

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Новосибирский государственный архитектурно-
строительный университет (Сибстрин)»

На правах рукописи



Белкин Александр Анатольевич

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ДИСПЕРСНЫХ ЖИДКОСТЯХ,
ВКЛЮЧАЯ НАНОЖИДКОСТИ

01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы

Диссертация

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант

доктор физико-математических наук,

профессор Рудяк Валерий Яковлевич

Новосибирск – 2017

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Обобщенные уравнения гидромеханики	22
1.1. Основы вывода уравнений переноса методами неравновесной статистической механики	23
1.2. Динамическое описание многокомпонентной дисперсной системы	29
1.3. Квазиравновесная функция распределения	33
1.4. Неравновесная функция распределения	36
1.5. Обобщенные определяющие соотношения	41
1.6. Флуктуационно-диссипационные соотношения и коэффициенты переноса	44
Глава 2. Уравнения гидромеханики сильно неравновесных дисперсных систем и систем с внутренними вращениями	48
2.1. Уравнения переноса сильно неравновесных систем	48
2.2. Уравнения переноса систем с вращательными степенями свободы	53
2.3. Сопоставление с известными моделями	63
Глава 3. Моделирование равновесных свойств жидкостей и нежидкостей методом молекулярной динамики	69
3.1. Основы и алгоритмы метода молекулярной динамики	73
3.1.1. Начальные и граничные условия	74
3.1.2. Твердые сферы	75
3.1.3. Молекулы с непрерывным потенциалом взаимодействия	77
3.2. Оптимизация метода, программное обеспечение	85
3.3. Погрешности моделирования методом молекулярной динамики	95

3.4.	Равновесные характеристики однородных и дисперсных систем	100
3.4.1.	Критерии достижения равновесного состояния	101
3.4.2.	Давление	103
3.4.3.	Радиальная функция распределения	109
3.4.4.	Автокорреляционная функция скорости	112
3.5.	Фазовый переход жидкость–твердое тело в наножидкости . . .	121
Глава 4. О механизмах процессов переноса в наножидкостях и особенностях взаимодействия наночастиц с несущей средой		
4.1.	Особенности процессов переноса в наножидкостях	132
4.1.1.	Флуктуационно-диссипационные теоремы	132
4.1.2.	Характер релаксации корреляционных функций.	133
4.2.	Флуктуации в наножидкости	141
4.3.	О силе сопротивления, действующей на наночастицу в жидкости	149
4.3.1.	Сила сопротивления при стационарном движении	153
4.3.2.	Сила сопротивления при тепловом движении	158
4.3.3.	Сила, действующая на частицу в наноканале	165
Глава 5. Коэффициенты переноса наножидкостей		
5.1.	Методика определения коэффициентов переноса	168
5.2.	Диффузия наночастиц в жидкостях	175
5.2.1.	Автокорреляционная функция скорости наночастицы .	182
5.2.2.	Результаты моделирования коэффициента диффузии наночастиц	187
5.3.	Вязкость наножидкостей	194
5.3.1.	Коэффициент вязкости гомогенной системы	197
5.3.2.	Коэффициент вязкости наножидкости	201
5.4.	Теплопроводность наножидкостей	207

5.4.1.	Корреляционная функция потока тепла	211
5.4.2.	Коэффициент теплопроводности	216
Глава 6. Статистическое описание и моделирование флюидов		
в стесненных условиях и их течений		223
6.1.	Моделирование течений в наноканалах	224
6.1.1.	Методика моделирования нанотечений	231
6.1.2.	Особенности движения жидкостей в наноканалах	233
6.2.	Статистическая теория процессов переноса в стесненных усло- виях	243
6.2.1.	Статистическое описание флюида в стесненных условиях	244
6.2.2.	Неравновесная функция распределения	247
6.2.3.	Определяющие соотношения и коэффициенты переноса	251
6.2.4.	Молекулярно-динамическое моделирование эффектив- ной вязкости флюида в плоском канале	259
Заключение		264
Список литературы		267
Приложение А. Значения параметров аппроксимации для ко- эффициента сопротивления движению наночастицы		
		299
Приложение Б. Параметры АКФС наночастицы и ее коэффи- циенты диффузии		
		301

Введение

Актуальность проблемы описания процессов переноса в дисперсных системах связана прежде всего с их широким распространением в природе и технических приложениях. Под дисперсной средой обычно понимается совокупность двух или большего числа фаз различного или одинакового агрегатного состояния. Примерами таких систем являются эмульсии (биологические жидкости, нефть, лакокрасочные материалы), суспензии (взвеси, ил), газовзвеси (дым, запыленные газы), твердые композиционные материалы. В сущности, чистые газы и жидкости являются простыми моделями, не способными описать широкого круга физико-химических процессов в реальных системах. К дисперсным системам относят также капиллярные и пористые системы. Многие исследовательские и практические задачи требуют знания особенностей и свойств процессов переноса дисперсных веществ. Здесь можно упомянуть изучение запыленных течений, разработку технологий смешения, фильтрации, нанесения покрытий, проектирование летательных аппаратов, химических реакторов. Ясно, что этот перечень очень широк и постоянно пополняется задачами научно-технической поддержки новейших технологий. В то же время систематизированная теория процессов переноса в дисперсных средах пока не построена.

Гидродинамическое описание в дисперсных системах существенно усложняется по сравнению с гомогенной средой. С увеличением масс и размеров дисперсных частиц увеличивается и разница в характерных параметрах компонентов системы. В достаточно быстрых релаксационных процессах реализуется ситуация, когда каждый компонент обладает собственными локальными температурой и гидродинамической скоростью. Такой многожидкостный режим течения является типичным и требует вывода соответствующих уравнений гидродинамики. Кроме того, в дисперсных средах стано-

вится принципиальным учет вращательных степеней свободы частиц. Нелокальность и запаздывание взаимодействий также могут приводить к важным поправкам в уравнениях. Вывод уравнений переноса, учитывающих специфику дисперсных систем, проводится в нескольких направлениях. Это прежде всего феноменологические методы, основанные на механике сплошных сред [14, 15, 45, 102, 142, 143, 181, 274], и методы, связанные с решением кинетических уравнений [19, 20, 37, 96, 162].

При феноменологическом выводе уравнений переноса используется модель многожидкостного континуума с взаимопроникающим движением компонентов, которая была сформулирована Х.А. Рахматулиным [49]. Уравнения переноса парциальных макроскопических переменных следуют непосредственно из законов сохранения массы, импульса и энергии. Ключевым вопросом является вопрос замыкания уравнений переноса, то есть определения связи между потоками и термодинамическими силами (в частности, градиентами скорости и температуры). Для ее решения используются принципы термодинамики необратимых процессов: предположения линейности по термодинамическим силам, взаимности (принцип Онзагера), симметрии (принцип Кюри).

Этот подход, обладая рядом несомненных преимуществ, имеет однако и недостатки. В частности, линейность уравнений переноса ограничивает их область применимости. Проблемой является и большое количество неизвестных коэффициентов переноса. Экспериментальное определение многих коэффициентов, например перекрестной вязкости, затруднено. В связи с этим для вывода определяющих соотношений в феноменологическом подходе используются методы осреднения, в основном по пространству [44, 45, 142] или времени [187].

Обычно методы осреднения применяются к монодисперсной системе, состоящей из односвязной несущей фазы и дисперсных включений. Предпола-

гается, что внутри объема, занимаемого каждой фазой, справедливы уравнения однофазной гидромеханики. Применение методов осреднения приводит к появлению в определяющих соотношениях пульсационных составляющих, аналогичных рейнольдсовым напряжениям в теории турбулентности. Предположение малости этих величин справедливо также лишь при малой концентрации дисперсных частиц и при малых диффузионных скоростях и температурах. Результатом осреднения является и то, что тензоры напряжений каждой из фаз определяются лишь градиентами скоростей соответствующей фазы. Необходимо заметить, что проблема замыкания уравнений переноса наиболее остро стоит в гидродинамических течениях, где эффекты вязкости принципиальны. Напротив, в газодинамических течениях можно говорить о том, что существующие феноменологические модели описывают широкий класс сред и течений [31, 45].

При кинетическом подходе к выводу уравнений переноса рассматриваются смеси разреженных газов. Первые шаги в создании неравновесной молекулярно-кинетической теории были сделаны Л. Больцманом [127], который получил уравнение для одночастичной функции распределения, носящее его имя. Попытки решения уравнения Больцмана были успешно завершены С. Чепменом и Д. Энскогом [104, 131, 152], которые вывели уравнения переноса и получили выражения для коэффициентов переноса. Тем самым была в основном построена кинетическая теория разреженных газов, результаты которой подтверждены экспериментально. Более современные методы решения уравнения Больцмана предложены позднее в работах Г. Грэда [167] (моментный метод), П. Резибуа [50] (метод гидродинамических мод).

К сожалению, ситуация с экспериментальной проверкой усложняется в случае смесей газов. Некоторые коэффициенты переноса оказываются трудноизмеримыми. Непросто определить параметры потенциала взаимодействия молекул разных сортов. Что касается гетерогенных сред, то в их кинети-

ке происходят качественные изменения, построение кинетического описания оказывается возможным не для всех классов газозвесей. Было установлено, что кинетические уравнения удастся построить лишь для ультра- и мелко-дисперсных газозвесей [24, 55]. При этом уравнение больцмановского типа будет адекватно описывать лишь системы с разреженным несущим компонентом [62]. В других случаях становится несправедливым приближение парного взаимодействия для частицы. Тем не менее для газовых смесей и ультрадисперсных разреженных газозвесей кинетическая теория применялась неоднократно, в том числе для описания двухжидкостного режима. Кинетические уравнения решались с помощью вариантов метода Чепмена–Энскога [19, 20, 96, 162], Грэда [37], рассматривались процессы химических превращений [33]. Для газозвесей с высокой плотностью несущего газа кинетическое описание оказывается невозможным, для других сред строгая кинетическая теория только строится [23, 24, 54, 55, 233].

Проблемы, возникающие при феноменологическом и кинетическом описаниях процессов переноса в дисперсных средах, заставляют искать альтернативную методику исследования. Можно сформулировать предъявляемые к ней основные требования. Получаемые уравнения гидродинамики должны быть замкнутыми. Такая методика должна давать принципиальную возможность расчета коэффициентов переноса. Она должна быть максимально более общей, применимой для систем с различной плотностью и различными микроскопическими свойствами. Этим требованиям удовлетворяют методы неравновесной статистической механики.

Теоретические основы этого направления были заложены в работе Н.Н. Боголюбова [13]. В частности, в ней была высказана гипотеза о сокращении уровня описания системы в ходе ее эволюции. Для того, чтобы охарактеризовать N -частичную систему, приведенную в неравновесное состояние, в общем случае необходимо знать полную функцию распределения F_N . Затем молеку-

лы приобретают определенное сходство и по свойствам одной из них можно получать информацию о состоянии всего газа, которое теперь описывается кинетическим уравнением. Характерным временем релаксации здесь является время взаимодействия между молекулами. Далее число параметров, необходимых для полного описания системы, еще более сокращается. Например, для чистого газа параметрами являются только пять первых моментов функции распределения. Газ при этом остается в неравновесном состоянии, так как они зависят от пространственной координаты и времени. Этот этап развития системы соответствует гидродинамическому уровню ее описания, именно на нем становится возможным в явном виде построить функцию распределения F_N и выражения для коэффициентов переноса. В жидкости кинетический этап эволюции отсутствует и гидродинамический режим течения устанавливается очень быстро.

Первые строгие результаты методами статистической механики были получены Р. Кубо. Он построил теорию линейного отклика на механические возмущения, то есть те, которые можно описать добавками в гамильтониан системы. Им было показано, что ток в системе заряженных частиц в линейном приближении пропорционален электрическому полю, причем коэффициент пропорциональности зависит от равновесных молекулярных свойств системы, а именно от корреляционной функции тока [197]. Кубо рассмотрел широкий класс механических возмущений и сформулировал флуктуационно-диссипативную теорему, связывающую равновесные свойства системы и ее восприимчивость внешним возмущениям. Формулы для коэффициентов переноса, выражающие эту связь, носят имена Грина и Кубо, поскольку впервые их вид был получен в работах М. Грина [169–171].

Более трудной задачей оказалось определение реакции на термические возмущения, связанные с пространственной неоднородностью термодинамических полей. Однако и она была решена. В 1958 году Х. Мори построил

неравновесную функцию распределения, взяв в рамках линейной теории локально—равновесное состояние в качестве первого приближения [212]. Для термических коэффициентов переноса удалось получить формулы Грина — Кубо. Позднее результаты Мори были уточнены с помощью других теорий, в частности методов "непотенциальных сил" (Д. Мак Леннан, [207]) и неравновесного статистического оператора (Д.Н. Зубарев, [30]). Эти методы дают одинаковые результаты в предельных случаях и могут применяться в зависимости от удобства в решении конкретной задачи.

Попытки вывода подобным образом уравнений многожидкостной гидродинамики сталкиваются с определенными трудностями. Единственной известной автору работой в этой области является статья В.А. Савченко [93], где использовался метод Зубарева [30]. В ней рассматривалась произвольная система l компонент частиц с потенциальным взаимодействием. Однако уравнения гидродинамики выведены только для эйлеровского приближения, без учета вязкости и теплопроводности. Кроме того, в [93] для получения неравновесной функции распределения использовалось предположение о линейности относительно термодинамических сил и слабости межкомпонентного взаимодействия. В дисперсной же среде взаимодействие разных компонентов может не являться слабым.

Основной проблемой при использовании методов статистической механики является расчет коэффициентов переноса. Получающиеся выражения для кинетических коэффициентов чрезвычайно общие, их вид одинаков для широкого класса сред с различным внутренним строением, потенциалом взаимодействия и другими характеристиками. С одной стороны, это безусловное достоинство. Однако явный расчет коэффициентов оказывается затруднителен, так как приходится решать N —частичную задачу определения корреляционных функций системы. Точных аналитических выражений для корреляций в дисперсных средах средней и высокой плотности пока не существует.

Единственным способом расчета многих корреляционных функций сегодня остается прямое численное моделирование методом молекулярной динамики (МД) [232]. Даже ячейки с небольшим числом моделей молекул ($10^2 - 10^4$) позволяют определять с хорошей точностью объемные свойства реальных газов и жидкостей при правильном подборе параметров модели. Быстрый прогресс компьютерных технологий приводит к тому, что все более сложные среды, в том числе дисперсные, могут быть прототипами для численного моделирования.

Численный расчет эволюции системы обладает рядом существенных преимуществ: повторяемость, возможность точно задавать и менять в широких пределах параметры модели, доступ к полной информации о структуре среды на микроскопическом уровне. Многие простые модели, например газ твердых сфер, являются единственным экспериментальным инструментом не только для проверки, но и для развития различных теоретических предпосылок. Так, степенное поведение длинноволновых частей корреляционных функций впервые было обнаружено в численных экспериментах Б. Алдера и Т. Вайнрайта [111], и лишь затем обосновано теоретически [153, 154]. Группа Алдера также впервые рассчитала коэффициенты переноса чистого газа твердых сфер методом молекулярной динамики [109–111, 113].

Численные расчеты моделей смесей газов и жидкостей затруднены тем, что требуют большого числа частиц, а следовательно, и больших вычислительных мощностей. Тем не менее такие исследования ведутся. Так, группой Д. Эрпенбека было проведено моделирование характеристик модельных систем твердых сфер разных плотностей, соответствующих по параметрам смеси $He - Xe$ [156–158]. Ими были получены и сопоставлены с энскоговской теорией плотных газов значения коэффициентов сдвиговой вязкости, теплопроводности, термодиффузии. Следует заметить, что исследованные кинетические коэффициенты соответствуют смеси (односкоростному и однотем-

пературному) режиму течения. Расчеты характеристик многожидкостного режима пока нигде не проводились.

Новым и чрезвычайно востребованным классом дисперсных систем стали наножидкости различного состава. Наножидкостью называют двухфазную систему, состоящую из несущей среды (жидкости или газа) и наночастиц с характерными размерами от 1 до 100 нм. Типичными несущими жидкостями является вода или какие-либо органические жидкости (этиленгликоль, масла, биологические жидкости), полимерные растворы и т.д. В качестве наночастиц обычно выступают частицы химически устойчивых металлов, оксидов металлов, в последнее время активно исследуются свойства композитных наночастиц. Термин наножидкость появился сравнительно недавно, хотя коллоидная химия уже несколько последних десятилетий интенсивно изучает коллоидные растворы, к которым могут быть отнесены и наножидкости. В коллоидной химии, однако, основной интерес был связан с изучением различных поверхностных явлений. Кроме того, здесь практически не изучались собственно наножидкости, т.е. жидкости, дисперсным компонентом в которых являются только наночастицы. Исследование физики наножидкостей и их свойств переноса началось сравнительно недавно. Оно было инициировано использованием в различных приложениях. Малые размеры наночастиц определяют специфичные свойства наножидкостей. В отличие от крупных дисперсных частиц наночастицы практически не седиментируют, они не подвергают эрозии каналы, по которым движутся. По этим и некоторым другим причинам наножидкости уже сегодня с успехом используются

- в химических процессах, включая катализ;
- для охлаждения различных устройств;
- при создании новых систем транспортировки и производства тепловой энергии;
- при создании новых лекарственных и косметических препаратов;

- при создании систем очистки воздуха и воды;
- при создании новых смазочных материалов, лаков и красок.

Этот перечень можно продолжить, однако во всех случаях ключевую роль играют процессы переноса в наножидкостях и характер их течений.

Однако использование наножидкостей станет возможным лишь в том случае, если можно будет заранее предсказывать их свойства. Это в свою очередь требует понимания механизмов переноса в наножидкостях. Несмотря на немалый накопленный фактический материал, как экспериментальный, так и теоретический (см. например [191, 202] и цитируемую там литературу), здесь все еще отсутствуют систематические данные, результаты экспериментов часто противоречивы. Связано это в том числе и с объективными причинами, осложняющими проведение соответствующих экспериментов. В частности, пока не удастся точно контролировать размеры и однородность распределения наночастиц, создавать монодисперсные наножидкости, добавление наночастиц может приводить к изменению реологии жидкости. Становится невозможным определить, как будут меняться свойства переноса наножидкостей при варьировании того или иного параметра системы: материала наночастиц, их формы, размеров, объемной концентрации и т.п. Отсутствует и физическое понимание наблюдаемых эффектов. В таких условиях перспективным представляется использовать МД моделирование свойств переноса наножидкостей. Моделирование методом имеет ряд неоспоримых преимуществ, в числе которых строгого контроля параметров наножидкости и возможность варьирования каждого из них при фиксации остальных параметров. Несмотря на сложности моделирования этим методом наножидкостей, вызванные прежде всего разницей размеров и масс молекул и наночастиц, такие работы сейчас появляются, их описание приведено в главе 5 диссертации.

Наряду с практическим интересом, очевидна и фундаментальная составляющая проблемы изучения процессов переноса в наножидкостях. Сегодня

уже ясно, что они не описываются классическими теориями, в частности, неприменимыми становятся соотношения Эйнштейна для диффузии броуновской частицы и эффективной вязкости, формула Максвелла для теплопроводности, и другие классические соотношения.

Таким образом, исследование процессов переноса в дисперсных жидкостях (в том числе наножидкостях) является важной и актуальной задачей.

Целью работы является построение из первых принципов замкнутой теории процессов переноса дисперсных жидкостей и молекулярно-динамическое моделирование свойств переноса наножидкостей и нанотечений. Для реализации этой цели были поставлены и решены следующие основные **задачи**:

1. Построение нелинейных уравнений гидромеханики и определяющих соотношений для дисперсных флюидов, в том числе с внутренними вращениями.

2. Создание вычислительного инструментария для моделирования свойств переноса и определения коэффициентов переноса на базе метода МД.

3. Моделирование методом МД силы сопротивления, действующей на наночастицу и ее коэффициента диффузии.

4. МД моделирование и изучение вязкости и теплопроводности наножидкостей.

5. Развитие статистической теории процессов переноса флюидов в стесненных условиях и МД моделирование таких процессов.

Методы исследований

В работе для построения уравнений переноса и определяющих соотношений для дисперсных флюидов используются методы неравновесной статистической механики, а для определения коэффициентов переноса, изучения процессов переноса и теплофизических свойств на микроскопическом уровне – метод молекулярной динамики.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Нелинейные уравнения гидромеханики дисперсных жидкостей, соответствующие многожидкостному уровню их описания, определяющие соотношения для таких жидкостей и формулы для коэффициентов переноса.

2. Результаты моделирования и изучения силы сопротивления, действующей на наночастицу, а также определяющих эту силу флуктуаций плотности и импульса молекул несущей среды вблизи ее поверхности.

3. Результаты моделирования автокорреляционной функции скорости и коэффициента диффузии наночастиц.

4. Данные о вязкости и теплопроводности наножидкостей.

5. Данные о характеристиках течений в наноканалах.

6. Статистическая теория процессов переноса флюидов в стесненных условиях и результаты моделирования вязкости флюидов в наноканалах.

Научная новизна работы

В диссертационной работе получены следующие новые результаты:

1. Построены нелинейные уравнения гидромеханики и определяющие соотношения для многожидкостного режима течения дисперсных флюидов, в том числе с вращательными степенями свободы. Получены формулы для коэффициентов переноса.

2. Изучены флуктуации плотности и скорости базовой жидкости, создаваемые наночастицами. Показано, что наночастицы структурируют жидкость. Обнаружена вихревая структура, формируемая наночастицей и определяющая дальнейшую релаксацию ее скорости.

3. Методом молекулярной динамики установлено, что сила сопротивления движению наночастиц диаметром до $10\div 15$ нанометров в жидкостях не описывается законом Стокса, коэффициент сопротивления является нестационарным.

4. Изучена релаксация автокорреляционной функции скорости наноча-

стицы. Определены зависимости параметров ее аппроксимации от характеристик наножидкости.

5. Установлено, что коэффициент вязкости наножидкостей зависит от размера частиц и их материала.

6. Развита неравновесная статистическая механика процессов переноса флюида в стесненных условиях.

7. Установлено, что вязкостью флюида в наноканале можно управлять, изменяя материал стенок канала.

Теоретическая и практическая значимость, внедрение результатов

В диссертации сформулированы теоретические положения, которые являются важными для развития механики жидкости, газа и плазмы. В частности, построены нелинейные обобщенные уравнения гидромеханики для многожидкостного режима описания дисперсных сред. Исследованы механизмы влияния наночастиц на коэффициенты переноса наножидкостей, показано определяющее значение структурирования жидкости и генерации частицами флуктуаций скорости ее молекул. Развита неравновесная статистическая механика флюидов в стесненных условиях, установлено, что коэффициенты переноса флюида уже не являются только его собственными характеристиками и зависят от свойств окружения.

Результаты работы могут быть использованы в современных системах теплопередачи и теплоотвода, технологиях МЭМС (микроэлектромеханических систем) и нанотехнологиях, химических технологиях, включая катализ, производстве лакокрасочных, смазочных материалов, нефте- и газодобыче и многих других перспективных технологиях. В частности, могут быть использованы рекомендации по управлению коэффициентами переноса наножидкостей и гидравлическим сопротивлением наноканалов.

Тематика работы соответствует следующим критическим технологиям

РФ

- создание энергосберегающих систем транспортировки, распределения и использования энергии
- компьютерное моделирование наноматериалов, наноустройств и нанотехнологий

и приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники

- индустрия наносистем
- энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика.

Результаты работы использовались в учебном процессе аспирантов НГА-СУ (Сибстрин) специальности 01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы.

Результаты диссертации использованы при выполнении следующих проектов:

1. АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» Министерства образования и науки Российской Федерации, проект №2.1.1.471 «Исследование процессов релаксации и переноса наночастиц в газах и жидкостях», 2006–2008, (руководитель – В.Я. Рудяк).

2. ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» Министерства образования и науки Российской Федерации, проекты: №П230 «Применение наножидкостей в качестве активных элементов перспективных систем транспортировки тепла и энергетических установок», 2009–2011 (руководитель – В.Я. Рудяк), №14.740.11.0579 «Моделирование микротечений жидкостей и наножидкостей», 2010–2012 (руководитель – А.А. Белкин), №14.В37.21.1639 «Компьютерное моделирование микро- и нанотечений в каналах с наноструктурированной поверхностью при наличии фазовых переходов», 2012–2013, (руководитель – А.А. Белкин).

3. Российский научный фонд, проект №14-19-00312 «Экспериментальное изучение и моделирование течений дисперсных флюидов, включая наножидкости, в каналах микросистемной техники различного назначения»,

2014–2016 (руководитель – В.Я. Рудяк).

