

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ  
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет радиофизики и электроники  
Кафедра системного анализа

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
АДВЕКЦИОННО-ДИФФУЗИОННОГО  
МАССОПЕРЕНОСА В ЖИДКОСТЯХ**

Дипломная работа студента 5 курса  
ХИРЕВИЧА Сергея Игоревича

Руководитель: ассист. каф. системного анализа  
СКАКУН В. В.

Рецензент: канд. физ.-мат. наук, доцент  
ЖЕВНЯК О. Г.

Допустить к защите  
зав. каф. системного анализа  
д-р физ.-мат. наук, проф. \_\_\_\_\_ /АПАНАСОВИЧ В.В./  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2005 г.

Минск, 2005

# Содержание

---

<b>Введение</b>	<b>3</b>
<b>1 Теоретические основы массопереноса в жидкости</b>	<b>6</b>
1.1 Закон вязкости Ньютона . . . . .	6
1.2 Уравнение движения . . . . .	7
1.3 Массоперенос . . . . .	9
1.4 Электрический двойной слой . . . . .	11
1.5 Электрокинетические явления и электроосмос . . . . .	15
1.6 Электроосмотический и гидравлический потоки и массоперенос в них . . . . .	16
<b>2 Численные методы моделирования адвекционно-диффузионного массопереноса на основе решёточных алгоритмов</b>	<b>19</b>
2.1 Вычислительная гидродинамика и методы решёточного уравнения Больцмана . . . . .	19
2.2 Газо-решёточные автоматы . . . . .	23
2.3 Разложение Чепмэна-Энскога и гидродинамика газорешёточных автоматов . . . . .	26
2.4 Метод решёточного уравнения Больцмана . . . . .	31
2.5 Метод распространения моментов . . . . .	39
<b>3 Компьютерное моделирование адвекционно-диффузионного массопереноса</b>	<b>43</b>
3.1 Щелевой канал . . . . .	44
3.2 Случайная упаковка сферических частиц . . . . .	50
<b>Заключение</b>	<b>58</b>
<b>Список использованных источников</b>	<b>60</b>

# Введение

---

В историческом аспекте, перенос вещества потоком жидкости всегда рассматривался как одно из явлений, играющих важную роль как в антропогенных, так в природных процессах. Однако, в последнее время интерес к изучению данного явления приобрел особую актуальность из-за быстрого развития ряда областей человеческой деятельности, связанных, прежде всего, с химическими и биохимическими процессами, в которых массоперенос в потоке жидкой среды является одним из ключевых явлений. Поиск путей повышения эффективности процесса массопереноса и оптимизации его физико-механических характеристик привел к все более широкому использованию электроосмотического потока для транспортировки жидких сред, как альтернативы традиционному гидравлическому потоку. Электроосмотический поток возникает в результате взаимодействия внешнего приложенного электрического поля и области электронейтральной жидкости, которая формируется вблизи твердой поверхности с некоторым поверхностным зарядом. Данный слой жидкости, в котором ионы перераспределены под действием поверхностного заряда, называется двойным электрическим слоем. Его толщина зависит от физико-химических свойств твердой фазы и жидкости и, в обычных условиях, имеет величину от нескольких единиц до нескольких сотен нанометров. Основным преимуществом использования электроосмотического потока в качестве механизма переноса жидкости является возможность манипулировать потоком жидкости с помощью только электрического поля, исключая любые механические и движущиеся элементы управления. Поскольку по своим физическим принципам электроосмотический поток отличается от гидравлического, создаваемого градиентом давления, их физико-механические свойства демонстрируют такое же кардинальное отличие.

Возможность точно охарактеризовать в различных пространственно-временных масштабах массоперенос, происходящий в гидравлическом или электроосмотическом потоке жидкости, часто является необходимым условием для повышения эффективности и достижения оптимальных характе-

ристик всего процесса в целом. Однако математическое решение проблемы массопереноса в потоке жидкости в общем случае не имеет аналитического решения. Это обусловлено необходимостью решать систему нелинейных уравнений в частных производных, которая связывает концентрацию переносимого вещества с распределением скорости потока жидкости, давления, а для электроосмотического потока еще и электрического потенциала. Таким образом, в общем случае, для описания адвекционно-диффузионного переноса необходимо решить взаимосвязанные уравнения Навье-Стокса, Нернста-Планка и Пуассона. В ряде случаев данная система уравнений может быть упрощена. Например, для гидравлического потока, из системы можно исключить уравнение Пуассона, а в случае электроосмотического потока использовать приближение тонкого двойного электрического слоя, что позволяет свести это уравнение к уравнению Лапласа. Тем не менее даже упрощенные системы могут быть решены только численно, исключая лишь некоторые простые геометрические конфигурации, например, прямой открытый канал.

Использование численных методов для решения проблемы адвекционно-диффузионного массопереноса часто требует очень больших вычислительных затрат. Они вызваны, с одной стороны, необходимостью использовать достаточно мелкую и одновременно очень обширную вычислительную сетку, чтобы иметь возможность учитывать физические процессы, происходящие на различных пространственно-временных масштабах. С другой стороны, системы, массоперенос в которых исследуется, могут обладать чрезвычайно сложной топологией. Примером, такой системы может служить случайная упаковка большого числа (несколько сотен или тысяч) сферических частиц, которую можно рассматривать как модель каталитических реакторов или хроматографических колонок. Следствием сложной геометрической структуры такой модели являются сложности при пространственной дискретизации и необходимость решать исходную систему уравнений относительно топологически сложной поверхности раздела твердой и жидкой фаз, на которой формулируются граничные условия. Одним из способов повышения эффективности численного решения проблемы адвекционно-диффузионного массопереноса является использование параллельных вычислительных систем.

Целью данного дипломного проекта было проведение ряда вычислительных экспериментов по моделированию процесса адвекционно-диффузионного массопереноса гидравлическим и электроосмотическим потоками в открытом щелевом канале и случайной упаковке сферических частиц. Первая система, обладающая относительно простой геометриче-

ской конфигурацией, позволяет получить аналитическое решение проблемы массопереноса и была выбрана для тестирования используемой компьютерной модели. Вторая система является геометрической моделью пористой среды и часто используется для представления широкого класса реальных объектов, начиная от почвы и заканчивая элементами оборудования, применяемого для аналитического разделения многокомпонентных смесей. Результаты компьютерного моделирования позволили провести сравнительный анализ транспортных характеристик двух потоков в одинаковых системах, но имеющих различные механизмы движения жидкости, что является трудноосуществимой в экспериментальной практике задачей.

# Глава 1

## Теоретические основы массопереноса в жидкости

---

### 1.1 Закон вязкости Ньютона

Начнём анализ с простой системы, состоящей из двух пластин, каждая из которых имеет площадь  $S$ , расстояние между пластинами —  $z$  (рис. 1.1). Пространство между пластинами заполнено жидкостью. Одна из пластин приведена в движение относительно другой в положительном направлении оси  $x$ , скорость её движения постоянна и равна  $v$ . Сила  $F$ , необходимая для приведения пластины в движение, зависит от площади  $S$ , расстояния  $z$  и относительной скорости  $v$ . Данную зависимость можно выразить следующим образом:

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{v}{z} \quad (1.1)$$

или в дифференциальной форме

$$\tau_{zx} = -\eta \frac{dv_x}{dz}, \quad (1.2)$$

где  $\eta$  — динамическая вязкость жидкости и  $\tau_{zx}$  — сила, действующая вдоль оси  $x$  на единицу площади, перпендикулярную оси  $z$  (напряжение сдвига). Минус в выражении (1.2) означает, что поток импульса направлен от точек с бóльшей скоростью к точкам с меньшей. Выражение (1.2) часто называют законом вязкости Ньютона. Для многих жидкостей вязкость постоянна, т. е. не зависит от величин градиента скорости и напряжения сдвига. Такие жидкости принято называть *ньютоновыми*. Часто величину

$$\nu = \frac{\eta}{\rho_f}, \quad (1.3)$$

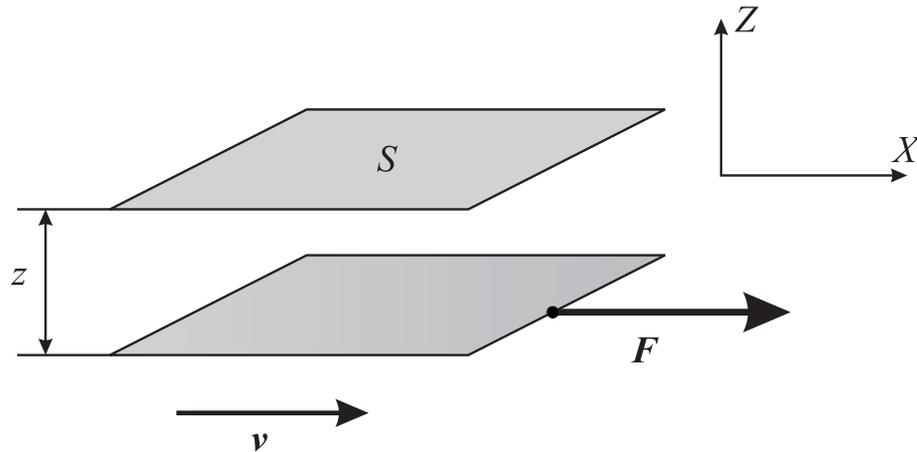


Рис. 1.1: Поток жидкости между двумя пластинами, скользящими относительно друг друга.

где  $\rho_f$  — плотность жидкости, называют кинематической вязкостью.

В общем случае 3-мерный закон вязкости Ньютона имеет более сложный вид. Он включает в себя 9 равенств:

$$\tau_{ij} = -\eta \left( \frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) + \left( \frac{2}{3}\eta - \kappa \right) \left( \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) \delta_{ij}, \quad (1.4)$$

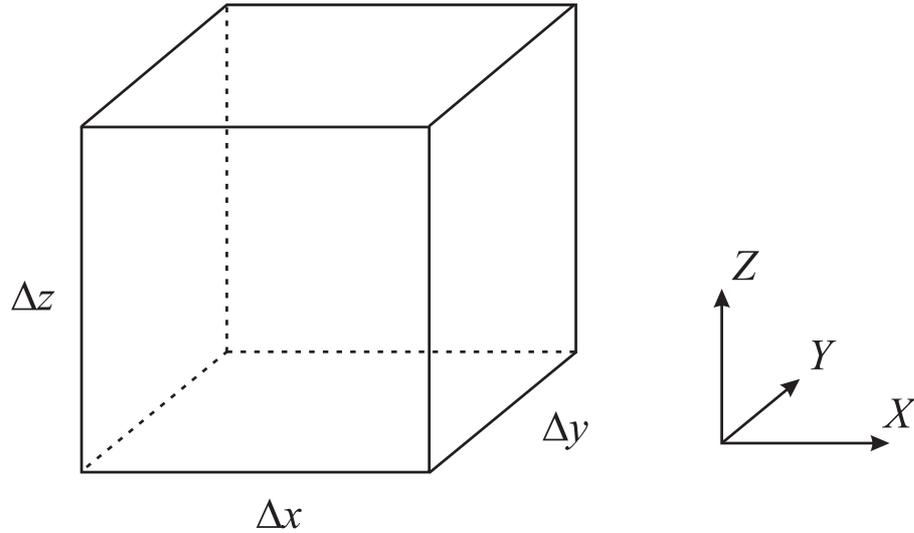
где  $i, j$  принимают значения 1, 2, 3;  $x_1, x_2, x_3$  и  $v_1, v_2, v_3$  означают  $x, y, z$  и  $v_x, v_y, v_z$  соответственно,  $\kappa$  — вторая (объёмная) вязкость и  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера. Объёмная вязкость — феноменологический коэффициент, величиной которого можно пренебречь при нормальных условиях (при комнатной температуре и атмосферном давлении) [1].

## 1.2 Уравнение движения

Для получения уравнения движения выделим элементарный объём  $\Delta x \Delta y \Delta z$  (рис. 1.2) и запишем закон сохранения импульса, следующий из второго закона Ньютона  $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ . Имеем:

приращение импульса в единицу времени	−	убыль импульса в единицу времени	+	сумма внешних сил, действующих на жидкость	=	суммарный импульс
--	---	---	---	---	---	----------------------

Отметим, что трёхмерный закон сохранения импульса, в общем случае — векторное равенство, имеющее три компоненты вдоль каждой из осей координат. Рассмотрим более детально только  $x$ -компоненту данного равенства.

Рис. 1.2: Элементарный объём  $\Delta x \Delta y \Delta z$ 

Импульс элементарного объёма может увеличиваться и уменьшаться из-за адвекции, т. е. объёмного течения жидкости, наличия градиента скорости и из-за внешних сил, действующих на жидкость, таких, как гравитация, гидростатическое давление, электромагнитные силы и т. п. Изменения импульса, вызванное адвекцией, можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned}
 & [(\rho_f v_x) v_x(x) - (\rho_f v_x) v_x(x + \Delta x)] \Delta y \Delta z + \\
 & [(\rho_f v_y) v_y(y) - (\rho_f v_y) v_y(y + \Delta y)] \Delta x \Delta z + \\
 & [(\rho_f v_z) v_z(z) - (\rho_f v_z) v_z(z + \Delta z)] \Delta x \Delta y.
 \end{aligned} \tag{1.5}$$

Градиенты скорости и давление приводят к появлению разности нормального напряжения и напряжения сдвига, приложенных к элементарному объёму:

$$\begin{aligned}
 & [\tau_{xx}(x) - \tau_{xx}(x + \Delta x)] \Delta y \Delta z + \\
 & [\tau_{yx}(y) - \tau_{yx}(y + \Delta y)] \Delta x \Delta z + \\
 & [\tau_{zx}(z) - \tau_{zx}(z + \Delta z)] \Delta x \Delta y.
 \end{aligned} \tag{1.6}$$

Выражение, учитывающее влияние гидростатического давления, гравитации и других сил, имеет следующий вид:

$$[p_x(x) - p_x(x + \Delta x)] \Delta y \Delta z + \rho_f g_x \Delta x \Delta y \Delta z + F_x. \tag{1.7}$$

Запишем скорость изменения момента импульса элементарного объёма:

$$\Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial}{\partial t} (\rho_f v_x). \quad (1.8)$$

Переходя к пределу при  $\Delta x \Delta y \Delta z$  стремящемся к нулю, из выражений (1.5)-(1.8) можно получить закон сохранения импульса для  $x$ -компоненты:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_f v_x) = & - \left\{ \frac{\partial}{\partial x} [(\rho_f v_x) v_x] + \frac{\partial}{\partial y} [(\rho_f v_x) v_y] + \frac{\partial}{\partial z} [(\rho_f v_x) v_z] \right\} - \\ & - \left[ \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \right] - \frac{\partial p}{\partial x} + \rho_f g_x + \frac{F_x}{\Delta x \Delta y \Delta z}. \end{aligned} \quad (1.9)$$

В векторной форме выражение (1.9) имеет следующий вид:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_f \mathbf{v}) = -[\nabla \cdot (\rho_f \mathbf{v}) \mathbf{v}] - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} - \nabla p + \rho_f \mathbf{g} + \frac{\mathbf{F}}{\Delta x \Delta y \Delta z}. \quad (1.10)$$

Уравнение (1.9) представляет собой аналог второго закона Ньютона. Левая часть данного выражения имеет размерность массы единицы объёма, умноженной на ускорение, а члены правой части — (сила)/(единица объёма). Выражение (1.10) называют уравнением *Навье-Стокса*.

### 1.3 Массоперенос

С микроскопической точки зрения любое вещество в жидком или газообразном состоянии состоит из атомов и молекул, находящихся в постоянном движении. Это движение вызвано кинетической энергией частиц и оно никак не влияет на изменение структуры однородной среды. Однако в неоднородной среде при наличии градиента концентрации различных компонент, это движение может служить причиной переноса данных компонент. Такой перенос называют *диффузией* и он представляет собой один из механизмов массопереноса. Другой механизм массопереноса может быть обусловлен макроскопическим движением или потоком в жидкостях и газах и часто называется *конвекцией*. Конвекционный перенос, вызванный наличием внешних сил (например гидростатического давления или электростатических сил), называют *адвекцией*.

