **102** 7338 (1998)
141. Kondratyuk N D, Pisarev V V *Fluid Phase Equilib.* **498** 151 (2019)
142. Kondratyuk N, Lenev D, Pisarev V J. *Chem. Phys.* **152** 191104 (2020)
143. Kondratyuk N D, Pisarev V V *Fluid Phase Equilib.* **544–545** 113100 (2021)
144. Orekhov N, Ostroumova G, Stegailov V *Carbon* **170** 606 (2020)
145. Car R, Parrinello M *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471 (1985)
146. Кон В *УФН* **172** 336 (2002); Kohn W *Rev. Mod. Phys.* **71** 1253 (1999)
147. Levashov P R et al. *J. Phys. Condens. Matter* **22** 505501 (2010)
148. French M et al. *Atrophys. J. Suppl.* **202** 5 (2012)
149. Wang W Y et al. *Acta Mater.* **97** 75 (2015)
150. Weber H et al. *Phys. Rev. B* **96** 054204 (2017)
151. Rong Z et al. *Renewable Energy* **163** 579 (2021)
152. Harada A, Shimojo F, Hoshino K J. *Phys. Soc. Jpn.* **74** 2017 (2005)
153. Ohmura S, Shimojo F *Phys. Rev. B* **80** 020202 (2009)
154. Ohmura S, Shimojo F *Phys. Rev. B* **84** 224202 (2011)
155. Koura A, Ohmura S, Shimojo F *J. Chem. Phys.* **138** 134504 (2013)

156. Ohmura S, Shimojo F *Phys. Rev. B* **83** 134206 (2011)
157. Lopanitsyna N, Ben Mahmoud C, Ceriotti M *Phys. Rev. Mater.* **5** 043802 (2021)
158. Kamaeva L V et al. *J. Phys. Condens. Matter* **32** 224003 (2020)
159. Ryltsev R, Chitchev N *J. Mol. Liq.* (2022) accepted
160. Behler J, Parrinello M *Phys. Rev. Lett.* **98** 146401 (2007)
161. Wang H et al. *Comput. Phys. Commun.* **228** 178 (2018)
162. Yeh I-C, Hummer G *J. Phys. Chem. B* **108** 15873 (2004)
163. Green M S *J. Chem. Phys.* **22** 398 (1954)
164. Kubo R *J. Phys. Soc. Jpn.* **12** 570 (1957)
165. Helfand E *Phys. Rev.* **119** 1 (1960)
166. Alder B J, Wainwright T E *Phys. Rev. A* **1** 18 (1970)
167. Anikeenko A V, Malenkov G G, Naberukhin Yu I *J. Chem. Phys.* **148** 094508 (2018)
168. Orekhov M A *J. Mol. Liq.* **322** 114554 (2021)
169. Moulton O A et al. *J. Chem. Phys.* **145** 074109 (2016)
170. Волков Н А, Посысов М В, Шёкин А К *Коллоидный журн.* **80** 264 (2018); Volkov N A, Posysov M V, Shchekin A K *Colloid J.* **80** 248 (2018)
171. Jamali S H et al. *J. Chem. Theor. Comput.* **14** 2667 (2018)
172. Tazi S et al. *J. Phys. Condens. Matter* **24** 284117 (2012)
173. Humphrey W, Dalke A, Schulten K *J. Mol. Graph.* **14** 33 (1996)
174. Lee A L, Ellington R T *J. Chem. Eng. Data* **10** 101 (1965)
175. Belonoshko A B et al. *Nat. Commun.* **10** 2483 (2019)
176. Adjaoud O, Steinle-Neumann G, Jahn S *Earth Planet. Sci. Lett.* **312** 463 (2011)
177. Gordon P A *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** 5828 (2005)
178. Kondratyuk N D, Orekhov M A *J. Phys. Conf. Ser.* **1556** 012048 (2020)
179. Бражкин В В, Ляпин А Г *УФН* **170** 535 (2000); Brazhkin V V, Lyapin A G *Phys. Usp.* **43** 493 (2000)
180. Храпак С А, Храпак А Г *Письма в ЖЭТФ* **114** 615 (2021); Khrapak S A, Khrapak A G *JETP Lett.* **114** 540 (2021)
181. Viscardi S, Servantie J, Gaspard P *J. Chem. Phys.* **126** 184512 (2007)
182. Allen M P, Brown D, Masters A *J. Phys. Rev. E* **49** 2488 (1994)
183. Nevins D, Spera F *J. Mol. Simul.* **33** 1261 (2007)
184. Fomin Yu D, Brazhkin V V, Ryzhov V N *Письма в ЖЭТФ* **95** 349 (2012); *JETP Lett.* **95** 320 (2012)
185. Fomin Yu D, Brazhkin V V, Ryzhov V N *Phys. Rev. E* **86** 011503 (2012)
186. Rudyak V Ya, Krasnolutskiy S L *Phys. Lett. A* **378** 1845 (2014)
187. Рудяк В Я, Краснолуцкий С Л *ЖТФ* **85** (6) 9 (2015); Rudyak V Ya, Krasnolutskiy S L *Tech. Phys.* **60** 798 (2015)
188. Brazhkin V V et al. *Physica A* **509** 690 (2018)
189. Zhang Y, Otani A, Maginn E J *J. Chem. Theory Comput.* **11** 3537 (2015)
190. Maginn E J et al. *Living J. Comput. Mol. Sci.* **1** 6324 (2019)
191. Hess B *J. Chem. Phys.* **116** 209 (2002)
192. Rey-Castro C, Vega L F *J. Phys. Chem. B* **110** 14426 (2006)
193. Kondratyuk N *J. Chem. Phys.* **151** 074502 (2019)
194. Zhang Y et al. *J. Phys. Chem. B* **119** 14934 (2015)
195. Messerly R A et al. *Fluid Phase Equilib.* **495** 76 (2019)
196. Kondratyuk N, Lenev D, Pisarev V *J. Chem. Phys.* **152** 191104 (2020)
197. Liesen N T et al. *J. Chem. Phys.* **153** 024502 (2020)
198. Heyes D M, Smith E R, Dini D *J. Chem. Phys.* **150** 174504 (2019)
199. Heyes D M, Dini D, Smith E R *J. Chem. Phys.* **154** 074503 (2021)
200. Müller-Plathe F *Phys. Rev. E* **59** 4894 (1999)
201. Bordat P, Müller-Plathe F *J. Chem. Phys.* **116** 3362 (2002)
202. Evans D J, Morriss G P *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids* (London: Academic Press, 1990)
203. Tuckerman M E et al. *J. Chem. Phys.* **106** 5615 (1997)
204. Davis P J, Todd B D *J. Chem. Phys.* **124** 194103 (2006)
205. Ewen J P, Spikes H A, Dini D *Tribol. Lett.* **69** 24 (2021)
206. McCabe C et al. *J. Chem. Phys.* **114** 1887 (2001)
207. Jadhao V, Robbins M O *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **114** 7952 (2017)
208. Jadhao V, Robbins M O *Tribol. Lett.* **67** 66 (2019)
209. Liu P et al. *J. Chem. Phys.* **147** 084904 (2017)
210. Carreau P J *Trans. Soc. Rheology* **16** 99 (1972)
211. Prentice I J et al. *J. Chem. Phys.* **152** 074504 (2020)
212. Lee S H, Cummings P T *Mol. Simulat.* **16** 229 (1996)
213. Travis K P, Searles D J, Evans D J *Mol. Phys.* **95** 195 (1998)
214. Kelkar M S et al. *Fluid Phase Equilib.* **260** 218 (2007)
215. Galvani Cunha M A, Robbins M O *Fluid Phase Equilib.* **495** 28 (2019)
216. Bair S, McCabe C, Cummings P T *Phys. Rev. Lett.* **88** 058302 (2002)
217. Chen T, Smit B, Bell A T *J. Chem. Phys.* **131** 246101 (2009)
218. Simonin P et al. *J. Chem. Theory Comput.* **13** 2881 (2017)
219. Bair S, Martinie L, Vergne P *Tribol. Lett.* **63** 37 (2016)
220. Bair S *Fluid Phase Equilib.* **488** 9 (2019)
221. Zhang J, Spikes H *Tribol. Lett.* **68** 42 (2020)
222. Тропин Т В, Шмельцер Ю В П, Аксенов В Л *УФН* **186** 47 (2016); Tropin T V, Schmelzer Ju W P, Aksenov V L *Phys. Usp.* **59** 42 (2016)
223. "Industrial Fluid Properties Simulation Challenge", Industrial Fluid Properties Simulation Collective, Accessed: 2021-03-24, <http://fluidproperties.org>
224. Weiß H et al. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **7** 65 (2016)
225. Lowitz D A et al. *J. Chem. Phys.* **30** 73 (1959)
226. "Benchmarks for the 11th Challenge", Industrial Fluid Properties Simulation Collective, <http://fluidproperties.org/11th-benchmarks>
227. Stegailov V et al. *Int. J. High Perform. Comput. Appl.* **33** 507 (2019)
228. Kostenetskiy P S, Chulkevich R A, Kozyrev V I *J. Phys. Conf. Ser.* **1740** 012050 (2021)