4. Российский фонд фундаментальных исследований, проекты: №01-01-00045 «Моделирование процессов переноса в дисперсных жидкостях», 2001–2003 (руководитель – В.Я. Рудяк), №04-01-00106 «Моделирование процессов переноса и релаксации наночастиц в жидкостях и газах», 2004–2006 (руководитель – В.Я. Рудяк), №07-08-00164 «Моделирование течений гомогенных и гетерогенных сред в микро- и наноканалах», 2007–2009 (руководитель – В.Я. Рудяк), №10-01-00074 «Изучение свойств переноса наножидкостей и характеристик их микротечений», 2010–2012 (руководитель – В.Я. Рудяк), №13-01-00052 «Моделирование и изучение структуры наножидкостей и процессов переноса в них», 2013–2015 (руководитель – В.Я. Рудяк).

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность обоснована использованием математических моделей, построенных на основе фундаментальных законов сохранения и статистического описания, применением эффективных и теоретически обоснованных вычислительных алгоритмов и проверкой работоспособности разработанных алгоритмов на тестовых задачах, сопоставлением с известными теоретическими моделями, экспериментальными данными и данными моделирования.

Материалы диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: European Conference on Microfluidics (2008, 2010, 2012, 2014), Micro and Nano Flows Conference (2011, 2014), Diffusion in Solids and Liquids (2011, 2013), Rarefied Gas Dynamics (2006, 2008), Methods of Aerophysical Research (2008, 2009), Physics of Liquid Matter: Modern Problems (2011, 2014), Сопряженные задачи механики, информатики и экологии (2007, 2009, 2016), Фундаментальные основы МЭМС- и нанотехнологий (2009, 2010, 2011, 2012, 2015), Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах (2009), Современные проблемы динамики разреженных газов (2013), Всероссийская конференция по теплофизическим свойствам веществ (2014), Поля-

ховские чтения (2012, 2015).

Публикация результатов

Результаты достаточно полно представлены в 35 публикациях, в том числе:

- в 18 статьях в отечественных и зарубежных журналах из перечня ВАК: [8, 69, 72, 73, 76, 79–84, 86, 90, 243–245, 247, 252],
- в коллективной монографии [250],
- в 13 материалах конференций [9–11, 91, 92, 237–240, 242, 248, 249, 251],
- в 3 препринтах [77, 78, 85].

Личный вклад диссертанта

Диссертация является обобщением исследований автора с 1994 года, выполненных им в Новосибирском государственном архитектурно-строительном университете (НГАСУ (Сибстрин)). Представленные в работе результаты получены автором, под его руководством или при непосредственном участии. Выбор направлений исследований, постановка задач, анализ и обобщение полученных результатов осуществлялись совместно с научным консультантом, доктором физико-математических наук профессором В.Я. Рудяком. Уравнения переноса для слабонервновесных процессов в дисперсных средах получены совместно с В.Я. Рудяком, уравнения для сильнонервновесных процессов и для систем с вращательными степенями свободы, формулы для коэффициентов переноса построены автором лично. Алгоритмы и программы молекулярно-динамического моделирования однофазных и нанодисперсных сред разработаны и верифицированы диссертантом. Исследование влияния наночастиц на фазовый переход жидкость-твердое тело проводилось совместно с В.Я. Рудяком. Микрофлуктуации плотности и скорости базовой жидкости, создаваемые наночастицами, изучены диссертантом лично. Исследования релаксации скорости наночастиц и их коэффициента диффузии проводились совместно с кандидатом физико-математических наук доцентом Г.В. Харла-

мовым. При изучении силы сопротивления движению наночастиц, коэффициентов вязкости автор руководил исследованиями кандидата технических наук доцента Е.А. Томилиной и старшего преподавателя В.В. Егорова, существенная часть работ была проведена лично диссертантом. Неравновесная статистическая механика процессов переноса флюида в стесненных условиях построена в соавторстве с В.Я. Рудяком, моделирование вязкости флюида в наноканале выполнено диссертантом лично.

Структура и объем работы Работа состоит из шести глав, введения, заключения, списка литературы из 286 наименований и двух приложений.

В первой главе приведено описание построения уравнений многожидкостной гидромеханики, неравновесной функции распределения, определяющих соотношений для потоков и межфазных сил, формул для коэффициентов переноса.

Во второй главе результаты главы 1 обобщаются на системы с вращательными степенями свободы и сильно неравновесные системы.

В третьей главе приведено описание алгоритма метода МД и предложенной методики его оптимизации, а также описывается применение метода для расчета равновесных свойств однородных систем и наножидкостей. Рассматриваются основные характеристики таких систем: автокорреляционная функция скорости, давление, парная конфигурационная функция и т.д. Изучается влияние наночастиц на фазовый переход жидкость – твердое тело.

Четвертая глава посвящена изучению механизмов релаксации автокорреляционной функции скорости наночастиц, влиянию на эти механизмы микрофлуктуаций плотности и скорости несущей среды, генерируемых самой частицей. Здесь же методом МД изучены особенности силы сопротивления движению наночастиц в жидкостях.

В пятой главе приводятся результаты МД моделирования коэффициентов переноса: коэффициента диффузии наночастиц в жидкостях, эффек-

тивных коэффициентов вязкости и теплопроводности наножидкостей. Изучаются зависимости коэффициентов переноса наножидкостей от размера частиц, их материала, свойств несущей жидкости.

В шестой главе приведены результаты моделирования течений в наноканалах, статистическая теория процессов переноса флюида в стесненных условиях и результаты изучения методом МД вязкости флюида в плоском наноканале.

Объем диссертации – 302 страницы. Текстовая часть иллюстрируется 71 рисунком, диссертация содержит 22 таблицы.

Глава 1

Обобщенные уравнения гидромеханики

Дисперсные системы являются средами со сложной внутренней структурой. Поэтому трудно надеяться, что в рамках какой-либо одной модели удастся описать все разнообразие явлений, происходящих в них. При построении теорий процессов переноса в первую очередь должен ставиться вопрос о соответствии полученных результатов вполне определенному классу многофазных систем. Очевидна необходимость классификации таких систем. Различные классификации были предложены, например, в работах С. Соу [95], Р.И. Нигматулина [45], В.Я. Рудяка [57]. В последней из этих работ использовано несколько определяющих признаков: агрегатное состояние, соотношение внутренних структурных размеров, плотность дисперсной среды. В частности, для газовзвесей (а) и суспензий (б), исходя из размера дисперсных частиц, выделены следующие основные типы

- ультрадисперсные $\sigma_p \geq \sigma_f$, $M \gg m$ (а, б)
- мелкодисперсные $\sigma_p \sim r_{fg} \sim \sqrt{\varepsilon_f} \lambda_f$ (а), $\sigma_f \ll \sigma_p \ll r_{fl} \sim \sqrt{\sigma_f L_h}$ (б)
- среднедисперсные $\sigma_p \leq \lambda_f$ (а), $\sigma_p \sim r_{fl} \sim \sqrt{\sigma_f L_h}$ (б)
- крупнодисперсные $\lambda_f < \sigma_p \ll L_h$ (а), $r_{fl} < \sigma_p \ll L_h$ (б)

Здесь введены следующие величины: m , σ_f , M , σ_p — массы и диаметры молекулы несущей фазы и дисперсной частицы соответственно, λ_f , λ_p — длины свободного пробега молекул и частиц, r_{fg} , r_{fl} — бесконечно малый кинетический масштаб несущего газа и гидродинамический — несущей жидкости соответственно, n_f — объемная концентрация молекул несущей фазы, $\varepsilon_f = n_f \sigma_f^3$ — ее вириальный параметр, L_h — характерный линейный размер

системы. Приведенная выше классификации предназначена прежде всего для выделения категорий сред, описываемых в рамках одинаковых моделей.

Так, кинетические уравнения удается построить лишь для ультра- и мелкодисперсных газовзвесей [24, 55]. При этом уравнение больцмановского типа будет адекватно описывать лишь системы с разреженным несущим компонентом ($\varepsilon_f^{1/3} \ll 1$) [62]. В других случаях становится несправедливым приближение парного взаимодействия для частицы. Для газовзвесей с высокой плотностью несущего газа и суспензий кинетическое описание оказывается невозможным [23, 24, 54, 55, 233].

В то же время неравновесная статистическая механика, методы которой используются в данной работе, обладает универсальностью и применима для систем с различной плотностью и различными микроскопическими свойствами.

Ключевой проблемой при построении уравнений переноса дисперсных сред является проблема их замыкания, для решения которой необходимо построить неравновесную функцию распределения, соответствующую многожидкостному уровню описания системы. В данной работе для этого используется предложенный в работах [52, 53] метод проекционного оператора, позволяющий естественным образом исследовать явления переноса не только в гомогенных, но и в гетерогенных системах, а также строить нелинейные уравнения переноса.

1.1. Основы вывода уравнений переноса методами неравновесной статистической механики

Методы неравновесной статистической механики, использованные в данной работе для построения уравнений переноса¹ макроскопически на-

¹ Эти уравнения являются обобщениями классических уравнений гидродинамики.

блюдаемых величин из первых принципов, являются чрезвычайно мощными и универсальными. Они оказываются удобными в том числе для описания процессов переноса в ультра и нанодисперсных системах, включая и поровые системы, и микроканалы. С их помощью удастся учесть такие принципиально важные эффекты, как многомасштабность системы, различие скоростей и температур ее компонентов, пространственная и временная нелокальность.

Неравновесная статистическая механика естественным образом связывает свойства отдельных тел, составляющих большой ансамбль (в случае газов и жидкостей это молекулы, ионы, дисперсные частицы), с характеристиками ансамбля в целом. Для этого макроскопически наблюдаемым величинам, плотности $A(\mathbf{r}, t)$ ставятся в соответствие динамические плотности $\hat{A}(\mathbf{r}, \mathbf{q}, \mathbf{p})$, такие, что

$$A(\mathbf{r}, t) = \int \hat{A}(\mathbf{r}, \mathbf{q}, \mathbf{p}) F_N(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) d\Gamma = \langle \hat{A}(\mathbf{r}, \mathbf{q}, \mathbf{p}) \rangle. \quad (1.1)$$

Здесь $d\Gamma = d\Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ — элемент объема в $6N$ -мерном фазовом пространстве $\Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{p})$; $\mathbf{q} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, $\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$, \mathbf{r}_i , \mathbf{p}_i — радиус-вектор центра масс и импульс i -го тела, N — общее количество тел. Большое количество молекул, образующих систему, позволяет описывать ее статистическими законами, в частности ввести функцию распределения F_N , которая представляет собой плотность вероятности нахождения системы в окрестности $d\Gamma$ состояния (\mathbf{q}, \mathbf{p}) в момент времени t .

Для динамических систем, подчиняющиеся уравнениям Гамильтона справедлива теорема о сохранении фазового объема [38]. Ее следствием является то, что эволюция функции распределения описывается уравнением Лиувилля

$$\frac{\partial F_N}{\partial t} + L_N F_N = 0, \quad L_N F_N = \{H_N, F_N\}, \quad (1.2)$$

где $\{\dots, \dots\}$ — скобка Пуассона, H_N — гамильтониан системы.

Оператор Лиувилля L_N дает возможность записать уравнения переноса

динамических величин \hat{A} , явно не зависящих от времени

$$\dot{\hat{A}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \hat{A}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\partial \hat{A}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i \right) = - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \hat{A}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{p}_i} + \frac{\partial \hat{A}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{r}_i} \right),$$

в последнем выражении использованы уравнения Гамильтона. Учитывая определение оператора Лиувилля (1.2), окончательно имеем

$$\dot{\hat{A}}(\mathbf{r}, \mathbf{q}, \mathbf{p}) = L_N \hat{A}(\mathbf{r}, \mathbf{q}, \mathbf{p}). \quad (1.3)$$

Равенства (1.1), (1.3) дают возможность построить уравнения переноса макроскопически наблюдаемых величин. Для однокомпонентной среды, молекулы которой не имеют внутренних степеней свободы, эти уравнения выглядят следующим образом [53]

$$\dot{n} = -\nabla \cdot n\mathbf{u}, \quad m n \dot{\mathbf{u}} = -\nabla \cdot m n \mathbf{u} \mathbf{u} - \nabla \cdot \mathbf{J}'_2, \quad \dot{E}' = -\nabla \cdot E' \mathbf{u} - \mathbf{J}'_2 : \nabla \mathbf{u} - \nabla \cdot \mathbf{J}'_3. \quad (1.4)$$

Здесь m , n , E' — масса, концентрация и энергия молекул, \mathbf{u} — гидродинамическая скорость. Следующая задача — замыкание уравнений (1.4), то есть определение явных выражений для тензора напряжений \mathbf{J}'_2 и вектора потока тепла \mathbf{J}'_3 . Ее решение требует построения неравновесной функции распределения F_N . Она позволяет произвести замыкание с помощью соотношения (1.1), в котором в качестве динамических плотностей необходимо взять плотности потоков $\hat{\mathbf{J}}_2$, $\hat{\mathbf{J}}_3$.

Задача построения функции F_N является нетривиальной. Уравнение Лиувилля допускает формальное решение

$$F_N(t) = F_N(t_0) \exp[-L_N(t - t_0)] = F_N(t_0) S_{-(t-t_0)}^{(N)}, \quad (1.5)$$

где $S_{-(t-t_0)}^{(N)}$ имеет смысл оператора сдвига по траектории N частиц. Ясно однако, что содержащаяся в функции (1.5) информация о динамическом поведении всех молекул является избыточной и малопригодной в реальных задачах.

Функция F_N должна соответствовать сокращенному уровню описания системы и быть определенной через непрерывные гидродинамические поля, а для описания процессов переноса — и через термодинамические силы, характеризующие отклонение системы от равновесия. Такая задача и будет решаться в дальнейшем. Здесь надо заметить, что функция распределения должна описывать необратимые явления, несимметричные относительно преобразования отражения времени. В то же время уравнение (1.2) симметрично относительно этого преобразования. Решать проблему можно двумя взаимосвязанными путями: определенным подбором начальных и граничных условий или модификацией самого уравнения Лиувилля.

Один из методов, позволяющий модифицировать уравнение Лиувилля для описания неравновесных процессов — это введение внешних сил, характеризующих воздействие окружения на систему. Эта методика впервые была осуществлена Д. Мак Леннаном [207], который ввел гамильтониан окружения ("вселенной") $H_u = H_N + H_s + H_{Ns}$, индексы s и N_s соответствуют окружению и взаимодействию системы с окружением. Их общая функция распределения удовлетворяет уравнению Лиувилля (1.2), функция распределения системы удовлетворяет уравнению с источниковой частью

$$\frac{\partial F_N}{\partial t} + L_N F_N = - \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot F_N \mathbf{f}_i. \quad (1.6)$$

Если корреляции системы и окружения равны нулю, то силу \mathbf{f}_i , описывающую воздействие окружения, можно представить в виде добавочного слагаемого в гамильтониан системы. Это соответствует случаю механических возмущений. В общем же случае эта сила является непотенциальной. Записывая выражение для логарифма функции распределения (1.6) через поток энтропии и далее через термодинамические силы, можно получить явный вид этой функции.

Еще один метод основан на неустойчивости решения уравнения Лиувилля

ля относительно малых возмущений. Для описания диссипативных процессов можно ввести в уравнение малый источниковый член, нарушающий симметрию уравнения. Потребовав, чтобы источник занулялся при F_N , равной определенной квазиравновесной функции F_{N0} , не нарушал линейности оператора Лиувилля и соответствовал росту энтропии в ходе эволюции, можно получить уравнение

$$\frac{\partial F_N}{\partial t} + L_N F_N = -\epsilon(F_N - F_{N0}) \quad (1.7)$$

Оно было построено Д.Н. Зубаревым [30], им же было получено его решение – причинно осредненная функция распределения. Попытки осреднения по времени или фазовому пространству предпринимались авторами [150, 194]. Важно, что энтропия, построенная по таким огрубленным функциям распределений, возрастает в процессе эволюции.

Аналогичный с этой точки зрения результат получен Р. Цванцигом при использовании проекционного оператора, выделяющего из полного статистического оператора неравновесную часть F_{N1} [285]. В данной работе применен вариант этого метода, который позволяет естественным образом обобщить его на гетерогенные системы и строить нелинейные уравнения переноса [52, 53]. Особенностью диссипативных процессов в дисперсных средах является многожидкостный режим течения. Это прежде всего связано с большой разницей размеров и масс структурных элементов разных компонентов системы. Становится возможным выделить промежуточный этап релаксации к равновесному состоянию. На нем каждый из компонентов описывается собственной квазиравновесной функцией распределения. Так, для скоростей это будут распределения Максвелла с двумя различными температурами². В быстропротекающих или высокоградиентных процессах гидродинамические скорости компонентов также будут различны. Таким образом, в системе ре-

² В общем случае эти температуры будут зависеть от координаты.

ализуется многожидкостный режим течения. В диссертации выводятся уравнения переноса именно для такого режима. В работе [20] из анализа системы уравнений Больцмана получены границы применимости двухжидкостного описания разреженной системы

$$\varepsilon \ll n_p/n_f \ll (b_f/\varepsilon b_p)^2, \quad \varepsilon = \sqrt{m/M}, \quad (1.8)$$

где M — масса дисперсной частицы, m — масса молекулы несущего газа, b_f , b_p — эффективные сечения рассеяния. Условие (1.8) означает, что частицы должны быть тяжелыми и не очень крупными по размеру.

Вопрос области применимости многожидкостного описания можно также найти в статьях [26, 33]. В работе [62] показано, что в крупнодисперсных газозвесах гидродинамическое описание дисперсного компонента невозможно. Это связано с невозможностью выделения для частиц физически бесконечно малого объема, по которому можно проводить осреднение микрохарактеристик. Строгий вывод уравнений гидродинамики показывает, что получаемые уравнения справедливы только для ультра- и мелкодисперсных газозвесей и суспензий. Для исследования других систем необходимо применять смешанное описание, описывая дисперсный компонент на кинетическом уровне, а несущий — на гидродинамическом. При этом кинетическое уравнение имеет вид уравнения Фоккера–Планка [64].

Говоря о наножидкостях, необходимо отметить, что наночастицы и молекулы среды также могут различаться достаточно сильно размерами и, в первую очередь, массами. Кроме того, малые характерные размеры течений микро и наножидкостей существенно ограничивают область применимости одножидкостного описания. Изучение течений в микроканалах, порах, капиллярах является одной из важнейших задач, востребованных современными технологиями [188]. В подобных системах времена характерных процессов чрезвычайно малы даже для достаточно медленных течений с небольшими

градиентами термодинамических величин. В результате время релаксации скорости наночастицы становится сопоставимым с этими временами. Выравнивание скорости и температуры наночастиц и несущей среды либо не происходит вообще, либо зоны, где реализуется многожидкостный режим течения, занимают значительную часть общего объема.

1.2. Динамическое описание многокомпонентной дисперсной системы

Рассмотрим l -компонентную систему бесструктурных объектов. Это может быть смесь молекул и взвешенных частиц (наночастиц) разных размеров или же смесь различных молекул³. Если число частиц каждого компонента равно N_α , $\alpha = 1, \dots, l$, то общее количество объектов в системе $N = N_1 + \dots + N_l$. Динамика этой системы описывается N -частичной функцией распределения F_N , удовлетворяющей уравнению Лиувилля (1.2), причем оператор Лиувилля для аддитивных потенциалов взаимодействия определяется уравнением

$$L_N = \sum_{\alpha=1}^l \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left[\frac{\mathbf{p}_i}{m_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{1}{2} \sum_{\varphi=1}^l \sum_{j=1}^{N_\varphi} \mathbf{F}_{ij} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \right) \right], \quad (1.9)$$

$$\mathbf{F}_{ij} = -\frac{\partial \Phi_{ij}(|\mathbf{r}_{ij}|)}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j,$$

где \mathbf{r}_i — координата центра масс i -ой частицы, Φ_{ij} — потенциал межмолекулярных и межчастичных взаимодействий. В общем случае сила F_{ij} может быть непотенциальной, структура оператора (1.9) не изменится [36, 46].

Для построения сокращенного гидродинамического описания системы необходимо получить решение уравнения (1.2). При многожидкостном опи-

³ Заметим, что такой подход позволяет описывать процессы переноса, протекающие во флюиде, ограниченном стенками микроканала или микропоры.

сании неравновесное состояние системы задается парциальными гидродинамическими переменными. Парциальные плотность n_α , скорость \mathbf{u}_α и энергия E_α являются средними по ансамблю F_N от соответствующих динамических переменных

$$\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}), \quad \hat{\mathbf{p}}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}),$$

$$\hat{E}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\varphi=1}^l \sum_{j=1}^{N_\varphi} \Phi_{ij} \right) \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} E_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}),$$

$$\mathbf{p}_\alpha(\mathbf{r}, t) = m_\alpha n_\alpha(\mathbf{r}, t) \mathbf{u}_\alpha(\mathbf{r}, t) = \rho_\alpha(\mathbf{r}, t) \mathbf{u}_\alpha(\mathbf{r}, t).$$

Динамика плотностей \hat{n}_α , $\hat{\mathbf{p}}_\alpha$ и \hat{E}_α определяется уравнениями переноса на микроуровне (1.3), оператор Лиувилля задается выражением (1.9). Уравнение переноса плотности молекул выглядит следующим образом

$$\begin{aligned} \dot{\hat{n}}_\alpha &= L_N \sum_{i=1}^{N_\alpha} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) = \sum_{\varphi=1}^l \sum_{j=1}^{N_\varphi} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{\mathbf{p}_j}{m_\varphi} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \delta_{ij} = \\ &= \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{\mathbf{p}_i}{m_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) = -\nabla \cdot \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{\mathbf{p}_i}{m_\alpha} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (1.10)$$

где $\nabla = \partial/\partial \mathbf{r}$, δ_{ij} — символ Кронекера. Уравнение для плотности импульса имеет следующий вид

$$\begin{aligned} \dot{\hat{\mathbf{p}}}_\alpha &= L_N \sum_{i=1}^{N_\alpha} \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{\mathbf{p}_i \mathbf{p}_i}{m_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\alpha} \mathbf{F}_{ij} [\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) - \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r})] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{\varphi \neq \alpha}^l \sum_{j=1}^{N_\varphi} \mathbf{F}_{ij} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}). \end{aligned}$$

Для симметризации записи во втором слагаемом воспользуемся равенством

$$\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) - \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}) = \mathbf{r}_{ij} \int_0^1 d\eta \delta[\mathbf{r}_j - \mathbf{r} + \eta \mathbf{r}_{ij}],$$

в третьем слагаемом прибавим и вычтем $\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})$. Получим

$$\begin{aligned} \dot{\hat{\mathbf{p}}}_\alpha = & -\nabla \cdot \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left[\frac{\mathbf{p}_i \mathbf{p}_i}{m_\alpha} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\varphi=1}^l \sum_{j=1}^{N_\varphi} \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij} \int_0^1 d\eta \delta[\mathbf{r}_j - \mathbf{r} + \eta \mathbf{r}_{ij}] \right] + \\ & + \frac{1}{4} \sum_{\varphi=1}^l \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\varphi} \mathbf{F}_{ij} [\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Аналогично выводится уравнение плотности энергии

$$\begin{aligned} \dot{\hat{E}}_\alpha = & L_N \sum_{i=1}^{N_\alpha} E_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) = -\nabla \cdot \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left[\frac{\mathbf{p}_i E_i}{m_\alpha} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{4} \sum_{\varphi=1}^l \sum_{j=1}^{N_\varphi} \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m_\alpha} + \frac{\mathbf{p}_j}{m_\varphi} \right) \cdot \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij} \int_0^1 d\eta \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r} + \eta \mathbf{r}_{ij}) \right] + \\ & + \frac{1}{4} \sum_{\varphi=1}^l \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\varphi} \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m_\alpha} + \frac{\mathbf{p}_j}{m_\varphi} \right) \cdot \mathbf{F}_{ij} [\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Выражения (1.10) – (1.12) примут более информативный вид, если ввести потоки динамических величин $\hat{\mathbf{J}}$ и термодинамические силы $\hat{\mathbf{j}}$. В работе не рассматриваются процессы с химическими превращениями частиц, поэтому число частиц каждого компонента постоянно, и уравнение переноса (1.10) имеет вид уравнения сохранения

$$\dot{\hat{n}}_\alpha = -\nabla \cdot \hat{\mathbf{J}}_{1\alpha}, \quad \hat{\mathbf{J}}_{1\alpha} = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{\mathbf{p}_i}{m_\alpha} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}). \quad (1.13)$$

Парциальные импульс и энергия не сохраняются и уравнения переноса этих величин будут содержать источниковые члены $\hat{\mathbf{j}}_{2\alpha}$, $\hat{\mathbf{j}}_{3\alpha}$

$$\dot{\hat{\mathbf{p}}}_\alpha = -\nabla \cdot \hat{\mathbf{J}}_{2\alpha} + \hat{\mathbf{j}}_{2\alpha}, \quad \dot{\hat{E}}_\alpha = -\nabla \cdot \hat{\mathbf{J}}_{3\alpha} + \hat{\mathbf{j}}_{3\alpha}, \quad (1.14)$$

$$\hat{\mathbf{J}}_{2\alpha} = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left[\frac{\mathbf{p}_i \mathbf{p}_i}{m_\alpha} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\varphi=1}^l \sum_{j=1}^{N_\varphi} \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij} \int_0^1 d\eta \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r} + \eta \mathbf{r}_{ij}) \right],$$