Основным уравнением для массопереноса является уравнение непрерывности. В стационарном случае, а также при отсутствии реакций оно имеет вид:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad (1.11)$$

где  $\mathbf{j}$  включает в себя все компоненты плотности потока вещества, вызванные различными механизмами массопереноса. Процесс молекулярного массопереноса можно описать первым законом Фика:

$$\mathbf{j}_D = -D\nabla n, \quad (1.12)$$

где  $\mathbf{j}_D$  — плотность потока, вызванного диффузией частиц,  $D$  и  $n$  — коэффициент (постоянный) диффузии и концентрация соответственно. Следовательно, диффузионный поток пропорционален градиенту концентрации, и он будет равен нулю, если концентрация частиц одинакова во всех точках. Плотность потока, вызванного конвекцией, можно определить следующим выражением:

$$\mathbf{j}_C = n\mathbf{v}. \quad (1.13)$$

Если частицы обладают электрическим зарядом, они могут двигаться под действием приложенного электрического поля. Плотность потока, соответствующая данному движению, определяется электрическим полем в данной точке и равна:

$$\mathbf{j}_M = -D \frac{zq_e n}{k_B T} \nabla \Phi, \quad (1.14)$$

где  $z$ ,  $q_e$ ,  $\Phi$  — валентность частиц, заряд (абсолютный) электрона, потенциал электрического поля в данной точке соответственно,  $k_B$  и  $T$  — постоянная Больцмана и абсолютная температура. Тогда, если массоперенос вызван тремя причинами, описанными выше, выражение (1.11) можно записать в следующем виде:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla^2 n - \nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{v}}{D} n \right) + \nabla \cdot \left( \frac{zq_e n}{k_B T} \nabla \Phi \right) = 0. \quad (1.15)$$

Это выражение называют уравнением *Нернста-Планка*. Таким образом, концентрация электрически заряженных частиц зависит не только от распределения поля скорости, но также определяется и распределением электрического потенциала. Последнее распределение может быть получено из

решения уравнения Пуассона

$$\nabla^2 \Phi = -\frac{\rho_q}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}, \quad (1.16)$$

где  $\varepsilon_0 \varepsilon_r$  — диэлектрическая проницаемость среды,  $\rho_q$  — плотность электрического заряда, который, вообще говоря, может состоять из  $N$  типов частиц с различной концентрацией  $n_i$  и валентностью  $z_i$

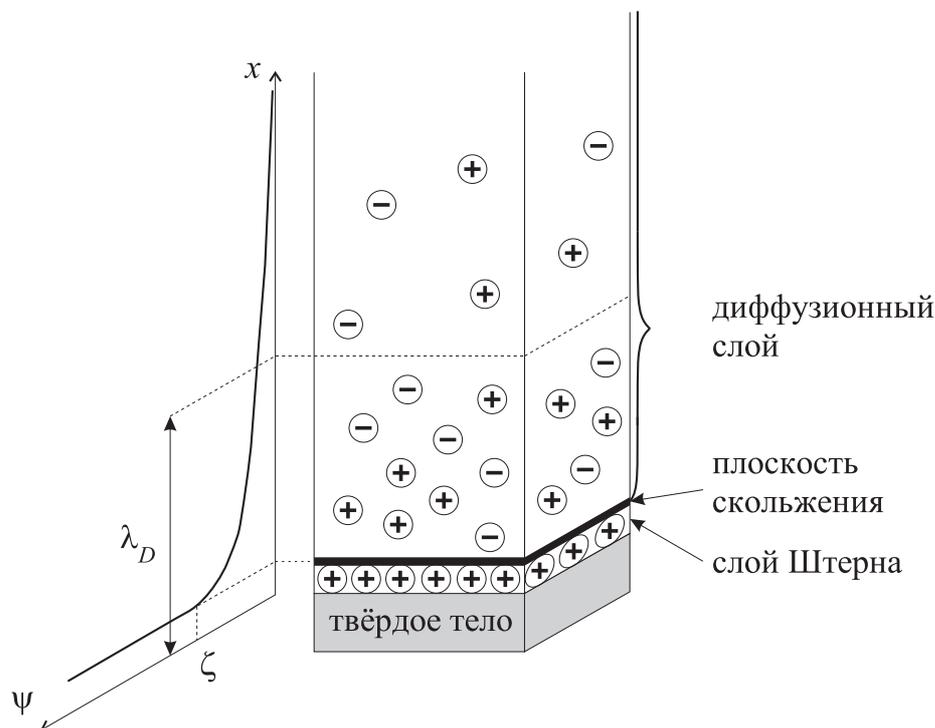
$$\rho_q = \sum_{i=1}^N z_i q_e n_i. \quad (1.17)$$

Стоит отметить, что перенос каждого индивидуального сорта частиц в многокомпонентном растворе может быть описан с помощью (1.15).

Однако, распределение электрического заряда зависит также и от внешних факторов. Например, присутствие поверхностных электрических зарядов на адсорбирующей поверхности может сильно повлиять на общую картину распределения электрического заряда в жидкости.

## 1.4 Электрический двойной слой

Адсорбирующая поверхность может стать причиной многих явлений, которые определяют свойства всей системы в целом. Одно из таких явлений — формирование электрического двойного слоя в жидкости, прилегающей к заряженной твёрдой поверхности. Большинство поверхностей твёрдых тел становятся электрически заряженными, когда их погружают в полярный растворитель, например, в раствор электролита. Поверхностный заряд может быть результатом различных процессов [2]: адсорбции ионов из раствора; адсорбции-десорбции решёточных ионов; прямой диссоциации или ионизации поверхностных функциональных групп; дефектов решётки и т. д. Избыточный поверхностный электрический заряд приводит к перегруппировке ионов электролита в непосредственной близости от границы раздела сред. Непосредственно около поверхности твёрдого тела находятся ионы жидкости, которые подвергаются сильному электростатическому притягиванию к данной поверхности и считаются неподвижными. Они формируют слой Штерна (внутреннюю часть двойного электрического слоя), который обычно имеет толщину в несколько ангстрем (рис. 1.3). Дальше от поверхности ионы подвержены меньшему влиянию электростатического поля и они могут участвовать в тепловом броуновском движении. Эти ионы формируют диффузионный слой (или внешнюю часть двой-



**Рис. 1.3:** Схематическое представление распределения ионов около отрицательно заряженной поверхности твердого тела и иллюстрация зависимости величины электростатического потенциала от расстояния до твердого тела ( $x$ -направление).

ного слоя), который отделен от внутренней части так называемой плоскостью Штерна. Так как ионы в слое Штерна неподвижны, данную гипотетическую плоскость, разделяющую движущийся раствор и “фиксированные” ионы, иногда называют “плоскостью сдвига”. Точное положение плоскости сдвига, которая обычно представляется очень тонкой областью, где значение вязкости жидкости изменяется очень быстро, определить чрезвычайно трудно, и эта проблема не решена до настоящего времени. Однако положение плоскости сдвига обычно принимается вне слоя Штерна, и из этого следует, что потенциал на этой плоскости,  $\zeta$  или зета-потенциал, будет несколько меньше по абсолютному значению, чем потенциал на плоскости Штерна,  $\psi_S$ . Более того,  $\psi_S$  и  $\zeta$  (т. е. и положения плоскости Штерна и плоскости сдвига) можно полагать идентичными, так как введенная при этом ошибка будет незначительной при обычных условиях [3]. Распределение частиц или ионов в диффузионном слое может быть описано совокупностью распределения Больцмана:

$$n_i = n_i^0 \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{k_B T}\right) \text{ или } n_i = n_i^0 \exp\left(-\frac{q_e z_i \psi}{k_B T}\right) \quad (1.18)$$

и законом Кулона

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho_q}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (1.19)$$

Первое соотношение показывает среднее число частиц  $n_i$  со свободной (или потенциальной) энергией  $\Delta G$ , определённой относительно некоторого состояния с нулевой свободной/потенциальной энергией и соответствующей средней концентрацией  $n^0$ . Выражение (1.19) связывает локальные значения электрического потенциала  $\psi$  и объёмной плотности суммарного электрического заряда  $\rho_q$ , которая может быть определена для многокомпонентного электролита как

$$\rho_q = \sum_i q_e z_i n_i^0 \exp\left(-\frac{q_e z_i \psi}{k_B T}\right). \quad (1.20)$$

Из выражений (1.18), (1.19) и (1.20) можно получить уравнение Пуассона-Больцмана:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_i q_e z_i n_i^0 \exp\left(-\frac{q_e z_i \psi}{k_B T}\right), \quad (1.21)$$

где  $n_i^0$  — численная концентрация  $i$ -го сорта частиц в электронейтральной области.

Стоит отметить, что хотя в общем случае аналитического решения для данного уравнения не существует, в некоторых частных случаях можно получить его приближённое решение. Например, для плоской границы раздела жидкость/твёрдое тело с низким  $\zeta$ -потенциалом ( $< 50$  мВ) решение уравнения (1.21) может быть получено с помощью аппроксимации Дебайя-Хюкеля:

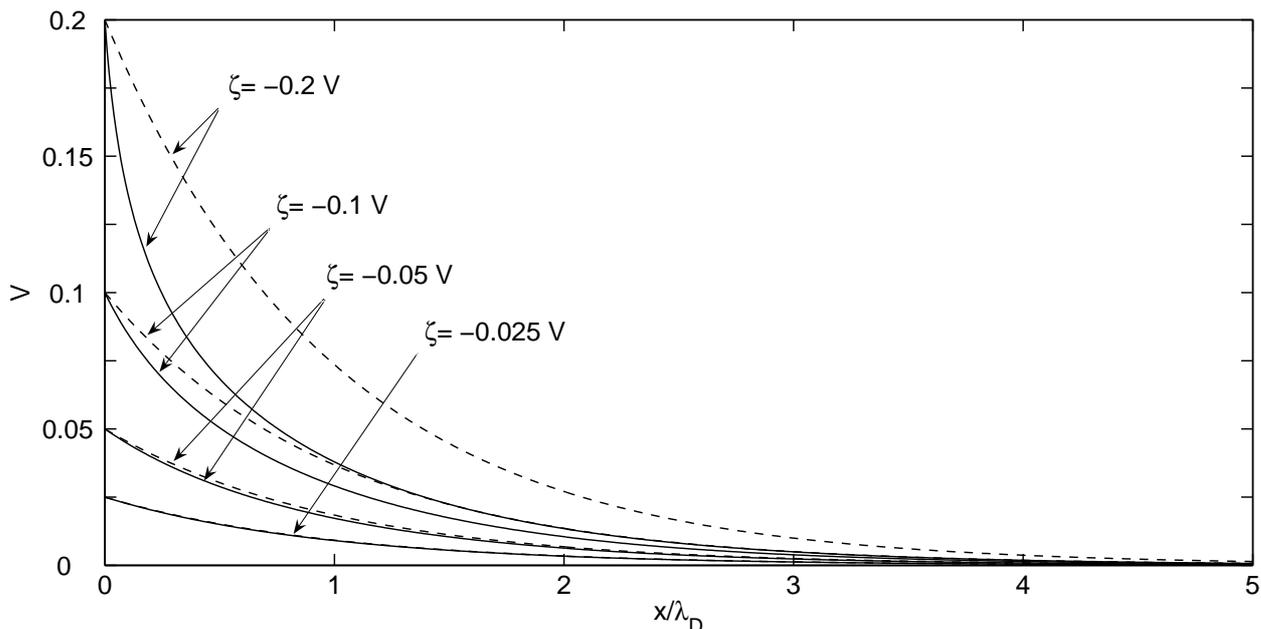
$$\exp\left(-\frac{q_e z_i \psi}{k_B T}\right) \approx 1 - \frac{q_e z_i \psi}{k_B T}. \quad (1.22)$$

Это позволяет переписать выражение (1.21) в следующем виде

$$\nabla^2 \psi = \kappa^2 \psi, \quad (1.23)$$

где

$$\kappa = \left( \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{q_e^2 \sum_i z_i n_i^0} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (1.24)$$



**Рис. 1.4:** Распределение электростатического потенциала около поверхности раздела сред ("симметричный одновалентный электролит" — "твёрдое тело"), вычисленное с использованием аппроксимации Дебая-Хюкеля (пунктирная линия, выражение (1.25)) и аналитически (сплошная линия, выражение (1.26)) для различных значений  $\zeta$ .

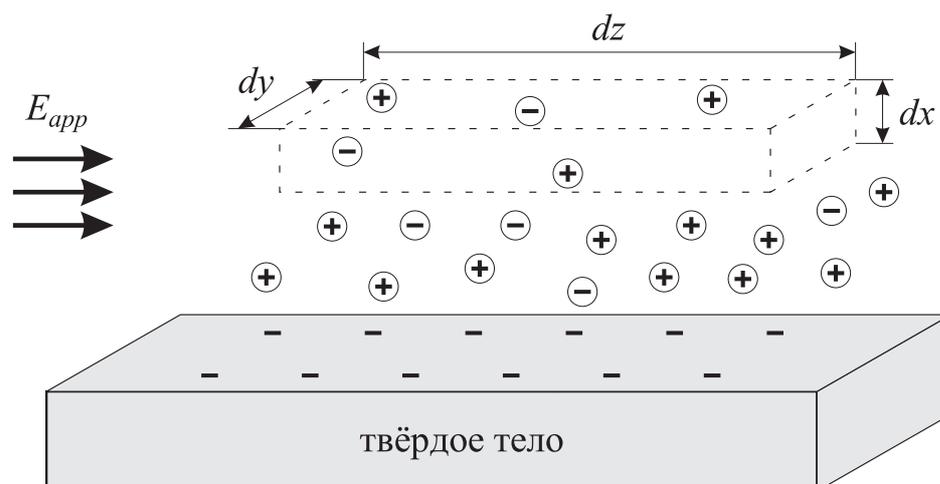
Величину  $\lambda_D = \kappa^{-1}$ , которая является характеристической для толщины электрического двойного слоя около плоской поверхности раздела сред, называют "дебаевской длиной экранирования". Используя аппроксимацию (1.22), можно записать решение (1.23) в следующем виде:

$$\psi = \zeta \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right), \quad (1.25)$$

где  $x$  — расстояние от поверхности. Помимо этого, в случае симметричного электролита ( $z_1 = -z_2 = z$ ) аналитическое решение (1.21) для плоской границы раздела сред может быть получено для произвольного значения  $\zeta$ -потенциала

$$\psi = \frac{2k_B T}{q_e z} \ln \left[ \frac{1 + \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right) \tanh\left(\frac{q_e z \zeta}{4k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right) \tanh\left(\frac{q_e z \zeta}{4k_B T}\right)} \right]. \quad (1.26)$$

На рис. 1.3 показаны распределения электрического потенциала, полученные с использованием (1.25) и (1.26). Как видно из рисунка, для значений  $\zeta$ -потенциала, не превышающих 50 мВ, распределения электрического потенциала, полученное с помощью аппроксимации Дебая-Хюкеля, прак-



**Рис. 1.5:** Электроосмотический поток, вызванный движением ионов под действием приложенного электрического поля.

тически не отличается от аналитического. Однако для  $\zeta > 50$  мВ погрешность аппроксимации Дебая-Хюкеля становится неприемлемой.

## 1.5 Электрокинетические явления и электроосмос

Отсутствие баланса между положительными и отрицательными электрическими зарядами вблизи поверхности раздела жидкой и твёрдой сред может привести к возникновению ряда явлений, если к системе дополнительно приложено внешнее электрическое поле. Эти явления получили общее название "электрокинетические" и включают в себя, в частности, электромиграцию, электроосмос, электрофорез, потенциал седиментации (эффект Дорна), потенциал и ток протекания (эффект Квинке), электролиз, электрототацию и др. Среди вышперечисленных электрокинетических явлений только первые два рассматриваются, как источники дополнительного массопереноса в растворах электролитов. Данные два явления могут быть определены следующим образом:

- *Электромиграция* — миграция индивидуальных ионов, вызванная приложенным электрическим полем;
- *Электроосмос* — движение жидкости, вызванное электромиграцией.

Теория электроосмотического движения была разработана Смолуховски [4]. Он рассмотрел движение жидкости, примыкающей к плоской, равномерно-заряженной поверхности, под действием внешнего электрического поля  $E_{app}$ , приложенного параллельно к поверхности. Согласно этой

модели, компонента скорости жидкости  $v_z$ , параллельная твёрдой поверхности, возрастает от нуля до своего максимального значения  $v_{osm}$  на некотором расстоянии (около  $5\lambda_D$ ) от поверхности раздела сред. Рассмотрим элемент объёма жидкости с размерами  $dx dy dz$  (рис. 1.5). В стационарном состоянии равнодействующая сила, вызванная вязким трением в жидкости и приложенным электрическим полем, должна быть равна нулю

$$\rho_q(x)E_{app} + \eta \frac{d^2 v_z}{dx^2} = 0 \quad (1.27)$$

или, используя (1.19),

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} E_{app} = \eta \frac{d^2 v_z}{dx^2}. \quad (1.28)$$

Это выражение может быть проинтегрировано от бесконечно-удалённой точки ( $x \rightarrow \infty$ ) до плоскости раздела сред ( $x = 0$ ) со следующими граничными условиями:

$$\begin{aligned} \psi|_{x=0} &= \zeta & v_z|_{x=0} &= 0 & d\psi/dx|_{x \rightarrow \infty} &= 0 \\ \psi|_{x \rightarrow \infty} &= 0 & v_z|_{x \rightarrow \infty} &= v_{osm} & dv_z/dx|_{x \rightarrow \infty} &= 0 \end{aligned}$$

В результате получим:

$$v_z(x) = -E_{app} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r [\zeta - \psi(x)]}{\eta} \quad (1.29)$$

В частности, из данного выражения следует, что с увеличением дистанции от твёрдой поверхности (с приближением к области электронной жидкости), скорость электроосмотического потока приближается к своему асимптотическому максимуму:

$$v_z(x \rightarrow \infty) = -E_{app} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta}. \quad (1.30)$$

## 1.6 Электроосмотический и гидравлический потоки и массоперенос в них

Таким образом, массоперенос в электролитах описывается системой дифференциальных уравнений в частных производных: уравнением Навье-Стокса (1.10), Нернста-Планка (1.15) и Пуассона (1.16)-(1.17). Если к системе не приложено внешнее гидростатическое давление и адвекция обусловлена исключительно наличием внешнего электрического поля (в отличие

от поля, вызванного наличием поверхностного электрического заряда на твёрдой поверхности), то говорят, что в системе существует электроосмотический поток. В другом частном случае, когда жидкость не содержит электрически заряженных компонент и адвекция обусловлена лишь наличием разности давления на противоположных краях системы, говорят о гидравлическом потоке. В этом случае из системы уравнений (1.10), (1.15) и (1.16)-(1.17) можно исключить уравнение Пуассона, и, в свою очередь, исключить из уравнения Нернста-Планка слагаемое, соответствующее переносу из-за электромиграции. Тем не менее, даже в случае гидравлического потока, проблема адвекционно-диффузионного массопереноса допускает получение полного аналитического решения только для ограниченного набора систем с упрощённой геометрией (например, открытый канал с постоянным сечением). Для абсолютного большинства реальных систем решение проблемы массопереноса может быть получено лишь численными методами. Часто при решении проблемы адвекционно-диффузионного массопереноса подразумевается, что поле скорости потока жидкости уже известно. В этом случае процесс массопереноса может быть описан уравнением адвекционной диффузии:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla^2 n - \nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{v}}{D} n \right) = 0. \quad (1.31)$$

В свою очередь, большое количество реальных электрокинетических систем удовлетворяют условию, когда так называемое приближение тонкого двойного слоя (ТДС) может быть использовано для упрощения решения проблемы массопереноса. Согласно формуле (1.24) толщина двойного электрического слоя в водных растворах простых симметричных электролитов ( $z_1 = -z_2 = 1$ ) с типичным для практического использования диапазоном молярной концентрации от 1 до 100 мМ (от 1 до 100 моль/м<sup>3</sup>) составляет приблизительно от 3 до 30 нм. Таким образом, даже для капилляра диаметром в 10 мкм отношение его диаметра к толщине двойного электрического слоя будет составлять больше чем 2 порядка. Другим типичным примером электрокинетической системы являются случайные упаковки сферических (или сфероподобных) микрочастиц. Подобные системы широко используются при хроматографическом анализе [5], в качестве (био-)химических реакторов [6], электроосмотических насосов [7, 8] и т. п. Средний размер пустот, образованных между упакованными частицами, зависит от плотности упаковки  $\epsilon$  (относительно объёма свободного пространства к общему объёму упаковки) и для значений  $\epsilon = 0.35 \div 0.6$ , типичных для реальных электрокинетических систем, может быть оценён как  $0.25 \div 0.4$  от диаметра ча-

стиц [9]. В соответствии с этим, отношение среднего размера пустот между частицами диаметром 10 мкм (который является типичным для большинства промышленно производимых адсорбирующих частиц, используемых, в частности, при изготовлении анализирующих колонок в электрохроматографии [5]) и толщиной двойного электрического слоя (при концентрации  $1 \div 100$  мМ) по прежнему составит величину порядка  $10^2$ . Использование приближения тонкого двойного слоя предполагает, что дистанция от границы раздела сред с некоторым поверхностным электрическим зарядом, на протяжении которой происходит выравнивание концентраций ионов электролита с противоположными и одноимёнными (по отношению к заряду на поверхности) знаком заряда, намного меньше, чем расстояние до любого другого источника (за исключением внешнего приложенного электрического поля), влияющего на распределение ионов в электролите. В качестве таких источников возмущения могут выступать, например, противоположащая стенка канала (капилляра) или соседние области электрически заряженной и искривлённой твёрдой поверхности. Иначе говоря, использование ТДС подразумевает, что область электролита с ненулевым суммарным электрическим зарядом, расположенная вблизи заряженной поверхности и подверженная электростатическому воздействию со стороны внешнего электрического поля, имеет бесконечно малую толщину. Как следствие, жидкость можно рассматривать как скользящую тангенциально к твёрдой поверхности со скоростью, определяемой уравнением (1.30). Поскольку весь объём электролита (за исключением тонкого приповерхностного слоя) является в целом электронейтральным, воздействие внешнего электрического поля на систему сводится исключительно к установлению скорости "псевдо-скольжения" вдоль заряженной поверхности. Как следствие, решение проблемы массопереноса в растворах электролитов может быть сведено к последовательному решению уравнения Лапласа (для определения значения напряжённости электрического поля на границе раздела сред) и проблемы гидравлического потока относительно граничных условий, рассчитанных с помощью (1.30).

