АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР
ИМ. Б. И. ВЕРКИНА

На правах рукописи

ПОЖАР Людмила Антоновна

ТЕОРИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ПЛОТНЫХ, СИЛЬНО НЕГОМОГЕННЫХ ГАЗАХ И ЖИДКОСТЯХ

01.04.14 - теплофизика и молекулярная физика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Харьков - 1994

Работа выполнена в Физико-техническом институте низких температур им. Б.И. Веркина АН Украины

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Церковников Ю.А.
кандидат физико-математических наук
Фрейман Ю.А.

Ведущая организация: Харьковский физико-технический институт

Защита состоится "29" марта 1994 года в 15 часов на заседании Специализированного совета К 016.27.02 при Физико-техническом институте низких температур им. Б.И. Веркина АН Украины по адресу: 310164, Харьков-164, пр. Ленина, 47.
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИНТ АН Украины.

Автореферат разослан "28" февраля 1994 г.

Ученый секретарь
Специализированного совета
кандидат физико-математических наук А.М. Кислов

Ав-29964

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. В последнее время стало ясно, что свойства сильно негомогенных (т.е., пространственно-неоднородных) газов и жидкостей (далее для краткости называемых флюидами) как, например, тех, что формируют границы термодинамических фаз (интерфейсы), или тех, которые заключены в узкие капиллярные поры с шириной пор менее 20 Å, сильно отличаются от свойств флюидов, заключенных в большие объемы (или объемных флюидов). Такие сильно негомогенные, плотные флюиды играют решающую роль в ряде естественных и промышленных процессов, включая адсорбцию и перенос в естественных и искусственных адсорбентах, дисперсию поллютантов, метаболизм клеток живых организмов, разделение газовых и жидких смесей в естественных и искусственных мембранах, и т. д.

В течение последних двух десятилетий в понимании равновесных свойств сильно негомогенных флюидов был достигнут значительный прогресс [1], однако их неравновесные свойства оставались мало изученными. Единственное теоретическое описание неравновесных свойств таких флюидов, состоящих из нейтральных сферообразных молекул (или так называемых простых флюидов) было предложено Дейвисом [2] в рамках интуитивного обобщения пересмотренной теории Энскога. Однако явные выражения для коэффициентов переноса в этом подходе были получены только в двух частных случаях, а именно, в случае слабо негомогенного флюида с локально-равновесным распределением молекулярных скоростей, и в случае флюида, негомогенного только в одном направлении. Кроме того, как всякая полуфеноменологическая теория, подход Дейвиса содержал ряд интуитивных предположений, справедливость которых не очевидна или спорна.

Цель работы. Основной задачей диссертации явилось развитие последовательной микроскопической теории процессов переноса в плотных, сильно негомогенных газах и жидкостях, а также получение соответствующих коэффициентов переноса в явном виде.

Научная новизна. Развита теория возмущений коллективных динамических переменных, описывающих пространственно-неоднородные системы многих частиц, как функционалов тех динамических переменных, которые реализуют сокращенное описание таких систем, и обобщен метод проекционного оператора Цванцига-Мори. Построена схема вывода управляющего уравнения (master-уравнения), описывающего временную эволюцию коллективных динамических переменных, характерных для пространственно-неоднородных систем многих частиц, в случае произвольного числа векторов, на которые производится проектирование. Получено обобщенное уравнение Ланжевена для коллективных динамических переменных в случае пространственно-неоднородных систем многих частиц, как простейшее master-уравнение в рамках развитой схемы проектирования.

На основе обобщенного уравнения Ланжевена получены кинетические уравнения для многокомпонентных смесей плотных, сильно негомогенных флюидов, находящихся в состояниях, близких к равновесному, и построена кинетическая теория таких систем.

В тринадцатимоментном приближении Грэда получена система нелокальных уравнений квазигидродинамики однокомпонентного, плотного, сильно негомогенного флюида и, далее, система линеаризованных уравнений Навье-Стокса для такого флюида.