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{j}}_{2\alpha} &= \frac{1}{2} \sum_{\varphi=1}^l \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\varphi} \mathbf{F}_{ij} [\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r})], \\
\hat{\mathbf{J}}_{3\alpha} &= \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left[\frac{\mathbf{p}_i E_i}{m_\alpha} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) + \frac{1}{4} \sum_{\varphi=1}^l \sum_{j=1}^{N_\varphi} \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m_\alpha} + \frac{\mathbf{p}_j}{m_\varphi} \right) \cdot \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij} \int_0^1 d\eta \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r} + \eta \mathbf{r}_{ij}) \right], \\
\hat{j}_{3\alpha} &= \frac{1}{4} \sum_{\varphi=1}^l \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\varphi} \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m_\alpha} + \frac{\mathbf{p}_j}{m_\varphi} \right) \cdot \mathbf{F}_{ij} [\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r})]. \quad (1.15)
\end{aligned}$$

Так как полный импульс и энергия системы сохраняются, для межфазных сил выполняются следующие соотношения

$$\sum_{\alpha=1}^l \hat{\mathbf{j}}_{2\alpha} = \sum_{\alpha=1}^l \hat{j}_{3\alpha} = 0.$$

Уравнения переноса получаются осреднением уравнений (1.13) и (1.14) по ансамблю F_N

$$\begin{aligned}
\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_{1\alpha}, & \frac{\partial \mathbf{p}_\alpha}{\partial t} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_{2\alpha} + \mathbf{j}_{2\alpha}, & \frac{\partial E_\alpha}{\partial t} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_{3\alpha} + j_{3\alpha}, \\
\alpha &= 1, \dots, l, & \mathbf{J}_{i\alpha} &= \langle \hat{\mathbf{J}}_{i\alpha} \rangle, & \mathbf{j}_{i\alpha} &= \langle \hat{\mathbf{j}}_{i\alpha} \rangle.
\end{aligned}$$

В локально-сопровождающей системе отсчета, движущейся со скоростью \mathbf{u}_α , уравнения переноса принимают вид уравнений многожидкостной гидродинамики

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (n_\alpha \mathbf{u}_\alpha) = 0, \quad \rho_\alpha \frac{\partial \mathbf{u}_\alpha}{\partial t} + \rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha \cdot \nabla \mathbf{u}_\alpha = -\nabla \cdot \mathbf{J}'_{2\alpha} + \mathbf{j}_{2\alpha}, \quad (1.16)$$

$$\frac{\partial E'_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u}_\alpha E'_\alpha) = -\mathbf{J}'_{2\alpha} : \nabla \mathbf{u}_\alpha - \nabla \cdot \mathbf{J}'_{3\alpha} + j'_{3\alpha} - \sum_{\varphi \neq \alpha}^l \mathbf{J}_{\alpha\varphi} : \nabla \mathbf{u}_{\alpha\varphi} - \sum_{\varphi \neq \alpha}^l \hat{\mathbf{j}}_{\alpha\varphi} \cdot \mathbf{u}_{\alpha\varphi}.$$

Здесь и далее величины, отмеченные штрихом, получаются из соответствующих величин без этого знака заменой \mathbf{p}_i на $\mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i - m_\alpha \mathbf{u}_\alpha$ ($i = 1, \dots, N_\alpha$), $\mathbf{u}_{\alpha\varphi} = \mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u}_\varphi$. $\mathbf{J}'_{2\alpha}$, $\mathbf{J}'_{3\alpha}$ – тензор напряжений и вектор потока тепла системы. Кроме того, введены обозначения

$$\begin{aligned}
\mathbf{j}_{\alpha\varphi} &= \langle \hat{\mathbf{j}}_{\alpha\varphi} \rangle, & \hat{\mathbf{j}}_{\alpha\varphi} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\varphi} \mathbf{F}_{ij} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}), \\
\mathbf{J}_{\alpha\varphi} &= \langle \hat{\mathbf{J}}_{\alpha\varphi} \rangle, & \hat{\mathbf{J}}_{\alpha\varphi} &= -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\varphi} \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij} \int_0^1 d\eta \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r} + \eta \mathbf{r}_{ij}).
\end{aligned} \tag{1.17}$$

1.3. Квазиравновесная функция распределения

Для замыкания уравнений (1.16) необходимо вычислить потоки и силы межфазного взаимодействия, являющиеся средними от соответствующих динамических величин (1.15), (1.17). Это требует построения решения уравнения Лиувилля (1.2), описывающее происходящие в системе диссипативные гидродинамические процессы. Такое решение можно искать в виде суммы квазиравновесной функции F_{N0} и некоторой функции F_{N1}

$$F_N(t) = F_{N0}(t) + F_{N1}(t). \tag{1.18}$$

При этом используется вышеупомянутая идея Н.Н. Боголюбова о сокращении уровня описания [13]. По мере выравнивания флуктуаций разного масштаба система последовательно проходит через ряд состояний. Каждое из них характеризуется своим набором параметров и может описываться своим локально-равновесным ансамблем. Возможность выделения из полной функции распределения локально-равновесной функции F_{N0} появляется, когда в системе есть по крайней мере два характерных времени релаксации: полное время релаксации всей системы к равновесию τ_1 , а также время установления равновесного состояния в гидродинамически бесконечно малых объемах τ_2 . При $t \gtrsim \tau_2$ в окрестности каждой точки формируются локальные гидродинамические характеристики: температура, давление и т.д. В различных областях пространства они могут существенно изменяться. Выбор характеристик,

на основе которых строится F_{N0} , очень важен. Именно им будет определяться и уровень описания диссипативных процессов. Гидродинамическое описание возможно при условии $\tau_1 \gg \tau_2$ и в интервале между этими временами.

Квазиравновесная функция распределения соответствует максимуму энтропии при заданных локальных параметрах системы. Потребуем, чтобы функция F_{N0} стала основой многожидкостного описания. Для этого будем строить ее из условия экстремума информационной энтропии

$$S_0 = -k \int F_{N0} \ln F_{N0} d\Gamma_N = -k \langle \ln F_{N0} \rangle_0,$$

при заданных средних значениях числа частиц, импульса и энергии каждого из l компонентов смеси

$$- \int d\Gamma_N \left[F_{N0} \ln F_{N0} + g_0 F_{N0} + \sum_{\alpha=1}^l \sum_{i=1}^3 \int d\mathbf{r} g_{i\alpha}(\mathbf{r}, t) \hat{G}_{i\alpha}(\mathbf{r}) F_{N0} \right], \quad (1.19)$$

где g_i — лагранжевы множители, $\hat{G}_{1\alpha} = \hat{n}_\alpha$, $\hat{G}_{2\alpha} = \hat{\mathbf{p}}_\alpha$, $\hat{G}_{3\alpha} = \hat{E}_\alpha$. Варьируя функционал (1.19), находим

$$F_{N0} = Q_0^{-1} \exp \left\{ - \sum_{\alpha=1}^l \int d\mathbf{r} \left[\beta_\alpha(\mathbf{r}, t) \hat{E}'_\alpha(\mathbf{r}) - \nu_\alpha(\mathbf{r}, t) \hat{n}_\alpha(\mathbf{r}) \right] \right\}, \quad (1.20)$$

где

$$Q_0 = \int d\Gamma_N \exp \left[- \sum_{\alpha=1}^l \sum_{i=1}^3 \int d\mathbf{r} g_{i\alpha}(\mathbf{r}, t) \hat{G}_{i\alpha}(\mathbf{r}) \right],$$

в выражениях для лагранжевых множителей $g_{3\alpha} = \beta_\alpha = 1/kT_\alpha$ является обратной локальной температурой компонента α , $g_{1\alpha} = \beta_\alpha(-\mu_\alpha + m_\alpha \mathbf{u}_\alpha^2/2)$, $g_{2\alpha} = -\beta_\alpha \mathbf{u}_\alpha$, $\nu_\alpha = \beta_\alpha \mu_\alpha$, μ_α — локальный химический потенциал компонента α . В результате средние значения плотности числа частиц компонента α и его энергии, вычисленные по квазиравновесному ансамблю (1.20), определяются выражениями

$$\langle \hat{n}_\alpha(\mathbf{r}) \rangle_0 = \frac{\delta \ln Q_0}{\delta \nu_\alpha(\mathbf{r})}, \quad \langle \hat{E}'_\alpha(\mathbf{r}) \rangle_0 = - \frac{\delta \ln Q_0}{\delta \beta_\alpha(\mathbf{r})}. \quad (1.21)$$

Функция F_{N0} не является решением уравнения Лиувилля, и для нее операции осреднения и взятие производной по времени не обязательно коммутируют. Удобно, однако, чтобы термодинамика ансамбля описывалась квазиравновесной функцией распределения. Для этого необходимо потребовать, чтобы макроскопические переменные совпадали со своими квазиравновесными значениями

$$n_\alpha(\mathbf{r}, t) = \langle \hat{n}_\alpha(\mathbf{r}) \rangle_0, \quad \mathbf{p}_\alpha(\mathbf{r}, t) = \langle \hat{\mathbf{p}}_\alpha(\mathbf{r}) \rangle_0, \quad E'_\alpha(\mathbf{r}, t) = \langle \hat{E}'_\alpha(\mathbf{r}) \rangle_0.$$

Термодинамические равенства (1.21) в этом случае принимают вид

$$n_\alpha(\mathbf{r}) = \frac{\delta \ln Q_0}{\delta \nu_\alpha(\mathbf{r})}, \quad E'_\alpha = -\frac{\delta \ln Q_0}{\delta \beta_\alpha(\mathbf{r})}. \quad (1.22)$$

Определим квазиравновесные вклады в потоки макроскопических величин $\mathbf{J}_{i\alpha}^0 = \langle \hat{\mathbf{J}}'_{i\alpha} \rangle_0$ и в межфазные силы $\mathbf{j}_{m\alpha}^0 = \langle \hat{\mathbf{j}}'_{m\alpha} \rangle_0$. Квазиравновесная функция (1.20) является четной функцией импульсов \mathbf{p}'_i и относительных координат \mathbf{r}_{ij} , поэтому квазиравновесные средние значения недиагональных элементов тензора напряжений $\mathbf{J}_{2\alpha}^0$ и квазиравновесные средние значения вектора потока тепла $\mathbf{J}_{3\alpha}^0$ равны нулю

$$\mathbf{J}_{2\alpha}^0(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{3} \langle \hat{\mathbf{J}}'_{2\alpha}(\mathbf{r}) : \mathbf{U} \rangle_0 \mathbf{U} = p_\alpha(\mathbf{r}, t) \mathbf{U}, \quad \mathbf{J}_{3\alpha}^0(\mathbf{r}, t) = 0,$$

где $p_\alpha(\mathbf{r}, t)$ — парциальное давление компонента α , \mathbf{U} — единичный тензор второго ранга. Аналогично находим

$$\mathbf{J}_{\alpha\varphi}^0(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{3} \langle \hat{\mathbf{J}}_{\alpha\varphi}(\mathbf{r}) : \mathbf{U} \rangle_0 \mathbf{U} = J_{\alpha\varphi}^0(\mathbf{r}, t) \mathbf{U},$$

$$\mathbf{j}_{2\alpha}^0(\mathbf{r}, t) = 0, \quad \mathbf{j}_{\alpha\varphi}^0(\mathbf{r}, t) = 0, \quad j_{3\alpha}^0(\mathbf{r}, t) = 0.$$

Таким образом, уравнения переноса макроскопически наблюдаемых квазиравновесного приближения имеют вид

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (n_\alpha \mathbf{u}_\alpha) = 0, \quad \rho_\alpha \frac{\partial \mathbf{u}_\alpha}{\partial t} + \rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha \cdot \nabla \mathbf{u}_\alpha = -\nabla p_\alpha,$$

$$\frac{\partial E'_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u}_\alpha E'_\alpha) = -p_\alpha \nabla \cdot \mathbf{u}_\alpha - \sum_{\varphi}^l J_{\alpha\varphi}^0 \nabla \cdot \mathbf{u}_{\alpha\varphi}. \quad (1.23)$$

1.4. Неравновесная функция распределения

Неравновесная функция распределения согласно (1.18) удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial F_{N1}}{\partial t} + L_N F_{N1} = - \left(\frac{\partial F_{N0}}{\partial t} + L_N F_{N0} \right). \quad (1.24)$$

При решении этого уравнения необходимо учесть, что первое слагаемое в правой части также зависит от неизвестной функции F_{N1} . Подставляя выражение для функции F_{N0} (1.20), находим

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{N0}}{\partial t} &= -F_{N0} \sum_{\alpha=1}^l \sum_{i=1}^3 \int d\mathbf{r} \Delta G_{i\alpha}(\mathbf{r}) \frac{\partial g_{i\alpha}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \\ &= -F_{N0} \sum_{\alpha=1}^l \int d\mathbf{r} \left\{ -\Delta n_\alpha(\mathbf{r}) \frac{\partial \nu_\alpha(\mathbf{r})}{\partial t} - \right. \\ &\quad \left. - \hat{\mathbf{p}}'_\alpha(\mathbf{r}) \beta_\alpha(\mathbf{r}) \cdot \frac{\partial \mathbf{u}_\alpha(\mathbf{r})}{\partial t} + \Delta E'_\alpha(\mathbf{r}) \frac{\partial \beta_\alpha(\mathbf{r})}{\partial t} \right\}. \end{aligned}$$

$$\Delta G_{i\alpha}(\mathbf{r}) = \hat{G}_{i\alpha}(\mathbf{r}) - G_{i\alpha}(\mathbf{r}, t), \quad G_{i\alpha}(\mathbf{r}, t) = \langle \hat{G}_{i\alpha}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \hat{G}_{i\alpha}(\mathbf{r}) \rangle_0.$$

Входящие сюда производные по времени исключим с помощью уравнений переноса (1.16), перейдя от переменных G_i к переменным g_i . Из уравнений (1.22) следует, что β_α и ν_α являются нелокальными функционалами от E'_α и n_α . Поэтому

$$\begin{aligned} \frac{\partial_i \beta_\alpha(\mathbf{r})}{\partial t} &= \sum_{i=0,1} \int dr' \left[\left(\frac{\delta \beta_\alpha(\mathbf{r})}{\delta E'_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{n_\alpha} \frac{\partial_i E'_\alpha(\mathbf{r}')}{\partial t} + \left(\frac{\delta \beta_\alpha(\mathbf{r})}{\delta n_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{E'_\alpha} \frac{\partial_i n_\alpha(\mathbf{r}')}{\partial t} \right], \\ \frac{\partial_i \nu_\alpha(\mathbf{r})}{\partial t} &= \sum_{i=0,1} \int dr' \left[\left(\frac{\delta \nu_\alpha(\mathbf{r})}{\delta E'_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{n_\alpha} \frac{\partial_i E'_\alpha(\mathbf{r}')}{\partial t} + \left(\frac{\delta \nu_\alpha(\mathbf{r})}{\delta n_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{E'_\alpha} \frac{\partial_i n_\alpha(\mathbf{r}')}{\partial t} \right]. \quad (1.25) \end{aligned}$$

В уравнениях переноса (1.16) производные $\partial n_\alpha/\partial t$ и $\partial E'_\alpha/\partial t$, в отличие от гидродинамических переменных, содержат вклады, определенные как по локально-равновесной F_{N0} , так и по диссипативной F_{N1} функциям распределения. Эти вклады в выражениях 1.25 и ниже обозначены индексами 0 и 1 соответственно. Они определяются потоками $\mathbf{J}'_{i\alpha}$ и межфазными силами $\mathbf{j}'_{i\alpha}$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial_0 E'_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u}_\alpha E'_\alpha) &= -p_\alpha \nabla \cdot \mathbf{u}_\alpha - \sum_\varphi^l \mathbf{J}_{\alpha\varphi}^0 : \nabla \mathbf{u}_{\alpha\varphi}, \\ \frac{\partial_1 E'_\alpha}{\partial t} &= -\mathbf{J}_{2\alpha}^{(1)} : \nabla \mathbf{u}_\alpha - \nabla \cdot \mathbf{J}_{3\alpha}^{(1)} + j_{3\alpha}^{(1)} - \sum_\varphi^l \mathbf{j}_{\alpha\varphi}^{(1)} \cdot \mathbf{u}_{\alpha\varphi} - \sum_\varphi^l \mathbf{J}_{\alpha\varphi}^{(1)} : \nabla \mathbf{u}_{\alpha\varphi}, \\ \frac{\partial_0 n_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (n_\alpha \mathbf{u}_\alpha) &= 0, \quad \frac{\partial_1 n_\alpha}{\partial t} = 0, \\ \mathbf{J}_{i\alpha}^{(1)} &= \langle \hat{\mathbf{J}}'_{i\alpha} \rangle_1, \quad \mathbf{j}_{i\alpha}^{(1)} = \langle \hat{\mathbf{j}}'_{i\alpha} \rangle_1, \quad i = 2, 3, \quad \mathbf{J}_{\alpha\varphi}^{(1)} = \langle \hat{\mathbf{J}}_{\alpha\varphi} \rangle_1, \quad \mathbf{j}_{\alpha\varphi}^{(1)} = \langle \hat{\mathbf{j}}_{\alpha\varphi} \rangle_1. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Таким образом, производная по времени от квазиравновесной функции распределения действительно является функционалом и от функции F_{N1}

$$\frac{\partial F_{N0}}{\partial t} = F_{N0} \sum_{\alpha=1}^l \sum_{i=1}^3 \int d\mathbf{r} \Delta \tilde{G}_{i\alpha}(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial_0 \phi_i(\mathbf{r})}{\partial t} + \frac{\partial_1 \phi_i(\mathbf{r})}{\partial t} \right),$$

$$\phi_1 = \nu_\alpha, \phi_2 = \mathbf{u}_\alpha, \phi_3 = -\beta_\alpha, \Delta \tilde{G}_{1\alpha} = \Delta G_{1\alpha}, \Delta \tilde{G}_{2\alpha} = \Delta G'_{2\alpha} \beta_\alpha, \Delta \tilde{G}_{3\alpha} = \Delta G'_{3\alpha},$$

что можно символически записать, вводя оператор T

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{N0}}{\partial t} &= T F_{N0} + T F_{N1}, \\ T F_{Nj} &= F_{N0} \sum_{\alpha=1}^l \sum_{i=1}^3 \int d\mathbf{r} \Delta \tilde{G}_{i\alpha}(\mathbf{r}) \frac{\partial_j \phi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad j = 0, 1, \end{aligned} \quad (1.27)$$

причем

$$\frac{\partial_0 \mathbf{u}_\alpha}{\partial t} + \mathbf{u}_\alpha \cdot \nabla \mathbf{u}_\alpha = -\frac{1}{\rho_\alpha} \nabla p_\alpha, \quad \frac{\partial_1 \mathbf{u}_\alpha}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_\alpha} (\nabla \cdot \mathbf{J}_{2\alpha}^{(1)} - \mathbf{j}_{2\alpha}^{(1)}).$$

Оператор (1.27) является по существу оператором проектирования и позволяет переписать уравнение (1.24) в форме

$$\frac{\partial F_{N1}}{\partial t} + (T + L_N) F_{N1} = -(T + L_N) F_{N0}. \quad (1.28)$$

Далее это уравнение можно решать одним из способов, описанных в [53]. В частности, если использовать оператор эволюции уравнения (1.28), который удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial \Pi(t, t_1)}{\partial t_1} = \Pi(t, t_1)[T(t_1) + L_N], \quad \Pi(t, t) = 1,$$

и имеет вид

$$\Pi(t, t_1) = \exp \left[- \int_{t_1}^t (T + L_N)_{t_2} dt_2 \right],$$

то решение уравнения (1.28) можно записать в форме

$$F_{N1}(t) = \Pi(t, t_0)F_{N1}(t_0) - \int_{t_0}^t dt_1 \Pi(t, t_1)(T + L_N)_{t_1} F_{N0}(t_1). \quad (1.29)$$

Если гамильтониан системы не зависит явно от времени, оператор $\Pi(t, t_1)$ упрощается

$$\Pi(t, t_1) = \exp_+ \left[- \int_{t_0}^t T(t_2) dt_2 \right] \exp[-L_N(t - t_1)] = \pi(t, t_1) S_{-(t-t_1)}^{(N)}, \quad (1.30)$$

оператор $\pi(t, t_1)$ может быть записан в виде бесконечного ряда [53]

$$\pi(t, t_1) = \sum_{n=0}^{\infty} \pi^{(n)}(t, t_1), \quad \pi^{(0)}(t, t_1) = 1, \quad (1.31)$$

$$\pi^{(n)}(t, t_1) = (-1)^n \int_{t_1}^t dt_2 \dots \int_{t_n}^t dt_{n+1} \prod_{i=2}^{n+1} S_{-(t-t_i)}^{(N)} T(t_i) S_{(t-t_i)}^{(N)}, \quad n > 0.$$

Чтобы найти явный вид решения (1.29), необходимо вычислить выражение $L_N F_{N0}$

$$\begin{aligned} L_N F_{N0} &= -F_{N0} \sum_{\alpha=1}^l \sum_{i=1}^3 \int d\mathbf{r} g_{i\alpha}(\mathbf{r}) L_N \hat{G}_{i\alpha}(\mathbf{r}) = -F_{N0} \sum_{\alpha=1}^l \sum_{i=1}^3 \int d\mathbf{r} g_{i\alpha}(\mathbf{r}) \dot{\hat{G}}_{i\alpha}(\mathbf{r}) = \\ &= -F_{N0} \sum_{\alpha=1}^l \sum_{i=1}^3 \int d\mathbf{r} g_{i\alpha}(\mathbf{r}) \left[-\nabla \cdot \hat{\mathbf{J}}_{i\alpha}(\mathbf{r}) + \hat{\mathbf{j}}_{i\alpha}(\mathbf{r}) \right] = \end{aligned}$$

$$= -F_{N0} \sum_{\alpha=1}^l \sum_{i=1}^3 \int d\mathbf{r} \left[\hat{\mathbf{J}}_{i\alpha} \cdot \nabla g_{i\alpha}(\mathbf{r}) + g_{i\alpha}(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{j}}_{i\alpha}(\mathbf{r}) \right]. \quad (1.32)$$

Здесь использованы уравнения (1.13), (1.14), в которых для симметрии записи введена сила $\hat{j}_{1\alpha} = 0$. Выражение $g_{i\alpha} \nabla \hat{\mathbf{J}}_{i\alpha}$ проинтегрировало по частям, поверхностные интегралы на границах системы при этом зануляются. Подставляя в (1.32) явный вид функций $g_{i\alpha}$ и выполняя несложные преобразования, получаем

$$L_N F_{N0} = -F_{N0} \sum_{\alpha=1}^l \int d\mathbf{r} \left\{ -\hat{\mathbf{J}}_{1\alpha} \cdot \nabla \nu_\alpha - \beta_\alpha (\hat{\mathbf{J}}_{2\alpha} - \hat{\mathbf{p}}_\alpha \mathbf{u}_\alpha) : \nabla \mathbf{u}_\alpha + \right. \\ \left. + \left(\hat{\mathbf{J}}_{3\alpha} - \hat{\mathbf{J}}_{2\alpha} \cdot \mathbf{u}_\alpha + \hat{\mathbf{p}}_\alpha \frac{\mathbf{u}_\alpha^2}{2} \right) \cdot \nabla \beta_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\varphi=1}^l \left(-\hat{\mathbf{j}}_{2\alpha\varphi} \cdot \beta_\alpha \mathbf{u}_{\alpha\varphi} + \hat{j}'_{3\alpha\varphi} \beta_{\alpha\varphi} \right) \right\}. \quad (1.33)$$

С другой стороны, формулы (1.25)–(1.27) позволяют вычислить функцию TF_{N0} . Необходимо только учесть, что парциальное давление p_α является нелокальным функционалом от β_α и ν_α , поэтому

$$\nabla p_\alpha(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \left[\left(\frac{\delta p_\alpha(\mathbf{r})}{\delta \nu_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{\beta_\alpha} \nabla' \nu_\alpha + \left(\frac{\delta p_\alpha(\mathbf{r})}{\delta \beta_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{\nu_\alpha} \nabla' \beta_\alpha \right], \quad \nabla' = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'}$$