## Глава 2

# Численные методы моделирования адвекционно-диффузионного массопереноса на основе решёточных алгоритмов

---

### 2.1 Вычислительная гидродинамика и методы решёточного уравнения Больцмана

Представленное в предыдущей главе математическое описание гидродинамических систем сводится к уравнению Навье-Стокса (1.10). Оно представляет собой дифференциальное уравнение в частных производных и позволяет получить термодинамическое (т. е., макроскопическое) описание реальной жидкости. Основной проблемой при решении уравнения Навье-Стокса является его нелинейность. Как следствие, аналитическое решение гидродинамических проблем возможно лишь для ограниченного набора задач в случае простейших геометрических конфигураций систем, например, для прямого открытого канала с жидкостью. По этой причине усилия исследователей, начиная с XIX столетия, были направлены на получение решения уравнения Навье-Стокса с помощью численных методов. С появлением компьютеров и дальнейшим развитием вычислительной техники данное направление постепенно расширялось и сформировалось в отдельный раздел вычислительной физики — вычислительную гидродинамику. *Традиционный* подход, используемый в вычислительной гидродинамике — получение решения уравнения Навье-Стокса с помощью общепринятых численных методов: методов конечных разностей, конечных элементов, конечных объемов, спектральных методов и т. п. Однако часто возникающие сложности при получении численного решения для уравнений Навье-Стокса с

помощью *традиционного* подхода связаны с огромными вычислительными затратами, необходимыми для решения гидродинамических проблем в системах с топологически сложными граничными условиями (например, в пористых средах или случайных упаковках частиц).

Еще одним известным подходом к описанию гидродинамических систем является молекулярно-кинетический подход. Базируясь на представлении жидкости как совокупности очень большого количества структурообразующих частиц (молекул), все макроскопические пространственно-временные изменения в гидродинамической системе могут быть определены через усредненные кинетические (микроскопические) характеристики данных частиц. В статистической механике связь между макроскопическими параметрами жидкости (например, плотностью, скоростью движения и температурой) и микроскопическими параметрами структурообразующих частиц вводится через одночастичную функцию распределения по скорости, которая является решением *кинетического уравнения Больцмана*. С точки зрения формального описания, микроскопическая динамика системы частиц намного проще, чем динамика непрерывной среды: частицы находятся в поступательном движении, взаимодействуют между собой и твердой поверхностью на границе раздела фаз и испытывают некоторые дополнительные воздействия, обусловленные наличием внешних сил. Основное преимущество использования молекулярно-кинетического подхода для описания гидродинамических систем — возможность решения задач для произвольно сложных геометрических конфигураций границы раздела твердой и жидкой фаз. Помимо этого, данный подход позволяет легко учитывать наличие различных дополнительных внешних воздействий и явлений в системе. Однако главным и принципиальным препятствием для использования молекулярно-кинетического подхода при моделировании реальных систем является огромная разница между пространственными масштабами на молекулярном и феноменологическом уровнях. Современные параллельные вычислительные системы не в состоянии смоделировать движение всех молекул жидкости, находящихся в объеме в один кубический микрон, не только в реальном масштабе времени, но даже для интервалов времени порядка микросекунды.

Указанные недостатки обоих вышеупомянутых подходов заставили исследователей, занимающихся проблемами вычислительной гидродинамики, направить свои усилия на разработку *альтернативного* подхода, который сохранял бы все преимущества от использования молекулярно-кинетического подхода (т. е. позволял бы простое формальное описание системы) и одновременно мог быть реализован на современных компьютерах

для моделирования гидродинамических систем. В качестве одной из базовых идей при разработке такого альтернативного подхода был взят тот физический факт, что поведение любой подвижной среды зависит очень слабо от природы индивидуальных частиц, образующих данную среду. Например, поток песчинок очень похож на поток жидкости или поток металлических шариков. Динамика любого из этих потоков описывается одинаковыми по форме уравнениями и все различия в пространственно-временных и иных физических характеристиках потоков полностью определяются коэффициентами, зависящими только от природы материала. В то же время, *макроскопические* свойства любой "жидкости" определяются, главным образом, характером *микроскопического* взаимодействия частиц, составляющих данную "жидкость". Другими словами, описание макроскопического поведения потока реальной жидкости, например, воды, может быть получено не только путем моделирования кинетики молекул (микроскопический уровень), но также и некоторых гипотетических мезоскопических (т. е., занимающих промежуточное положение между макро- и микроуровнями) частиц, взаимодействие между которыми имеет ту же самую природу, что и для реальных молекул. Помимо этого, в статистической механике были исследованы так называемые кинетические модели дискретных скоростей [10]. Оказывается, что макроскопические свойства системы, определенные через функции распределения частиц по дискретному (относительно модуля) набору разрешенных скоростей, очень близки к макроскопическим свойствам, рассчитанным через непрерывные функции распределения. Погрешность, вносимая дискретизацией пространства скоростей, зависит от выбора дискретного набора скоростей. Соответствующее уравнение, описывающее дискретные функции распределения, получило название *дискретного уравнения Больцмана* [11]. Следующим шагом была дискретизация пространства разрешенных скоростей по направлению. В противоположность непрерывному пространству, где частицам разрешено двигаться в произвольном направлении, можно ввести решеточное пространство, в котором частицы могут перемещаться исключительно вдоль связей некоторой периодической решетки. Соответствующее уравнение для описания *решеточных* функций распределений называют *решеточным уравнением Больцмана* [12].

Уравнение Навье-Стокса и решеточное уравнение Больцмана являются не просто математическими моделями для различных физических масштабов (соответственно, для макро- и микро/мезоуровня). Они описывают совершенно разные системы: непрерывную динамическую среду, характеризующую набором непрерывных термодинамических параметров,

изменяющихся во времени и пространстве; и систему взаимодействующих и движущихся гипотетических частиц, эволюционирующую в дискретном фазовом пространстве. Однако самое главное и принципиальное отличие состоит в том, что в противоположность нелинейному дифференциальному уравнению в частных производных, решеточное уравнение Больцмана сводится к уравнению относительно **логических** (двоичных) переменных после синхронизации перемещения частиц по решетке. Тем не менее, логическое, по математической природе, решеточное уравнение Больцмана в результате ряда математических преобразований может быть трансформировано в дифференциальное уравнение Навье-Стокса [13]. Алгоритмы получения численного решения решеточного уравнения Больцмана, получили общее название *методы решеточного уравнения Больцмана*.

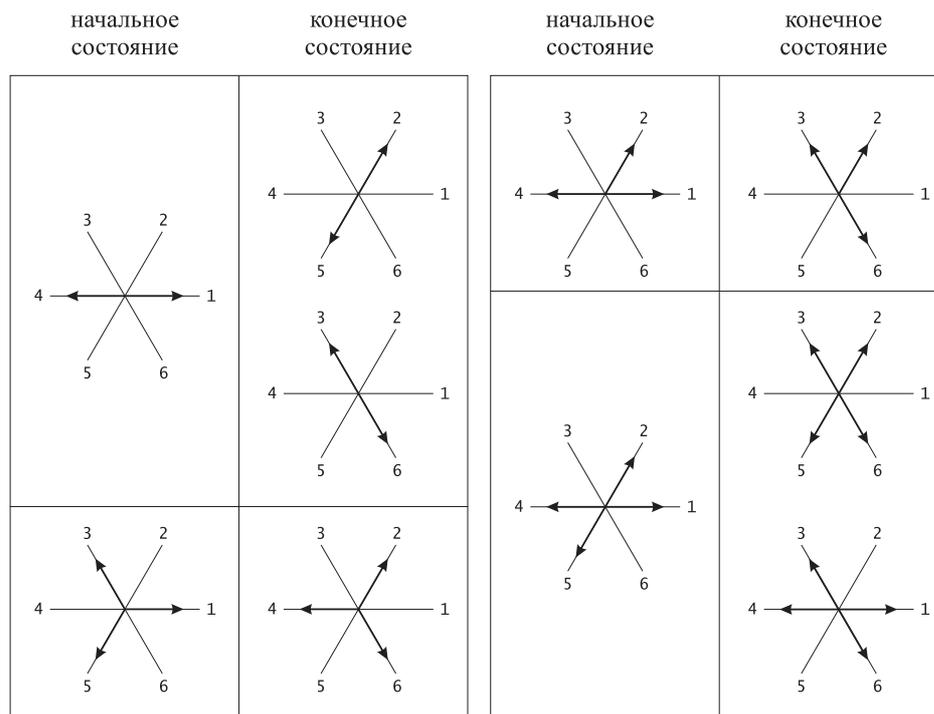
Обобщая вышесказанное, можно отметить следующие ключевые моменты. *Традиционный* подход, применявшийся для решения задач в вычислительной гидродинамике, начиная со второй половины XX столетия, включал в себя три последовательных формальных шага:

1. Выбор физической модели жидкости (в виде непрерывной среды);
2. Создание математической модели (в форме системы уравнений Навье-Стокса);
3. Получение приближенного решения с помощью численных методов (например, метода конечных элементов).

*Альтернативный* подход к решению гидродинамических проблем, разработанный в последние приблизительно 25 лет и базирующийся на решении решеточного уравнения Больцмана, подразумевает следующие этапы:

1. Создание абстрактной физической системы частиц, взаимодействующих между собой, подверженных внешнему воздействию и существующих в дискретном фазовом пространстве (решеточном пространстве);
2. Компьютерное моделирование динамического развития системы путем решения решеточного уравнения Больцмана;
3. Определение термодинамических характеристик системы через микроскопические характеристики частиц.

Основными преимуществами использования альтернативного подхода являются высокая вычислительная эффективность, возможность моделировать системы со сложной геометрией и простая адаптация модели для различных внешних воздействий и физических свойств системы (например,



**Рис. 2.1:** Стадия столкновения FHP-модели газо-решётчатого автомата. Рисунок не включает те столкновения, результатом которых может быть поворот на угол  $\pi/3$  входного состояния относительно выходного.

для многокомпонентных и многофазовых потоков, электромагнитных взаимодействий, химических реакций и т. д.).

## 2.2 Газо-решётчатые автоматы

Хронологически, первой разновидностью моделей гидродинамических систем, базирующихся на кинетическом описании посредством решеточного уравнения Больцмана, были динамические системы, развивающиеся по принципу клеточных автоматов и получившие название газо-решетчатые автоматы. В данных моделях частицы синхронно перемещались вдоль связей решетки (стадия переноса) и взаимодействовали между собой в узлах решетки (стадия столкновения), сохраняя общие массу и момент движения системы неизменными. Данное правило развития газо-решетчатого автомата проиллюстрировано на рис. 2.1. Первым газо-решетчатым автоматом была так называемая HPP-модель на квадратной решетке [14]. Свое название она получила по первым буквам фамилий авторов в англоязычной транскрипции (Hardy, de Pazzis и Pomeau). Основной проблемой для данной модели было то, что ее гидродинамические свойства были анизотропными. Позже было показано, что причиной данного факта является

геометрическая структура квадратной решетки, и последующая ее модификация, FHP-модель [15] (Frish, Hasslacher и Pomeau), базирующаяся на гексагональной решетке, была свободна от указанного недостатка.

В основе FHP-модели лежит двумерное триангулированное решёточное пространство. Частицы с единичной массой обладают скоростями, которые позволяют им синхронно перемещаться из одного узла решётки в другой за одинаковые интервалы времени. В любом узле решётки в любой момент времени может находиться не более одной частицы со скоростью, направленной к заданному соседнему узлу. Эволюция газо-решёточного автомата состоит из двух последовательно чередующихся стадий: столкновений и переноса. Процесс столкновений частично проиллюстрирован на рис. 2.1. Например, две частицы, сталкивающиеся с противоположными скоростями, изменят свои скорости на  $60^\circ$  по часовой стрелке или против часовой стрелки с одинаковой вероятностью. На рис. 2.1 не представлены те конечные состояния, которые могут быть получены при вращении, а также которые инвариантны относительно процесса столкновения. Число частиц и их суммарный импульс (кинетическая энергия) сохраняются в процессе столкновений локально и в целом по системе.

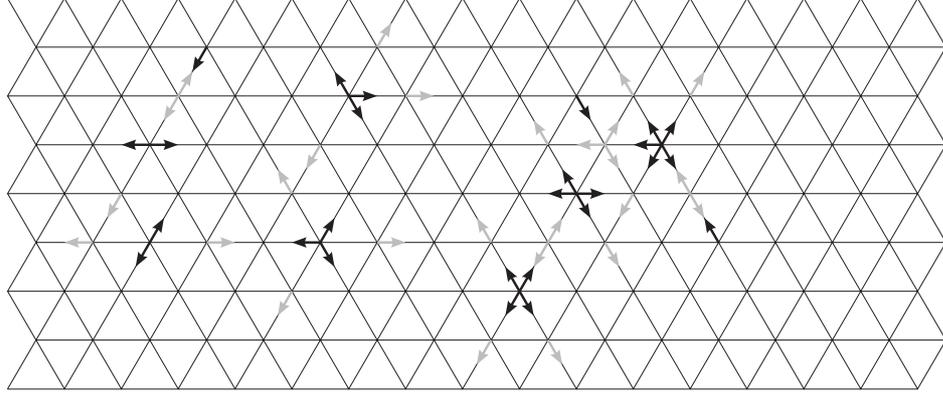
Эволюция газо-решёточного автомата является очень простым процессом. На стадии столкновений для определения конечного состояния в любом узле достаточно лишь информации о начальном состоянии в этом же узле, а стадия распространения заключается в передаче максимум одного бита информации в соседний узел. Стадия столкновений и переноса в каждом узле решётки могут выполняться одновременно. Выражение, описывающее эволюцию газо-решёточного автомата можно записать в следующем виде:

$$n_\alpha(\mathbf{x}_i + \mathbf{u}_\alpha, t + 1) = n_\alpha(\mathbf{x}_i, t) + C_\alpha(\{n_\beta\}), \quad (2.1)$$

где  $n_\alpha(\mathbf{x}_i, t)$  — количество частиц с скоростью  $\mathbf{u}_\alpha$ , расположенных в узле  $\mathbf{x}_i$  ( $n_\alpha$  может принимать лишь два значения: 0 и 1); индексы  $\alpha$  и  $\beta$  означают дискретные скорости,  $\alpha, \beta \in \{1, 2, \dots, b\}$  как показано на рис. 2.1, где  $b$  — полное число дискретных скоростей из набора  $\{\mathbf{u}_\alpha | \alpha = 1, 2, \dots, b\}$ ; значения дискретных скоростей в FHP модели можно получить из следующего выражения:

$$\mathbf{u}_\alpha \equiv (\cos[(\alpha - 1)\pi/3], \sin[(\alpha - 1)\pi/3]), \quad \alpha = 1, 2, \dots, 6, \quad (2.2)$$

и  $C_\alpha$  — оператор столкновений,  $C_\alpha \in \{-1, 0, 1\}$  для любых логических моделей газо-решёточного автомата. Локальные гидродинамические вели-



**Рис. 2.2:** Эволюция ГНР-модели газо-решётчного автомата. Чёрные и серые стрелки означают частицы со скоростями в момент времени  $t$  и  $t+1$  соответственно. Таким образом, серые стрелки соответствуют конечной конфигурации системы, начальное состояние которой обозначено чёрными стрелками, после одного цикла столкновений и переноса.

чины, такие как плотность  $\rho_f$  и момент импульса  $\rho_f \mathbf{v}$  связаны с  $\{n_\alpha\}$  с помощью следующих выражений:

$$\rho_f(\mathbf{x}_i, t) = \sum_{\alpha} n_{\alpha}(\mathbf{x}_i, t), \quad (2.3)$$

$$\rho_f \mathbf{v}(\mathbf{x}_i, t) = \sum_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha} n_{\alpha}(\mathbf{x}_i, t). \quad (2.4)$$

На рис. 2.2 показана эволюция системы за один временной шаг с  $t$  по  $t+\delta_t$  ( $\delta_t = 1$ ). На этом рисунке чёрные и серые стрелки представляют частицы с собственными скоростями в моменты времени  $t$  и  $t+1$  соответственно. Система развивается в ходе итерационного процесса, включающего в себя последовательные стадии столкновений и переноса.