Получены явные выражения для коэффициентов переноса в общем случае такого флюида в терминах равновесных структурных факторов (числовой плотности, парнокорреляционной функции, прямой корреляционной функции, и т.д.) этого флюида.

Проанализированы частные случаи 1) плотного флюида, негомогенного только в одном направлении, и 2) плотного флюида, заполняющего узкую капиллярную пору щелевидной геометрии. Получены явные выражения для кинетических коэффициентов (или коэффициентов переноса) в этих частных случаях.

Научная и практическая значимость. Проведенные в диссертации исследования повышают уровень понимания физических процессов, определяющих термодинамические свойства плотных, сильно негомогенных газов и жидкостей. Так, обобщение метода проекционного оператора Мори, предложенное в данной работе, может быть использовано для вывода master-уравнений в более высоких, чем первый, порядках схемы проектирования функционалов динамических переменных. Такие master-уравнения позволят учесть эффекты динамической памяти систем многих частиц более последовательно, чем это возможно при использовании уравнения эволюции ланжевеновского типа. Такие уравнения могут быть использованы для вывода более "точных" кинетических уравнений и уравнений для многочастичных функций распределения более высоких порядков. В свою очередь, полученные таким образом уравнения для многочастичных функций распределения можно использовать для вывода уравнений гидродинамики и определения явного вида коэффициентов переноса для плотных, сильно негомогенных флюидов со значительными эффектами динамической памяти.

Особо следует отметить, что полученные в диссертационной работе явные выражения для коэффициентов переноса плотных, сильно негомогенных флюидов в терминах их равновесных структурных факторов имеют непосредственное прикладное значение. Такие выражения позволяют вычислить соответствующие коэффициенты переноса в каждом конкретном случае, если известны равновесные числовая плотность и парнокорреляционная функция негомогенного флюида. Эти последние могут быть получены как теоретически (в рамках имеющихся в настоящее время последовательных подходов, развитых в статистической механике равновесных, плотных, сильно негомогенных флюидов), так и на основе экспериментальных данных и данных, полученных методом молекулярного моделирования, причем преимущество в простоте и надежности принадлежит последнему. Полученные таким образом числовые значения коэффициентов переноса плотных, сильно негомогенных флюидов могут быть использованы в инженерной практике при оценке эффективности адсорбентов и керамических разделительных мембран, при создании новых высокоэффективных керамических мембранных материалов и адсорбентов, новых видов смазочных материалов и т.д..

На защиту выносятся следующие положения.

1. Обобщение метода проекционного оператора Мори как для гомогенных, так и для негомогенных систем многих частиц с произвольной степенью негомогенности.

2. Обобщенное уравнение Ланжевена, описывающее временную эволюцию скалярных и векторных динамических переменных в случае

сильно негомогенных динамических систем, как master-уравнение первого порядка развитой теории.

3. Кинетическая теория и система кинетических уравнений, описывающая смесь плотных, сильно негомогенных флюидов в отсутствие эффектов динамической памяти.

4. Система уравнений нелокальной квазигидродинамики и система линеаризованных уравнений Навье-Стокса в случае сильно негомогенного флюида, помещенного во внешнее, не зависящее от времени потенциальное поле, и (или) заключенного в узкую капиллярную пору произвольной геометрии (без учета эффектов динамической памяти).

5. Явные выражения для кинетических коэффициентов, в частности, тензоров сдвиговой и объемной вязкости, и тензора теплопроводности сильно негомогенного флюида, помещенного во внешнее, не зависящее от времени потенциальное поле, и (или) заключенного в узкую капиллярную пору произвольной геометрии в случае отсутствия эффектов динамической памяти.