### Theoretical and computational approaches to predicting the viscosity of liquids

N.D. Kondratyuk<sup>(1,2,3,\*)</sup>, V.V. Pisarev<sup>(1,2,3,†)</sup>

<sup>(1)</sup> Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, ul. Izhorskaya 13, str. 2, 127412 Moscow, Russian Federation

<sup>(2)</sup> National Research University Higher School of Economics, ul. Myasnitskaya 20, 101000 Moscow, Russian Federation

<sup>(3)</sup> Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University),

Institutskii per. 9, 141701 Dolgoprudny, Moscow region, Russian Federation

E-mail: <sup>(\*)</sup> [nidkond@ihed.ras.ru](mailto:nidkond@ihed.ras.ru), <sup>(†)</sup> [vpisarev@hse.ru](mailto:vpisarev@hse.ru)

Predictive models for the shear viscosity of liquids and gases along with exact equations of state are of great practical importance for hydrodynamic modeling of processes occurring in nature, industrial plants, and machinery. We consider currently proposed theoretical, including atomistic modeling, and semi-empirical approaches to predicting the viscosity of liquids, gases, and their mixtures in a wide range of thermodynamic conditions. Viscosity models of homogeneous liquids in a thermodynamically stable state are described. The dynamics of supercooled and vitrescent liquids and dispersed systems (colloids, emulsions) remain beyond the scope of this review. We discuss the area of applicability of correlation methods for predicting viscosity and the accuracy of various methods in the pressure range up to 1 GPa. Application examples of various approaches for hydrocarbons — model oil and gas, fuel, and lubrication systems — are given.

**Keywords:** shear viscosity, liquids, theoretical models, empirical models, molecular modeling, atomistic modeling

PACS number: 66.20.Cy

Bibliography — 228 references

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **193** (4) 437–461 (2023)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.11.039102>

Received 26 August 2021, revised 17 November 2021

*Physics – Uspekhi* **66** (4) (2023)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.11.039102>