Оператор столкновений конструируется таким образом, чтобы изначально выполнялись локальные законы сохранения массы, импульса и энергии, т. е.

$$\sum_{\alpha} C_{\alpha} = 0, \quad (2.5)$$

$$\sum_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha} C_{\alpha} = 0, \quad (2.6)$$

$$\sum_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha}^2 C_{\alpha} = 0. \quad (2.7)$$

В общем случае, для ГНР модели оператор столкновений может быть записан в следующем виде:

$$\begin{aligned}
C_\alpha(\{n_\alpha(\mathbf{x}, t)\}) &= \sum_{\mathbf{s}, \mathbf{s}'} (s'_\alpha - s_\alpha) \xi_{\mathbf{s}, \mathbf{s}'} \prod_{\sigma=1}^b n_\sigma^{s_\sigma} (1 - n_\sigma)^{(1-s_\sigma)} \\
&= \sum_{\mathbf{s}, \mathbf{s}'} (s'_\alpha - s_\alpha) \xi_{\mathbf{s}, \mathbf{s}'} \prod_{\sigma=1}^b \delta_{n_\sigma s_\sigma}
\end{aligned} \tag{2.8}$$

где  $\mathbf{s} \equiv \{s_1, s_2, \dots, s_b\}$  и  $\mathbf{s}' \equiv \{s'_1, s'_2, \dots, s'_b\}$  являются возможными логическими состояниями до и после столкновения соответственно. Логическое случайное число  $\xi_{\mathbf{s}, \mathbf{s}'}$  должно удовлетворять следующим условиям: нормировки, полудетального равновесия и изотропности относительно группы дискретного преобразования вращения  $\mathcal{G}$ :

$$\sum_{\mathbf{s}'} \xi_{\mathbf{s}, \mathbf{s}'} = 1, \quad \forall \mathbf{s}, \tag{2.9}$$

$$\sum_{\mathbf{s}} \xi_{\mathbf{s}, \mathbf{s}'} = 1, \quad \forall \mathbf{s}', \tag{2.10}$$

$$\xi_{g(\mathbf{s})g(\mathbf{s}')} = \xi_{\mathbf{s}, \mathbf{s}'}, \quad \forall g \in \mathcal{G}, \quad \forall \mathbf{s}, \mathbf{s}', \tag{2.11}$$

а также принципам сохранения массы, импульса и энергии:

$$\sum_{\alpha} (s_\alpha - s'_\alpha) \langle \xi_{\mathbf{s}, \mathbf{s}'} \rangle = 0, \tag{2.12}$$

$$\sum_{\alpha} (s_\alpha - s'_\alpha) \mathbf{e}_\alpha \langle \xi_{\mathbf{s}, \mathbf{s}'} \rangle = 0, \tag{2.13}$$

$$\sum_{\alpha} (s_\alpha - s'_\alpha) \mathbf{e}_\alpha^2 \langle \xi_{\mathbf{s}, \mathbf{s}'} \rangle = 0. \tag{2.14}$$

На практике, столкновение может быть реализовано с помощью различных алгоритмов, которые могут использовать либо логические операции, либо уже готовую таблицу. Например, правила столкновений, показанные на рис. 2.1 могут быть представлены следующей таблицей столкновений (табл. 2.2). В таблице 2.2 каждый бит в двоичном числе представляет количество частиц со скоростью  $\mathbf{u}_\alpha$  ( $n_\alpha$ ,  $\alpha = 1, 2, \dots, 6$ ) справа налево.

### 2.3 Разложение Чепмэна-Энскога и гидродинамика газо-решёточных автоматов

Разложение Чепмэна-Энскога является ключевой процедурой для решения уравнения Больцмана с использованием теории возмущений [16]. Решение

начальное состояние	конечное состояние
001001	010010
	100100
010101	101010
001011	100110
011011	110110
	101101

**Таблица 2.1:** Таблица столкновений для FHP-модели.

уравнения Больцмана позволяет получить гидродинамические соотношения и коэффициенты переноса из микродинамических характеристик. Согласно теории анализа размерностей, можно ввести безразмерный параметр  $\varepsilon$  в уравнение Больцмана:

$$\partial_t f + \mathbf{u} \cdot \nabla = \frac{1}{\varepsilon} C(f, f), \quad \varepsilon \equiv K_n = \frac{l}{L}, \quad (2.15)$$

где параметр возмущения  $\varepsilon$  — число Кнудсена, имеющее смысл отношения между микроскопической и макроскопической характеристическими длинами,  $l$  и  $L$ , а  $\mathbf{u}$  — микроскопическая скорость (скорость движения частиц). Нормальное решение (решение, имеющее минимальную норму) уравнения Больцмана удовлетворяет следующей подстановке:

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) = f(\mathbf{x}, \mathbf{u}; \rho_f, \mathbf{v}, T). \quad (2.16)$$

То есть предполагается, что зависимость по времени для нормального решения вводится в неявном виде через временную зависимость локальных гидродинамических (консервативных) моментов  $\rho_f$ ,  $\mathbf{v}$  и  $T$ . Функция распределения  $f(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t)$  может быть разложена в ряд по  $\varepsilon$ :

$$f = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^n f^{(n)}, \quad (2.17)$$

при условиях

$$\int d\mathbf{u} f^{(0)} \begin{bmatrix} 1 \\ \mathbf{u} \\ (\mathbf{u} - \mathbf{v})^2 \end{bmatrix} = \rho_f \begin{bmatrix} 1 \\ \mathbf{v} \\ 3k_B T \end{bmatrix}, \quad (2.18)$$

$$\int d\mathbf{u} f^{(n)} \begin{bmatrix} 1 \\ \mathbf{u} \\ (\mathbf{u} - \mathbf{v})^2 \end{bmatrix} = 0, \quad n \geq 1, \quad (2.19)$$

т. е., неравновесные части  $f$  с порядком больше или равным единице не влияют на гидродинамические (консервативные) моменты. Оператор столкновений также может быть разложен в ряд по степеням  $\varepsilon$ :

$$C(f, f) = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^n C^{(n)}, \quad C^{(n)} = \sum_{k+l=n} C(f^{(k)}, f^{(l)}). \quad (2.20)$$

Нормальное решение может быть получено из последовательного решения уравнений для каждого порядка малости  $\varepsilon$ :

$$O(\varepsilon^{-1}) : \quad C(f^{(0)}, f^{(0)}) = 0, \quad (2.21)$$

$$O(\varepsilon^0) : \quad \partial_t f^{(0)} + \mathbf{u} \cdot \nabla f^{(0)} = 2C(f^{(0)}, f^{(1)}), \quad (2.22)$$

Решение для порядка  $O(\varepsilon^{-1})$  даёт равновесную функцию распределения Максвелла-Больцмана:

$$f^{(0)} = \frac{\rho_f}{(2\pi k_B T)^{3/2}} \exp \left[ -\frac{(\mathbf{u} - \mathbf{v})^2}{2k_B T} \right]. \quad (2.23)$$

В общем случае получить решение для следующего порядка очень трудно [16]. Однако для уравнения Больцмана с ВГК-аппроксимацией [17]

$$\partial_t f + \mathbf{u} \cdot \nabla f = -\frac{1}{\lambda} [f - f^{(0)}], \quad (2.24)$$

легко получить решение данного, первого порядка:

$$f^{(1)} = -\lambda(\partial_t f^{(0)} + f^{(0)} + \mathbf{u} \cdot \nabla f^{(0)}), \quad (2.25)$$

Гидродинамические уравнения могут быть получены после вычисления следующих моментов уравнения Больцмана с нормальным решением:

$$\int d\mathbf{u}(\partial_t f + \mathbf{u} \cdot \nabla f) \begin{bmatrix} 1 \\ \mathbf{u} \\ \frac{1}{2}(\mathbf{u} - \mathbf{v})^2 \end{bmatrix} = 0. \quad (2.26)$$

Уравнение (2.26) ведёт к уравнению Эйлера при  $f = f^{(0)}$  и к уравнению Навье-Стокса при  $f = f^{(0)} + f^{(1)}$ .

Усреднение по ансамблю решений уравнений эволюции газорешёточного автомата (2.1) относительно различных возможных конечных состояний для парных столкновений в узлах решётки приводит к следующему выражению:

$$f_\alpha(\mathbf{x}_i + \mathbf{u}_\alpha, t + 1) = f_\alpha(\mathbf{x}_i, t) + C_\alpha(f), \quad (2.27)$$

где  $f_\alpha(\mathbf{x}_i, t)$  — одночастичная функция распределения с дискретной скоростью  $\mathbf{u}_\alpha$ ,  $f_\alpha = \langle n_\alpha \rangle \in [0, 1]$ . Оператор столкновений решёточного уравнения Больцмана  $C_\alpha(f) = \langle C_\alpha(n) \rangle \in [-1, 1]$  имеет следующий вид:

$$C_\alpha(f) = \sum_{s, s'} (s'_\alpha - s_\alpha) \langle \xi_{ss'} \rangle \prod_{\sigma=1}^b f_\sigma^{s_\sigma} (1 - f_\sigma)^{(1-s_\sigma)}, \quad (2.28)$$

где  $C_\alpha(n)$  — оператор столкновений газо-решёточного автомата, и приближение случайной фазы (приближение молекулярного хаоса) используется, чтобы получить  $C_\alpha(f)$ :

$$\langle f_\alpha f_\beta \dots f_\gamma \rangle = \langle f_\alpha \rangle \langle f_\beta \rangle \dots \langle f_\gamma \rangle. \quad (2.29)$$

Локальные гидродинамические моменты можно вычислить из функций  $\{f_\alpha\}$  следующим образом:

$$\rho_f(\mathbf{x}_i, t) = \sum_{\alpha} f_\alpha(\mathbf{x}_i, t), \quad (2.30)$$

$$\rho_f \mathbf{v}(\mathbf{x}_i, t) = \sum_{\alpha} \mathbf{u}_\alpha f_\alpha(\mathbf{x}_i, t). \quad (2.31)$$

Из-за бинарной природы газо-решёточного автомата, функцией равновесного распределения, получаемой из решения  $C_\alpha(f) = 0$ , является распределение Ферми-Дирака:

$$f_\alpha^{(0)} = \frac{1}{1 + \exp(a + \mathbf{b} \cdot \mathbf{u}_\alpha)}, \quad (2.32)$$

где  $a$  и  $\mathbf{b}$  — функции сохраняющихся моментов и в общем случае не могут быть получены аналитическим путём. Обычно,  $a$  и  $\mathbf{b}$  получают методом малых возмущений путём разложения в ряд Тейлора относительно величин  $\rho_f$  и  $\mathbf{v}$  в пределе малых чисел Маха (малые  $\mathbf{v}$ ).

Применяя разложение Чепмэна-Энскога в гидродинамическом приближении (т. е. для больших длин волн и малых частот) для решения решёточного уравнения (2.26), можно получить следующее макроскопическое уравнение из FHP-модели газо-решёточного автомата [15, 18, 19] в пределе малых чисел Маха:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -[g(\rho_f)\mathbf{v} \cdot \nabla]\mathbf{v} - \frac{1}{\rho_f}\nabla p + \nu\nabla^2\mathbf{v}. \quad (2.33)$$

По своей форме данное уравнение является аналогом уравнения (1.10), исключая наличие множителя  $g(\rho_f)$  в первом слагаемом правой части уравнения (2.33).

Однако газо-решёточные модели имеют несколько очевидных недостатков:

- Результаты моделирования зашумлены из-за больших флуктуаций числа частиц  $n_\alpha$ . Необходимо вычислять среднее по ансамблю или среднее по времени для получения сглаженных измерений;
- Модели не являются инвариантными по отношению к преобразованиям Галилея, т. к. скоростное пространство дискретно и конечно. Это отражается в факте, что  $g(\rho_f) \neq 1$  в гидродинамическом уравнении газорешёточного автомата (2.33);
- Вязкость жидкости  $\nu$  в данных моделях зависит от механизма столкновений. Как следствие, трудно повысить число Рейнольдса  $Re$  из-за наличия ограничений для значений вязкости;
- Уравнение состояния не является физическим, т. к. в нём присутствует зависимость от  $\mathbf{v}^2$ ;
- Существуют ложные (нефизические) консервативные величины из-за упрощённой пространственно-временной динамики.

Существуют два способа устранить вышеуказанные недостатки газорешёточных моделей. Один из них — сконструировать более сложную газовую модель с большим числом дискретных скоростей. Другой — использовать решёточное уравнение Больцмана.

## 2.4 Метод решёточного уравнения Больцмана

Хронологически, решёточное уравнение Больцмана впервые было получено эмпирически путём непосредственного усреднения по ансамблю уравнения (2.1) [20]. Позже, в 1997 году, две группы авторов опубликовали полученные независимо друг от друга результаты, демонстрирующие, что решёточное уравнение Больцмана может быть получено с помощью разложения в ряд в спектральном Эрмитовом пространстве непрерывного уравнения Больцмана и последующего отбрасывания членов ряда более высокого порядка [21, 22]. Другими словами, решёточное уравнение Больцмана можно рассматривать как специфическую конечно-разностную форму кинетического уравнения Больцмана.

Рассмотрим трёхмерную систему, состоящую из  $N$  одинаковых классических (в физическом смысле) частиц. Состояние системы можно описать с помощью  $6N$  величин (компоненты скорости и координаты). Обозначим соответствующее шестимерное фазовое пространство как  $\Gamma$ -пространство; любая из точек данного пространства описывает состояние системы. Далее, введём шестимерное пространство, описывающее положение в пространстве и скорость отдельной частицы и назовём его  $\gamma$ -пространством. Каждая из  $N$  частиц представляется точкой в  $\gamma$ -пространстве. Таким образом, состояние системы, представленное точкой в  $\Gamma$ -пространстве, может быть получено из совокупности  $N$  точек в  $\gamma$ -пространстве и эволюцию системы во времени описывает траектория в  $\Gamma$ -пространстве, которой соответствует  $N$  траекторий в  $\gamma$ -пространстве.

Введём функцию распределения в  $\gamma$ -пространстве, которая описывает данную статистическую систему,  $f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$ , причём величина  $dN(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{u}$  имеет смысл числа частиц в момент времени  $t$  имеющих координаты в диапазоне  $[\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r}]$  и скорости  $[\mathbf{u}, \mathbf{u} + d\mathbf{u}]$ . Разность между  $dN(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$  и  $dN(\mathbf{r} + \mathbf{u}\Delta t, \mathbf{u} + \mathbf{a}\Delta t, t + \Delta t)$ , где  $\Delta t$  — малый отрезок времени и  $\mathbf{a}$  — ускорение, вызванное внешними силами, может быть результатом столкновений между частицами. Тогда можно записать

$$[f(\mathbf{r} + \mathbf{u}\Delta t, \mathbf{u} + \mathbf{a}\Delta t, t + \Delta t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)] d\mathbf{r} d\mathbf{u} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c d\mathbf{r} d\mathbf{u} \Delta t, \quad (2.34)$$

где  $(\partial f / \partial t)_c$  — частота изменения величины  $f$ , вызванного столкновениями. Разложим первое слагаемое левой части (2.34) в ряд Тейлора в окрестности точки  $f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$ . При  $\Delta t \rightarrow 0$  получим:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla_r) f + (\mathbf{a} \cdot \nabla_u) f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c, \quad (2.35)$$

где  $\nabla_r = \partial/\partial \mathbf{r}$  и  $\nabla_u = \partial/\partial \mathbf{u}$ . Выражение (2.35) известно как *уравнение Больцмана*, и описывает динамику изменения одночастичной функции распределения  $f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$ . Стоит отметить, что полная форма выражения (2.35) предполагает, что его правая часть должна быть записана в явном виде. В общем случае, вид слагаемого, отвечающего за ударение частиц, может быть очень сложным и зависит от системы. Введём некоторые упрощения [23]:

- присутствуют только парные столкновения;
- скорость частицы не коррелирует с её положением (приближение молекулярного хаоса);
- частицы находятся в неограниченном пространстве.

После данных упрощений запишем слагаемое, описывающее соударения, в следующей форме:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c = \int d\mathbf{u} d\Omega_c (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) |\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2| \sigma(|\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2|, c), \quad (2.36)$$

где  $\Omega_c$  — направление рассеяния парного столкновения  $\mathbf{u}_1 + \mathbf{u}_2 \rightarrow \mathbf{u}'_1 + \mathbf{u}'_2$  и  $\sigma$  — дифференциальное сечение рассеяния этого столкновения. Данное выражение может быть значительно упрощено для состояний *близких к термическому равновесию*. Поскольку классический идеальный газ в состоянии термодинамического равновесия может быть описан с помощью распределения Максвелла

$$f^{eq}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) = \rho_f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) \sqrt{\frac{m}{(2\pi k_B T)^3}} \exp \left[ -\frac{m(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2}{2k_B T} \right], \quad (2.37)$$

где  $\rho_f$  и  $\mathbf{v}$  — плотность и макроскопическая (или средняя) скорость, соответственно, эта функция является равновесным решением уравнения Больцмана для системы при температуре  $T$ , состоящей из частиц массы  $m$ . Можно показать, что данное распределение описывает долю частиц, находящихся в малом объёме и участвующих в парных взаимодействиях. Тогда, слагаемое, описывающее столкновения, может быть представлено в форме

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = -\frac{f - f^{eq}}{\tau}, \quad (2.38)$$

иногда называемой как "BGK-оператор столкновений" [17], где  $\tau$  — время релаксации. Таким образом, в предположении локальной близости к термическому равновесию, можно ожидать, что произвольная функция распределения эволюционирует согласно уравнению Больцмана и в конечном счёте стремится к равновесной функции распределения Максвелла. Уравнение Больцмана с BGK-оператором столкновений имеет следующий вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla_r) f + (\mathbf{a} \cdot \nabla_u) f = -\frac{f - f^{eq}}{\tau}. \quad (2.39)$$

Такие макроскопические величины системы, как плотность  $\rho_f$ , скорость  $\mathbf{v}$ , температура  $T$  (или средняя внутренняя энергия), могут быть определены из данной функции распределения  $f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$  путём вычисления её статистических моментов относительно микроскопической скорости:

$$\rho_f(\mathbf{r}, t) = \int m f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}, \quad (2.40)$$

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\rho_f(\mathbf{r}, t)} \int m \mathbf{u} f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}, \quad (2.41)$$

$$T(\mathbf{r}, t) = \frac{m^2}{3k_B \rho_f(\mathbf{r}, t)} \int (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}. \quad (2.42)$$

Используя в качестве  $f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$  распределение Максвелла по скоростям из выражения (2.41) можно получить уравнение Эйлера для скорости  $\mathbf{v}$  или уравнение Навье-Стокса без учёта вязкости.