6. Явные выражения для указанных тензорных коэффициентов и скалярных коэффициентов сдвиговых и объемных вязкостей, а также теплопроводностей в частных случаях: 1) флюида, сильно негомогенного только в одном направлении, и 2) сильно негомогенного флюида, заключенного в узкую капиллярную пору щелевидной геометрии.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на II Либлицкой международной конференции по статистической механике жидкостей (Бехын, ЧССР, 1986г.), X Международной конференции IUPAC по химической термодинамике (Прага, ЧССР, 1988 г.), Третьей Международной конференции по фундаментальным принципам адсорбции (Сонтофен, ФРГ, 1988 г.), III Либлицкой международной конференции по статистической механике жидкостей (Бехын, Чехословакия, 1989г.), 26-ом Международном симпозиуме Королевского химического общества (Фарадеевское отделение) "Молекулярный перенос в замкнутых областях пространства и мембранах" (Оксфорд, Великобритания, 1990 г.), Ежегодной конференции AIChE (Лос Анжелес, США, 1991), IV Международной конференции по фундаментальным принципам адсорбции (Киото, Япония, 1992), Осенней Рутгерсовской конференции по статистической механике (Нью Брунсвик, США, 1992), Украинско-французском симпозиуме "Condensed Matter: Science & Industry" (Львов, Украина, 1993), на Международном воркшопе Харьковского физико-технического института по методам современной статистической механики (Харьков, Украина, 1993) и на Ежегодной конференции AIChE (Сент Луис, США, 1993).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 7 печатных работах, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из Введения, пяти глав, заключения, шести приложений и списка цитируемой литературы из 96 наименований. Диссертация содержит 6 рисунков. Общий объем диссертации -170 страниц машинописного текста, из них 139 страниц составляют основной объем работы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, сформулирована научная новизна и научная и практическая значимость результатов, полученных автором, приведены основные научные положения, выносимые на защиту, и кратко изложено содержание работы по главам.

В первой главе дан обзор литературы, определена терминология и приведены необходимые в дальнейшем сведения по изучаемым вопросам: особенности сильно пространственно-неоднородного (негомогенного) состояния плотных газов и жидкостей (флюидов), результаты экспериментальных исследований и компьютерного моделирования процессов переноса в таких системах, с одной стороны, и состояние теоретического описания этих процессов, с другой.

Вторая глава посвящена развитию основ нового подхода к построению последовательной микроскопической теории неравновесных явлений в сильно негомогенных плотных газах и жидкостях. В этой главе описывается предложенная автором теоретическая схема, являющаяся последовательным обобщением метода проекционного оператора Мори-Цванцига как для гомогенных, так и для сильно негомогенных систем. В основу этой теории положены предположения об эргодичности системы и о возможности ее сокращенного описания. Построена схема вывода обобщенного уравнения эволюции произвольной коллективной динамической переменной [т.е. оператора, сопоставляющего микроскопические и коллективные (в точке (q,v) пространства "макроскопических" координат и скоростей в момент времени t) свойства], $A_j(q,v;t)$, такой системы для произвольного, но конечного, набора коллективных динамических переменных сокращенного описания, в случае, когда система находится в состоянии, близком к стационарному или равновесному. Определено обобщение проекционного оператора P и показано, что возможность реализации такой схемы проектирования обусловлена проекционными свойствами преобразований Лапласа (Лапласа-Карсона) и свойствами уравнения Лиувилля для коллективных динамических переменных. Простейшим уравнением эволюции в рамках такой схемы является обобщенное уравнение Ланжевена,

$$\begin{gathered}\frac{\partial}{\partial t} A_j(q,v;t) - i\int dq'dv'\,\Omega_{jk}(q,v;q',v')\,A_k(q',v';t) + \\ + \int_0^t d\tau \int dq'dv'\,\Sigma_{jk}(q,v;q',v';t-\tau)\,A_k(q',v';\tau) = F(q,v;t)\,.\end{gathered} \tag{1}$$