и

$$TF_{N0} = -F_{N0} \sum_{\alpha=1}^l \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \times \\ \times \left\{ \left[\Delta n_\alpha(\mathbf{r}) \mathbf{u}_\alpha(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \hat{\mathbf{p}}'_\alpha(\mathbf{r}) \frac{\beta_\alpha(\mathbf{r})}{\rho_\alpha(\mathbf{r})} \left(\frac{\delta p_\alpha(\mathbf{r})}{\delta \nu_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{\beta_\alpha} \right] \cdot \nabla' \nu_\alpha + \right. \\ \left. + \left[-\Delta E'_\alpha(\mathbf{r}) \mathbf{u}_\alpha(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \hat{\mathbf{p}}'_\alpha(\mathbf{r}) \frac{\beta_\alpha(\mathbf{r})}{\rho_\alpha(\mathbf{r})} \left(\frac{\delta p_\alpha(\mathbf{r})}{\delta \beta_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{\nu_\alpha} \right] \cdot \nabla' \beta_\alpha + \right. \\ \left. + \left\{ [E'_\alpha(\mathbf{r}') + p_\alpha(\mathbf{r}')] \left[\Delta n_\alpha(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \nu_\alpha(\mathbf{r})}{\delta E'_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{n_\alpha} - \Delta E'_\alpha(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \beta_\alpha(\mathbf{r})}{\delta E'_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{n_\alpha} \right] \mathbf{U} + \right. \right. \\ \left. \left. + n_\alpha(\mathbf{r}') \left[\Delta n_\alpha(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \nu_\alpha(\mathbf{r})}{\delta n_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{E'_\alpha} - \Delta E'_\alpha(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \beta_\alpha(\mathbf{r})}{\delta n_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{E'_\alpha} \right] \mathbf{U} + \right. \right. \end{math>$$

$$\begin{aligned}
& + \hat{\mathbf{p}}'_\alpha(\mathbf{r})\beta_\alpha(\mathbf{r})\mathbf{u}_\alpha(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \} : \nabla' \mathbf{u}_\alpha + \\
& + \left[\Delta n_\alpha(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \nu_\alpha(\mathbf{r})}{\delta E'_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{n_\alpha} - \Delta E'_\alpha(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \beta_\alpha(\mathbf{r})}{\delta E'_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{n_\alpha} \right] \sum_\varphi^l \mathbf{J}_{\alpha\varphi}^0(\mathbf{r}') : \nabla' \mathbf{u}_{\alpha\varphi} \} .
\end{aligned} \tag{1.34}$$

Складывая теперь выражения (1.32) и (1.34), подставляя полученное в решение (1.29) и учитывая определение оператора $\Pi(t, t_1)$, после несложных преобразований находим окончательный вид функции F_{N1}

$$\begin{aligned}
F_{N1}(t) &= \pi(t, t_0) S_{-(t-t_0)}^{(N)} F_{N1}(t_0) + \\
& + \sum_{\alpha=1}^l \sum_{\varphi=1}^l \sum_{k=1}^6 \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \pi(t, t_1) S_{-(t-t_1)}^{(N)} F_{N0}(t_1) \Delta \mathbf{I}_{k\alpha} \cdot \mathbf{Y}_{k\alpha}(\mathbf{r}', t_1), \\
\Delta \mathbf{I}_{k\alpha} &= \hat{\mathbf{I}}_{k\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \mathbf{I}_{k\alpha}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'),
\end{aligned} \tag{1.35}$$

где $\mathbf{I}_{k\alpha}^0 = \langle \hat{\mathbf{I}}_{k\alpha} \rangle_0$,

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{I}}_{1\alpha} &= \hat{\mathbf{J}}'_{1\alpha}(\mathbf{r}) \left(\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \frac{\beta_\alpha(\mathbf{r})}{n_\alpha(\mathbf{r})} \left(\frac{\delta p_\alpha(\mathbf{r})}{\delta \nu_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{\beta_\alpha} \right), \quad \mathbf{Y}_{1\alpha} = -\nabla' \nu_\alpha, \\
\hat{\mathbf{I}}_{2\alpha} &= \hat{\mathbf{J}}'_{2\alpha}(\mathbf{r}) \beta_\alpha(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \\
& - [E'_\alpha(\mathbf{r}') + p_\alpha(\mathbf{r}')] \left[\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \nu_\alpha(\mathbf{r})}{\delta E'_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{n_\alpha} - \hat{E}'_\alpha(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \beta_\alpha(\mathbf{r})}{\delta E'_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{n_\alpha} \right] \mathbf{U} - \\
& - n_\alpha(\mathbf{r}') \left[\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \nu_\alpha(\mathbf{r})}{\delta n_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{E'_\alpha} - \hat{E}'_\alpha(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \beta_\alpha(\mathbf{r})}{\delta n_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{E'_\alpha} \right] \mathbf{U}, \\
\mathbf{Y}_{2\alpha} &= -\nabla' \mathbf{u}_\alpha, \\
\hat{\mathbf{I}}_{3\alpha} &= \hat{\mathbf{J}}'_{3\alpha}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \hat{\mathbf{p}}'_\alpha(\mathbf{r}) \frac{\beta_\alpha(\mathbf{r})}{\rho_\alpha(\mathbf{r})} \left(\frac{\delta p_\alpha(\mathbf{r})}{\delta \beta_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{\nu_\alpha}, \quad \mathbf{Y}_{3\alpha} = \nabla' \beta_\alpha, \\
\hat{\mathbf{I}}_{4\alpha} &= \hat{\mathbf{j}}_{\alpha\varphi}(\mathbf{r}) \beta_\alpha(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad \mathbf{Y}_{4\alpha} = \mathbf{u}_{\varphi\alpha}(\mathbf{r}'), \\
\hat{\mathbf{I}}_{5\alpha} &= \frac{1}{2} \hat{j}'_{3\alpha\varphi}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad \mathbf{Y}_{5\alpha} = \beta_{\alpha\varphi}(\mathbf{r}'), \\
\hat{\mathbf{I}}_{6\alpha} &= \left[-\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \nu_\alpha(\mathbf{r})}{\delta E'_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{n_\alpha} + \hat{E}'_\alpha(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \beta_\alpha(\mathbf{r})}{\delta E'_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{n_\alpha} \right] \mathbf{J}_{\alpha\varphi}^0(\mathbf{r}') + \beta_\alpha \hat{\mathbf{J}}_{\alpha\varphi}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\
\mathbf{Y}_{6\alpha} &= \nabla' \mathbf{u}_{\alpha\varphi}.
\end{aligned} \tag{1.36}$$

1.5. Обобщенные определяющие соотношения

Построенная функция распределения позволяет рассчитать диссипативные вклады в выражения для потоков и межфазных сил, тем самым найти явный вид определяющих соотношений для этих величин. Обобщенные определяющие соотношения получаются усреднением с функцией распределения (1.18), (1.35) операторов динамических величин $\hat{\mathbf{J}}'_{i\alpha}$ и $\hat{\mathbf{j}}_{i\alpha}$. Введем предварительно обозначения

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{f}}_{i\alpha} &= \hat{\mathbf{J}}'_{i\alpha}, & \hat{\mathbf{f}}_{(i+2)\alpha} &= \hat{\mathbf{j}}'_{i\alpha}, & i &= 2, 3; & \hat{\mathbf{f}}_{6\alpha} &= \hat{\mathbf{J}}_{\alpha\varphi}, & \hat{\mathbf{f}}_{7\alpha} &= \hat{\mathbf{j}}_{\alpha\varphi}, \\ \mathbf{f}_{i\alpha} &= \langle \hat{\mathbf{f}}_{i\alpha} \rangle, & \mathbf{f}_{i\alpha}^0 &= \langle \hat{\mathbf{f}}_{i\alpha} \rangle_0, & i &= 2, 3, \dots, 7. \end{aligned} \quad (1.37)$$

Тогда для рассматриваемой l -компонентной гетерогенной системы определяющие соотношения имеют вид

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_{i\alpha}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{f}_{i\alpha}(\mathbf{r}, t_0) + \mathbf{f}_{i\alpha}^0(\mathbf{r}, t) + \\ &+ \sum_{\beta, \varphi}^l \sum_{k=1}^6 \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \mathbf{M}_{i\alpha}^{k\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t - t_1) \cdot \mathbf{Y}_{k\beta}(\mathbf{r}_2, t_1), \\ & i = 2, 3, \dots, 7, \end{aligned} \quad (1.38)$$

где введены релаксационные ядра переноса

$$\mathbf{M}_{i\alpha}^{k\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t - t_1) = \left\langle \hat{\mathbf{f}}_{i\alpha}(\mathbf{r}) \pi(t, t_1) S_{-(t-t_1)}^{(N)} \Delta \mathbf{I}_{k\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\rangle_0 \quad (1.39)$$

и связанные с начальными условиями вклады в потоки и межфазные силы

$$\mathbf{f}_{i\alpha}(\mathbf{r}, t_0) = \int \hat{\mathbf{f}}_{i\alpha}(\mathbf{r}) \pi(t, t_0) S_{-(t-t_0)}^{(N)} F_N(t_0) d\Gamma_N.$$

В (1.39) учтено, что в силу однородности по времени релаксационные ядра переноса могут содержать временную зависимость от t и t_1 лишь в виде $(t - t_1)$.

В общем случае уравнения (1.38) являются нелинейными, нелокальными и запаздывающими определяющими соотношениями. В них можно выделить несколько типов нелокальности. Во-первых, это пространственная и временная нелокальность релаксационных ядер переноса (1.39). Характерные ее масштабы — это размер внутренних структурных элементов среды и время их взаимодействия. В однокомпонентных газах и жидкостях эффекты этой нелокальности пренебрежимо малы, однако в гетерогенной среде их учет может приводить к важным поправкам. Это вызвано тем, что характерный размер структурных элементов дисперсной фазы в общем случае много больше размера молекул. Это имеет место, например, в средне- и крупнодисперсных газовзвесах. Эффекты нелокальности можно учитывать, в этом направлении можно отметить например работы [100, 101], в которой предложен нелокально-гидродинамический подход, учитывающий специфику постановки граничных задач гидродинамики.

В тех случаях, когда нелокальностью этого типа можно пренебречь и рассматриваемая система слабо неравновесная⁴, достаточно ограничиться линейными соотношениями переноса, положив $\pi(t, t_1) = 1$. В итоге определяющие соотношения (1.38) сводятся к следующим

$$\mathbf{f}_{i\alpha}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{f}_{i\alpha}(\mathbf{r}, t_0) + \mathbf{f}_{i\alpha}^0(\mathbf{r}, t) + \sum_{\beta, \varphi}^l \sum_{k=1}^6 \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r}_1 \mathbf{M}_{i\alpha}^{k\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, t - t_1) \cdot \mathbf{Y}_{k\beta}(\mathbf{r}_1, t_1), \quad i = 2, 3, \dots, 7. \quad (1.40)$$

Здесь

$$\mathbf{M}_{i\alpha}^{k\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, t - t_1) = \langle \hat{\mathbf{f}}_{i\alpha}(\mathbf{r}) S_{-(t-t_1)}^{(N)} \Delta \mathbf{i}_{k\beta}(\mathbf{r}_1) \rangle_0, \quad i = 2, 3 \quad (1.41)$$

— локальные релаксационные ядра переноса, потоки $\Delta \mathbf{i}_{k\beta}$ в которых теперь

⁴ В обычной гидродинамике гомогенной жидкости такая слабо неравновесная система описывается уравнениями Навье-Стокса.

определяются так (см. (1.36))

$$\begin{aligned}\Delta \mathbf{i}_{k\beta}(\mathbf{r}) &= \hat{\mathbf{i}}_{k\beta}(\mathbf{r}) - \mathbf{i}_{k\beta}^0(\mathbf{r}), & \mathbf{i}_{k\beta}^0 &= \langle \hat{\mathbf{i}}_{k\beta} \rangle_0, & \hat{\mathbf{i}}_{1\alpha} &= 0, \\ \hat{\mathbf{i}}_{2\alpha} &= \beta_\alpha(\mathbf{r}) \left[\hat{\mathbf{J}}'_{2\alpha}(\mathbf{r}) - \left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial E'_\alpha} \right)_{n_\alpha} \hat{E}'_\alpha(\mathbf{r}) \mathbf{U} - \left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial n_\alpha} \right)_{E'_\alpha} \hat{n}_\alpha(\mathbf{r}) \mathbf{U} \right], \\ \hat{\mathbf{i}}_{3\alpha} &= \hat{\mathbf{J}}'_{3\alpha}(\mathbf{r}) - \frac{E'_\alpha + p_\alpha}{\rho_\alpha} \hat{\mathbf{p}}'_\alpha(\mathbf{r}), \\ \hat{\mathbf{i}}_{4\alpha} &= \hat{\mathbf{j}}_{\alpha\varphi}(\mathbf{r}) \beta_\alpha(\mathbf{r}), & \hat{i}_{5\alpha} &= \frac{1}{2} \hat{j}'_{3\alpha\varphi}(\mathbf{r}), \\ \hat{\mathbf{i}}_{6\alpha} &= \beta_\alpha(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{J}}_{\alpha\varphi}(\mathbf{r}) + \left[-\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \nu_\alpha}{\partial E'_\alpha} \right)_{n_\alpha} + \hat{E}'_\alpha(\mathbf{r}) \frac{c_{v\alpha}}{\beta_\alpha^2} \right] \mathbf{J}_{\alpha\varphi}^0(\mathbf{r}),\end{aligned}$$

где введена теплоемкость компонента α $c_{v\alpha} = \beta_\alpha^2 (\partial E'_\alpha / \partial \beta_\alpha)_{n_\alpha}$.

Нелокальность второго типа связана с корреляцией диссипативных потоков и термодинамических сил и вызвана конечной скоростью распространения возмущений в среде. Для однокомпонентного газа вдали от критической точки масштаб такой нелокальности — порядка длины и времени свободного пробега молекулы.

Если термодинамические силы $\mathbf{Y}_{k\beta}(\mathbf{r}_1, t_1)$ слабо изменяются за время затухания корреляций между потоками, то соотношения (1.40) становятся просто нелокальными

$$\begin{aligned}\mathbf{f}_{i\alpha}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{f}_{i\alpha}(\mathbf{r}, t_0) + \mathbf{f}_{i\alpha}^0(\mathbf{r}, t) + \sum_{\beta, \varphi}^l \sum_{k=2}^6 \int d\mathbf{r}_1 \mathbf{m}_{i\alpha}^{k\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, t) \cdot \mathbf{Y}_{k\beta}(\mathbf{r}_1, t), \\ \mathbf{m}_{i\alpha}^{k\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, t) &= \int_{t_0}^t dt_1 \mathbf{M}_{i\alpha}^{k\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, t - t_1), \quad i = 2, 3, \dots, 7.\end{aligned}$$

Напротив, если термодинамические силы мало меняются на корреляционной длине l_c , на которой релаксационные ядра переноса существенно отличны от нуля, но эффекты памяти важны, мы приходим к локальным

определяющим соотношениям для сред с памятью

$$\mathbf{f}_{i\alpha}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{f}_{i\alpha}(\mathbf{r}, t_0) + \mathbf{f}_{i\alpha}^0(\mathbf{r}, t) + \sum_{\beta, \varphi}^l \sum_{k=2}^6 \int_{t_0}^t dt_1 \mathbf{n}_{i\alpha}^{k\beta}(\mathbf{r}, t - t_1) \cdot \mathbf{Y}_{k\beta}(\mathbf{r}, t_1),$$

$$\mathbf{n}_{i\alpha}^{k\beta}(\mathbf{r}, t - t_1) = \int d\mathbf{r}_1 \mathbf{M}_{i\alpha}^{k\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, t - t_1), \quad i = 2, 3, \dots, 7. \quad (1.42)$$

1.6. Флуктуационно-диссипационные соотношения и коэффициенты переноса

Обычно применяющиеся в гидрогазодинамике коэффициенты переноса μ можно ввести, если в рассмотренных определяющих соотношениях пренебречь эффектами и памяти, и нелокальностью. Тогда в линейном приближении⁵ из (1.40) получим

$$\mathbf{f}_{i\alpha}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{f}_{i\alpha}(\mathbf{r}, t_0) + \mathbf{f}_{i\alpha}^0(\mathbf{r}, t) + \sum_{\beta, \varphi}^l \sum_{k=2}^6 \mu_{i\alpha k\beta}(\mathbf{r}, t) : \mathbf{Y}_{k\beta}(\mathbf{r}, t),$$

$$\mu_{i\alpha k\beta}(\mathbf{r}, t) = \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r}_1 \mathbf{M}_{i\alpha}^{k\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, t - t_1). \quad (1.43)$$

Отметим, что коэффициенты $\mu_{i\alpha k\beta}$ в (1.43) являются тензорами различной тензорной размерности. Дальнейшее упрощение определяющих соотношений наступает в системах, обладающих свойствами симметрии. Для изотропной гетерогенной среды коэффициенты переноса μ являются скалярами, умноженными на изотропные тензоры. Окончательно, пренебрегая начальными вкладами, локальные определяющие соотношения для l -компонентной гетерогенной смеси можно записать следующим образом

$$\mathbf{J}'_{2\alpha}(\mathbf{r}, t) = p_\alpha(\mathbf{r}, t)\mathbf{U} - \sum_{\beta}^l (\mu_{2\alpha 2\beta}^s (\nabla \mathbf{u}_\beta)^s + \mu_{2\alpha 2\beta}^0 \nabla \cdot \mathbf{u}_\beta \mathbf{U}) -$$

⁵ Процедура построения и явный вид нелинейных соотношений будут приведены в п. 1.3.2.

$$\begin{aligned}
& - \sum_{\beta, \varphi}^l \left(\mu_{2\alpha 6\beta\varphi}^s (\nabla \mathbf{u}_{\beta\varphi})^s + \mu_{2\alpha 6\beta\varphi}^0 \nabla \cdot \mathbf{u}_{\beta\varphi} \mathbf{U} \right), \\
\mathbf{J}'_{3\alpha}(\mathbf{r}, t) &= \sum_{\beta}^l \mu_{3\alpha 3\beta} \nabla \beta_{\beta}, & \mathbf{j}_{2\alpha}(\mathbf{r}, t) &= - \sum_{\beta, \varphi}^l \mu_{4\alpha 4\beta\varphi} \mathbf{u}_{\beta\varphi}, \\
j'_{3\alpha}(\mathbf{r}, t) &= \sum_{\beta, \varphi}^l \mu_{5\alpha 5\beta\varphi} \beta_{\beta\varphi}, & \mathbf{j}_{\alpha\varphi}(\mathbf{r}, t) &= - \sum_{\beta, \gamma}^l \mu_{7\alpha\varphi 4\beta\gamma} \mathbf{u}_{\beta\gamma}, \\
\mathbf{J}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) &= - \sum_{\varphi}^l \left[\mu_{6\alpha\beta 2\varphi}^s (\nabla \mathbf{u}_{\varphi})^s + \mu_{6\alpha\beta 2\varphi}^0 \nabla \cdot \mathbf{u}_{\varphi} \mathbf{U} \right] - \\
& - \sum_{\gamma, \delta}^l \left[\mu_{6\alpha\beta 6\gamma\delta}^s (\nabla \mathbf{u}_{\gamma\delta})^s + \mu_{6\alpha\beta 6\gamma\delta}^0 \nabla \cdot \mathbf{u}_{\gamma\delta} \mathbf{U} \right]. \tag{1.44}
\end{aligned}$$

Здесь и везде ниже

$$(A_{ij})^s = A_{ij}/2 + A_{ji}/2 - 1/3 A_{kk} \delta_{ij},$$

а коэффициенты μ_{ij} определяются выражениями

$$\begin{aligned}
\mu_{2\alpha 2\varphi}^s &= \frac{1}{5} \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \left\langle (\hat{\mathbf{J}}'_{2\alpha})^s : S_{-(t-t_1)}^{(N)} \Delta \hat{\mathbf{J}}'_{2\varphi} \right\rangle_0 \beta_{\varphi}, \\
\mu_{2\alpha 2\varphi}^0 &= \frac{1}{9} \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \left\langle \hat{\mathbf{J}}'_{2\alpha} : \mathbf{U} S_{-(t-t_1)}^{(N)} \times \right. \\
& \times \Delta \left[\hat{\mathbf{J}}'_{2\varphi} : \mathbf{U} - 3 \left(\frac{\partial p_{\varphi}}{\partial E'_{\varphi}} \right)_{n_{\varphi}} \hat{E}'_{\varphi} - 3 \left(\frac{\partial p_{\varphi}}{\partial n_{\varphi}} \right)_{E'_{\varphi}} \hat{n}_{\varphi} \right] \right\rangle_0 \beta_{\varphi}, \\
\mu_{2\alpha 6\beta\varphi}^s &= \frac{1}{5} \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \left\langle (\hat{\mathbf{J}}'_{2\alpha})^s : S_{-(t-t_1)}^{(N)} \Delta \hat{\mathbf{J}}'_{\beta\varphi} \right\rangle_0, \\
\mu_{2\alpha 6\beta\varphi}^0 &= \frac{1}{9} \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \left\langle (\hat{\mathbf{J}}'_{2\alpha} : \mathbf{U}) S_{-(t-t_1)}^{(N)} (\beta_{\beta} \Delta \hat{\mathbf{J}}'_{\beta\varphi} : \mathbf{U} + \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 3 \left[-\Delta \hat{n}_\beta(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \nu_\beta}{\partial E'_\beta} \right)_{n_\beta} + \Delta \hat{E}'_\beta(\mathbf{r}) \frac{c_{v\beta}}{\beta_\beta^2} J_{\beta\varphi}^0(\mathbf{r}) \right] \Bigg\rangle_0, \\
\mu_{3\alpha 3\varphi} &= \frac{1}{3} \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \left\langle \hat{\mathbf{J}}'_{3\alpha} \cdot S_{-(t-t_1)}^{(N)} \left(\hat{\mathbf{J}}'_{3\varphi} - \frac{E'_\varphi + p_\varphi}{\rho_\varphi} \hat{\mathbf{p}}'_\varphi \right) \right\rangle_0, \\
\mu_{4\alpha 4\gamma\varphi} &= \frac{1}{3} \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \left\langle \hat{\mathbf{j}}_{2\alpha} \cdot S_{-(t-t_1)}^{(N)} \hat{\mathbf{j}}_{\gamma\varphi} \right\rangle_0 \beta_\gamma, \\
\mu_{5\alpha 5\gamma\varphi} &= \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \left\langle \hat{j}'_{3\alpha} S_{-(t-t_1)}^{(N)} \hat{j}'_{3\gamma\varphi} \right\rangle_0, \\
\mu_{6\alpha\gamma 2\varphi}^s &= \frac{1}{5} \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \left\langle (\hat{\mathbf{J}}_{\alpha\gamma})^s : S_{-(t-t_1)}^{(N)} \Delta (\hat{\mathbf{J}}'_{2\varphi})^s \right\rangle_0 \beta_\varphi, \\
\mu_{6\alpha\gamma 2\varphi}^0 &= \frac{1}{9} \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \left\langle \hat{\mathbf{J}}_{\alpha\gamma} : \mathbf{U} S_{-(t-t_1)}^{(N)} \times \right. \\
& \times \Delta \left[\hat{\mathbf{J}}'_{2\varphi} : \mathbf{U} - 3 \left(\frac{\partial p_\varphi}{\partial E'_\varphi} \right)_{n_\varphi} \hat{E}'_\varphi - 3 \left(\frac{\partial p_\varphi}{\partial n_\varphi} \right)_{E'_\varphi} \hat{n}_\varphi \right] \Bigg\rangle_0 \beta_\varphi, \\
\mu_{6\alpha\beta 6\gamma\delta}^s &= \frac{1}{5} \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \left\langle (\hat{\mathbf{J}}'_{\alpha\beta})^s : S_{-(t-t_1)}^{(N)} \Delta \hat{\mathbf{J}}'_{\gamma\delta} \right\rangle_0, \\
\mu_{6\alpha\beta 6\gamma\delta}^0 &= \frac{1}{9} \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \left\langle (\hat{\mathbf{J}}'_{\alpha\beta} : \mathbf{U}) S_{-(t-t_1)}^{(N)} \left\{ \beta_\gamma \Delta \hat{\mathbf{J}}_{\gamma\delta} : \mathbf{U} + \right. \right. \\
& \left. \left. + 3 \left[-\Delta \hat{n}_\gamma(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \nu_\gamma}{\partial E'_\gamma} \right)_{n_\gamma} + \Delta \hat{E}'_\gamma(\mathbf{r}) \frac{c_{v\gamma}}{\beta_\gamma^2} J_{\gamma\delta}^0(\mathbf{r}) \right] \right\} \right\rangle_0. \tag{1.45}
\end{aligned}$$

Формулы (1.45) являются флуктуационно-диссипационными соотношениями. Они позволяют выразить неравновесные характеристики системы, а именно коэффициенты переноса, через временные корреляционные функции микроскопических потоков. Если записать соотношения (1.45) именно для

пространственно однородной на макромасштабах системе, то в них можно пренебречь зависимостью от пространственной координаты \mathbf{r} , и для коэффициентов переноса мы получим известные формулы Грина–Кубо [170, 171, 197]. Так, коэффициент сдвиговой вязкости будет определяться формулой

$$\mu_{2\alpha 2\alpha}^s = \frac{1}{5} \int_{t_0}^t dt_1 \left\langle \hat{\mathbf{J}}'_{2\alpha}(t_0) : \hat{\mathbf{J}}'_{2\alpha}(t_1) \right\rangle_0 \beta_\alpha. \quad (1.46)$$

Отметим, однако, что область применимости соотношений (1.45) существенно шире, чем у формул Грина–Кубо. Они, во-первых, описывают многожидкостную динамику многокомпонентной системы. Во-вторых, они позволяют описывать пространственно неоднородные системы, в частности, в главе 6 будут построены определяющие соотношения для флюида в стесненном пространстве (микроканалах, микропорах).