Как уже упоминалось, приближённое решение уравнения Больцмана может быть получено с помощью теории возмущений [24], применяя приближение Чэпмена-Энскога. При аппроксимации нулевого порядка функция распределения будет локально совпадать с распределением Максвелла, что приводит к уравнениям состояния Эйлера. Приближение первого порядка ведёт к уравнениям Навье-Стокса. Стоит отметить, что уравнения Навье-Стокса применяются к системам, в которых градиенты физических величин малы, т. е. к таким системам, в которых физические свойства не изменяются заметно на расстояниях, сравнимых с длиной свободного

пробега. Приближение второго порядка приводит к уравнениям Бурнетта. Аппроксимации высших порядков ведут к более сложным уравнениям, в которых вектора потоков физических величин всё в большей степени зависят от производных термодинамических величин более высокого порядка и более высоких степеней производных низкого порядка.

Серию решений уравнения Больцмана для различных порядков получают введением параметра возмущения  $\chi$  в уравнение таким образом, что общая частота столкновений может изменяться произвольно, но относительные частоты столкновений частиц данного типа остаются постоянными. Таким образом, мы можем рассмотреть гипотетическую систему, в которой уравнение Больцмана с ВГК-оператором столкновений имеет вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla_r) f + (\mathbf{a} \cdot \nabla_u) f = -\frac{f - f^{eq}}{\tau\chi}, \quad (2.43)$$

где  $1/\chi$  — зависит от частоты столкновений. Если параметр  $\chi$  мал, столкновения происходят очень часто и система ведёт себя как сплошная среда, в которой локальное равновесие поддерживается в каждой точке. Разложим функцию распределения в ряд по степеням  $\chi$ :

$$f = f^{eq} + f^{neq} = f^{[0]} + \chi f^{[1]} + \chi^2 f^{[2]} + \dots = f^{[0]} + \sum_{n=1}^{\infty} \chi^n f^{[n]}. \quad (2.44)$$

Подставляя этот ряд в выражение (2.43) и собирая коэффициенты по степеням  $\chi$ , можно получить набор уравнений баланса для функций  $f^{[0]}, f^{[1]}, f^{[2]}, \dots$ . Для того, что бы найти самосогласованное и единственное решение для функций  $f^{[n]}$ , необходимо выполнение следующих ограничений:

$$\int m f^{[0]} \begin{bmatrix} 1 \\ \mathbf{u} \\ (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \end{bmatrix} d\mathbf{u} = \rho_f \begin{bmatrix} 1 \\ \mathbf{v} \\ 3k_B T/m \end{bmatrix}$$

и

$$\int m f^{[n]} \begin{bmatrix} 1 \\ \mathbf{u} \\ (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \end{bmatrix} d\mathbf{u} = 0, \quad n > 0.$$

Общее решение для уравнения, соответствующего порядку  $\chi^{-1}$ , тривиально и является равновесной функцией распределения Максвелла,  $f^{[0]} = f^{[eq]}$

(выражение (2.37)). Решением для функции возмущения первого порядка  $f^{[1]}$  является

$$f^{[1]} = -\tau \left( \frac{\partial f^{[0]}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) f^{[0]} \right). \quad (2.45)$$

Гидродинамические уравнения могут быть получены после вычисления моментов уравнения Больцмана:

$$\int \left( \frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) f \right) \begin{bmatrix} 1 \\ \mathbf{v} \\ (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \end{bmatrix} = 0. \quad (2.46)$$

Подстановки  $f = f^{[0]}$  и  $f = f^{[0]} + f^{[1]}$  в выражении (2.46) приводят к уравнениям Эйлера и Навье-Стокса соответственно.

С точки зрения вычислительной методики, полученные результаты показывают, что распределения термодинамических величин могут быть получены помимо прямого численного решения уравнений Навье-Стокса, также при помощи молекулярно-динамическом моделирования. Как уже было отмечено в начале этой главы, даже моделирование на сверхбыстрых компьютерах не приводят к получению удовлетворительного представления реальных гидродинамических систем с помощью молекулярно-динамического моделирования. Динамическое моделирование многочастичных систем в непрерывном пространстве требует больших вычислительных затрат с экспоненциальным ростом при увеличении заселённости системы. Поскольку переход от непрерывного представления к дискретному является обычным для вычислительной математики, было вполне логичным, что задачи молекулярной динамики в непрерывном пространстве были перенесены в дискретное фазовое пространство, а непрерывное уравнение Больцмана перешло в решёточное уравнение Больцмана.

Рассмотрим ВГК-уравнение Больцмана (уравнение (2.39)), формально переписанное в форме обыкновенного дифференциального уравнения:

$$\frac{df}{f} dt + \frac{f}{\tau} = \frac{f^{eq}}{\tau}, \quad (2.47)$$

где

$$\frac{d}{dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla$$

является производной по времени вдоль характеристической линии  $\mathbf{u}$ . Далее, проинтегрируем выражение (2.47) по временному шагу  $\delta_t$ :

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{u}\delta_t, \mathbf{u}, t + \delta_t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) = - \int_0^{\delta_t} \frac{f - f^{eq}}{\tau} dt + \int_0^{\delta_t} \frac{m\mathbf{a} \cdot (\mathbf{u} - \mathbf{v})}{k_B T} f^{eq} dt.$$

Значение первого интеграла можно получить аналитическим путём, в то время как второй может быть вычислен с помощью правила трапеций [13].

После дискретизации первого порядка по времени ВГК-уравнение Больцмана имеет вид:

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{u}\delta_t, \mathbf{u}, t + \delta_t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) = -\frac{1}{\hat{\tau}} [(f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) - f^{eq}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t))], \quad (2.48)$$

где  $\hat{\tau} = \tau/\delta_t$  — безразмерное время релаксации. Далее, для того, чтобы численно определить статистические моменты функции распределения (выражения (2.40)-(2.42)), используем квадратурные формулы Гаусса:

$$\int \Xi(\mathbf{u}) f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u} \approx \sum_{\alpha} W_{\alpha} \Xi(\mathbf{u}_{\alpha}) f(\mathbf{r}, \mathbf{u}_{\alpha}, t), \quad (2.49)$$

где  $\Xi(\mathbf{u}) = [1; u_i; (u_i u_j); (u_i u_j u_k); \dots]$  полиномы  $\mathbf{u}$ ,  $W_{\alpha}$  — весовые коэффициенты квадратурной формулы,  $\mathbf{u}_{\alpha}$  — набор дискретных скоростей или абсцисс квадратурной формулы. Соответственно, выражение (2.49) может быть рассмотрено как аппроксимированный аналог выражений (2.40)-(2.42). Следовательно, термодинамические величины можно вычислить следующим образом:

$$\rho_f(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} f_{\alpha}(\mathbf{r}, t), \quad (2.50)$$

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\rho_f(\mathbf{r}, t)} \sum_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha} f_{\alpha}(\mathbf{r}, t), \quad (2.51)$$

$$T(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{3k_B \rho_f(\mathbf{r}, t)} \sum_{\alpha} (\mathbf{u}_{\alpha} - \mathbf{v})^2 f_{\alpha}(\mathbf{r}, t), \quad (2.52)$$

где

$$f_{\alpha} \equiv f_{\alpha}(\mathbf{r}, t) \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{u}_{\alpha}, t)$$

Полагая, что температура постоянна и число Маха мало, запишем равновесную функцию распределения с точностью до  $O(|\mathbf{v}|^2)$ :

$$f^{eq} = + \rho_f \sqrt{\frac{1}{(2\pi k_B T)^3}} \exp\left(-\frac{\mathbf{u}^2}{2k_B T}\right) \times \\ \times \left[1 + \frac{(\mathbf{u} \cdot \mathbf{v})}{k_B T} + \frac{(\mathbf{u} \cdot \mathbf{v})^2}{2(k_B T)^2} - \frac{(\mathbf{v} \cdot \mathbf{v})}{2k_B T}\right],$$

или для дискретного набора скоростей

$$f^{eq} = + W_\alpha \rho_f \sqrt{\frac{1}{(2\pi k_B T)^3}} \exp\left(-\frac{\mathbf{u}_\alpha^2}{2k_B T}\right) \times \\ \times \left[1 + \frac{(\mathbf{u}_\alpha \cdot \mathbf{v})}{k_B T} + \frac{(\mathbf{u}_\alpha \cdot \mathbf{v})^2}{2(k_B T)^2} - \frac{(\mathbf{v} \cdot \mathbf{v})}{2k_B T}\right], \quad (2.53)$$

Как последний шаг, выберем набор дискретных скоростей или, другими словами, геометрию решётки. Выбранный набор скоростей  $\mathbf{u}_\alpha$  должен обеспечивать соблюдение законов сохранения, т. е. использованные квадратурные формулы должны позволять *точно* вычислять термодинамические моменты. Таким образом, выражение (2.48) после дискретизации по времени и фазовому пространству можно записать в следующем виде:

$$f_\alpha(\mathbf{r} + \mathbf{e}_\alpha, t + 1) = f_\alpha(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{\hat{\tau}} (f_\alpha(\mathbf{r}, t) - f_\alpha^{eq}(\mathbf{r}, t)), \quad (2.54)$$

где  $\mathbf{e}_\alpha = \mathbf{u}_\alpha c = \mathbf{u}_\alpha (3k_B T)^{1/2}$ . Здесь константа  $c$  означает "скорость света" в системе [21],

$$c = \frac{\delta_x}{\delta_t},$$

которая обычно выбирается равной единице с помощью когерентной дискретизации пространства и времени, где  $\delta_x$  — постоянная решётки. Стоит отметить, что значения весовых коэффициентов  $W_\alpha$  также определяются выбором геометрии решётки.

Чаще всего на практике используются  $D_2Q_7$ ,  $D_2Q_9$ ,  $D_3Q_{15}$  и  $D_3Q_{19}$  решёточные модели, где  $D$  и  $Q$  имеют смысл пространственной размерности решётки и числа связей на один узел решётки, соответственно. В данной

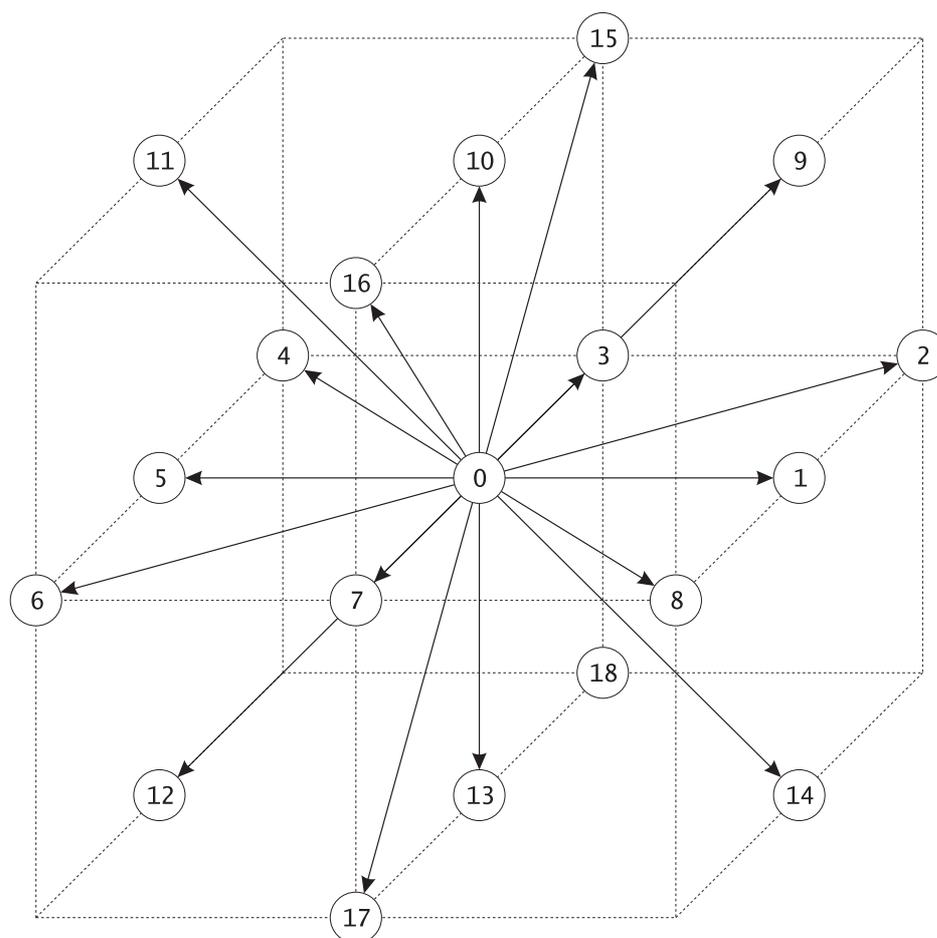


Рис. 2.3: Структура (дискретный набор скоростей)  $D_3Q_{19}$  BGK-решёточной модели.

работе для моделирования использовалась  $D_3Q_{19}$  модель. Эта модель имеет следующий набор дискретных скоростей:

$$\mathbf{e}_\alpha = \begin{cases} (0, 0, 0) & \alpha = 0; \\ (\pm 1, 0, 0)c, (0, \pm 1, 0)c, (0, 0, \pm 1)c & \alpha = 1, 2, \dots, 6; \\ (\pm 1, \pm 1, 0)c, (\pm 1, 0, \pm 1)c, (0, \pm 1, \pm 1)c, & \alpha = 7, 8, \dots, 18. \end{cases}$$

и весовые коэффициенты

$$w_\alpha = W_\alpha \sqrt{\frac{1}{(2\pi k_B T)^3}} \exp\left(-\frac{e_\alpha^2}{2k_B T}\right) = \begin{cases} 1/3 & \alpha = 0; \\ 1/18 & \alpha = 1, 2, \dots, 6; \\ 1/36 & \alpha = 7, 8, \dots, 18. \end{cases}$$

Таким образом, равновесная функция распределения  $f^{eq}$  может быть представлена как

$$f_\alpha^{eq} = w_\alpha \rho_f \left[ 1 + \frac{3(\mathbf{e}_\alpha \cdot \mathbf{v})}{c^2} + \frac{9(\mathbf{e}_\alpha \cdot \mathbf{v})^2}{2c^4} - \frac{3\mathbf{v}^2}{2c^2} \right]. \quad (2.55)$$

## 2.5 Метод распространения моментов

Во многих случаях расчет векторного поля скорости движения жидкости, является не конечной, а лишь промежуточной задачей. В качестве одного из примеров можно привести проблему определения *коэффициента гидродинамической дисперсии* в потоке жидкости. Данный коэффициент характеризует разброс положений частиц, составляющих индикаторное вещество. Для гидравлического потока, а в приближении тонкого двойного электрического слоя и для электроосмотического потока, математической моделью процесса массопереноса является уравнение адвекционной диффузии (1.31). Поскольку поле скорости потока жидкости, входящее в данное уравнение, может быть рассчитано с помощью методов решеточного уравнения Больцмана, в 80-90-х годах XX столетия были предприняты попытки разработать метод численного решения уравнения адвекционной диффузии, базирующийся на аналогичных принципах решеточной пространственно-временной дискретизации, использованных для решения уравнения Навье-Стокса [25, 26]. Итогом данных исследований стал так называемый *метод распространения моментов* ("moment propagation method"), в котором для моделирования массопереноса используется дискретная (в фазом пространстве) функция распределения, рассчитанная методом решеточного уравнения Больцмана. Преимуществами данного

подхода к решению проблемы адвекционной диффузии по сравнению с другими, традиционно используемыми (решением с помощью конечно-разностных схем Лакса-Вендроффа и моделированием Монте-Карло для индикаторных частиц) являются его внутренний параллелизм, обусловленный достаточностью использования лишь локальной (т.е. связанной лишь с данным узлом решетки) информации, отсутствие статистического шума (свойственного методом Монте-Карло) и возможность моделировать массоперенос с произвольным начальным распределением концентрации, в том числе, включая распределения с резкими фронтами и даже дельта-распределение (что часто приводит к отрицательным значениям концентрации при использовании схем Лакса-Вендроффа и других, более ранних разновидностей конечно-разностных схем). Последний аспект имеет принципиальное значение в случае использования численной модели для определения коэффициента гидродинамической дисперсии, которое требует расчета среднего и среднеквадратичного смещения в потоке жидкости. Использование дельта-функции в качестве начального распределения числа индикаторных частиц (или плотности распределения индикаторного вещества) вдоль направления потока жидкости позволяет исключить ошибку, вносимую изначальной "размытостью".