Здесь и далее подразумевается суммирование по повторяющимся индексам, а компоненты "частотной" матрицы $\Omega_{jk}(q,v;q',v')$ и матрицы динамической памяти $\Sigma_{jk}(q,v;q',v';\tau)$ имеют вид

$$\begin{aligned} i\Omega_{jk}(q,v;q',v') = \int dq''dv''\,&\langle iLA_j(q,v)\,A_m^*(q'',v'')\rangle \\ &\times \langle A_m(q'',v'')\,A_j(q',v')\rangle^{-1}\,,\end{aligned} \tag{2}$$

$$\begin{aligned} \Sigma_{jk}(q,v;q',v';\tau) = \int dq''dv''\,&\langle F_j(q,v;\tau)\,F_m^*(q'',v'')\rangle \\ &\times \langle A_m(q'',v'')\,A_k(q',v')\rangle^{-1}\,,\end{aligned} \tag{3}$$

соответственно, где L обозначает оператор Лиувилля, скобки <...> символизируют скалярное произведение, знак * обозначает комплексное сопряжение, обозначения $A_k(q,v)$ относятся к коллективной динамической переменной, вычисленной в начальный момент времени, и компоненты "случайной силы" в начальный и последующие моменты времени τ, $F_j(q,v)$ и $F_j(q,v;\tau)$, определены следующим образом:

$$F_j(q,v) = (1-P)\, iLA_j(q,v)\ , \tag{4}$$

$$F_j(q,v;\tau) = \exp[(1-P)\, iL\tau]\, F_j(q,v)\ , \tag{5}$$

где P - определенный в работе проекционный оператор.

Уравнение (1) обобщает уравнение Ланжевена, предложенное Цванцигом [3] и Мори [4] для пространственно-однородных систем, на случай систем пространственно неоднородных, и совпадает с обобщенным уравнением Ланжевена, полуфеноменологически установленным Аккасу и Дюдерштадтом [5].

Третья глава посвящена построению кинетической теории смесей плотных, сильно негомогенных газов или жидкостей. В качестве коллективных динамических переменных, реализующих сокращенное описание эволюции таких систем, были выбраны операторные числовые плотности компонент смеси. Усреднение обобщенного уравнения Ланжевена (1) для таких коллективных динамических переменных по неравновесному большому каноническому ансамблю позволило получить систему кинетических уравнений для изучаемых смеси в неявном виде. Чтобы преобразовать эти кинетические уравнения к явному виду, необходимо было конкретизировать постановку кинетической задачи. С этой целью предполагалось, что рассматриваемая смесь состоит из бесструктурных молекул нескольких сортов и помещена в некоторую область пространства, ограниченную непроницаемыми для молекул смеси стенками, сформированными из неподвижных бесструктурных молекул одного и того же сорта. Потенциалы взаимодействия молекул смеси между собой и с молекулами стенок были разбиты на "твердосферную" (короткодействующую) и "мягкую" (дальнодействующую) части. Такое разбиение реалистических потенциалов взаимодействия можно выполнить всегда, поэтому оно не ограничивает общность рассмотрения. В результате была получена в явном виде система линеаризованных вблизи равновесия кинетических уравнений для отклонений одночастичных функций распределения компонент смеси плотных, сильно негомогенных газов или жидкостей от соответствующих равновесных значений [6]. Преимущество выбранного способа вывода этих кинетических уравнений состоит в том, что дальнодействующие части потенциалов межмолекулярного взаимодействия входят в них посредством плотностей $n_i(\mathbf{q})$ и корреляционных функций, описывающих взаимодействие компонент смеси между собой и с молекулами стенок, вычисленными для равновесного состояния такой смеси. Такая структура кинетических уравнений позволила далее получить кинетические коэффициенты таких смесей в явном виде.