Результаты данной главы опубликованы в работах [11, 69].

Глава 2

Уравнения гидромеханики сильно неравновесных дисперсных систем и систем с внутренними вращениями

2.1. Уравнения переноса сильно неравновесных систем

Выражения (1.38) для релаксационных ядер переноса являются рядом по градиентам температуры и скорости $\nabla\phi_\alpha$. Необходимость учета слагаемых, нелинейных по термодинамическим силам, зависит от решаемой задачи. Рассмотрим ситуации, реализующиеся в приложениях:

$$\begin{aligned}
 (i) \quad & \nabla\phi_{i\alpha} < 1, \quad \nabla^2\phi_{i\alpha} \sim \nabla\phi_{i\alpha}\nabla\phi_{j\beta} \ll 1, \quad \phi_{i\alpha\beta} \ll 1; \\
 (ii) \quad & \nabla\phi_{i\alpha} \sim \phi_{j\alpha\beta} < 1, \quad \nabla^2\phi_{i\alpha} \sim \nabla\phi_{i\alpha}\nabla\phi_{j\beta} \ll 1, \\
 (iii) \quad & \nabla\phi_{i\alpha} \sim \phi_{i\alpha\beta}\phi_{j\gamma\delta} < 1, \quad \nabla^2\phi_{i\alpha} \sim \nabla\phi_{i\alpha}\nabla\phi_{j\beta} \ll 1.
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Считая в уравнениях (1.38) оператор $\pi(t, t_1)$ равным единице, мы оставляем члены первого порядка по градиентам. Однако, в этих уравнениях можно выделить два типа термодинамических сил $\mathbf{Y}_{i\alpha}$ (1.36): пропорциональные градиентам, и диффузионные силы, пропорциональные разности скоростей и температур различных компонентов $\mathbf{u}_{\alpha\varphi}, \beta_{\alpha\varphi}$. При выводе определяющих соотношений (1.44) неявно предполагалось, что силы обоих типов одного порядка малости. В системах, где процессы переноса еще не завершены, разности скоростей и температур могут быть велики и в формулах (1.38) при вычислении оператора π нельзя ограничиться первым членом в разложении (1.31).

В принципе можно построить определяющие соотношения, включающие диффузионные скорости и температуры, непосредственно из соотношений (1.38). Удобнее однако разработать соответствующую процедуру решения уравнения Лиувилля.

Решение этого уравнения снова ищется в форме (1.18), где функция F_{N1} удовлетворяет уравнению (1.28). Для определения функции F_{N1} воспользуемся следующей итерационной процедурой

$$\frac{\partial F_{N1}^{(i)}}{\partial t} + L_N F_{N1}^{(i)} = -(T + L_N) F_{N0} - \sum_{n=1}^{i-1} T F_{N1}^{(n)}, \quad i = 1, 2, \dots \quad (2.2)$$

Естественно, по смыслу оператора проектирования должно выполняться соотношение

$$\frac{\partial F_{N0}}{\partial t} = T F_{N0} + T F_{N1} = T F_{N0} + \sum_{n=1}^{i-1} T F_{N1}^{(i)},$$

которое можно рассматривать в качестве определения операторов $T F_{N1}^{(i)}$

$$\begin{aligned} T F_{N1}^{(i)} = & -F_{N0} \sum_{\alpha}^l \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \left(-\Delta n_{\alpha}(\mathbf{r}) \left\{ \left[\frac{\delta \nu_{\alpha}(\mathbf{r})}{\delta E'_{\alpha}(\mathbf{r}')} \right]_{n_{\alpha}} \frac{\partial_i E'_{\alpha}}{\partial t} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \left[\frac{\delta \nu_{\alpha}(\mathbf{r})}{\delta n_{\alpha}(\mathbf{r}')} \right]_{E'_{\alpha}} \frac{\partial_i n_{\alpha}}{\partial t} \right\} - \hat{\mathbf{p}}'_{\alpha}(\mathbf{r}) \beta_{\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{\partial_i \mathbf{u}_{\alpha}}{\partial t} + \right. \\ & \left. + \Delta E'_{\alpha}(\mathbf{r}) \left\{ \left[\frac{\delta \beta_{\alpha}(\mathbf{r})}{\delta E'_{\alpha}(\mathbf{r}')} \right]_{n_{\alpha}} \frac{\partial_i E'_{\alpha}}{\partial t} + \left[\frac{\delta \beta_{\alpha}(\mathbf{r})}{\delta n_{\alpha}(\mathbf{r}')} \right]_{E'_{\alpha}} \frac{\partial_i n_{\alpha}}{\partial t} \right\} \right), \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (2.3) \end{aligned}$$

где производные по времени определяются следующими соотношениями

$$\frac{\partial_i n_{\alpha}}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial_i \mathbf{u}_{\alpha}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_{\alpha}} (\nabla \cdot \mathbf{J}_{2\alpha}^{(i)} - \mathbf{j}_{2\alpha}^{(i)}),$$

$$\frac{\partial_i E'_{\alpha}}{\partial t} = -\mathbf{J}_{2\alpha}^{(i)} : \nabla \mathbf{u}_{\alpha} - \nabla \cdot \mathbf{J}_{3\alpha}^{(i)} + j_{3\alpha}^{(i)} - \sum_{\varphi}^l \mathbf{j}_{\alpha\varphi}^{(i)} \cdot \mathbf{u}_{\alpha\varphi} - \sum_{\varphi}^l \mathbf{J}_{\alpha\varphi}^{(i)} : \nabla \mathbf{u}_{\alpha\varphi},$$

$$\mathbf{J}_{j\alpha}^{(i)} = \langle \hat{\mathbf{J}}'_{j\alpha} \rangle_i, \quad \mathbf{j}_{j\alpha}^{(i)} = \langle \hat{\mathbf{j}}'_{j\alpha} \rangle_i, \quad j = 2, 3, \quad \mathbf{J}_{\alpha\varphi}^{(i)} = \langle \hat{\mathbf{J}}_{\alpha\varphi} \rangle_i, \quad \mathbf{j}_{\alpha\varphi}^{(i)} = \langle \hat{\mathbf{j}}_{\alpha\varphi} \rangle_i.$$

Индекс i у угловых скобок здесь и везде ниже означает осреднение по функции $F_{N1}^{(i)}$. Согласно (2.2) первая итерация для функции $F_{N1}^{(1)}$ совпадает с формулой (1.35), в которой оператор π заменен единичным. Вторая итерация определяется из уравнения

$$\frac{\partial F_{N1}^{(2)}}{\partial t} + L_N F_{N1}^{(2)} = -(T + L_N)F_{N0} - T F_{N1}^{(1)}, \quad (2.4)$$

в котором $T F_{N1}^{(1)}$ рассчитывается из (2.3) при $i = 1$.

В случае, если градиенты скоростей и температур малы, можно не учитывать термодинамические силы, пропорциональные их произведениям. В этом случае, интегрируя (2.4) в соответствии с описанной в главе 1 методикой, получим

$$\begin{aligned} F_{N1}^{(2)}(t) = & - \int_{t_0}^t dt_1 S_{-(t-t_1)}^{(N)} [(T + L_N)F_{N0} + T F_{N1}^{(1)}] = S_{-(t-t_0)}^{(N)} F_{N1}^{(2)}(t_0) + \\ & + \sum_{\alpha, \varphi}^l \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' S_{-(t-t_1)}^{(N)} \left\{ \sum_{i=1}^6 F_{N0}(t_1) \Delta \mathbf{I}_{i\alpha\varphi} \cdot \mathbf{Y}_{i\alpha\varphi}(\mathbf{r}', t_1) + \right. \\ & \left. + \sum_{\beta, \psi=1}^l \sum_{i=10}^{13} \int_{t_0}^t dt_2 \int d\mathbf{r}'' \int d\mathbf{r}''' F_{N0}(t_2) \Delta \mathbf{I}_{i\alpha\varphi\beta\psi} \cdot \mathbf{Y}_{i\alpha\varphi\beta\psi}(\mathbf{r}''', t_2) \right\}, \quad (2.5) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_{10\alpha\beta\varphi} &= \left[-\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \nu_\alpha(\mathbf{r})}{\delta E'_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{n_\alpha} + \hat{E}'_\alpha(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \beta_\alpha(\mathbf{r})}{\delta E'_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{n_\alpha} \right] \mathbf{M}_{5\alpha}^{5\beta\varphi}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \mathbf{r}''', t_1 - t_2), \\ Y_{10\alpha\beta\varphi} &= \beta_{\beta\varphi}(\mathbf{r}''', t_2), \\ \mathbf{I}_{11\alpha\varphi\beta\psi} &= \frac{1}{2} \left[-\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \nu_\alpha(\mathbf{r})}{\delta E'_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{n_\alpha} + \hat{E}'_\alpha(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \beta_\alpha(\mathbf{r})}{\delta E'_\alpha(\mathbf{r}')} \right)_{n_\alpha} \right] \mathbf{M}_{7\alpha\varphi}^{4\beta\psi}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \mathbf{r}''', t_1 - t_2), \\ Y_{11\alpha\varphi\beta\psi} &= \mathbf{u}_{\alpha\varphi}(\mathbf{r}'', t_1) \mathbf{u}_{\beta\psi}(\mathbf{r}''', t_2) \\ \mathbf{I}_{12\alpha\varphi\beta\psi} &= \hat{\mathbf{p}}'_\alpha(\mathbf{r}) \beta_\alpha(\mathbf{r}) \rho_\alpha^{-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{M}_{4\alpha\varphi}^{4\beta\psi}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \mathbf{r}''', t_1 - t_2), \\ Y_{12\alpha\varphi\beta\psi} &= \mathbf{u}_{\beta\psi}(\mathbf{r}''', t_2), \quad (2.6) \end{aligned}$$

остальные величины определены соотношениями (1.36).

С помощью функции (2.6), как и ранее, можно построить обобщенные определяющие соотношения. В общем случае они будут нелокальными и запаздывающими. В локальном пределе получаем

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{J}}'_{2\alpha}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{J}'_{2\alpha}(\mathbf{r}, t) + \sum_{\beta\varphi\gamma}^l \left(\mu_{2\alpha 10\beta\varphi\gamma} \beta_{\varphi\gamma} \mathbf{U} + \sum_{\psi}^l \mu_{2\alpha 11\beta\varphi\gamma\psi}^0 \mathbf{u}_{\beta\varphi} \cdot \mathbf{u}_{\gamma\psi} \mathbf{U} \right), \\ \tilde{\mathbf{J}}'_{3\alpha}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{J}'_{3\alpha}(\mathbf{r}, t) + \sum_{\varphi\beta,\psi}^l \mu_{3\alpha 12\varphi\beta\psi} \mathbf{u}_{\beta\psi}, \\ \tilde{\mathbf{J}}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{J}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) + \sum_{\gamma}^l \left(\mu_{6\alpha\beta 10\gamma\delta\varphi} \beta_{\delta\varphi} \mathbf{U} + \sum_{\psi}^l \mu_{6\alpha\beta 11\gamma\varphi\delta\psi}^0 \mathbf{u}_{\gamma\varphi} \cdot \mathbf{u}_{\delta\psi} \mathbf{U} \right). \quad (2.7)\end{aligned}$$

Здесь знаком $\tilde{}$ помечены величины, определенные по функции распределения (2.6), без него – по (1.35) в первой главе работы. В формулах (2.7) введены коэффициенты переноса

$$\begin{aligned}\mu_{2\alpha 10\beta\varphi\gamma} &= \frac{1}{3} \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \left\langle \hat{\mathbf{J}}'_{2\alpha} : \mathbf{U} \times \right. \\ &\quad \times \left. S_{-(t-t_1)}^{(N)} \Delta \left[-\hat{n}_{\beta}(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \nu_{\beta}}{\partial E'_{\beta}} \right)_{n_{\beta}} + \hat{E}'_{\beta}(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \beta_{\beta}}{\partial E'_{\beta}} \right)_{n_{\beta}} \right] \right\rangle_0 \mu_{5\beta 5\varphi\gamma}, \\ \mu_{2\alpha 11\beta\varphi\gamma\psi}^0 &= \frac{1}{6} \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \left\langle \hat{\mathbf{J}}'_{2\alpha} : \mathbf{U} \times \right. \\ &\quad \times \left. S_{-(t-t_1)}^{(N)} \Delta \left[-\hat{n}_{\beta}(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \nu_{\beta}}{\partial E'_{\beta}} \right)_{n_{\beta}} + \hat{E}'_{\beta}(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \beta_{\beta}}{\partial E'_{\beta}} \right)_{n_{\beta}} \right] \right\rangle_0 \mu_{7\beta\varphi 4\gamma\psi}, \\ \mu_{3\alpha 12\varphi\beta\psi} &= \frac{1}{3} \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \left\langle \hat{\mathbf{J}}'_{3\alpha} \cdot S_{-(t-t_1)}^{(N)} \Delta \hat{\mathbf{p}}'_{\alpha}(\mathbf{r}) \beta_{\alpha}(\mathbf{r}) \rho_{\alpha}^{-1} \right\rangle_0 \mu_{4\alpha 4\beta\psi},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mu_{6\alpha\beta 10\gamma\delta\varphi} &= \frac{1}{3} \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \left\langle \hat{\mathbf{J}}_{\alpha\beta} : \mathbf{U} \times \right. \\
&\quad \times \left. S_{-(t-t_1)}^{(N)} \Delta \left[-\hat{n}_\gamma(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \nu_\gamma}{\partial E'_\gamma} \right)_{n_\gamma} + \hat{E}'_\gamma(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \beta_\gamma}{\partial E'_\gamma} \right)_{n_\gamma} \right] \right\rangle_0 \mu_{5\gamma 5\delta\varphi}, \\
\mu_{6\alpha\beta 11\gamma\varphi\delta\psi}^0 &= \frac{1}{6} \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \left\langle \hat{\mathbf{J}}_{\alpha\beta} : \mathbf{U} \times \right. \\
&\quad \times \left. S_{-(t-t_1)}^{(N)} \Delta \left[-\hat{n}_\gamma(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \nu_\gamma}{\partial E'_\gamma} \right)_{n_\gamma} + \hat{E}'_\gamma(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \beta_\gamma}{\partial E'_\gamma} \right)_{n_\gamma} \right] \right\rangle_0 \mu_{7\gamma\varphi 4\delta\psi}.
\end{aligned}$$

Таким образом, разработанный метод позволяет построить уравнения переноса плотности, скорости и температуры с любой заданной точностью.

Возвращаясь к перечню (2.1), отметим, что ситуация (i) соответствует линейной термодинамике. Однако в этом случае в соотношениях (1.44) для $\mathbf{J}'_{2\alpha}$ и $\mathbf{J}_{\alpha\varphi}$ следует опустить также члены, пропорциональные термодинамическим силам $\mathbf{u}_{\beta\gamma} \nabla \beta_\beta$. Модель, описывающая среду с параметрами (2.1)(ii), получается из определяющих соотношений (2.7), если в них опустить соответствующие внепорядковые члены. Чтобы вывести определяющие соотношения модели (2.1)(iii) следует сначала вычислить неравновесную функцию распределения $F_{N1}^{(3)}$ (третья итерация), которая определяется из уравнения

$$\frac{\partial F_{N1}^{(3)}}{\partial t} + L_N F_{N1}^{(3)} = -(T + L_N) F_{N0} - T F_{N1}^{(1)} - T F_{N1}^{(2)}. \quad (2.8)$$

Тензор напряжений третьего приближения содержит слагаемые вида $\mu^* \beta_{\alpha\varphi} \mathbf{u}_{\gamma\delta} \cdot \mathbf{u}_{\xi\chi} \mathbf{U}$, вектор потока тепла – вида $\mu^{**} \beta_{\alpha\varphi} \mathbf{u}_{\gamma\delta}$.

Аналогично можно построить и более сложные модели.

Предлагаемый метод прост, эффективен и позволяет определить не только структуру уравнений переноса, но и коэффициенты переноса, в частности,

коэффициенты межфазного обмена. Вместе с тем полученные для этих коэффициентов формулы сложны и требуют развития особых методов моделирования.

2.2. Уравнения переноса систем с вращательными степенями свободы

При построении уравнений гидродинамики молекулы обычно предполагались бесструктурными. Вращение молекул оказывает достаточно слабое влияние на свойства течений однокомпонентных газов и жидкостей. Исключением является, например, движение магнитной жидкости во вращающемся электромагнитном поле. Иная ситуация наблюдается в гетерогенных системах, где движение молекул несущей среды может переходить в видимое вращение взвешенных частиц. Учет наличия вращательных степеней свободы для таких систем является принципиальным. Это в полной мере относится и к наножидкостям. Хотя наночастицы имеют очень малые размеры, особенности их структуры существенно влияют на свойства переноса наногазовзвесей и наносuspензий. Многие наночастицы имеют вытянутую форму [129] и, например, эффективная вязкость наносuspензии сильно зависит от фактора несферичности наночастиц, увеличиваясь с ростом этого фактора [199].

Впервые явление вращательной вязкости, то есть перехода момента импульса между внешними и внутренними степенями свободы, было изучено в работе В.В. Сорокина [94]. Он получил выражение для изменения внутреннего момента импульса. При этом предполагалось, что это изменение определяется самим моментом и линейно зависит от него. Полная система уравнений гидродинамики для сред с вращениями была построена М.И. Шлиомисом [105]. Он обобщил и уточнил метод Сорокина, в частности, учел диффузию внутреннего момента импульса.

Статистическая термодинамика для систем с вращательными степенями свободы была развита в работах Д.Н. Зубарева [29, 30]. Л.А. Покровский успешно применил метод Зубарева для рассмотрения вращательной вязкости в однокомпонентном газе [48]. В настоящей работе методами неравновесной статистической механики впервые построены многожидкостные уравнения переноса для многофазной гетерогенной системы частиц с вращательными степенями свободы.

Наличие внутренних вращений молекул жидкости или газа приводит к появлению еще одной независимой сохраняющейся величины — момента количества движения \mathbf{Q} . Его можно представить в виде совокупности "внешнего" момента \mathbf{R} , связанного с видимым движением газа, и "внутреннего" момента \mathbf{s} , обусловленного вращением молекул

$$\mathbf{Q} = \mathbf{R} + \mathbf{s}, \quad \mathbf{R} = \rho[\mathbf{r} \times \mathbf{u}], \quad \mathbf{s} = \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega}. \quad (2.9)$$

Здесь \mathbf{I} , $\boldsymbol{\omega}$ — средние величины момента инерции и угловой скорости молекул. Закон сохранения полного момента импульса можно записать в виде

$$\frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_Q = 0, \quad (2.10)$$

где \mathbf{J}_Q — тензор потока момента импульса.

Уравнение для "внешнего" момента \mathbf{R} является следствием сохранения импульса [27], поэтому нас будет интересовать эволюция внутреннего момента импульса.

Рассмотрим систему, аналогичную рассмотренной в главе 1, однако состоящую из несферических молекул (частиц) с нецентральной потенциальной энергией взаимодействия. Примером такой системы могут быть жидкие кристаллы, зернистые среды, различные анизотропные жидкости, газовзвеси, суспензии, аэрозоли. Возможен вариант, когда взаимодействие молекул несущего газа между собой является центральным, а для описания взаимодействия моле-

кул с дисперсными частицами необходимо в дополнение к силам вводить пары сил. Будем считать, что динамика системы описывается классическим уравнением Лиувилля (1.2), оператор Лиувилля в котором определяется соотношением

$$L_N = \sum_{\alpha=1}^l \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left[\frac{\mathbf{p}_i}{m_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \dot{\theta}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \theta_i} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{\varphi=1}^l \sum_{j=1}^{N_\varphi} \left\{ \mathbf{F}_{ij} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \right) + \mathbf{K}_{ij} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{s}_i} + \mathbf{K}_{ji} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{s}_j} \right\} \right], \\ \mathbf{K}_{ij} = -\frac{\partial \Phi_{ij}(|\mathbf{r}_{ij}|, \theta_i, \theta_j)}{\partial \theta_i}, \quad (2.11)$$

θ_i — набор углов, задающих ориентацию i -ой молекулы (частицы), \mathbf{K}_{ij} — момент пары сил, описывающей вращательное взаимодействие i -ой и j -ой молекул. Сила \mathbf{F}_{ij} и момент пары сил \mathbf{K}_{ij} межчастичного взаимодействия, связаны соотношениями

$$\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji}, \quad \mathbf{K}_{ij} = -\mathbf{K}_{ji} - [\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{F}_{ij}].$$

Классическое описание вращательных степеней свободы молекул возможно при температурах $T \gg T_r \sim h^2/2I$ [39], где h — постоянная Планка. Для большинства веществ $T_r \lesssim 10K$ ($T_r(O_2) = 2.1K$, $T_r(N_2) = 2.9K$), а температура возбуждения колебательных степеней свободы $T_c \gtrsim 500K$. Исключение составляют вещества с малой молекулярной массой, вращательные степени свободы которых при комнатных температурах необходимо описывать на квантовом уровне ($T_r(H_2) = 85.4K$, $T_r(D_2) = 43K$ [28]). Следовательно, диапазон $T_r \ll T < T_c$, в котором справедлива структура уравнения Лиувилля (2.11), охватывает большинство природных и технических процессов.

Гидродинамическое описание в случае несферических молекул усложняется. В уравнения переноса макроскопически наблюдаемых необходимо включить уравнение переноса парциального внутреннего момента импульса \mathbf{s}_α . Он

является средним по N -частичной функции распределения F_N от динамической плотности $\hat{\mathbf{s}}_\alpha$

$$\mathbf{s}_\alpha(\mathbf{r}, t) = n_\alpha(\mathbf{r}, t) \mathbf{I}_\alpha \cdot \boldsymbol{\omega}_\alpha(\mathbf{r}, t) = \langle \hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r}) \rangle, \quad \hat{\mathbf{s}}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \mathbf{s}_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}). \quad (2.12)$$

Момент импульса i -ой частицы \mathbf{s}_i определен относительно ее центра масс: $\mathbf{s}_i = \mathbf{I}_i : \dot{\boldsymbol{\theta}}_i$. Здесь \mathbf{I}_i — тензор моментов инерции частицы в системе центра масс. В формуле (2.12) введен средний тензор инерции частиц компонента α — \mathbf{I}_α ¹.