Метод распространения моментов предполагает моделирование адвекционно-диффузионного массопереноса в дискретном фазовом пространстве. Рассмотрим некоторую скалярную и пассивную (т. е., не влияющую на любые локальные физические свойства системы) величину  $S$ , распределённую по узлам некоторой пространственной решётки. В качестве величины  $S$  можно, например, рассматривать концентрацию химически инертного (по отношению к окружающей среде) вещества, локальную температуру (в системе с термoneзависимыми свойствами), величину спин-магнетизации среды (являющуюся детектируемым параметром при ЯМР-экспериментах) и т. п. Затем дополним дискретность фазового пространства условием когерентности процесса переноса величины  $S$ . Данные два ограничения (также присутствующие в случае использования методов решёточного уравнения Больцмана для расчёта поля скорости) означают, что значения  $S$  будут меняться во всех узлах решётки через одинаковые интервалы времени и синхронно. Изменения значения величины  $S$  в любом узле решётки могут быть обусловлены диффузией либо адвекцией. Пусть на каждой итерации отношение  $\Delta/\rho_f(\mathbf{x}_i)$  определяет ту относительную долю величины  $S$ , которая остаётся в данном узле  $\mathbf{x}_i$ , в то время, как оставшаяся часть распределяется между соседними узлами пропорционально значениям функции распределения  $f_\alpha$ , полученным методом решёточно-

го уравнения Больцмана, которые характеризуют относительную вероятность адвекционного переноса. Тогда итерационный перерасчёт значения  $S$  может быть представлен в следующем виде (при условии единичного интервала времени между двумя последовательными итерациями):

$$S(\mathbf{x}, t + 1) = \sum_{\alpha=0}^b \frac{(f_{\alpha}(\mathbf{x} - \mathbf{e}_{\alpha}) - \Delta/b)S(\mathbf{x} - \mathbf{e}_{\alpha}, t)}{\rho_f(\mathbf{x} - \mathbf{e}_{\alpha}, t)} + \Delta \frac{S(\mathbf{x}, t)}{\rho_f(\mathbf{x})}, \quad (2.56)$$

где  $b$  — число скоростей в решётке (в нашем случае  $b = 19$ ). Параметр  $\Delta$  используется для установления коэффициента диффузии  $D$ . Зависимость  $D$  от  $\Delta$  для  $D_3Q_{19}$ -решётки устанавливается из следующих рассуждений. Диффузионную константу можно найти, рассматривая дисперсию вещества, переносимого потоком, за один временной шаг. Пусть при  $t = 0$  распределение вещества описывается  $\delta$ -импульсом. Тогда в момент времени  $t = 1$  первый и второй моменты  $\mathbf{m}_1$  и  $m_2$  распределения концентрации имеют следующий вид:

$$\mathbf{m}_1 = \sum_{\alpha=0}^{18} \frac{f_{\alpha}^{eq} - \Delta/19}{\rho_f} \mathbf{e}_{\alpha} = \mathbf{v} \quad (2.57)$$

и

$$m_2 = \sum_{\alpha=0}^{18} \frac{f_{\alpha}^{eq} - \Delta/19}{\rho_f} \mathbf{e}_{\alpha} \cdot \mathbf{e}_{\alpha} = 1 + \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} - \frac{30 \Delta}{19 \rho_f}. \quad (2.58)$$

Анализируя равенство  $D = d(m_2 - \mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_1)/6dt = [m_2 - \mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_1]_{t=1}/6$ , можно видеть, что

$$D = \frac{1}{6} - \frac{5 \Delta}{19 \rho_f}. \quad (2.59)$$

Следуя методу, использованному Варреном [27], где полагается равномерное распределение скорости потока, можно показать, что метод распространения моментов (2.56) является аппроксимацией второго порядка адвекционного-диффузионного уравнения

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla S = D \nabla^2 S. \quad (2.60)$$

Для коэффициента диффузии  $D$ , данный анализ ведёт к следующему выражению:

$$D = \frac{1}{2} \left( c_s^2 - \frac{1}{bd} \sum_{\alpha=0}^b \mathbf{e}_\alpha \mathbf{e}_\alpha \frac{\Delta}{\rho_f} \right), \quad (2.61)$$

где  $d$  — размерность решётки. Для  $D_3Q_{19}$ -решётки, для которой  $c_s = 1/\sqrt{3}$ , это выражение даёт тот же результат, что и (2.59).

## Глава 3

# Компьютерное моделирование адвекционно-диффузионного массопереноса

---

На основе решеточных алгоритмов численного решения проблем адвекционно-диффузионного массопереноса, представленных в предыдущей главе, была разработана компьютерная модель, позволяющая проводить вычислительные эксперименты для исследования процесса массопереноса в различных системах, включая системы, характеризующиеся сложной топологией поверхности раздела жидкой и твердой сред. Данные о геометрической конфигурации исследуемой системы поступали в виде трехмерного массива, хранившего информацию в бинарном формате, являющуюся результатом либо пространственной дискретизации аналитического описания (например, координаты и диаметры сферических частиц в случайной упаковке), либо экспериментальных измерений (например, послойного сканирования методами конфокальной лазерной микроскопии). Данная компьютерная модель была разработана в период с 2002 по 2004 год группами исследователей Института Макса Планка (Магдебург, Германия) и Амстердамского университета (Нидерланды) и полностью адаптирована к параллельным вычислениям.

В ходе преддипломной практики, которая проходила в Институте Макса Планка, я провел ряд компьютерных моделирований процесса массопереноса в открытом (щелевом) канале и случайной упаковке сферических частиц. Для обеих систем были рассмотрены два механизма, вызывающих движение жидкости — гидравлический поток (обусловленный наличием градиента гидростатического давления) и электроосмотический поток (обусловленный наличием внешнего электрического поля). Электроосмотический поток моделировался в приближении тонкого двойного слоя (см.

подглаву 1.4). Основной целью проведенного набора вычислительных экспериментов было сравнение транспортных и дисперсионных характеристик для двух различных механизмов массопереноса.

В случае гидравлического потока моделирование состояло из двух последовательных шагов: расчет стационарного векторного поля скорости движения жидкости методом решеточного уравнения Больцмана и моделирование переноса индикаторного вещества с начальным распределением концентрации в виде  $\delta$ -импульса. Для электроосмотического потока данные два шага предварялись численным решением уравнения Лапласа с помощью стандартной конечно-разностной схемы второго порядка. Затем, рассчитанное локальное значение напряженности электрического поля и связанное с ним значение электроосмотической скорости скольжения использовались на следующем шаге в качестве граничного условия для расчета поля скорости движения жидкости.

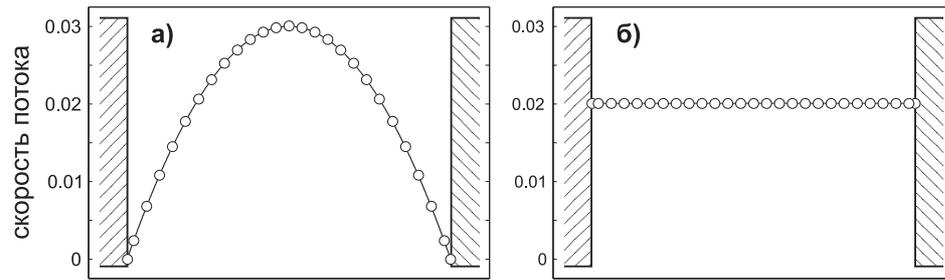
### 3.1 Щелевой канал

Первый набор вычислительных экспериментов был проведен для открытого канала, образованного двумя бесконечными и параллельными пластинами (щелевой канал). Данная относительно простая геометрическая конфигурация была выбрана с целью тестирования используемой компьютерной модели, поскольку позволяет получить аналитическим путем значения для многих характеристик процесса адвекционно-диффузионного массопереноса.

В случае стационарного гидравлического потока, вызванного наличием градиента гидростатического давления  $dp/dx$ , направленного вдоль оси канала, распределение скорости движения жидкости в поперечном сечении канала (профиль скорости или  $v(y)$ ) имеет вид параболы и для бесконечно длинного канала не изменяется в продольном направлении

$$v(y) = -\frac{dp}{dx} \frac{Y^2}{8\eta} \left( 1 - \frac{4y^2}{Y^2} \right), \quad (3.1)$$

где  $Y$  — ширина канала (расстояние между стенками) и  $y$  принимает значения в диапазоне  $[-Y/2, Y/2]$ . На рисунке 3.1а непрерывной линией изображен профиль скорости, рассчитанный по формуле (3.1) для  $dp/dx = -6.4 \cdot 10^{-8}$ ,  $Y = 25$  и  $\eta = 1/6$ . Следует отметить, что здесь и ниже по тексту все физические параметры предполагаются безразмерными после нормировки с помощью соответствующей комбинации единичных базовых

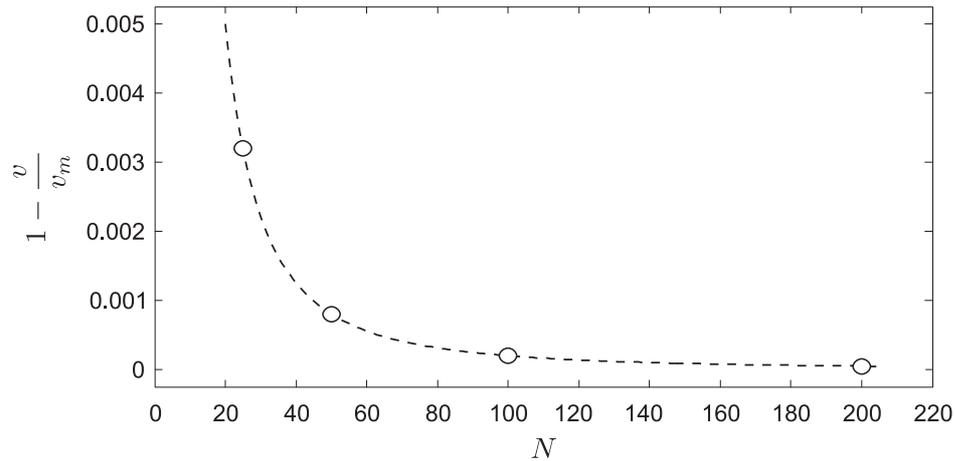


**Рис. 3.1:** Распределение профиля скорости потока жидкости для щелевого канала: а) гидравлический поток; б) электроосмотический поток. Линии соответствуют теоретическому распределению (уравнение (3.1)), символы представляют результаты компьютерного моделирования.

физических величин (единиц длины, времени и массы) решеточной модели, выраженных в единицах СИ. Например, скорость в некоторой решеточной модели с безразмерным значением 5 соответствует скорости, выраженной в единицах СИ и рассчитанной по формуле  $5\delta x/\delta t$ , где  $\delta x$  и  $\delta t$  означают соответственно шаг по пространству (в метрах) и по времени (в секундах), используемые в данной решеточной модели. Наряду с теоретически рассчитанным профилем скорости, на рис. 3.1а символами показаны значения скорости потока, полученные методом решеточного уравнения Больцмана. Результаты моделирования, приведенные на рис. 3.1а были получены при разрешении 25 узлов решетки на ширину канала. Хорошее совпадение результатов моделирования с теоретическими данными, наблюдаемое на рисунке визуально, также было подтверждено количественно с помощью вычисления относительной погрешности смоделированной средней скорости потока жидкости в канале. На рис. 3.2 показана относительная погрешность  $(1 - \langle v \rangle / \langle v_m \rangle)$  между теоретическим значением ( $\langle v \rangle$ ) средней скорости, определенным как

$$\langle v \rangle = \int_{-Y/2}^{Y/2} v(y) dy \quad (3.2)$$

и значением средней скорости, полученным мною при моделировании с различным вычислительным разрешением (количеством узлов сетки, приходящихся на ширину канала). В частности, важно отметить, что уже при использовании 25 узлов относительное отклонение средней скорости потока в канале от теоретического значения составляет менее 0,5%. С ростом разрешающей способности вычислительной сетки относительная ошибка еще больше уменьшается. Построенную зависимость относительной погрешности вычисления средней скорости от шага дискретизации по пространству



**Рис. 3.2:** Зависимость относительной погрешности средней смоделированной скорости гидравлического потока в щелевом канале  $\langle v_m \rangle$  от количества шагов дискретизации по ширине канала. Теоретическое значение средней скорости потока  $\langle v \rangle$  было равным  $2 \cdot 10^{-3}$ .

можно очень точно аппроксимировать квадратичной функцией (штриховая линия на рис. 3.2), что также точно совпадает с ожидаемым результатом, поскольку и метод решеточного уравнения Больцмана и метод распространения моментов обладают точностью второго порядка относительно величины шага дискретизации по пространству.

На рисунке 3.1б изображены результаты аналитического расчета и компьютерного моделирования для электроосмотического потока в щелевом канале. Вязкость жидкости имела то же значение, что и для случая гидравлического потока ( $\eta = 1/6$ ). Аналогично, величины напряженности приложенного электрического поля и электрокинетического потенциала были выбраны так, чтобы обеспечить такую же среднюю скорость потока по сечению канала, как и при моделировании гидравлического потока. Ненулевая скорость жидкости на стенках канала (скорость электроосмотического скольжения), являющаяся следствием использования приближения тонкого двойного электрического слоя вблизи поверхности раздела сред, которая также использовалась при расчете поля скорости в качестве граничного условия, была определена по формуле (1.30). Поскольку при данном приближении влияние внешнего электрического поля на динамику потока жидкости сводится лишь к установлению специфических граничных условий для скорости скольжения жидкости вдоль твердой поверхности, и отсутствуют любые другие динамические воздействия, профиль скорости движения жидкости представляет собой прямую линию с величиной подъема, равной скорости электроосмотического скольжения при данных условиях (напряженность внешнего электрического поля, электрокинетический потенциал, диэлектрическая постоянная и вязкость жидкости), т. е.

расчитанной согласно уравнению (1.30). В диапазоне разрешающей способности вычислительной сетки от 5 до 200 узлов на ширину канала относительная погрешность для среднего значения скорости смоделированного электроосмотического потока находилась в пределах  $10^{-10}$ . Априори установленное равенство скорости движения жидкости для гидравлического и электроосмотического потоков, усредненной по сечению канала, приводит к равным объемам жидкости (равным интегральным площадям под профилями скорости), которые протекают сквозь два канала с одинаковыми размерами, но различными механизмами создания потока. Однако сравнение профилей скорости, соответствующих двум различным механизмам создания потоков, позволяет легко обнаружить принципиальное отличие между ними. Жидкость, движущаяся в гидравлическом ламинарном потоке, обладает скоростью, описываемой параболической зависимостью от поперечной (по отношению к оси канала) координаты, в то время, как в идеальном электроосмотическом потоке (т. е. в приближении тонкого двойного электрического слоя), скорость жидкости постоянна.

Следовательно, в случае гидравлического потока имеется неоднородность поля скорости жидкости в поперечном сечении канала. Данное обстоятельство является причиной, обуславливающей различные транспортные характеристики потоков (электроосмотический и гидравлический), одной из которых является коэффициент гидродинамической дисперсии (см. подглаву 2.5), введенный Тэйлором и Арисом [28, 29]. По своей форме, данный коэффициент представляет из себя сумму коэффициента диффузии и слагаемого, описывающего разброс положений частиц индикаторного вещества непосредственно из-за неоднородного поля скоростей. Тэйлор и Арис показали, что для гидравлического потока в открытом щелевом канале значение коэффициента гидродинамической дисперсии ( $\mathcal{D}$ ) может быть получено из следующего выражения:

$$\mathcal{D} = D + \frac{v^2 L^2}{470D}, \quad (3.3)$$

где  $D$ ,  $v$ ,  $L$  — коэффициент молекулярной диффузии, средняя скорость потока и ширина канала соответственно. В системе с параметрами  $D = 0.01667$ ,  $v = 2.00 \cdot 10^{-2}$ ,  $L = 25$  аналитическое значение коэффициента гидродинамической дисперсии равно 0.08846. Также, коэффициент гидродинамической дисперсии может быть вычислен с помощью статистического подхода через первый ( $\sigma_x$ ) и второй ( $\sigma_{xx}$ ) моменты функции распределения концентрации индикаторного вещества:

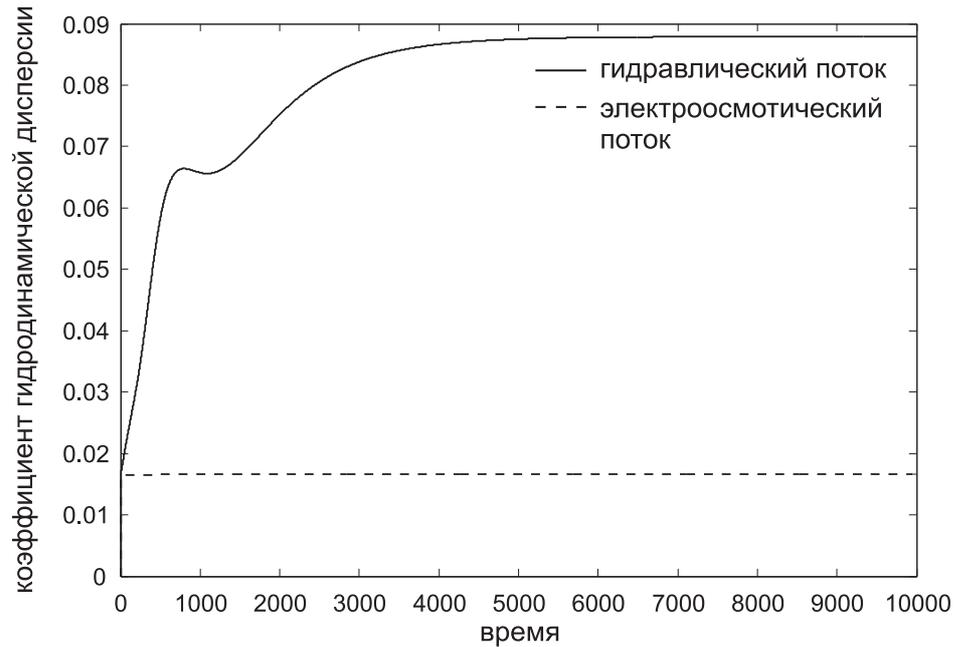
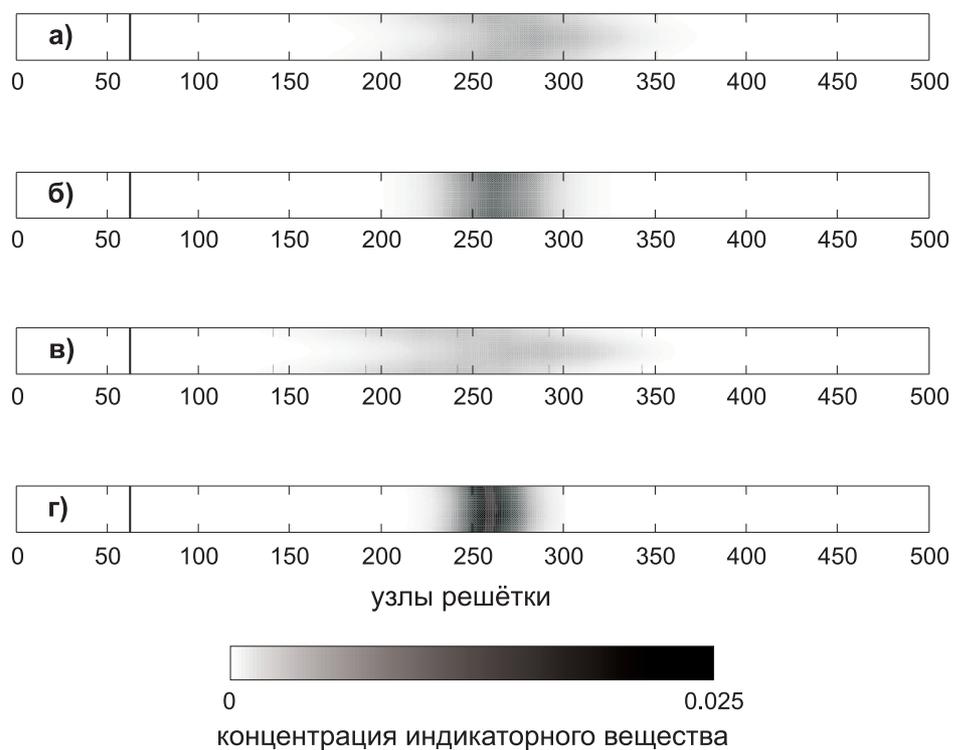


Рис. 3.3: Зависимость коэффициента гидродинамической дисперсии от времени для щелевого канала.

$$D = \frac{d(\sigma_{xx} - \sigma_x^2)}{2dt}. \quad (3.4)$$

На рис. 3.3 приведена зависимости коэффициента гидродинамической дисперсии от времени для гидравлического и электроосмотического потоков, рассчитанные по результатам моделирования. Эти зависимости были получены следующим образом: в плоскости поперёк канала в начальный момент времени размещается индикаторное вещество, концентрация которого имеет форму  $\delta$ -импульса. Так как поле скоростей неоднородно, индикаторное вещество переносится неравномерно относительно поперечного сечения (центр имеет максимальную скорость, в то время как у стенок канала скорость потока равна нулю). Однако за счёт диффузии частицы индикаторного вещества могут переноситься от центра канала к его стенкам и в обратном направлении. Таким образом, за относительно большой промежуток времени практически все частицы индикаторного вещества "успевают" поучаствовать в движении во всех точках канала относительно поперечного направления. Это обстоятельство в свою очередь вызывает стремление коэффициента гидродинамической дисперсии к своему асимптотическому значению, что можно видеть на рис. 3.3. Согласно результатам моделирования, коэффициент гидродинамической дисперсии достигает значения 0,08790. Относительная ошибка составляет 0,63%.