Четвертая глава посвящена приближенному решению полученных в предыдущей главе кинетических уравнений в случае плотного, сильно негомогенного однокомпонентного флюида, заключенного в узкую капиллярную пору со структурными стенками и характерными размерами, сравнимыми с межмолекулярными расстояниями, и выводу соответстующих уравнений квазигидродинамики. В качестве метода решения использовалось хорошо зарекомендовавшее себя 13-моментное приближение Грэда. Полученная система нелокальных уравнений квазигидродинамики 13-моментного приближения была преобразована и приведена к виду системы линеаризованных уравнений навье-стоксовской квазигидродинамики. При этом были определены тензорные кинетические коэффициенты изучавшейся системы в явном виде в общем случае, когда форма составленных из молекул стенок полости, содержащей сильно негомогенный, плотный газ или жидкость, произвольна. Далее эти коэффициенты были проанализированы и упрощены с целью облегчения практического использования полученных выражений. Таким образом получены следующие выражения для фурье-образов (фурье-преобразования были выполнены по времени) декартова тензора четвертого ранга сдвиговой вязкости $\hat{\eta}^0(\mathbf{q},\omega)$ и декартовых тензоров второго ранга объемной вязкости $\hat{\kappa}^0(\mathbf{q},\omega)$ и теплопроводности $\hat{\lambda}^0(\mathbf{q},\omega)$:

$$\begin{aligned}
\hat{\eta}^0(\mathbf{q},\omega) = \eta n(\mathbf{q}) \Big\{ & 4\pi\tau_\eta^*(\mathbf{q},\omega) \\
& \times\left[\hat{1}_4+\frac{3b}{4\pi}\int d\boldsymbol{\theta}\, n(\mathbf{q}-\sigma\boldsymbol{\theta})\, g(\mathbf{q},\mathbf{q}-\sigma\boldsymbol{\theta})\langle\boldsymbol{\theta\theta\theta\theta}\rangle\right]\times \\
& :\left[\hat{1}_4+\frac{3b}{4\pi}\int d\boldsymbol{\theta}'\, n(\mathbf{q}-\sigma\boldsymbol{\theta}')\, g(\mathbf{q},\mathbf{q}-\sigma\boldsymbol{\theta}')\langle(\boldsymbol{\theta}'\boldsymbol{\theta}'-\tfrac{1}{3}I)\,\boldsymbol{\theta}'\boldsymbol{\theta}'\rangle\right] \\
& +\frac{18}{5\pi^2}b^2\int d\boldsymbol{\theta}\, n(\mathbf{q}-\sigma\boldsymbol{\theta})\, g(\mathbf{q},\mathbf{q}-\sigma\boldsymbol{\theta})\langle\boldsymbol{\theta\theta\theta\theta}\rangle\Big\},
\end{aligned} \qquad (6)$$

$$\hat{\eta}^0(q,\omega) = \eta n(q)\Big\{2b\tau_\eta^*(q,\omega)\int d\hat{\sigma}\, n(q-\sigma\hat{\sigma}) \times g(q,q-\sigma\hat{\sigma})\,(\langle\hat{\sigma}\hat{\sigma}\rangle - \frac{1}{3}I) + \frac{12}{5\pi^2}b^2\int d\hat{\sigma}\, n(q-\sigma\hat{\sigma})\, g(q,q-\sigma\hat{\sigma})\Big[\langle\hat{\sigma}\hat{\sigma}\hat{\sigma}\hat{\sigma}\rangle - \frac{2}{3}(\hat{\sigma}^2 \cdot I_3)\Big]\Big\}, \tag{7}$$

$$\hat{\lambda}^0(q,\omega) = \lambda n(q)\Big\{4\pi\tau_\lambda^*(q,\omega)\times \times\Big[I + \frac{9b}{20\pi}\int d\hat{\sigma}\, n(q-\sigma\hat{\sigma})\, g(q,q-\sigma\hat{\sigma})\langle\hat{\sigma}\hat{\sigma}\rangle\Big]\times : \Big[I + \frac{9b}{20\pi}\int d\hat{\sigma}'\, n(q-\sigma\hat{\sigma}')\, g(q,q-\sigma\hat{\sigma}')\langle\hat{\sigma}'\hat{\sigma}'\rangle\Big] + \frac{24}{25\pi^2}b^2\int d\hat{\sigma}\, n(q-\sigma\hat{\sigma})\, g(q,q-\sigma\hat{\sigma})\langle\hat{\sigma}\hat{\sigma}\rangle\Big\}. \tag{8}$$