Кроме того, наличие внутренних вращений требует переопределения плотности энергии компонента α

$$\hat{E}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_\alpha} + \mathbf{I}_i^{-1} : \frac{\mathbf{s}_i \mathbf{s}_i}{2} + \frac{1}{2} \sum_{\varphi=1}^l \sum_{j=1}^{N_\varphi} \Phi_{ij} \right) \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} E_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}).$$

Уравнения эволюции динамических плотностей следуют из соотношения (1.3) и имеют вид (1.13), (1.14) однако в эту систему добавляется уравнение переноса момента импульса \mathbf{s} , а также переопределяются вектор плотности потока энергии и соответствующая межфазная сила

$$\begin{aligned} \dot{\hat{\mathbf{s}}}_\alpha &= -\nabla \cdot \hat{\mathbf{J}}_{4\alpha} + \hat{\mathbf{j}}_{4\alpha} - \epsilon : \hat{\mathbf{J}}_{2\alpha}, \\ \hat{\mathbf{J}}_{3\alpha} &= \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left[\frac{\mathbf{p}_i E_i}{m_\alpha} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) + \frac{1}{4} \sum_{\varphi=1}^l \sum_{j=1}^{N_\varphi} \left\{ \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m_\alpha} + \frac{\mathbf{p}_j}{m_\varphi} \right) \cdot \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \left(\dot{\boldsymbol{\theta}}_i + \dot{\boldsymbol{\theta}}_j \right) \cdot \mathbf{r}_{ij} \mathbf{K}_{ij} + \dot{\boldsymbol{\theta}}_j \cdot \mathbf{r}_{ij} [\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{F}_{ij}] \right\} \int_0^1 d\eta \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r} + \eta \mathbf{r}_{ij}) \right], \\ \hat{j}_{3\alpha} &= \frac{1}{4} \sum_{\varphi=1}^l \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\varphi} \left\{ \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m_\alpha} + \frac{\mathbf{p}_j}{m_\varphi} \right) \cdot \mathbf{F}_{ij} + \left(\dot{\boldsymbol{\theta}}_i + \dot{\boldsymbol{\theta}}_j \right) \cdot \mathbf{K}_{ij} + \right. \end{aligned}$$

¹ При этом предполагается, что момент инерции частицы постоянен. Строго это справедливо лишь для сферических частиц. Однако для молекул и не слишком больших частиц угловые скорости собственного вращения столь велики, что на характерных макроскопических временах мы имеем некоторое усредненное значение момента инерции, которое и фигурирует в уравнениях.

$$\begin{aligned}
& + \dot{\theta}_j \cdot [\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{F}_{ij}] \} [\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r})], \\
\hat{\mathbf{J}}_{4\alpha} &= \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left[\frac{\mathbf{p}_i \mathbf{s}_i}{m_\alpha} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\varphi=1}^l \sum_{j=1}^{N_\varphi} \mathbf{r}_{ij} \mathbf{K}_{ij} \int_0^1 d\eta \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r} + \eta \mathbf{r}_{ij}) \right], \\
\hat{\mathbf{j}}_{4\alpha} &= \frac{1}{2} \sum_{\varphi \neq \alpha}^l \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\varphi} \mathbf{K}_{ij} [\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r})].
\end{aligned}$$

Тензор $\hat{\mathbf{J}}_{2\alpha}$, в отличие от случая бесструктурных молекул, не является симметричным. Осредняя эти выражения по ансамблю F_N и переходя в локально-сопровождающую систему координат, движущуюся относительно лабораторной со скоростью \mathbf{u}_α и угловой скоростью ω_α , получим многожидкостные уравнения переноса системы с внутренними вращениями

$$\begin{aligned}
\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (n_\alpha \mathbf{u}_\alpha) &= 0, \quad \rho_\alpha \frac{\partial \mathbf{u}_\alpha}{\partial t} + \rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha \cdot \nabla \mathbf{u}_\alpha = -\nabla \cdot \mathbf{J}'_{2\alpha} + \mathbf{j}_{2\alpha}, \\
\frac{\partial \mathbf{s}_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u}_\alpha \mathbf{s}_\alpha) &= -\nabla \cdot \mathbf{J}'_{4\alpha} + \mathbf{j}_{4\alpha} - \epsilon : \mathbf{J}'_{2\alpha}, \\
\frac{\partial E'_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u}_\alpha E'_\alpha) &= -\mathbf{J}'_{2\alpha} : \nabla \mathbf{u}_\alpha - (\mathbf{J}'_{4\alpha} + \mathbf{L}_\alpha) : \nabla \omega_\alpha - \\
-\nabla \cdot \mathbf{J}'_{3\alpha} + j'_{3\alpha} + \epsilon : \mathbf{J}'_{2\alpha} \omega_\alpha &- \sum_{\varphi \neq \alpha}^l \mathbf{J}_{\alpha\varphi} : \nabla \mathbf{u}_{\alpha\varphi} - \sum_{\varphi \neq \alpha}^l \mathbf{T}_{\alpha\varphi} : \nabla \omega_{\alpha\varphi} - \\
-\sum_{\varphi \neq \alpha}^l \mathbf{j}_{\alpha\varphi} \cdot \mathbf{u}_{\alpha\varphi} - \sum_{\varphi \neq \alpha}^l \mathbf{t}_{\alpha\varphi} \cdot \omega_{\alpha\varphi}, & \tag{2.13}
\end{aligned}$$

где ϵ — единичный антисимметричный тензор третьего ранга, все величины со знаком штрих получены из соответствующих величин без этого знака преобразованием импульсов и моментов импульса: $\mathbf{p}'_{i\alpha} = \mathbf{p}_{i\alpha} - m_\alpha \mathbf{u}_{i\alpha}$, $\mathbf{s}'_{i\alpha} = \mathbf{s}_{i\alpha} - \mathbf{I}_i \omega_{i\alpha}$. Кроме того, $\omega_{\alpha\varphi} = \omega_\alpha - \omega_\varphi$ и введены следующие величины

$$\begin{aligned}
\mathbf{T}_{\alpha\varphi} &= \langle \hat{\mathbf{T}}_{\alpha\varphi} \rangle, \quad \mathbf{L}_\alpha = \langle \hat{\mathbf{L}}_\alpha \rangle, \quad \mathbf{t}_{\alpha\varphi} = \langle \hat{\mathbf{t}}_{\alpha\varphi} \rangle, \\
\hat{\mathbf{T}}_{\alpha\varphi} &= -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\varphi} (\mathbf{r}_{ij} \mathbf{K}_{ij} + \mathbf{r}_{ij} [\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{F}_{ij}]) \int_0^1 d\eta \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r} + \eta \mathbf{r}_{ij}),
\end{aligned}$$

$$\hat{\mathbf{L}}_\alpha = \frac{1}{4} \sum_{\varphi \neq \alpha} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\varphi} \mathbf{r}_{ij} [\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{F}_{ij}] \int_0^1 d\eta \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r} + \eta \mathbf{r}_{ij}),$$

$$\hat{\mathbf{t}}_{\alpha\varphi} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\varphi} (\mathbf{K}_{ij} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) + [\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{F}_{ij}] \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})).$$

Третьему уравнению системы (2.13) можно придать иной вид, переходя от среднего момента импульса к угловой скорости,

$$n_\alpha \mathbf{I}_\alpha \left(\frac{\partial \omega_\alpha}{\partial t} + \mathbf{u}_\alpha \cdot \nabla \mathbf{s}_\alpha \right) = -\nabla \cdot \mathbf{J}'_{4\alpha} + \mathbf{j}_{4\alpha} - \epsilon : \mathbf{J}'_{2\alpha}.$$

Полная функция распределения F_N ищется как и ранее в виде суммы локально-равновесного ансамбля F_{N0} и диссипативной функции распределения F_{N1} . Для среды с вращательными степенями свободы функция F_{N0} имеет вид, аналогичный (1.20):

$$F_{N0} = Q_0^{-1} \exp \left\{ - \sum_{\alpha=1}^l \int d\mathbf{r} \left[\beta_\alpha(\mathbf{r}, t) \hat{E}'_\alpha(\mathbf{r}) - \nu_\alpha(\mathbf{r}, t) \hat{n}_\alpha(\mathbf{r}) \right] \right\}, \quad (2.14)$$

где

$$Q_0 = \int d\Gamma_N \exp \left[- \sum_{\alpha=1}^l \sum_{i=1}^4 \int d\mathbf{r} g_{i\alpha}(\mathbf{r}, t) \hat{G}_{i\alpha}(\mathbf{r}) \right], \quad \hat{G}_{4\alpha} = \hat{\mathbf{s}}_\alpha, \quad g_{4\alpha} = -\beta_\alpha \omega_\alpha.$$

Следует заметить, что входящая в (2.14) величина \hat{E}'_α представляет собой плотность "собственной" энергии компонента α в сопровождающей системе:

$$\hat{E}_\alpha = \hat{E}'_\alpha + \mathbf{u}_\alpha \cdot \hat{\mathbf{p}}'_\alpha + \omega_\alpha \cdot \hat{\mathbf{s}}'_\alpha + \frac{m_\alpha u_\alpha^2}{2} + \frac{\mathbf{I}_\alpha : \omega_\alpha \omega_\alpha}{2}.$$

Последнее слагаемое, вообще говоря, необходимо включить в выражение для \hat{E}'_α и тогда мы получим внутреннюю или тепловую энергию $\hat{E}'_{\alpha q}$. В большинстве случаев, однако, разницей между $\hat{E}'_{\alpha q}$ и \hat{E}'_α можно пренебречь, ансамбль (2.14) является при этом более удобным в расчетах. Квазиравновесные уравнения переноса макроскопически наблюдаемых совпадают с формулами (1.23), уравнение для угловой скорости в этом приближении имеет

вид

$$n_\alpha \mathbf{I}_\alpha \left(\frac{\partial \omega_\alpha}{\partial t} + \mathbf{u}_\alpha \cdot \nabla \mathbf{s}_\alpha \right) = 0.$$

Метод построения неравновесной функции F_{N1} подробно описан в разделе 1.2. Для системы несферических частиц в линейном по термодинамическим силам приближении² эта функция записывается следующим образом:

$$F_{N1}(t) = S_{-(t-t_0)}^{(N)} F_{N1}(t_0) + \sum_{\alpha=1}^l \sum_{\varphi=1}^l \sum_{k=1}^9 \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} S_{-(t-t_1)}^{(N)} F_{N0}(t_1) \Delta \mathbf{i}_{k\alpha} \cdot \mathbf{Y}_{k\alpha}(\mathbf{r}, t_1),$$

$$\hat{\mathbf{i}}_{7\alpha} = \beta_\alpha(\mathbf{r})(\hat{\mathbf{J}}'_{4\alpha}(\mathbf{r}) + \hat{\mathbf{L}}_\alpha(\mathbf{r})), \quad \hat{\mathbf{i}}_{8\alpha} = \beta_\alpha(\mathbf{r})\hat{\mathbf{t}}_{\alpha\varphi}(\mathbf{r}), \quad \hat{\mathbf{i}}_{9\alpha} = \beta_\alpha(\mathbf{r})\hat{\mathbf{T}}_{\alpha\varphi}(\mathbf{r}),$$

$$\mathbf{Y}_{2\alpha} = -\nabla \mathbf{u}_\alpha + \omega_\alpha \cdot \epsilon, \quad \mathbf{Y}_{7\alpha} = -\nabla \omega_\alpha,$$

$$\mathbf{Y}_{8\alpha} = -\omega_{\alpha\varphi}, \quad \mathbf{Y}_{9\alpha} = -\nabla \omega_{\alpha\varphi}. \quad (2.15)$$

Остальные потоки и термодинамические силы определяются выражениями (1.35), (1.41). Функция (2.15) позволяет построить определяющие соотношения для величин, входящих в уравнения (2.13). Необходимо заметить, что термодинамические силы в системе с внутренними вращениями разделяются по отношению к преобразованию инверсии координат на обычные тензоры и псевдотензоры. Еще одним типом среды, в котором определяющие соотношения упрощаются, в этом случае являются негиротропные, то есть инвариантные относительно зеркального отображения системы. В них корреляции возможны только между тензорами одного типа относительно преобразования инверсии. Кроме того, в среде, обладающей внутренним моментом импульса, появляется новый параметр — время вращательной релаксации (релаксации угловой скорости). Время вращательной релаксации τ_ω газов как правило немного больше времени поступательной релаксации τ_v .

² Соответствующем формуле (1.41).

Если при нормальных условиях характерное значение $\tau_v \sim \tau_\lambda \sim 5 \cdot 10^{-10}$ с, то для кислорода $\tau_\omega = 2.2 \cdot 10^{-9}$ с, для азота $\tau_\omega = 1.2 \cdot 10^{-9}$ с [97]. В то же время для крупных частиц, когда взаимодействие со средой определяется законом Стокса, гидродинамическая теория дает следующий результат: $\tau_\omega = 0.3\tau_v$ [186]. Пренебречь запаздыванием в определяющих соотношениях можно лишь в том случае, если термодинамические силы мало изменяются за время вращательной релаксации.

В остальном выводы, сформулированные при обсуждении определяющих соотношений в разделе 1.5, остаются справедливыми для сред с внутренними вращениями. Линейные соотношения для изотропной негиротропной среды имеют следующий вид

$$\begin{aligned} \mathbf{J}'_{2\alpha}(\mathbf{r}, t) = & \mathbf{J}'_{2\alpha}(\mathbf{r}, t_0) + p_\alpha(\mathbf{r}, t)\mathbf{U} - \sum_{\varphi}^l \left\{ \mu_{2\alpha 2\varphi}^s (\nabla \mathbf{u}_\varphi)^s + \mu_{2\alpha 2\varphi}^0 \nabla \cdot \mathbf{u}_\varphi \mathbf{U} + \right. \\ & \left. + \mu_{2\alpha 2\varphi}^a [(\nabla \mathbf{u}_\varphi)^a - \epsilon \cdot \omega_\varphi] \right\} - \sum_{\varphi, \gamma}^l [\mu_{2\alpha 8\varphi\gamma} \epsilon \cdot \omega_{\varphi\gamma} + \\ & + \mu_{2\alpha 6\varphi\gamma}^s (\nabla \mathbf{u}_{\varphi\gamma})^s + \mu_{2\alpha 6\varphi\gamma}^0 \nabla \cdot \mathbf{u}_{\varphi\gamma} \mathbf{U} + \mu_{2\alpha 6\varphi\gamma}^a (\nabla \mathbf{u}_{\varphi\gamma})^a], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{J}'_{4\alpha}(\mathbf{r}, t) = & \mathbf{J}'_{4\alpha}(\mathbf{r}, t_0) - \sum_{\varphi}^l [\mu_{7\alpha 7\varphi}^s (\nabla \omega_\varphi)^s + \mu_{7\alpha 7\varphi}^0 \nabla \cdot \omega_\varphi \mathbf{U} + \mu_{7\alpha 7\varphi}^a (\nabla \omega_\varphi)^a] - \\ & - \sum_{\varphi, \gamma}^l [\mu_{7\alpha 9\varphi\gamma}^s (\nabla \omega_{\varphi\gamma})^s + \mu_{7\alpha 9\varphi\gamma}^0 \nabla \cdot \omega_{\varphi\gamma} \mathbf{U} + \mu_{7\alpha 9\varphi\gamma}^a (\nabla \omega_{\varphi\gamma})^a], \end{aligned}$$

$$\mathbf{j}_{2\alpha}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{j}_{2\alpha}(\mathbf{r}, t_0) - \sum_{\varphi}^l \mu_{4\alpha 7\varphi} \epsilon : \nabla \omega_\varphi - \sum_{\varphi, \gamma}^l \mu_{4\alpha 4\varphi\gamma} \mathbf{u}_{\varphi\gamma} - \sum_{\varphi, \gamma}^l \mu_{4\alpha 9\varphi\gamma} \epsilon : \nabla \omega_{\varphi\gamma},$$

$$\mathbf{j}_{4\alpha}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{j}_{4\alpha}(\mathbf{r}, t_0) - \sum_{\varphi}^l \mu_{8\alpha 2\varphi} (\epsilon : \nabla \mathbf{u}_\varphi - 2\omega_\varphi) -$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_{\varphi, \gamma}^l \mu_{8\alpha 8\varphi \gamma} \omega_{\varphi \gamma} - \sum_{\varphi, \gamma}^l \mu_{8\alpha 6\varphi \gamma} \epsilon : \nabla \mathbf{u}_{\varphi \gamma}, \\
\mathbf{J}_{\alpha \gamma}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{J}_{\alpha \gamma}(\mathbf{r}, t_0) - \sum_{\varphi, \delta}^l \mu_{6\alpha \gamma 8\varphi \delta} \epsilon \cdot \omega_{\varphi \delta} - \\
& - \sum_{\varphi}^l \left\{ \mu_{6\alpha \gamma 2\varphi}^s (\nabla \mathbf{u}_{\varphi})^s + \mu_{6\alpha \gamma 2\varphi}^0 \nabla \cdot \mathbf{u}_{\varphi} \mathbf{U} + \mu_{6\alpha \gamma 2\varphi}^a [(\nabla \mathbf{u}_{\varphi})^a - \epsilon \cdot \omega_{\varphi}] \right\} - \\
& - \sum_{\varphi, \delta}^l \left[\mu_{6\alpha \gamma 6\varphi \delta}^s (\nabla \mathbf{u}_{\varphi \delta})^s + \mu_{6\alpha \gamma 6\varphi \delta}^0 \nabla \cdot \mathbf{u}_{\varphi \delta} \mathbf{U} + \mu_{6\alpha \gamma 6\varphi \delta}^a (\nabla \mathbf{u}_{\varphi \delta})^a \right], \\
\mathbf{T}_{\alpha \gamma}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{T}_{\alpha \gamma}(\mathbf{r}, t_0) - \sum_{\varphi, \delta}^l \mu_{9\alpha \gamma 4\varphi \delta} \epsilon \cdot \mathbf{u}_{\varphi \delta} - \\
& - \sum_{\varphi}^l \left[\mu_{9\alpha \gamma 7\varphi}^s (\nabla \omega_{\varphi})^s + \mu_{9\alpha \gamma 7\varphi}^0 \nabla \cdot \omega_{\varphi} \mathbf{U} + \mu_{9\alpha \gamma 7\varphi}^a (\nabla \omega_{\varphi})^a \right] - \\
& - \sum_{\varphi, \delta}^l \left[\mu_{9\alpha \gamma 9\varphi \delta}^s (\nabla \omega_{\varphi \delta})^s + \mu_{9\alpha \gamma 9\varphi \delta}^0 \nabla \cdot \omega_{\varphi \delta} \mathbf{U} + \mu_{9\alpha \gamma 9\varphi \delta}^a (\nabla \omega_{\varphi \delta})^a \right]. \quad (2.16)
\end{aligned}$$

Здесь и везде ниже $(A_{ij})^a = A_{ij}/2 - A_{ji}/2$. Определяющие соотношения для $\mathbf{j}_{\alpha \varphi}$, $\mathbf{t}_{\alpha \varphi}$, \mathbf{L}_{α} аналогичны соответствующим соотношениям для величин $\mathbf{j}_{2\alpha}$, $\mathbf{j}_{4\alpha}$, $\mathbf{T}_{\alpha \varphi}$, например,

$$\begin{aligned}
\mathbf{t}_{\alpha \delta}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{t}_{\alpha \delta}(\mathbf{r}, t_0) - \sum_{\varphi}^l \tilde{\mu}_{7\alpha \delta 2\varphi} \epsilon : (\nabla \mathbf{u}_{\varphi} - \epsilon \cdot \omega_{\varphi}) - \\
& \sum_{\varphi, \gamma}^l \tilde{\mu}_{7\alpha \delta 7\varphi \gamma} \omega_{\varphi \gamma} - \sum_{\varphi, \gamma}^l \tilde{\mu}_{7\alpha \delta 8\varphi \gamma} \epsilon : \nabla \mathbf{u}_{\varphi \gamma}. \quad (2.17)
\end{aligned}$$

Коэффициенты переноса определяются следующими выражениями

$$\mu_{2\alpha 2\varphi}^a = \frac{1}{3} \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \left\langle \left(\hat{\mathbf{J}}'_{2\alpha} \right)^a : S_{-(t-t_1)}^{(N)} \Delta \hat{\mathbf{J}}'_{2\varphi} \right\rangle_0 \beta_{\varphi},$$

$$\begin{aligned}
\mu_{2\alpha 8\varphi\gamma} &= \frac{1}{6} \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \left\langle \hat{\mathbf{J}}'_{2\alpha} : \epsilon \cdot S_{-(t-t_1)}^{(N)} \hat{\mathbf{t}}_{\varphi\gamma} \right\rangle_0 \beta_\varphi, \\
\mu_{2\alpha 6\varphi\gamma}^a &= \frac{1}{3} \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \left\langle \left(\hat{\mathbf{J}}'_{2\alpha} \right)^a : S_{-(t-t_1)}^{(N)} \hat{\mathbf{J}}_{\varphi\gamma} \right\rangle_0 \beta_\varphi, \\
\mu_{7\alpha 7\varphi}^s &= \frac{1}{5} \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \left\langle \left(\hat{\mathbf{J}}'_{4\alpha} \right)^s : S_{-(t-t_1)}^{(N)} \hat{\mathbf{J}}'_{4\varphi} \right\rangle_0 \beta_\varphi. \tag{2.18}
\end{aligned}$$

В соотношениях (2.18) приведена часть коэффициентов переноса, остальные уже определены уравнениями (1.45) (см. также работу [67]). Коэффициенты переноса $\tilde{\mu}$ в равенстве (2.17) получаются из соответствующих коэффициентов без знака \sim заменой $\mathbf{j}_{4\alpha}(\mathbf{r}, t)$ на $\mathbf{t}_{\alpha\delta}(\mathbf{r}, t)$.

Подставляя соотношения (2.16) в уравнения (2.13), можно получить явный вид гидродинамических уравнений. В зависимости от решаемой задачи многими слагаемыми в этих достаточно сложных выражениях можно пренебречь. Например, в случае существенного различия термодинамических переменных разных компонентов при малых значениях градиентов этих переменных можно записать уравнения переноса эйлеровского приближения, модифицированные для описания многожидкостного режима течения

$$\begin{aligned}
\rho_\alpha \left(\frac{\partial \mathbf{u}_\alpha}{\partial t} + \mathbf{u}_\alpha \cdot \nabla \mathbf{u}_\alpha \right)_e &= -\nabla p_\alpha + \mathbf{j}_{2\alpha}, \\
n_\alpha \mathbf{I}_\alpha \cdot \left(\frac{\partial \omega_\alpha}{\partial t} + \mathbf{u}_\alpha \cdot \nabla \omega_\alpha \right)_e &= \mathbf{j}_{4\alpha} - \epsilon : \mathbf{J}'_{2\alpha}, \\
\frac{\partial E'_\alpha}{\partial t}_e + \mathbf{u}_\alpha \cdot \nabla E'_\alpha &= j'_{3\alpha} + \epsilon : \mathbf{J}'_{2\alpha} \omega_\alpha - \sum_{\varphi \neq \alpha}^l \mathbf{j}_{\alpha\varphi} \cdot \mathbf{u}_{\alpha\varphi} - \sum_{\varphi \neq \alpha}^l \mathbf{t}_{\alpha\varphi} \cdot \omega_{\alpha\varphi}.
\end{aligned}$$

Выражая потоки и обобщенные межфазные силы и оставляя слагаемые первого порядка по диффузионным скоростям, получим

$$\rho_\alpha \left(\frac{\partial \mathbf{u}_\alpha}{\partial t} + \mathbf{u}_\alpha \cdot \nabla \mathbf{u}_\alpha \right)_e = -\nabla p_\alpha - \sum_{\varphi, \gamma}^l \mu_{4\alpha 4\varphi\gamma} \mathbf{u}_{\varphi\gamma},$$

$$\begin{aligned}
n_\alpha \mathbf{I}_\alpha \cdot \left(\frac{\partial \omega_\alpha}{\partial t} + \mathbf{u}_\alpha \cdot \nabla \omega_\alpha \right)_e &= - \sum_{\varphi, \gamma}^l \{ 2(\mu_{8\alpha 2\varphi} + \mu_{2\alpha 2\varphi}^a) \omega_\varphi + (\mu_{8\alpha 8\varphi\gamma} + 2\mu_{2\alpha 8\varphi\gamma}) \omega_{\varphi\gamma} \}, \\
\frac{\partial E'_\alpha}{\partial t}_e + \mathbf{u}_\alpha \cdot \nabla E'_\alpha &= \\
&= \sum_{\varphi, \gamma}^l \{ \mu_{5\alpha 5\varphi\gamma} \beta_{\varphi\gamma} - 2\mu_{2\alpha 8\varphi\gamma} \omega_\alpha \cdot \omega_{\varphi\gamma} - 2\mu_{2\alpha 2\varphi}^a \omega_\alpha \cdot \omega_\varphi - 2\tilde{\mu}_{8\alpha\varphi 2\gamma} \omega_{\alpha\varphi} \cdot \omega_\gamma \}.
\end{aligned}$$

2.3. Сопоставление с известными моделями

Уравнения многожидкостной гидродинамики строились ранее преимущественно двумя методами: решением кинетических уравнений и феноменологическими методами механики сплошной среды (см. цитированную во введении литературу). В первом случае рассматриваются смеси разреженных газов, молекулы предполагаются бесструктурными [20, 96, 162]. При выполнении условия $\sqrt{m/M} \ll 1$ получаются уравнения следующего вида

$$\begin{aligned}
\frac{d_\alpha n_\alpha}{dt} &= - n_\alpha \nabla \cdot \mathbf{u}_\alpha, \quad \rho_\alpha \frac{d_\alpha \mathbf{u}_\alpha}{dt} = -\nabla p_\alpha + \sum_{k=1}^4 \mu^{(k)} \mathbf{X}^{(k)}, \\
\frac{3}{2} n_\alpha k \frac{d_\alpha T_\alpha}{dt} &= -p_\alpha \nabla \cdot \mathbf{u}_\alpha + \sum_{k=5}^{10} \mu^{(k)} X^{(k)}, \quad \frac{d_\alpha}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u}_\alpha \cdot \nabla \quad (2.19)
\end{aligned}$$

термодинамические силы $\mathbf{X}^{(k)}$ определены следующим образом

$$\begin{aligned}
\mathbf{X}^{(1)} &= \nabla \cdot (\nabla \mathbf{u}_\alpha)^s, \quad \mathbf{X}^{(2)} = \nabla \cdot (\mathbf{u}_{\alpha\beta} \mathbf{u}_{\alpha\beta})^s, \quad \mathbf{X}^{(3)} = \mathbf{u}_{\alpha\beta}, \quad \mathbf{X}^{(4)} = \nabla \ln T_\alpha, \\
X^{(5)} &= (\mathbf{u}_{\alpha\beta} \mathbf{u}_{\alpha\beta})^s : \nabla \mathbf{u}_\alpha, \quad X^{(6)} = \nabla \cdot \mathbf{u}_{\alpha\beta}, \quad X^{(7)} = \nabla \cdot \nabla \ln T_\alpha, \\
X^{(8)} &= (\nabla \mathbf{u}_\alpha)^2, \quad X^{(9)} = T_{\alpha\beta}, \quad X^{(10)} = \mathbf{u}_{\alpha\beta}^2. \quad (2.20)
\end{aligned}$$

В этих уравнениях равен нулю коэффициент объемной вязкости. Коэффициенты переноса для определенных законов взаимодействия удается определить аналитически, выразив их через так называемые Ω -интегралы [104]. Сравнивая соотношения (2.19, 2.20) с полученными в данной работе уравнениями переноса, можно сделать следующие выводы:

- Построенные методами неравновесной статистической механики уравнения переноса (1.16) – более полные, кроме того, они учитывают все термодинамические силы, входящие в (2.19, 2.20).
- Кинетическую теорию не удастся построить для плотных газовзвесей и суспензий.
- Развита в данной работе итерационная процедура построения неравновесной функции распределения позволяет обобщать полученные уравнения переноса, учитывая нелинейные по термодинамическим силам вклады с любой наперед заданной точностью.