В случае электроосмотического потока (в приближении тонкого двойного слоя) коэффициент гидродинамической дисперсии равен коэффици-



**Рис. 3.4:** Распределение трассерного вещества по области канала. а), в) — гидравлический поток, б), г) — электроосмотический поток. а), б) —  $Pe = 20$ , в), г) —  $Pe = 40$ . Начальное распределение концентрации (показано на рисунке сплошной линией) имеет форму  $\delta$ -импульса, расположенного в плоскости узлов решётки с координатой 62.

енту диффузии, так как при данном механизме движения жидкости имеется однородное поле скоростей. В противоположность ситуации, описанной выше, все частицы индикаторного вещества переносятся потоком одинаково, и, следовательно, процесс диффузии не может перенести индивидуальную частицу в точку со скоростью, отличной от текущей. Данное обстоятельство обуславливает постоянство коэффициента гидродинамической дисперсии и его равенство коэффициенту диффузии. Значение коэффициента гидродинамической дисперсии, полученное в результате моделирования адвекционно-диффузионного массопереноса в электроосмотическом потоке, равно 0,01665. Относительная разность с коэффициентом диффузии составляет 0,12%.

Различие в значениях коэффициента гидродинамической дисперсии, полученные для гидравлического и электроосмотических потоков означает, что во втором случае вещество в ходе переноса потоком жидкости в меньшей степени "размывается" вдоль канала. Это — одно из достоинств электроосмотического потока, которое имеет место в ряде приложений, например при хроматографическом анализе. На рис. 3.4 показано распределение индикаторного вещества для двух чисел Пекле, 20 и 40. Число Пекле вычисляют согласно следующему выражению:

$$Pe = \frac{\langle v \rangle L}{D}. \quad (3.5)$$

где  $\langle v \rangle$ ,  $L$  — средняя скорость потока и характеристическая длина системы. Число Пекле характеризует вклад адвекции относительно диффузии в массоперенос. Считается, что при  $Pe < 1$  преобладает диффузионный массоперенос, в то время как при  $Pe > 10$  — адвекционный. Из рис. 3.4 можно видеть, что при большем числе Пекле электроосмотический поток проявляет ещё большее преимущество по сравнению с гидравлическим потоком.

## 3.2 Случайная упаковка сферических частиц

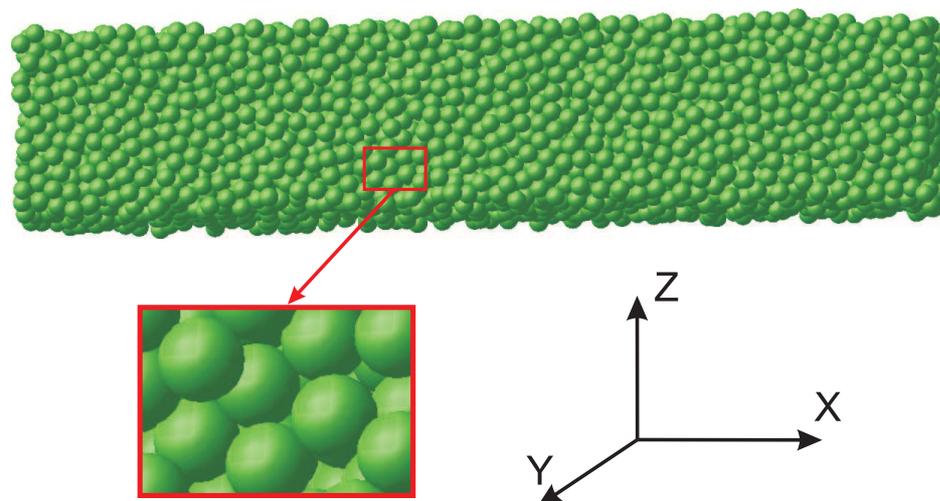
Следующая группа вычислительных экспериментов была связана с моделированием адвекционно-диффузионного массопереноса в случайной упаковке сферических частиц. В качестве данной системы я использовал упаковку, сгенерированную с помощью алгоритма, базирующегося на процедуре Джодри-Тори (процедуре «последовательного разбухания») [30]. Процесс генерирования начинается со случайного размещения внутри некото-

рого ограниченного пространства набора точек. Данное пространство может представлять собой либо внутренний объем некоторого контейнера с твердыми стенками (например, цилиндр), либо домен с периодически-пространственными границами (обычно, параллелепипед). Во втором случае упаковка является свободной от каких-либо «пристеночных» эффектов, связанных с ее более упорядоченной структурой вблизи твердой ограничивающей поверхности. Данный регион локальной упорядоченности в ограниченных случайных упаковках распространяется от стенки контейнера на дистанцию, равную приблизительно 3-5 диаметрам частиц [31]. Количество точек  $N$ , случайно распределяемых в пространстве в начале процесса генерирования, определяется требуемой средней пористостью упаковки — параметром, рассчитываемым следующим образом:

$$\epsilon = 1 - \frac{N\pi d_p^3}{6V}, \quad (3.6)$$

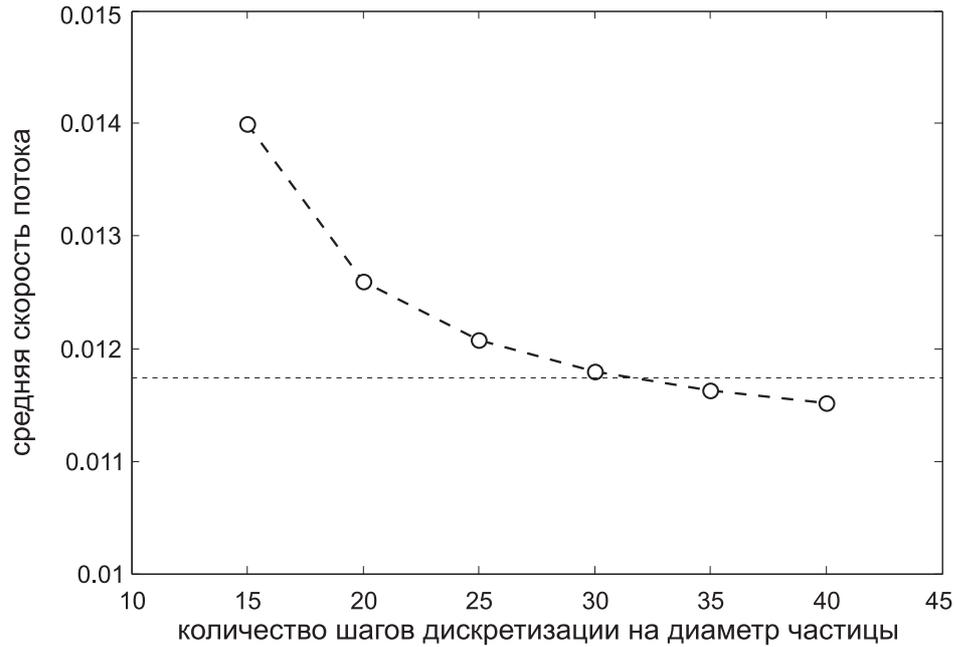
где  $d_p$  — диаметр частиц и  $V$  — общий объем, занимаемый упаковкой. Каждая точка ассоциируется с центром внутренней и внешней сфер, имеющих одинаковый диаметр для всех точек. Диаметр внутренних сфер равняется наименьшему расстоянию между двумя точками в системе, то есть может рассматриваться как текущий диаметр твердых недеформирующихся (непересекающихся) частиц. В ходе итерационного процесса пара наиболее близко расположенных точек раздвигается вдоль прямой, соединяющей их центры, на дистанцию, равную текущему значению диаметра внешних сфер. Если после данного перемещения получается новая конфигурация непересекающихся частиц, то текущее значение диаметра внутренних сфер увеличивается до значения, равного новому расстоянию между двумя ближайшими точками (центрами сфер), а значение диаметра внешних сфер уменьшается на величину, зависящую от текущего значения средней пористости упаковки. В случае, если перемещение пары частиц привело к пересечению с другими частицами, повторяется поиск наименьшей дистанции между центрами сфер и две соответствующие точки раздвигаются на расстояние текущего диаметра внешних сфер. Процесс генерации заканчивается, когда диаметры внутренних и внешних сфер достигают значения реального диаметра частиц  $d_p$ .

Для моделирования адвекционно-диффузионного массопереноса я использовал случайную упаковку с периодическими границами, содержащую 5920 частиц и имеющую размеры  $(50 \times 10 \times 10)d_p$  (рис. 3.5). Средняя пористость упаковки ( $\epsilon$ ) имела значение 0.38, которое находится в середине



**Рис. 3.5:** Случайная упаковка из 5920 сферических частиц ( $\epsilon = 0.38$ ), используемая для моделирования.

диапазона типичных значений данного параметра (0.35-0.42) для используемых на практике пористых элементов (био-)химического технологического и экспериментального оборудования (например, хроматографических колонок [5, 32, 33], электроосмотических насосов [7, 8] и каталитических реакторов [6]). После этого была выполнена дискретизация случайной упаковки по пространству с использованием равномерной кубической сетки: каждая элементарная ячейка сетки ассоциировалась либо с твердой, либо с жидкой фазой в зависимости от принадлежности геометрического центра ячейки той или иной фазе. На следующем шаге методом решеточного уравнения Больцмана были рассчитаны поля скорости движения жидкости в данной упаковке для гидравлического и электроосмотического (в приближении тонкого двойного электрического слоя) потоков с одинаковыми значениями средней скорости вдоль продольного направления (оси  $X$ ). Для проверки влияния разрешающей способности дискретизации по пространству на точность расчета поля скорости движения жидкости, я использовал различные сетки с шагом  $\Delta h = 1/15, 1/20, 1/25, 1/30, 1/35$  и  $1/40$  от диаметра частиц. На рис. 3.6 приведены результаты расчета средней скорости движения жидкости вдоль оси  $X$  для постоянной разности внешнего гидростатического давления и различного разрешения при дискретизации по пространству. На этом же рисунке штриховой линией указано значение для средней продольной скорости потока, рассчитанное с помощью эмпирической формулы Козени-Кармана [34, 35, 36, 37], связывающей среднюю скорость потока жидкости в пористой среде с падением гидростатического давления на единицу длины и морфологией пор:



**Рис. 3.6:** Зависимость средней скорости гидравлического потока от величины дискретизации при постоянной разности давления. Символами обозначена величина средней скорости потока, полученная в результате моделирования, горизонтальной пунктирной линией — средняя скорость, вычисленная согласно (3.7).

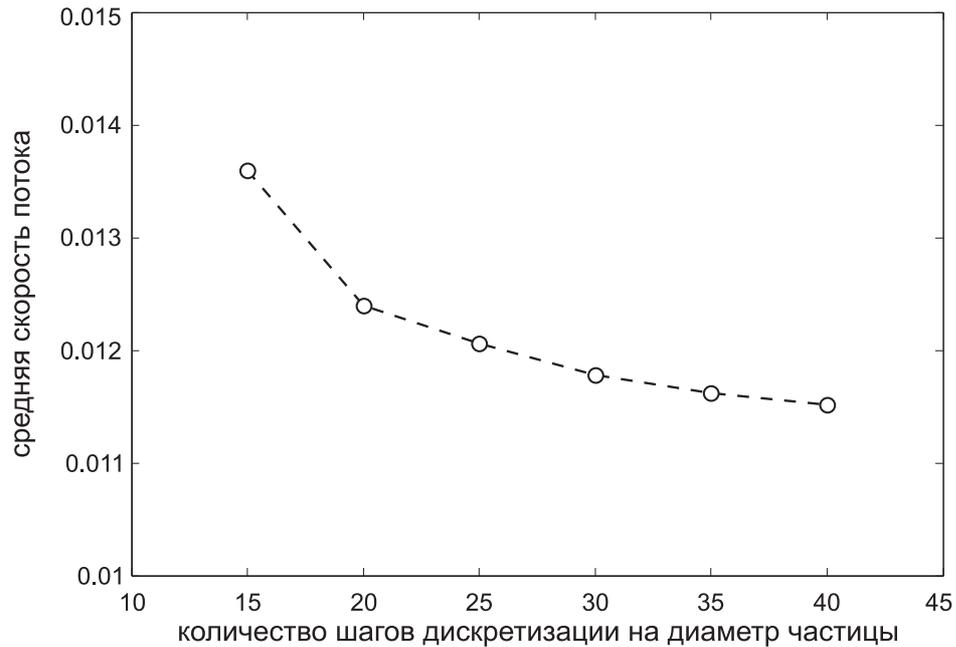
$$\langle v_x \rangle = \frac{\epsilon^2}{k\eta S^2} \frac{\Delta p}{L} \quad (3.7)$$

где  $\epsilon$ ,  $k$ ,  $\Delta p$  и  $S$  — средняя пористость среды, константа Козени-Кармана, разность гидростатического давления вдоль дистанции  $L$  и отношение суммарного объёма твёрдой фазы к площади поверхности раздела фаз соответственно. Величину  $S$  для упаковки сферических частиц можно вычислить следующим образом:

$$S = \frac{6(1 - \epsilon)}{d_p}. \quad (3.8)$$

Важно отметить, что использование значения, полученного с помощью (3.7) для оценки относительной погрешности расчета поля скорости будет некорректным, так как данное выражение не является аналитическим (точным) решением проблемы распределения скорости жидкости в пористой среде, а лишь устанавливает эмпирическую зависимость средней скорости потока от физических свойств системы.

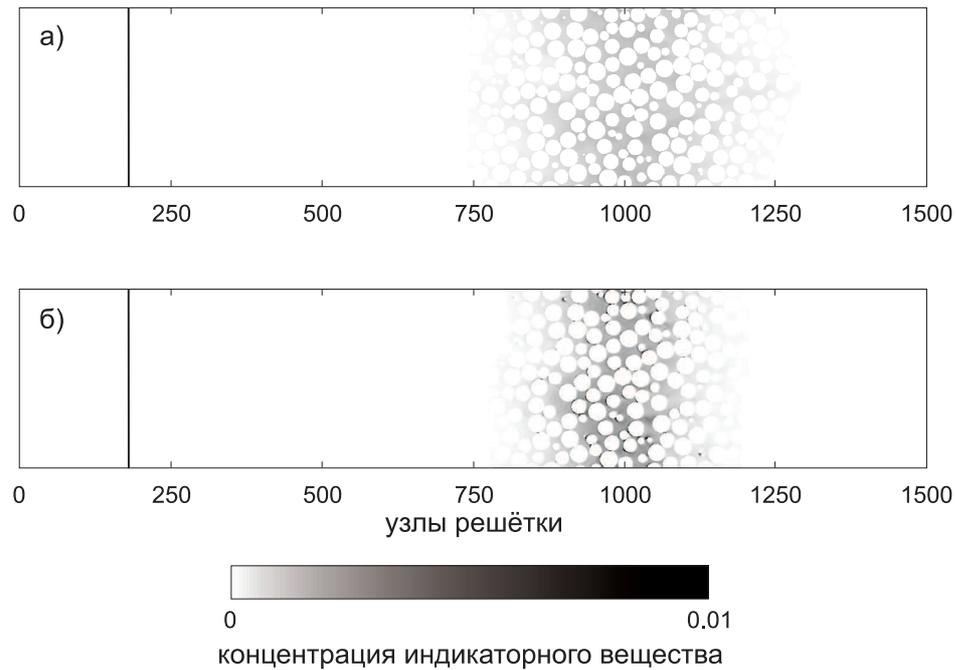
Для выбора разрешающей способности дискретизации по пространству, позволяющей получить одновременно относительно высокую численную точность и приемлемые вычислительные затраты (пропорциональные



**Рис. 3.7:** Зависимость средней скорости электроосмотического потока от величины дискретизации при постоянной разности давления. Символами обозначена величина средней скорости потока, полученная в результате моделирования.