В этих выражениях q и ω обозначают вектор координат и частоту, тензоры $\langle\hat{\sigma}\hat{\sigma}\hat{\sigma}\hat{\sigma}\rangle$ и $\langle\hat{\sigma}\hat{\sigma}\rangle$ представляют собой тензорные произведения единичного вектора $\hat{\sigma}$ (или $\hat{\sigma}'$) самого на себя, в которых компоненты $\sigma_p\sigma_s\sigma_\ell\sigma_m$ и $\sigma_\ell\sigma_m$ с нечетными степенями индексов $p,s,\ell,m = i,j,k$ (например, $\sigma_i^3\sigma_j$, $\sigma_j\sigma_k\sigma_i^2$, и т. д.) равны нулю, интегрирование выполняется по поверхности сферы единичного радиуса, скалярные величины $\tau_\eta^*(q,\omega)$, $\tau_\lambda^*(q,\omega)$ связаны с временами релаксации импульса и энергии (явные выражения для них получены), $n(q)$ и $g(q,q-\sigma\hat{\sigma})$ - равновесные плотность числа молекул и парнокорреляционная функция (равновесные величины известны для рассматриваемых систем и считаются заданными в развитой здесь теории), $b=2\pi\sigma^3/3$, $\eta=(5/16\sigma^2)(m/\pi\beta)^{1/2}$, $\lambda=75k_B/[64\sigma^2(\pi m\beta)^{1/2}]$ (где σ - эффективный диаметр молекулы газа или жидкости, m - масса молекулы газа или жидкости, k_B - постоянная Больцмана, $\beta=1/[k_BT]$), I - единичная матрица, I_3 - тензор третьего ранга со всеми компонентами, кроме диагональных, равными нулю, и диагональными компонентами, равными единице; $\hat{I}_4$ - декартов тензор четвертого ранга, составленный из произведений δ-символов Кронеккера $\delta_{ij}\delta_{ps}$ $(i,j,p,s=1,2,3)$, и $\hat{\sigma}^2$ - вектор, составленный из квадратов компонент единичного вектора $\hat{\sigma}$. Определение скалярных кинетических коэффициентов требует конкретизации геометрической постановки задачи и определяются в результате вычисления сверток тензорных кинетических коэффициентов с тензором скоростей сдвига (в случае вязкостей) и тензоров вторых пространственных градиентов флуктуаций температуры, с которыми тензорные кинетические коэффициенты входят в полученные в работе линеаризованные уравнения квазигидродинамики Навье-Стокса изучавшихся систем.

В пятой главе скалярные кинетические коэффициенты были определены для плотного, сильно негомогенного газа или жидкости в непосредственной близости полубесконечной плоской стенки, сформированной из молекул одного и того же сорта, и в случае такого же газа или жидкости, помещенных между двумя плоско-параллельными стенками (также состоящими из молекул одного и того же сорта), отстоящими друг от друга на расстоянии порядка нескольких диаметров молекул газа или жидкости. В первом случае определены два различных скалярных коэффициента сдвиговой вязкости и такое же количество скалярных коэффициентов теплопроводности, что соответствует интуитивному представлению о том, что диссипация импульса и энергии в направлениях, параллельных ограничивающей систему плоскости, и в направлении, перпендикулярном ей, должна отличаться. Во втором случае вследствие отсутствия составляющей континуальной скорости течения газа или жидкости в направлении, перпендикулярном ограничивающим плоскостям (направление z), внутреннее трение в системе описывается только одним скалярным коэффициентом сдвиговой вязкости $\eta_{slit}(z)$, зависящим от удаленности слоя текущей жидкости от ограничивающих поверхностей. В пределе нулевой частоты выражение для этого коэффициента имеет вид:

$$\eta_{slit}(z) = \eta n(z) \left\{ 4\pi\tau_\eta(z) \left[1 + \frac{3b}{2}\beta^0(z) \right]^2 + \frac{36}{5\pi}\, b^2\beta^0(z) \right\}, \qquad (9)$$