Феноменологический вывод уравнений гидродинамики наиболее последовательно представлен в монографии Р.И. Нигматулина [45]. В работе используется модель многожидкостного континуума. При этом гомогенные и гетерогенные системы описываются по разному. В первом случае (смеси газов, растворы) компоненты перемешаны на молекулярном уровне, поэтому считается, что каждый компонент занимает весь объем системы V . Напротив, i -ой фазе гетерогенной среды доступна лишь некоторая доля общего объема $\alpha_i = V_i/V$. $\alpha_1 + \dots + \alpha_l = 1$. Средние доли α_i являются функциями координат и времени.

Уравнения переноса парциальных макроскопических переменных следуют непосредственно из законов сохранения массы, импульса и энергии. Если в системе отсутствуют фазовые переходы, химические реакции и другие процессы, приводящие к изменению состава смеси, уравнения неразрывности и импульса имеют вид (1.16), уравнение энергии записывается следующим образом

$$\rho_\alpha \left(\frac{\partial E_\alpha}{\partial t} + \mathbf{u}_\alpha \cdot \nabla E_\alpha \right) = -\nabla \cdot (\mathbf{J}_{3\alpha} + \mathbf{J}_{\Sigma\alpha}) + j_{3\alpha}, \quad (2.21)$$

где $\mathbf{J}_{\Sigma\alpha}$ – вектор, определяющий работу поверхностных сил.

Для замыкания уравнений переноса (1.16), (2.21) используются принципы термодинамики необратимых процессов. Это предположения линейности, взаимности (принцип Онзагера), симметрии (принцип Кюри). Для изотропной среды применение этих законов приводит к следующим определяющим соотношениям

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{3\alpha} &= \sum_{\beta=1}^l \sum_{\gamma \neq \beta} \left[-L_{31}^{\alpha\beta} \nabla \nu_{\beta} + L_{33}^{\alpha\beta} \nabla \beta_{\beta} - L_{34}^{\alpha\beta\gamma} \mathbf{u}_{\beta\gamma} \beta_{\beta} + L_{35}^{\alpha\beta\gamma} \mathbf{u}_{\gamma} \beta_{\gamma\beta} \right], \\ \mathbf{J}_{2\alpha}^s &= - \sum_{\beta=1}^l L_{22}^{\alpha\beta} (\nabla \mathbf{u}_{\beta})^s, \quad J_{2\alpha}^0 = \sum_{\beta=1}^l \sum_{\gamma \neq \beta} \left[-L_{220}^{\alpha\beta} \frac{1}{3} \beta_{\beta} \nabla \cdot \mathbf{u}_{\beta} + L_{26}^{\alpha\beta\gamma} \beta_{\gamma\beta} \right], \\ j_{3\alpha} &= \sum_{\beta=1}^l \sum_{\gamma \neq \beta} \left[-L_{62}^{\alpha\beta} \frac{1}{3} \beta_{\beta} \nabla \cdot \mathbf{u}_{\beta} + L_{66}^{\alpha\beta\gamma} \beta_{\gamma\beta} \right], \quad (2.22) \\ \mathbf{j}_{2\alpha} &= \sum_{\beta=1}^l \left[-L_{51}^{\alpha\beta} \nabla \nu_{\beta} + L_{53}^{\alpha\beta} \nabla \beta_{\beta} - L_{54}^{\alpha\beta\gamma} \mathbf{u}_{\beta\gamma} \beta_{\beta} + L_{55}^{\alpha\beta\gamma} \mathbf{u}_{\gamma} \beta_{\gamma\beta} \right]. \end{aligned}$$

Видно, что их структура отличается от полученных из решения уравнения Больцмана уравнений (2.19). В уравнениях вводится объемная вязкость, термофоретические силы, то есть пропорциональные градиенту температуры вклады в межфазные силы $\mathbf{j}_{i\alpha}$. Однако, линейность соотношений (2.22) по термодинамическим силам ограничивает их область применимости. В линейных уравнениях неявно предполагается, что величинами одного порядка являются термодинамические силы, связанные с градиентами макроскопических величин, и силы, обусловленные диффузионными скоростями и температурами. Уравнения (2.22) непригодны для описания ситуации, когда градиенты малы, а диффузионные скорости и температуры — одного порядка величины со скоростями и температурами компонент смеси. Такая ситуация в дисперсных средах является достаточно типичной. В то же время нелинейная термодинамика необратимых процессов пока развита слабо.

Также усложняет применение феноменологических соотношений (2.22) большое количество неизвестных кинетических коэффициентов L . Экспериментальное определение многих коэффициентов, например перекрестной вязкости $L_{22}^{\alpha\beta}$, затруднено даже в обычных крупнодисперсных суспензиях. В наножидкостях ситуация еще более обостряется из-за проблем точного определения размера и формы частиц, сложностей подготовки монодисперсных жидкостей. В связи с этим для вывода определяющих соотношений в феноменологическом подходе используются методы осреднения, в основном по пространству [44, 45, 142] или времени [187].

Обычно методы осреднения применяются к монодисперсной системе, состоящей из односвязной несущей фазы и дисперсных включений характерного размера a . Предполагается, что внутри объема, занимаемого фазой α , справедливы уравнения однофазной гидромеханики

$$\begin{aligned} \frac{d_\alpha \rho_\alpha^0}{dt} &= -\rho_\alpha^0 \nabla \cdot \mathbf{u}_\alpha^0, & \rho_\alpha^0 \frac{d_\alpha \mathbf{u}_\alpha^0}{dt} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_{2\alpha}^0, \\ \rho_\alpha^0 \frac{d_\alpha \tilde{E}_\alpha^0}{dt} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_{3\alpha}^0 - \mathbf{J}_{2\alpha}^0 : \nabla \mathbf{u}_\alpha^0, \end{aligned} \quad (2.23)$$

где ρ_α^0 , \mathbf{u}_α^0 , \tilde{E}_α^0 — "микроскопические" плотность, скорость и внутренняя энергия компонента α , определенные в объеме $V_\alpha \ll a^3$. Тензор напряжений $\mathbf{J}_{2\alpha}^0$ и вектор потока тепла $\mathbf{J}_{3\alpha}^0$ определяются с помощью законов Ньютона и Фурье

$$\mathbf{J}_{2\alpha}^0 = -\mu_\alpha (\nabla \mathbf{u}_\alpha^0)^s + \mu_{\alpha 1} (\nabla \cdot \mathbf{u}_\alpha^0) \mathbf{U} + p_\alpha^0 \mathbf{U}, \quad \mathbf{J}_3^0 = -\lambda_\alpha \nabla T_\alpha^0, \quad p_\alpha^0 = p_\alpha^0(\rho_\alpha^0, T_\alpha^0),$$

где μ_α , $\mu_{\alpha 1}$ и λ_α — коэффициенты сдвиговой, объемной вязкости и теплопроводности континуума частиц фазы α . Затем вводятся собственно макроскопические переменные ρ_α , \mathbf{u}_α , \tilde{E}_α , которые получаются из ρ_α^0 , \mathbf{u}_α^0 , \tilde{E}_α^0 осреднением по физически бесконечно малому объему δV , причем $a^3 \ll \delta V \ll L^3$.

По этому же объему для получения уравнений многожидкостной гидродинамики осредняются равенства (2.23). Для различных типов дисперсного компонента (частицы, капли, пузырьки) удастся конкретизировать вид тензора напряжений, межфазной силы и других величин, хотя при этом приходится привлекать эмпирические зависимости.

Несмотря на то, что полученные уравнения широко используются в расчетах быстропротекающих процессов в гетерогенных средах, феноменологический подход имеет ряд недостатков. Прежде всего, использование ряда предположений сужает сферу его применимости. Так, обычно пренебрегают взаимодействием дисперсных частиц между собой, что справедливо только для систем с разреженным дисперсным компонентом. Далее, применение методов осреднения приводит к появлению в определяющих соотношениях пульсационных составляющих, аналогичных рейнольдсовым напряжениям в теории турбулентности. Предположение малости этих величин справедливо также лишь при малой концентрации дисперсных частиц и при малых диффузионных скоростях и температурах.

Результатом пространственного или временного осреднения является и то, что тензоры напряжений каждой из фаз определяются лишь градиентами скоростей соответствующей фазы. Подобные определяющие соотношения получаются из соотношений (1.44), (2.16), (2.7), полученных в настоящей работе, только при малом обмене импульсом между фазами, когда различия скоростей фаз не велики. В этом отношении результаты методов осреднения противоречат и результатам применения неравновесной статистической механики (2.22). Наконец, ситуация, когда удастся выделить два гидродинамических бесконечно малых объема V_α и δV , реализуется далеко не всегда.

Необходимо заметить, что проблема замыкания уравнений переноса наиболее остро стоит в гидродинамических течениях, где эффекты вязкости принципиальны. Именно здесь все еще нельзя говорить о создании доста-

точно апробированных моделей. Напротив, в газодинамических течениях с большой долей уверенности можно утверждать, что существующие феноменологические модели описывают широкий класс сред и течений (см., например, [31, 45] и цитированную там литературу).

Примененная в диссертационной работе методика, основанная на неравновесной статистической механике, свободна от перечисленных выше недостатков. Естественно, выражения для коэффициентов через временные корреляционные функции достаточно сложны. Рассчитать их аналитически удастся только в случае разреженной среды. В то же время существует возможность численного моделирования коэффициентов переноса и других свойств многокомпонентных систем методом молекулярной динамики. Описание результатов такого рода моделирования приводится в следующих главах диссертации.

Результаты данной главы опубликованы в работах [11, 69].

Глава 3

Моделирование равновесных свойств жидкостей и наножидкостей методом молекулярной динамики

Задача замыкания уравнений переноса и определения коэффициентов переноса для дисперсных систем является, как уже указывалось, чрезвычайно непростой. Даже если дисперсным компонентом являются броуновские или более крупные частицы, некоторые коэффициенты оказываются трудноизмеримыми, например, перекрестные коэффициенты вязкости или теплопроводности. Проблемы еще более обостряются в наножидкостях из-за малости размеров наночастиц. Получение монодисперсных наножидкостей, точное измерения размера частиц, их концентрации, степени однородности распределения – вот далеко не полный перечень трудностей, возникающих при экспериментальном изучении свойств переноса наносистем [259]. В условиях, когда последовательная теория этих систем пока также не сформирована, одним из главных методов их изучения является численное моделирование.

Основным преимуществом моделирования является возможность получения полной информации о свойствах системы, причем на микроскопическом уровне. Удаётся определять как мгновенные характеристики, так и различные временные корреляционные функции, изучать коллективные релаксационные процессы. Необходимо отметить и возможность точно задавать параметры системы, а также регулировать их в широком диапазоне. Ряд уникальных результатов численного моделирования уже сегодня стали основой для построения новых теорий. Так, медленное затухание корреляционной функции скорости было обнаружено впервые в численных экспериментах [111], и

лишь затем подтверждено теорией «сдвиговых мод» [154].

Если для разреженных газов основным численным инструментарием является прямое статистическое моделирование [12], то для плотных газов и жидкостей — методы Монте-Карло и молекулярной динамики (см., например, [7, 163, 232]). В обоих методах система моделируется набором молекул с заданным законом взаимодействия. В первом методе для расчета эволюции системы используется комбинация законов статистической физики и стохастического процесса. Метод молекулярной динамики (МД) представляет из себя численный метод моделирования, основанный на прямом расчете координат и скоростей сравнительно малого количества молекул (атомов) в процессе временной эволюции молекулярной системы и определении необходимых ее характеристик. В первых работах, выполненных с помощью этого метода в конце 50-х годов XX века, этих молекул было менее ста [109, 110]. Сегодня развитие компьютеров с одной стороны, а с другой - высокоэффективных МД-алгоритмов, позволяет рассчитывать системы, где это число превышает миллион. Однако даже системы с несколькими сотнями молекул позволяют вполне адекватно моделировать. Метод МД основан на решении уравнений ньютоновской механики ¹ для каждой из молекул. Несмотря на большее по сравнению с методом Монте-Карло время расчетов, он позволяет аккуратно рассчитать любые характеристики, в том числе корреляционные функции, необходимые для определения коэффициентов переноса.

Уже сегодня метод МД стал общепринятым инструментарием для исследования самых разнообразных систем на микроскопическом уровне. Признается, что результаты МД моделирования при аккуратном использовании метода имеют достоверность, сопоставимую с экспериментальными данны-

¹ Классический метод МД хорошо работает для не очень низких температур и не очень легких атомов, там, где можно пренебречь их волновыми свойствами. В противном случае необходимо использовать квантовохимические методы.

ми. Часто МД моделирование дает информацию, которую невозможно получить экспериментально. Уже сегодня исследования этим методом становятся неотъемлемой частью тематики многих научных конференций. В России, в частности, можно отметить ставшие традиционными конференции «Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования», «Фундаментальные основы МЭМС- и нанотехнологий (ФОМН)». Задачи, для решения которых применяется метод МД, чрезвычайно разнообразны. Так например, только на Всероссийской конференции ФОМН-2015 были представлены работы, где МД моделирование применялось для исследования газофазной конденсации металлических нанокластеров [21], ротационных волн в наноструктурах [25], кристаллизации интерметаллида $Ti - Al$ [32], динамики укладки белков [3], процессов переноса флюида в стесненных условиях [11], а также решению многих других задач. Именно этот МД моделирование применялся в работе для изучения однородных жидкостей и наножидкостей.

Ключевым вопросом МД моделирования является выбор закона межмолекулярного взаимодействия. Традиционно используются следующие основные виды потенциалов: непрерывные потенциалы (Леннард-Джонса и т.п.), потенциалы с жесткой сердцевиной, разные варианты твердых сфер, зеркально-диффузные взаимодействия. В исследованиях, результаты которых приведены в данной работе, применялись модель с непрерывным потенциалом Леннард-Джонса [180] и модель абсолютно упругих гладких сфер. При этом для моделирования наножидкостей использовалась в основном последняя. Основные причины именно такого выбора следующие.

До последнего времени не существовало непрерывных потенциалов, описывающих взаимодействие наночастицы с молекулами несущей среды. Использование для частицы молекулярного потенциала неправомерно, для частицы эффективный радиус потенциала и глубина потенциальной ямы существенно большие. Основная область применимости метода молекулярной

динамики — плотные газы и жидкости.² При высоких концентрациях межмолекулярное притяжение не играет существенной роли, а силы отталкивания успешно моделируются при правильном подборе параметров потенциала твердых сфер [65]. Простота потенциала позволяет доводить «до числа» различные модели статистической теории газов и жидкостей. Таким образом, метод молекулярной динамики дает в этом случае уникальные тестовые результаты, которые можно использовать для проверки теоретических гипотез. Наконец, короткодействие потенциала позволяет разделить эволюцию системы сфер на парные столкновения и свободное движение. При этом отпадает необходимость численного решения дифференциальных уравнений движения, и удастся избежать возникающих при этом погрешностей.

Ключевым вопросом применимости метода молекулярной динамики является вопрос необратимости фазовых траекторий моделируемой системы. В методе молекулярной динамики мы не получаем точных решений уравнений движения молекул. Точность ограничена либо погрешностями вычислительных схем (для непрерывных потенциалов взаимодействия), либо точностью обработки данных компьютером (для потенциала твердых сфер). Строго говоря, моделируемая система имеет ограниченное время памяти, после которого она не возвращается в начальное состояние при изменении направления скоростей всех молекул [42]. Однако эта необратимость не противоречит физической природе исследуемых систем, которые также необратимы, в отличие от уравнений Ньютона.

Несмотря на то, что метод молекулярной динамики уже более пятидесяти лет с успехом используется для решения самых разных задач физики и механики жидкости, газа, плазмы и твердого тела, ряд принципиальных вопросов его теории были оставлены без внимания. Это прежде всего ис-

² При расчетах разреженных газов этот метод, как правило, применяется только в комбинации с другими и для расчета определенных пространственных областей [217]

следование эффективности отдельных шагов алгоритма метода, основанное на теоретических оценках и подкрепленное измерением времен реализации этих шагов. Изучение дисперсных систем требует существенного увеличения числа молекул. Если для расчета ряда характеристик чистой жидкости достаточным оказывается несколько сотен молекул³, то расчет наносuspензии с частицами, характерный размер которых не превышает нескольких нанометров, требует увеличения этого числа в десятки и сотни раз. Естественно, резко возрастает и время расчетов, поэтому оптимизация алгоритма является важнейшей задачей развития метода. Основанная на анализе быстродействия основных шагов алгоритма, такая оптимизация стала одним из результатов данной работы. Кроме того, в работе проведено систематическое исследование точности метода и основных источников погрешностей.

Результаты данной главы опубликованы в работах [8, 9, 79, 238, 240].

3.1. Основы и алгоритмы метода молекулярной динамики

Первые работы по моделированию и изучению свойств переноса однокомпонентной молекулярной среды методом молекулярной динамики были выполнены в 50-х годах XX века Б. Алдером и Т. Вайнрайтом [109, 110]. Они использовали специально разработанный алгоритм метода для системы твердых сфер, который впоследствии многократно модифицировался. Его суть состоит в следующем. В ячейку моделирования помещаются молекулы – твердые сферы одинаковых радиуса и массы. Каждой частице по некоторому закону приписывают начальную скорость. После этого рассчитываются фазовые траектории молекул системы на необходимом интервале времени. Таким

³ Некоторые свойства чистой жидкости определяются долгоживущими корреляциями, для их расчета такого количества молекул будет недостаточно.

образом можно следить за эволюцией системы, получая на каждом шаге информацию о координатах и скоростях всех молекул в любой момент времени. Рассмотрим подробнее основные аспекты МД-моделирования, как для потенциала твердых сфер, так и для непрерывных потенциалов взаимодействия.

3.1.1. Начальные и граничные условия

МД-моделирование начинается с заполнения ячейки определенной формы (как правило кубической или в форме прямоугольного параллелепипеда) молекулами. Свойства моделируемых систем при высоких концентрациях молекул в значительной мере зависят от их начальной пространственной конфигурации. В данной работе обычно использовалось начальное расположение молекул в узлах кубической решетки, однако при изучении фазового перехода жидкость–твердое тело применялись два типа ячеек, допускающих самую плотную упаковку молекул: кубическая гранецентрированная и плотная гексагональная [4]. Плотность системы N молекул диаметра σ удобно характеризовать параметром

$$\alpha = V/V_0, \quad V_0 = N\sigma^3/\sqrt{2}, \quad (3.1)$$

или вириальным параметром

$$\varepsilon = N\sigma^3/V. \quad (3.2)$$

В этих формулах V — объем системы, а V_0 — объем плотной упаковки.

Начальное распределение молекул по скоростям не играет большой роли при изучении равновесных свойств, скорости молекул задавались одинаковыми по модулю, направление определялось датчиком случайных чисел. Скорость последней молекулы задавалась так, чтобы полный импульс системы был равен нулю.

Для расчетов объемных свойств методом молекулярной динамики обычно используются периодические граничные условия. При этом расчетная ячейка оказывается окруженной со всех сторон своими копиями, и системой с небольшим количеством молекул эффективно моделируется бесконечная среда. Проблема взаимодействия молекул основной ячейки с молекулами окружающих ячеек решается следующим образом. Для молекулы k , проходящей границу α , вводится молекула-копия на противоположной границе. Ее скорость равна скорости молекулы, а координата α определяется соотношением: $r_k'^{\alpha} = r_k^{\alpha} \pm L^{\alpha}$, где L^{α} — длина ребра основной ячейки по координате α . Далее в расчете времен столкновений участвуют обе копии. При изменении скорости одной из них в результате столкновения скорость второй изменяется так же.

Если молекула, не завершив прохождения границы α , достигает другую границу β (молекула находится на ребре ячейки), то для каждой из копий по α вводится копия по β . При выходе частицы из граничной зоны одна из копий, которая в следующий момент полностью выйдет за пределы ячейки, перестает существовать.

Дальнейшее моделирование эволюции системы различается для непрерывных потенциалов и потенциала твердых сфер. Рассмотрим подробнее основные особенности этого моделирования.

3.1.2. Твердые сферы

При моделировании системы твердых сфер эволюция системы естественным образом разделяется на временные интервалы, соответствующие последовательным столкновениям молекул системы. Важным шагом моделирования становится определение времени до столкновения двух молекул. Рассмотрим две сферические молекулы, имеющие скорости \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 и находящиеся в

начальный момент времени в точках с координатами x_1^0, y_1^0, z_1^0 и x_2^0, y_2^0, z_2^0 . Пусть через некоторое время t должно произойти столкновение этих частиц. При этом координаты частиц примут значения x_1, y_1, z_1 и x_2, y_2, z_2 соответственно. В момент столкновения выполняется условие

$$(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 = (R_1 + R_2)^2, \quad (3.3)$$

где R_1, R_2 — радиусы молекул. В течение времени t (до столкновения) молекулы двигались с постоянными скоростями, для определения времени до столкновения получаем квадратное уравнение

$$a_{12}t^2 + b_{12}t + c_{12} = 0,$$

$$a_{12} = (v_{1x} - v_{2x})^2 + (v_{1y} - v_{2y})^2 + (v_{1z} - v_{2z})^2,$$

$$b_{12} = 2[(x_1^0 - x_2^0)(v_{1x} - v_{2x}) + (y_1^0 - y_2^0)(v_{1y} - v_{2y}) + (z_1^0 - z_2^0)(v_{1z} - v_{2z})],$$

$$c_{12} = (x_1^0 - x_2^0)^2 + (y_1^0 - y_2^0)^2 + (z_1^0 - z_2^0)^2 - (R_1 + R_2)^2.$$

Вещественные корни этого уравнения существуют, если

$$b_{12} < 0, \quad b_{12}^2 - a_{12}c_{12} > 0 \quad (3.4)$$

и равны

$$t_{1,2} = \frac{-b_{12} \pm \sqrt{b_{12}^2 - a_{12}c_{12}}}{a_{12}}.$$

Из двух корней уравнения необходимо выбрать минимальный, поскольку именно он соответствует столкновению. Второй корень отвечает выполнению условия (3.3) при прохождении одной молекулы «сквозь» другую. Если условия (3.4) не выполняются, то столкновение не произойдет и $t = \infty$.

После того, как для всех пар молекул определены времена до столкновения, из этих времен выбирается наименьшее и для соответствующей пары

молекул проводится процедура перерасчета скоростей во время столкновения. Для этого используются законы сохранения импульса и энергии

$$\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}'_1 = \frac{m_2}{m_1}(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}_2),$$

$$(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}'_1) \cdot (\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}'_1) = \frac{m_2}{m_1}(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}_2) \cdot (\mathbf{v}'_2 + \mathbf{v}_2).$$

Знаком штрих обозначены скорости частиц после столкновения, m_1, m_2 — массы частиц.

Введем единичный вектор \mathbf{k} , направленный по нормали к поверхностям сталкивающихся сфер от первой молекулы ко второй. С его помощью можно переписать законы сохранения в виде уравнений, явно определяющих скорости молекул после столкновения

$$\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 - \frac{2m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}_{12}),$$

$$\mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}_2 + \frac{2m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}_{12}),$$

где $\mathbf{g}_{12} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$ — относительная скорость движения частиц до столкновения. Вектор \mathbf{k} определяется из соотношения

$$\mathbf{r}_1 + \mathbf{k}(R_1 + R_2) = \mathbf{r}_2, \quad \mathbf{k} = \frac{\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1}{(R_1 + R_2)},$$

$\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ — радиус-векторы центров сталкивающихся сфер.