приблизительно), я использовал информацию об относительном изменении величины средней скорости потока при переходе к более мелкому шагу дискретизации. Из рис. 3.6 видно, что средняя скорость смоделированного потока падает с уменьшением шага дискретизации, асимптотически сходясь к некоторому значению, которое должно быть получено при очень мелкой вычислительной сетке. Однако вычислительные затраты (время вычислений и объем занимаемой оперативной памяти) растут пропорционально  $1/\Delta h^3$ . Например, при переходе от  $\Delta h = 1/30d_p$  к  $\Delta h = 1/40d_p$  относительное изменение средней скорости смоделированного гидравлического потока в упаковке составило всего около 2.4% при росте общего времени вычислений с 472 часов (в пересчете на однопроцессорный компьютер) до 1132 часов и объема занимаемой оперативной памяти с 14.4 ГБ до 34.4 ГБ. В силу вышеизложенных обстоятельств, в своей дальнейшей работе я использовал вычислительную сетку с разрешением 30 узлов на диаметр частицы. После пространственной дискретизации случайной упаковки с данным разрешением, я получил матрицу с размерностью  $1500 \times 300 \times 300$  элементов, которая использовалась в дальнейшем для расчетов методами решеточного уравнения Больцмана и распространения моментов.

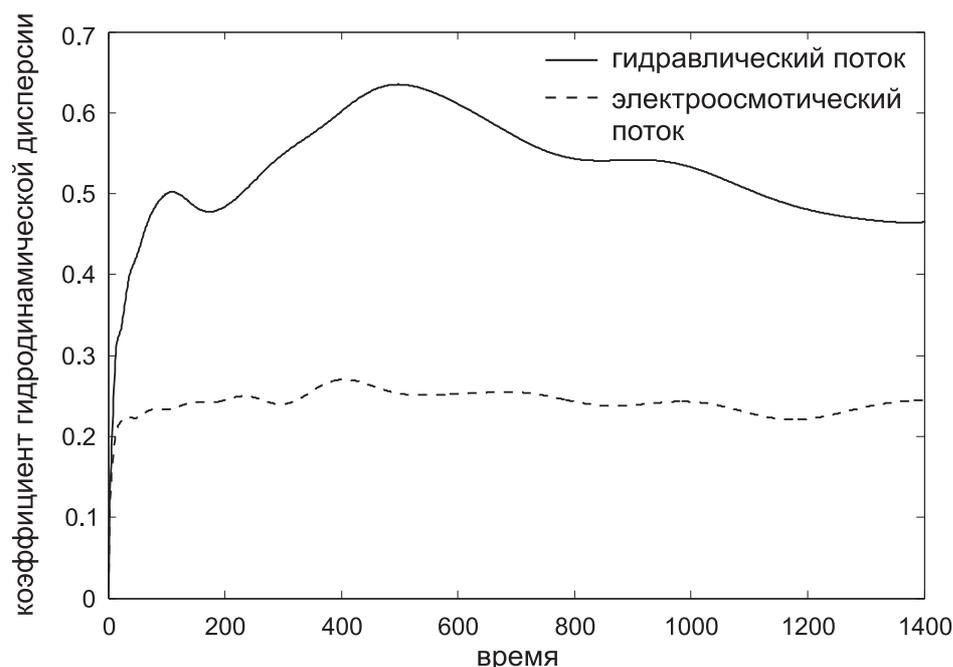
Аналогичный анализ точности расчета в зависимости от разрешения дискретизации был проведен и для средней скорости электроосмотического потока (рис. 3.7), но он дополнительно включал еще и предварительное



**Рис. 3.8:** Распределение трассерного вещества по области канала. а) гидравлический поток, б) электроосмотический поток.  $Pe = 20$ . Начальное распределение концентрации (показано на рисунке сплошной линией) имеет форму  $\delta$ -импульса, расположенного в плоскости узлов решётки с координатой 182.

решение уравнения Лапласа на той же вычислительной сетке. Поскольку переход от разрешающей способности  $\Delta h = 1/30d_p$  к  $\Delta h = 1/40d_p$  привел лишь к относительно небольшому изменению средней скорости электроосмотического потока (2.5%) в своей дальнейшей работе я использовал шаг дискретизации  $\Delta h = 1/30d_p$  для обоих механизмов возникновения потока жидкости.

Затем я смоделировал адвекционно-диффузионный массоперенос в случайной упаковке сферических частиц, представленной на рис. 3.5, для значения числа Пекле  $Pe = 20$ , используя  $\delta$ -импульс в качестве начального распределения концентрации индикаторного вещества (рис. 3.8). Основной вывод, который можно сделать из анализа результатов данного вычислительного эксперимента — в случайной упаковке сфер массоперенос электроосмотическим потоком обладает заметно меньшим преимуществом, в сравнении с переносом гидравлическим потоком, по отношению к системе открытого канала, если в качестве критерия берутся дисперсионные характеристики массопереноса. Данный вывод подтверждается анализом зависимости коэффициента гидродинамической дисперсии, полученной для двух механизмов переноса в случайной упаковке (рис. 3.9). При том же значении числа Пекле ( $Pe = 20$ ), которое характеризовало массоперенос в щелевом канале, отношение значений коэффициентов гид-



**Рис. 3.9:** Зависимость коэффициента гидродинамической дисперсии от времени для случайной упаковки.

родинамической дисперсии для гидравлического и электроосмотического потоков в щелевом канале составляло около 5 (см. рис. 3.3), а для случайной упаковки оно снизилось до 2. Аналогичное снижение ожидаемой эффективности (рассчитанной на основе аналитической модели электроосмотического переноса в открытом канале) электрохроматографического анализа по отношению к гидрохроматографическому анализу (при идентичных прочих физико-химических параметрах) было недавно также зафиксировано и экспериментально [38]. Поскольку использование на практике двух различных механизмов массопереноса в процессе хроматографического анализа априори (в силу различных конфигураций экспериментального оборудования) приводит к различию транспортных характеристик, данное экспериментально зафиксированное снижение ожидаемой эффективности хроматографического разделения не представлялось авторами как единственно возможная причина или как прямое следствие сближения гидродинамических транспортных свойств гидравлического и электроосмотического потоков в пористых средах. Однако полученные мною результаты вычислительных экспериментов позволяют предположить, что причина снижения ожидаемой эффективности электроосмотического массопереноса в таких средах обусловлена физической природой данного явления, а не особенностями экспериментального оборудования. В данное время (май-июнь 2005 г.) в Институте Макса Планка динамики сложных

технических систем (Магдебург, Германия) идет техническая подготовка к проведению серии практических экспериментов, которые позволили бы провести прямое сравнение результатов компьютерного моделирования и непосредственного измерения транспортно-дисперсионных характеристик адвекционно-диффузионного массопереноса в системах с более простой геометрией. В частности, для одной сферической частицы, помещенной в цилиндрический капилляр, и последовательности нескольких частиц, искусственно раздвинутых на определенную дистанцию друг от друга.

Одной из возможных причин уменьшения разности гидродисперсионных характеристик массопереноса в случайных упаковках посредством гидравлического и электроосмотического потоков может являться возникновение наведенного градиента гидростатического давления в пространстве между отдельными частицами упаковки. Изменения площади поперечного сечения свободного пространства вдоль упаковки могут приводить, в случае электроосмотического потока, к генерации локальных гидравлических противопотоков жидкости, которые искажают локально плоский профиль электроосмотического потока, характерный для открытого канала, и, в свою очередь, увеличивают гидродинамическую дисперсию массопереноса в такой системе. Проведение запланированных экспериментальных измерений транспортно-дисперсионных характеристик электроосмотического потока вокруг одной сферической частицы, помещенной в открытый канал, могут помочь определить причины реального снижения (по отношению к теоретически ожидаемой) однородности массопереноса данным механизмом движения жидкости.

## Заключение

---

Целью данной дипломной работы было проведение серии вычислительных экспериментов, имевших целью сравнение транспортно-дисперсионных характеристик массопереноса гидравлическим и электроосмотическим потоками. В последнее время интерес к исследованию явления электроосмоса заметно вырос в связи с его расширяющимся использованием в качестве механизма переноса жидких сред. По сравнению с движением жидкости, вызванным градиентом гидростатического давления, электроосмотический поток обладает рядом преимуществ, среди которых можно выделить уменьшенное значение гидродинамического сопротивления (что позволяет создавать поток жидкости в микро- и наноканалах) и возможность управлять переносом жидкости без применения механических устройств с движущимися элементами. В частности, эти две характерные черты электроосмотического потока позволили реализовать на практике концепцию «чипа-лаборатории», когда в ходе единого технологического процесса наряду с микроэлектронными элементами, используемыми для регистрации, обработки и анализа сигналов, создаются и элементы управления движением потока жидкости. Данный миниатюрный прибор, созданный компанией Agilent Technologies в 2004 году, предназначен для оперативного проведения масс-спектрометрического и хроматографического анализа. В приложениях такого рода важное значение имеют дисперсионные характеристики потока жидкости. Для повышения разрешающей способности и чувствительности анализа важным фактором является возможность минимизировать любые неоднородности в поле скорости анализируемого потока жидкости. В связи с данным аспектом (и как было показано в данной работе), электроосмотический поток, по крайней мере в открытых каналах, дает возможность получить намного более равномерное распределение скорости переноса, чем гидравлический поток. Однако переход к использованию на практике электроосмотического потока для переноса жидкости в геометрически более сложных системах (например, в пористых средах) показал снижение его преимущества по сравнению с гидравлическим потоком в

отношении дисперсионных характеристик массопереноса. До настоящего времени причины данного снижения в окончательном виде не установлены из-за сложной природы совокупности физическо-химических процессов и явлений, происходящих при электроосмотическом переносе в пористых средах.

В этой связи, компьютерное моделирование адвекционно-диффузионного массопереноса можно рассматривать как подход, альтернативный экспериментальному и теоретическому, для исследования возможных причин изменения физической картины процесса электроосмотического переноса при переходе от открытых систем к системам со сложной топологией. В рамках данной дипломной работы был проведен сравнительный анализ транспортно-дисперсионных характеристик переноса гидравлическим и электроосмотическим потоками в щелевой канале и случайной упаковке сферических частиц. Последняя система может рассматриваться как геометрическая модель широкого спектра реальных элементов экспериментального и технологического оборудования: хроматографических колонок, каталитических реакторов, электроосмотических насосов, миксеров и т. д. Результаты вычислительных экспериментов показали, что в приближении тонкого двойного слоя, которое может рассматриваться как определенной степени идеализация реальных электрокинетических систем, гидродинамическая дисперсия электроосмотического переноса в открытом канале сводится к размытию, обусловленному лишь диффузионными процессами. Таким образом, при сравнении с переносом посредством гидравлического потока степень повышения эффективности при использовании электроосмотического переноса определяется значением числа Пекле: с увеличением его значения преимущества электроосмотического переноса (в отношении уменьшения гидродинамической дисперсии) становятся все более существенными.

Результаты вычислительных экспериментов по моделированию массопереноса в случайной упаковке показали, что при том же значении числа Пекле, которое характеризовало перенос в открытом канале ( $Pe = 20$ ), преимущества использования электроосмотического потока становятся менее выраженными. Это позволяет сделать вывод, что геометрическая конфигурация системы оказывает сильное влияние на локальные профили скорости движения жидкости даже в приближении тонкого двойного электрического слоя, в отличие от широко распространённого мнения о том, что в данном приближении профиль скорости остаётся плоским. Данный факт можно рассматривать как одну из возможных причин снижения дисперсионной эффективности электроосмотического переноса в пористых средах

по отношению к ожидаемому значению, рассчитанному на основе модели открытого канала. Следует отметить, что введение в модель конечной толщины двойного электрического слоя должно еще больше увеличить значение гидродинамической дисперсии для электроосмотического потока и, как следствие, еще более уменьшить различие в дисперсионных характеристиках двух механизмов движения жидкости.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

---

- [1] J. L. Plawsky. *Transport phenomena fundamentals*. Marcel Dekker, New York, 2001.
- [2] A. V. Delgado and F. J. Arroyo. Electrokinetic phenomena and their experimental determination, an overview. In *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*; A. V. Delgado (ed.), Marcel Dekker, New York, 2002.
- [3] D. Myers. *Surfaces, Interfaces, and Colloids*. Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [4] M. Von Smoluchowski. *Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus*. Barth, Leipzig, 1921.
- [5] A. S. Rathore, E. Wen, and C. Horváth. Electroosmotic mobility and conductivity in columns for capillary electrochromatography. *Anal. Chem.* **71**, 2633 (1999).
- [6] M. Nijemeisland and A. G. Dixon. CDF study of fluid flow and wall heat transfer in a fixed bed of spheres. *AIChE J.* **50**, 906 (2004).
- [7] S. Yao and J. G. Santiago. Porous glass electroosmotic pumps: theory. *J. Colloid Interface Sci.* **268**, 133 (2003).
- [8] S. Zeng, C.-H. Chen, J. C. Mikkelsen Jr., and J. G. Santiago. Fabrication and characterization of electroosmotic micropumps. *Sens. Actuat. B.* **79**, 107 (2001).
- [9] A. I. Liapis and B. A. Grimes. Modeling the velocity field of the electroosmotic flow in charged capillaries and capillary columns packed with charged particles: intersitial and intraparticle velocities in capillary electrochromatography systems. *J. Chromatogr. A.* **877**, 181 (2000).
- [10] R. Gatignol and J. B. Soubaramayer (ed.). *Advance in Kinetic Theory and Continuum Machanics*. Springer, Berlin, 1991.

- 
- [11] A. V. Bobylev. Relationships between discrete and continuous kinetic theory. In *Rarefied gas dynamics*; R. Burn et al. (ed.), CEPAD, Toulouse, France, 1999.
- [12] S. Succi. *The lattice Boltzmann equation for fluid dynamics and beyond*. Oxford University Press, July 2001.
- [13] X. He, X. Shan, and G. Doolen. Discrete Boltzmann equation model for nonideal gases. *Phys. Rev. E* **57**, R13 (1998).
- [14] J. Hardy, O. de Pazzis, and Y. Pomeau. Molecular dynamics of a classical lattice gas: Transport properties and time correlation functions. *Phys. Rev. A*. **13**, 1949 (1976).
- [15] U. Frish, B. Hasslacher, and Y. Pomeau. Lattice-gas automata for the Navier-Stokes equation. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1505 (1986).
- [16] S. Chapman and T. G. Cowling. *The mathematical theory of non-uniform gases*, 3rd edition. Cambridge University Press, Cambridge, 1970.
- [17] P. L. Bhatnagar, E. P. Gross, and M. Krook. A model for collision processes in gases. 1. Small amplitude processes in charged and neutral one-component systems. *Phys. Rev.* **94**, 511 (1954).
- [18] U. Frisch, B. d’Humières, B. Hasslacher, P. Lallemand, Y. Pomeau, and J.-P. Rivet. Lattice gas hydrodynamics in two and three dimensions. *Complex Systems* **1**, 649 (1987).
- [19] S. Wolfram. Cellular automaton fluids 1: Basic theory. *J. Stat. Phys.* **45**, 471 (1986).
- [20] G. McNamara and G. Zanetti. Use of Boltzmann equation to simulate lattice-gas automata. *Phys. Rev. Lett.* **61** 2332 (1998).
- [21] X. He and L.-S. Luo. Lattice Boltzmann model for the incompressible Navier-Stokes equation. *J. Stat. Phys.* **88**, 927 (1997).
- [22] T. Abe. Derivation of the lattice Boltzmann method by means of the discrete ordinate method for the Boltzmann equation. *J. Comp. Phys.* **131**, 241 (1997).
- [23] R. R. Nourgaliev, T. N. Dinh, T. G. Theofanous, and D. Joseph. The lattice Boltzmann equation method: theoretical interpretation, numerics and implications. *Int. J. Multiphase Flow* **29**, 117 (2003).

- [24] S. Chapman and T. G. Cowling. *The mathematical theory of non-uniform gases*. Cambridge University Press, 1970.
- [25] C. P. Lowe and D. Frenkel. The super long-time decay of velocity fluctuations in a two-dimensional fluid. *Physica A*. **220**, 251 (1995).
- [26] R. M. H. Merks, A. G. Hoekstra, and P. M. A. Sloot. The moment propagation method for advection-diffusion in the lattice Boltzmann method: validation and Péclet number limits. *J. Comput. Phys.* **183**, 563 (2002).
- [27] P. B. Warren. Electroviscous transport problems via lattice-Boltzmann. *Int. J. Mod. Phys. C*. **8**, 889 (1997).
- [28] G. I. Taylor. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proc. Phys. Soc. Lond. A*. **219**, 186 (1953).
- [29] R. Aris. On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. *Proc. Phys. Soc. Lond. A*. **235**, 67 (1956).
- [30] W. S. Jodrey and E. M. Tory. Computer simulation of close random packing of equal spheres. *Phys. Rev. A*. **32**, 2347 (1985).
- [31] R. S. Maier, D. M. Kroll, R. S. Bernard, S. E. Howington, J. F. Peters, and H. T. Davis. Hydrodynamic dispersion in confined packed beds. *Phys. fluids*. **15**, 3795 (2003).
- [32] A. S. Rathore and C. S. Horváth. Capillary electrochromatography: theories on electroosmotic flow in porous media. *J. Chromatogr. A*. **781**, 185 (1997).
- [33] U. Tallarek, T. W. J. Scheenen, and H. Van As. Macroscopic heterogeneities in electroosmotic and pressure-driven flow through fixed beds at low column-to-particle diameter ratio. *J. Phys. Chem.* **105**, 8591 (2001).
- [34] J. Kozeny. About capillaries conducting water in the earth. *Committee Report of the Viennese Academy*. **136**, 121 (1927).
- [35] P. C. Carman. Fluid flow through granular beds. *Transactions, Institution of Chemical Engineers, London*. **15**, 150 (1937).
- [36] P. C. Carman. Determination of the specific surface of powders. *J. Soc. Chem. Ind.*. **57**, 225 (1938).

- 
- [37] P. C. Carman. *J. Soc. Chem. Ind.* **58**, 1 (1939).
- [38] G. Chen, M. Pačes, M. Marek, Y. Zhang, A. Seidel-Morgenstern, and U. Tallarek. Dynamics of capillary electrochromatography: experimental study of flow and transport in particulate beds. *Chem. Eng. Technol.* **24**, 417 (2004).