где при $\omega = 0$ $\tau_\eta^*(z) = \tau_\eta(z)$ и

$$\beta^0(z) \equiv \int_0^\pi d\theta \sin^3\theta \cos^2\theta \times n(z-\sigma\cos\theta)\, g(z, z-\sigma\cos\theta) \,. \qquad (10)$$

Отмечается хорошее согласие между вычисленными согласно формуле (10) значениями скалярной сдвиговой вязкости в случае простых, плотных, сильно негомогенных газов и жидкостей, заключенных в ультратонкие капиллярные поры, и экспериментальными данными, а также данными компьютерного моделирования, имеющимися в литературе. Показано также, что в случае плотных гомогенных газов и жидкостей полученные в работе тензорные выражения приводят к известным в литературе скалярным кинетическим коэффициентам соответствующих гомогенных систем.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Обобщен метод проекционного оператора Мори, в рамках которого предложена схема вывода обобщенного уравнения эволюции коллективных динамических переменных в произвольном порядке предложенной схемы, реализующих сокращенное описание сильно негомогенных систем многих частиц с термическими возмущениями.

2. Показано, что обобщенное уравнение Ланжевена для таких систем является является простейшим уравнением эволюции в рамках предложенной схемы.

3. На основе полученных обобщенных уравнений Ланжевена построена кинетическая теория смесей плотных, сильно негомогенных газов и жидкостей, находящихся во внешних потенциальных полях и/или заключенных в ультратонкие капиллярные поры твердых веществ, при этом учтена молекулярная структура стенок этих пор. Выведены соответствующие системы кинетических уравнений в случаях, когда реалистические потенциалы межмолекулярного взаимодействия молекул смеси между собой и с молекулами стенок поры могут быть представлены в виде сумм твердосферных и непрерывных притягивательных частей, убывающих быстрее, чем $1/r^2$ при $r \to \infty$.

4. В 13-моментном приближении Грэда решено кинетическое уравнение для плотного, сильно негомогенного флюида, находящегося во внешнем потенциальном поле и/или заключенного в узкую капиллярную пору со структурными стенками в состояниях, близких к равновесному. Получены системы нелокальных и линеаризованных навье-стоксовских уравнений квазигидродинамики.

5. Определены тензорные коэффициенты переноса простых, плотных, сильно негомогенных газов и жидкостей, в частности, тензоры сдвиговой и объемной вязкостей и теплопроводности.

Полученные явные выражения позволяют определить эти коэффициенты, если известны равновестные числовая плотность и парнокорреляционные функции такой системы, при этом геометрия поры может быть произвольной.

6. Показано, что полученные выражения для коэффициентов переноса значительно упрощаются в случае, если пора обладает "правильной" геометрией, т. е., некоторой симметрией (например, является щелевидной, цилиндрической или сферической). Получены явные упрощенные выражения для коэффициентов переноса в этом случае.

7. Обоснована гипотеза "сглаженной" числовой плотности Дэйвиса. Установлена процедура сглаживания и ее упрощения. Показано, что такая процедура имеет более сложную форму по сравнению с той, которая была предложена Дэйвисом эмпирически.

8. Проанализированы вклады в тензорные коэффициенты переноса, обусловленные межмолекулярным взаимодействием молекул флюида с молекулами стенок поры. Показано, что в непосредственной близости от стенок поры именно эти вклады могут быть ответственными за возможное падение локальной сдвиговой вязкости, что приводит к известному явлению скольжения молекулярного слоя флюида вдоль стенок поры.

9. Проанализированы частные случае плотных, сильно негомогенных газов и жидкостей. Получены простые выражения для тензорных и скалярных коэффициентов сдвиговой и объемной вязкостей и теплопроводности для таких газов и жидкостей, ограниченных полубесконечной плоской стенкой (обладающей молекулярной структурой), и тех газов и жидкостей, которые заключены в щелевидные поры, стенки которых обладают молекулярной структурой. Показано, что известные выражения для скалярных коэффициентов сдвиговой и обьемной вязкостей, предложенные Дэйвисом для последнего случая, являются частным случаем полученных автором выражений, и showed показно, что значения этих коэффициентов, вычисленные на основе предложенной автором теории, хорошо согласуются с известными результатами, полученными компьютерным моделированием таких систем, и с известными экспериментальными данными.

10. На всех этапах развитой теории показано, что она содержит

случай плотного гомогенного газа или жидкости как частный случай. Показано, что, в общем случае, коэффициенты переноса всегда имеют тензорную природу и найдены соответствующие явные выражения для таких тензоров в случае плотных гомогенных газов и жидкостей. Указана процедура, в результате которой получаются скалярные коэффициенты переноса, в частности, хорошо известные выражения для этих коэффициентов в случае плотных гомогенных газов или жидкостей.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Пожар Л.А. Обобщение метода проекционного оператора Мори для динамической системы с термическими возмущениями. - Препринт №12-88, Харьков, изд.-во ФТИНТ АН УССР, 1988. - 28 с.

2. Пожар Л.А. Обобщенное уравнение эволюции скалярной динамической переменной в случае нелинейной реакции системы на термические возмущения // УФЖ. - 1989. - 34, № 5. - с. 779-788.

3. Pozhar L.A., Gubbins K.E. Dense inhomogeneous fluids: functional perturbation theory, the generalized Langevin equation, and kinetic theory // J. Chem. Phys. - 1991. - 94, No.2. - pp. 1367-1384.

4. Rhykerd C., Tan Z., Pozhar L.A., Gubbins K.E. Properties of simple fluids in carbon micropores // J. Chem. Soc. Faraday Trans. - 1991. - 87, No.13. - pp. 2011-2016.

5. Jiang S., Rhykerd C.L., Balbuena P.B., Pozhar L.A., Gubbins K.E. Adsorption and diffusion of methane in carbon pores at low temperatures // In: Fundamentals of adsorption. Proceedings of the Fourth international conference on fundamentals of adsorption, Kyoto, May 17-22, 1992. - Tokyo: Kodansha, 1993. - pp. 301-308.

6. Pozhar L.A., Gubbins K.E., Percus J.K. Generalized compressibility equation for inhomogeneous fluids at equilibrium // Phys. Rev. E. - 1993. - 48, No.3. - pp. 1819-1821.

7. Pozhar L.A., Akhmatskaya E.V. The transport properties of simple dense inhomogeneous fluids confined in narrow capillary pores // In: Condensed matter: science & industry. - Lviv: ICMP, 1993. - p. 242.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gray C.G., Gubbins K.E. Theory of molecular fluids. Vol. 2. - Oxford: Clarendon Press, 1984 - 625 p.

2. Davis H.T. Kinetic theory of flow in strongly inhomogeneous fluids // Chem. Eng. Comm. - 1987.- 58, No.2, pp. 413-430; Davis H.T. Kinetic theory of inhomogeneous fluids: tracer diffusion // J. Chem. Phys. - 1987. - 86, No.3, pp. 1474-1477.

3. Zwanzig R. Lectures in theoretical physics. - New York: Interscience, 1961. - 342 p.

4. Mori H. Transport, collective motion and Brownian motion // Progr. Theor. Phys. - 1965. -33, No.3. - pp. 423-455.

5. Akcasu A.Z., Duderstadt J.J. Derivation of kinetic equations from the generalized Langevin equation // Phys. Rev. - 1969. - 188, No.1. - pp. 479-486.

6. Pozhar L.A., Gubbins K.E. Dense inhomogeneous fluids: Functional perturbation theory, the generalized Langevin equation and kinetic theory // J.Chem.Phys.- 1991.-94, No.2.- pp. 1367-1384.

Ответственный за выпуск - кандидат физико-математических наук Цой Г.М.

Подписано к печати 14.02.1994 г. Объем 1 п.л.
Формат 60x84 1/16. Заказ 19. Тираж 100 экз. Бесплатно.

Ротапринт ФТИНТ АН Украины, Харьков-164, пр. Ленина, 47.