Таковы основные процедуры, на которых базируются алгоритмы моделирования системы молекул с потенциалом твердых сфер

3.1.3. Молекулы с непрерывным потенциалом взаимодействия

Одним из основных преимуществ модели твердых сфер является то, что реализация алгоритма МД не требует решения дифференциальных уравнений движения молекул. В этом случае отсутствуют ошибки, обусловленные

конечным шагом интегрирования уравнений движения. Тем не менее, известно, что система твердых сфер в ряде случаев не позволяет получить правильные количественные, а иногда и качественные результаты. Так, например, эта модель не дает правильной зависимости коэффициентов переноса, виральных коэффициентов и т.п. от температуры. Поэтому для моделирования свойств переноса гомогенных флюидов, а также характеристик их течений часто применяют непрерывные потенциалы взаимодействия, константы которых определяются по свойствам реальных веществ. В этом случае для получения динамических траекторий N молекул необходимо решить систему уравнений Ньютона

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \sum_{i \neq j}^N \mathbf{F}_{ij}, \quad \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad i = 1 \dots N, \quad (3.5)$$

где \mathbf{F}_{ij} – сила взаимодействия молекул i и j , \mathbf{r}_i и \mathbf{v}_i – радиус вектор и скорость i -й молекулы. Сила взаимодействия предполагается потенциальной, т.е. $\mathbf{F}_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = -\partial\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)/\partial\mathbf{r}_i$. В качестве потенциала $\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ для гомогенных флюидов в данной работе использовался потенциал Леннарда-Джонса (ЛД). Поскольку он, строго говоря, имеет бесконечный радиус действия, то в моделировании радиус действия искусственно обрезался на расстояниях, где взаимодействие становилось непринципиальным.

$$\Phi(r) = \begin{cases} 4\varepsilon [(\delta/r)^{12} - (\delta/r)^6], & r \leq R \\ 0, & r > R \end{cases} \quad (3.6)$$

где σ – эффективный диаметр частицы, ε – глубина потенциальной ямы, а R – эффективный радиус действия потенциала, $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ – расстояние между молекулами.

Решение системы уравнений Ньютона (3.5) представляет собой решение задачи Коши определения координат и скоростей всех частиц в некоторый

момент времени по заданным начальным данным. С этой целью уравнения (3.5) заменяются конечно-разностными. Для частицы i по известным динамическим переменным в момент времени t_n необходимо определить их значения в момент $t_{n+1} = t_n + \Delta t$.

Существует несколько конечно-разностных методов решения уравнений движения Ньютона с непрерывными силами. Важно помнить о том, что успешное использование численного метода определяется не только тем, насколько хорошо он приближает производную на каждом шаге, но и тем, насколько хорошо он аппроксимирует интегралы движения, например полную энергию.

Рассмотрим одномерное движение частицы и запишем уравнения Ньютона в виде

$$\frac{dx}{dt} = v, \quad \frac{dv}{dt} = a. \quad (3.7)$$

Целью всех конечно-разностных методов является вычисление значений x_{n+1} и v_{n+1} (точка в «фазовом пространстве») в момент времени

$$t_{n+1} = t_n + \Delta t$$

Суть многих алгоритмов можно понять, разлагая $v_{n+1} \equiv v(t_n + \Delta t)$ и $x_{n+1} \equiv x(t_n + \Delta t)$ в ряд Тейлора. Запишем

$$\begin{aligned} v_{n+1} &= v_n + a_n \Delta t + O[(\Delta t)^2], \\ x_{n+1} &= x_n + v_n \Delta t + \frac{1}{2} a_n (\Delta t)^2 + O[(\Delta t)^3]. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Хорошо известный метод Эйлера эквивалентен сохранению в (3.8) членов $O(\Delta t)$:

$$v_{n+1} = v_n + a_n \Delta t, \quad x_{n+1} = x_n + v_n \Delta t. \quad (3.9)$$

Поскольку мы удержали в формулах (3.9) члены порядка Δt , то «локальная» погрешность (погрешность на шаге) составляет величину $O^2(\Delta t)$.

Однако от шага к шагу погрешности накапливаются, поэтому можно предполагать, что «глобальная» погрешность, представляющая собой суммарную погрешность за рассматриваемый промежуток времени, будет величиной $O(\Delta t)$.

Эта оценка погрешности вполне правдоподобна, поскольку число шагов, на которое разбивается временной интервал, пропорционально $1/\Delta t$.

Следовательно, порядок глобальной погрешности увеличивается в Δt раз по отношению к локальной погрешности. Поскольку принято говорить, что метод имеет n -й порядок аппроксимации, если его локальная погрешность равна $O(\Delta t^{n+1})$, то метод Эйлера относится к методам первого порядка. Метод Эйлера является асимметричным, поскольку он продвигает решение на один временной шаг Δt , а использует при этом информацию о производной только в начальной точке интервала. Пожалуй, самый очевидный путь улучшения метода Эйлера состоит в использовании для вычисления нового значения координаты средней на отрезке скорости. Соответствующий метод средней точки можно записать в виде

$$v_{n+1} = v_n + a_n \Delta t, \quad x_{n+1} = x_n + \frac{1}{2}(v_{n+1} + v_n) \Delta t. \quad (3.10)$$

Метод средней точки – метод второго порядка точности по координате и первого порядка точности по скорости, в общем он не приводит к значительно лучшим результатам, чем метод Эйлера. Тем не менее, погрешности в обоих методах сильно увеличиваются с каждым шагом.

Один из наиболее известных более точных алгоритмов высокого порядка приписывается Верле [272]. По аналогии с (3.8) запишем разложение в ряд Тейлора для x_{n-1} :

$$x_{n-1} = x_n - v_n \Delta t + \frac{1}{2} a_n (\Delta t)^2, \quad x_{n+1} + x_{n-1} = 2x_n + a_n (\Delta t)^2 + O[(\Delta t)^4]. \quad (3.11)$$

Тогда получим

$$x_{n+1} = 2x_n - x_{n-1} + a_n(\Delta t), \quad v_n = \frac{x_{n+1} - x_{n-1}}{2\Delta t}. \quad (3.12)$$

При этом связанная с алгоритмом Верле (3.12) глобальная погрешность имеет третий порядок для координаты и второй порядок для скорости, однако скорость не участвует в интегрировании уравнений движения. Другой полезный алгоритм, в котором нет накопления погрешности округления, присущей алгоритму Верле, принадлежит Шофилду [254]. В нем решение уравнений движения записывается в следующем виде:

$$x_{n+1} = x_n + v\Delta t + \frac{1}{6}(4a_n - a_{n-1})(\Delta t)^2, \quad v_{n+1} = v_n + \frac{1}{6}(2a_{n+1} + 5a_n - a_{n-1})\Delta t. \quad (3.13)$$

Заметим, что точность расчета траекторий по схеме (3.13) не выше, чем в алгоритме Верле. Ее преимущество заключается в том, что обычно она лучше сохраняет энергию.

Алгоритмы Верле и Шофилда являются наиболее востребованными именно в МД-моделировании, так как превосходят по скорости часто применяемый для решения дифференциальных уравнений метод Рунге-Кутты [17]. Отметим, что эффективность схемы зависит и от свойств моделируемой системы, и от рассчитываемой характеристики. Для проверки достоверности и эффективности схем интегрирования применительно к задачам определения коэффициентов переноса и теплофизических свойств были реализованы программно схемы Эйлера, Рунге-Кутта 2-го, 3-го и 4-го порядков, Верле и Шофилда, они были протестированы на задаче определения коэффициента диффузии. Основными критериями оценки достоверности и эффективности схемы интегрирования являлись ее точность, время расчета, требования к памяти. Определялся коэффициент самодиффузии жидкого аргона при температуре $T = 94.4^\circ\text{K}$, $\rho = 1.374 \text{ г/см}^3$. Для моделирования аргона использовался потенциал ЛД со следующими параметрами: $\sigma = 3.4\text{\AA}$, $\varepsilon/k = 120^\circ \text{ K}$,

$R = 2.25\sigma$ [230]. Во всех случаях при моделировании число молекул было одинаковым и равным $N = 864$. Коэффициент самодиффузии вычислялся с помощью формулы Грина–Кубо [30, 53]

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\tau_\infty} \chi(t) dt, \quad (3.14)$$

где τ_∞ – так называемое время выхода на «платовое» значение, то есть время, при дальнейшем увеличении которого коэффициент диффузии перестает изменяться, χ – автокорреляционная функция скорости (АКФС) молекул, которая рассчитывалась следующим образом:

$$\chi(t) = \frac{1}{Np} \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{p-1} [\mathbf{v}_i(j\Delta t) \cdot \mathbf{v}_i(j\Delta t + t)].$$

здесь p – число разбиений временного интервала, на котором считается АКФС, а Δt – шаг интегрирования.

Результаты сопоставления указанных выше схем по различным критериям приведены в таблице (3.1), здесь N_t – требуемый объем памяти. Одним из критериев достоверности схемы интегрирования является сохранение полной энергии системы. Во втором столбце таблицы приведено значение максимального шага интегрирования Δt_m , при котором энергия сохранялась. Для схем Рунге–Кутты 3-го и 4-го порядков, Верле и Шофилда энергия сохранялась при $\Delta t \leq 10^{-2}\tau_0$, для схемы Рунге–Кутты 2-го порядка – при $\Delta t \leq 10^{-3}\tau_0$, для схемы Эйлера – при $\Delta t \leq 10^{-5}\tau_0$. При этом для всех схем в случае сохранения энергии отклонение полной энергии не превышало 0.15 процента. Расчеты, выполненные на вложенных сетках показали, что если шаг был выбран удовлетворяющим указанному для каждой схемы критерию (т.е. не больше Δt_m), то дальнейшее его измельчение практически не меняло результатов. Так как скорость расчета пропорциональна шагу интегрирования, то в общем случае нет необходимости брать шаг меньше предельного.

Таблица 3.1 – Сопоставление эффективности использования различных схем интегрирования для решения уравнений Ньютона

Схема	Порядок схемы	Δt_m	$\Delta, \%$	N_t
Эйлера	1	$10^{-5}\tau_0$	3.5	$3dN$
Верле	4(2 для скоростей)	$10^{-2}\tau_0$	0.8	$4dN$
Шофилда	4(2 для скоростей)	$10^{-2}\tau_0$	0.7	$5dN$
Рунге-Кутты 2-го порядка	2	$10^{-3}\tau_0$	0.5	$6dN$
Рунге-Кутты 3-го порядка	3	$10^{-2}\tau_0$	2.5	$9dN$
Рунге-Кутты 4-го порядка	4	$10^{-2}\tau_0$	-	$12dN$

Наиболее затратной в вычислительном плане является процедура вычисления сил взаимодействия между молекулами, так как время вычисления пропорционально N^2 . Поэтому, чем больше вычислений правой части необходимо делать на каждом шаге, тем медленнее алгоритм. Для схем Эйлера, Верле и Шофилда правая часть вычисляется один раз за шаг, для схемы Рунге-Кутты 2-го порядка – два раза, для Рунге-Кутты 3-го порядка – три, для Рунге-Кутты 4-го порядка – четыре. Таким образом, по скорости счета наиболее быстрыми являются схемы Эйлера, Верле и Шофилда.

Наивысший порядок точности из всех использовавшихся схем имеет схема Рунге-Кутты 4-го порядка. Именно эта схема позволяет получить наиболее точный результат. В четвертом столбце таблицы (3.1) приведены данные сопоставления вычисления коэффициента самодиффузии на разных схемах. Точность определялась параметром $\Delta = |D_{RK4} - D_i| / D_{RK4}$, где D_i – значение коэффициента самодиффузии, вычисленное по одной из использовавшихся схем, а D_{RK4} – значение, полученное с использованием схемы Рунге-Кутты 4-го порядка при $\Delta t = 10^{-2}\tau_0$. Было установлено, что метод Эйлера начинает давать адекватные результаты при очень маленьком шаге $\Delta t \leq 10^{-5}\tau_0$

, и поэтому, несмотря на сравнительную быстроту выполнения операций на каждом шаге, использовать его на практике не имеет смысла. Метод Рунге–Кутты 2-го порядка начинает работать со значений шага $\Delta t \leq 10^{-3}$, и хотя он и быстрее метода 4-го порядка, но так как время работы пропорционально шагу, на практике целесообразнее использовать метод 4-го порядка на большем временном шаге. Методы Рунге–Кутты 3-го порядка, Верле и Шофилда работают на тех же шагах, что и Рунге–Кутты 4-го порядка, однако результаты для схемы Рунге–Кутты 3-го несколько хуже. Результаты, полученные с использованием схем Верле и Шофилда различаются мало, отличие от данных, полученных с помощью схемы Рунге–Кутты 4-го порядка оказывается не больше 1%.

Алгоритмы, основанные на использовании тех или иных схем, отличаются и требованиями к памяти для хранения результатов и промежуточных данных. В пятом столбце таблицы (3.1) приведены объемы машинной памяти, необходимой для работы численной схемы (здесь d – физическая размерность системы). Как видно, наиболее экономичными по памяти являются схемы Эйлера и Верле. Однако при этом схема Эйлера – первого порядка точности, в то время как схема Верле – 4-го порядка для координат и 2-го для скоростей. Понятно поэтому, что схема Верле наиболее эффективна по требованиям к памяти и скорости работы.

Стоит заметить, что требования по памяти критичны лишь при расчете фазовых траекторий исследуемой системы. Если же необходимо рассчитать какие-либо автокорреляционные функции, что требуется при расчете коэффициентов переноса, то память, необходимая для хранения данных, на порядки превосходит объемы памяти для расчета одного шага, т.к. необходимо хранить координаты или скорости всех частиц на нескольких десятках, или даже сотнях временных шагов. Таким образом, для подобных расчетов различие в необходимой на каждом шаге памяти оказывается несущественным.

Принимая это во внимание, видно, что наиболее эффективными являются схемы Верле и Шофилда, они и использовались для моделирования молекулярных систем с непрерывными потенциалами взаимодействия в данной работе.

3.2. Оптимизация метода, программное обеспечение

Автором данной работы был построен и реализован программно алгоритм метода молекулярной динамики для системы молекул с потенциалом ТС, позволивший значительно снизить время расчетов. Перед тем, как ознакомиться с ним, рассмотрим преимущества и недостатки алгоритмов моделирования системы ТС молекул. Существует несколько таких алгоритмов. Первый из них, первоначально предложенный Алдером и Вайнрайтом [109, 110], содержал следующие шаги:

1. Задание начальных координат и скоростей молекул.
2. Расчет времен до столкновения молекул основной ячейки друг с другом.
3. Расчет времен до столкновения молекул основной ячейки с молекулами копий ячейки.
4. Расчет времен достижения молекулами границ ячейки.
5. Выбор наименьшего t_{min} из всех рассчитанных на шагах 2–4 времен.
6. Прямолинейное перемещение всех молекул вдоль своих траекторий в течение t_{min} .
7. Перерасчет скоростей сталкивающихся молекул либо обработка прохождения границы.

Далее шаги 2–7 повторяются. Оценим среднее время T расчета компьютером эволюции системы N молекул, включающего обработку N_{st} столкно-

вений между молекулами и N_b пересечений молекулами границ ячейки

$$T = T_2 + T_3 + T_4 + T_5 + T_6 + T_7.$$

$$\begin{aligned} T_2 &= (N_{st} + N_b) \frac{N(N-1)}{2} T_{20}, & T_3 &= 26(N_{st} + N_b) \frac{N(N-1)}{2} T_{30}, \\ T_4 &= 6(N_{st} + N_b) N T_{40}, & T_5 &= (N_{st} + N_b) \left(6N + 27 \frac{N(N-1)}{2} \right) T_{50}, \\ T_6 &= (N_{st} + N_b) N T_{60}, & T_7 &= (N_{st} T_{70}^{st} + N_b T_{70}^b). \end{aligned}$$

Здесь T_{i0} ($i = 2 \div 6$) – средние времена, необходимые компьютеру для реализации соответствующего шага алгоритма для одной молекулы; T_{70}^b – время для обработки пересечения молекулой границы, T_{70}^{st} – время для перерасчета скоростей сталкивающихся молекул.

Согласно кинетической теории число столкновений и число переходов границ за время t равны

$$N_{st} = \pi d^2 \bar{v} n N g_2 t / \sqrt{2}, \quad N_b = \frac{3}{2} \bar{v} \sqrt[3]{n} N^{\frac{2}{3}} t. \quad (3.15)$$

Здесь $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$ – средняя скорость молекулы, $n = N/V$ – концентрация молекул, V – объем ячейки, g_2 – парная радиальная функция в точке контакта двух сфер [5]. При $N \sim 10^3$ в плотной среде N_{st} превышает N_b примерно на порядок. Из анализа выражений (1) видно, что $T_2, T_3, T_5 \sim N^3$, $T_4, T_6 \sim N^2$, $T_7 \sim N$. Если учесть только члены, по порядку величины большие N^2 , получим

$$T \approx (N_{st} + N_b) \frac{N^2}{2} (T_{20} + 26T_{30} + 27T_{50}^{st}). \quad (3.16)$$

Для проверки зависимостей (3.15, 3.16) были произведены расчеты времени T для находящейся в равновесном состоянии системы. Расчеты были выполнены для систем с $\alpha = 2$ и $N = 125 \div 1000$. Установлено, что формулы (3.15, 3.16) выполняются с точностью не ниже 2%.

Описанный выше алгоритм является простым, но малоэффективным. Известно несколько модификаций метода [155, 163]. Автором настоящей работы и его коллегами было аккуратно проанализировано их влияние на быстрое действие метода [8, 103]. Первая из модификаций — запоминание минимального времени до следующего события (столкновения или пересечения границы) для каждой молекулы. После каждого события шаги 2÷5 выполняются только для тех молекул, которые в нем участвуют, а также для молекул, следующее столкновение которых должно было произойти с участниками события. Среднее число всех таких молекул N_1 было рассчитано, оно оказалось слабо зависящим от плотности, при $\alpha = 2 \div 10$ $N_1 \approx 3.47$, что намного меньше N . Времена $T_2 \div T_5$ определяются теперь следующим образом:

$$T_2 = (N_{st} + N_b)N_1(N - 1)T_{20}, \quad T_3 = 26(N_{st} + N_b)N_1(N - 1)T_{30},$$

$$T_4 = (N_{st} + N_b)N_1 6T_{40}, \quad T_5 = (N_{st} + N_b) (N_1 6T_{50}^b + N_1(N - 1)27T_{50}^{st}).$$

Таким образом, в алгоритме не остается шагов, время расчета которых пропорционально N^3 (необходимо учесть, что число столкновений пропорционально N , времена $T_2, T_3, T_5, T_6 \sim N^2, T_4, T_7 \sim N$)).

Еще один путь модернизации алгоритма — грамотная реализация граничных условий. Время до столкновения молекул из разных ячеек можно рассчитывать, только если они находятся в приграничной зоне шириной d . Такая модификация примерно на порядок уменьшает коэффициенты 26 и 27 в формулах для T_3 и T_5 . Особенно сильно эффект проявляется в больших системах. Кроме того, число молекул на границе $N_z \sim N^{2/3}$, и при большом числе N третий и пятый шаги алгоритма перестают вносить заметный вклад во время T . Поэтому

$$T \approx (N_{st} + N_b)N(N_1T_{20} + T_{60}). \quad (3.17)$$

Расчетами показано, что формула (3.17) выполняется с точностью 5%. Описанные модификации повышают эффективность метода примерно на три порядка. Рисунок (3.1) подтверждает, что алгоритм стал квадратичным по числу молекул.

Можно предложить еще один алгоритм реализации граничных условий. Он состоит в том, что для молекул, находящихся на границе, вводятся молекулы-копии на противоположной границе. При расчете времен до следующего события учитываются молекулы основной ячейки и их копии. Такая обработка граничных условий проще в реализации, что важно для дальнейших модификаций. Можно оценить среднее число копий в ячейке и определить, насколько увеличивается эффективное число молекул N_{ef} , участвующих в расчете времен. Учитывая, что в однородной системе число копий пропорционально объему приграничных областей, получим

$$N_{ef} = N(1 + 3\tilde{r} + 21\tilde{r}^2 + \tilde{r}^3), \quad (3.18)$$

где $\tilde{r} = d/2L$. Для изучаемых систем \tilde{r} , как правило, не опускается ниже значения 0.05, отношение N_{ef}/N при этом не превышает 1.2.

Последняя из известных модификаций — разделение всей ячейки моделирования на зоны (как правило одинаковые). При этом расчет времен производится лишь для молекул, находящихся в одной зоне. Важно, что разбиение на зоны абсолютно не изменяет динамику движения системы твердых сфер. Однако в этом случае необходимо рассчитывать времена достижения границ зон и обрабатывать переход этих границ, для одной молекулы это требует T_{40}^z времени ЭВМ. Обработка перехода заключается в добавлении номера молекулы в список молекул зоны или удалении из этого списка.

Оценим время расчета системы с зонами. Число событий увеличивается на число переходов границ зон N_z . Оно пропорционально площади сечений, разделяющих ячейку на зоны. Если число зон равно M^3 , то $N_z = N_b(M-1)$. В

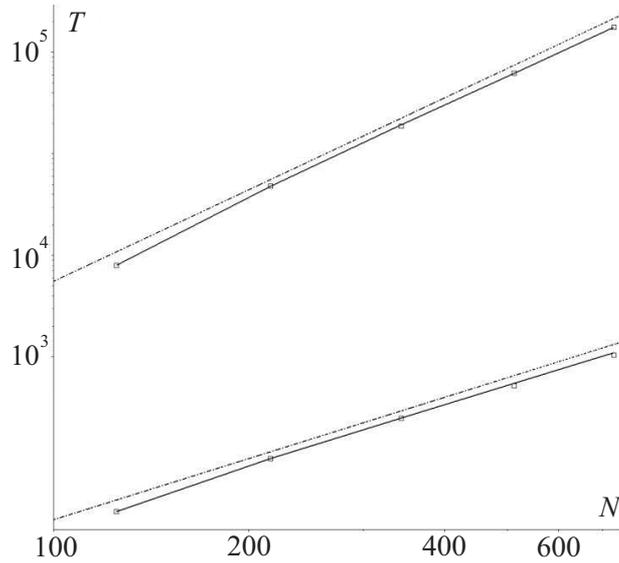


Рисунок 3.1 – Зависимости времен расчета T (сек) от N при использовании исходного (метки вверх) и оптимизированного (внизу) алгоритмов. Сплошные линии - аппроксимации формулами (3.16) и (3.17) соответственно, штриховые - зависимостями $T \approx N^3$ и $T \approx N^2$ соответственно

свою очередь, время расчета события пропорционально эффективному числу молекул в одной зоне N_{ef}^z . Вычислим его по формуле (3.18), заменив число N числом молекул в зоне N/M^3 , а размер ячейки — размером зоны L/M . В итоге получим

$$T \approx (N_{st} + MN_b) (N_1 N_{20}^z + 6N_1 T_{40}^z + NT_{50} + NT_{60}) \quad (3.19)$$

$$N_{ef}^z = N(1 + 3\hat{r} + 21\hat{r}^2 + \hat{r}^3)/M^3, \quad \hat{r} = rM/L.$$

Проанализируем влияние на производительность метода разбиения ячейки на зоны. Из формулы (3.19) следует, что эффективность разбиения должна падать с уменьшением концентрации молекул. Это связано с ростом числа переходов границ MN_b с уменьшением плотности при фиксированном числе молекул и столкновений между ними. Из-за этого можно ожидать снижения скорости расчетов при уменьшении числа молекул N для фиксированного объема ячейки. С этим недостатком трудно бороться, но он не является критическим. Основные проблемы возникают при расчетах с большим N , а

Таблица 3.2 – Снижение времени расчета при разделении ячейки на зоны

	N=125	N=1000	N=3375
$\alpha = 1.5$	4.1	9.0	3.8
$\alpha = 5$	4.4	8.5	3.5
$\alpha = 20$	3.2	3.8	1.9

наиболее интересные результаты обнаруживаются в конденсированных системах. Гораздо неприятнее то, что эффективность разбиения будет снижаться при увеличении числа молекул. Основной вклад во время расчета (3) в этом случае должны вносить пропорциональные N слагаемые NT_{50} и NT_{60} , соответствующие пятому и шестому шагам алгоритма.

Подтверждением сказанному выше являются данные, приведенные в таблице (3.2). Видно, что при различных плотностях действительно существует оптимальное число молекул в ячейке моделирования $N \sim 10^3$, с увеличением которого эффективность разбиения снижается. Для производительных расчетов систем с $N \geq 10^4$ модификация пятого и шестого этапов алгоритма становится необходимостью. В особенности это касается шестого этапа — пересчета координат всех молекул, поскольку время для его реализации более чем на порядок выше, чем у пятого. Его модификация, предложенная автором, описана ниже.

Большое время реализации шестого шага алгоритма связано с тем, что после каждого события (и столкновения, и перехода границы зоны или ячейки) производится сдвиг вдоль траекторий всех молекул. Это действительно необходимо делать, если для молекул, участвующих в событии, выполняется перерасчет времен до столкновения с молекулами всей ячейки. Однако разделение ячейки на зоны позволяет ограничиться при расчете времен лишь молекулами, находящимися в одной зоне. Молекулы всех остальных зон в

этом расчете не участвуют, и их можно было бы оставить на месте до тех пор, пока одно из следующих событий не произойдет в их зоне. Такая модернизация была реализована программно и протестирована на исследованиях различных равновесных и неравновесных свойств системы. Она включает в себя следующие шаги:

1. Вводятся параметры: собственное время для каждой молекулы и текущее время эволюции системы. В начальный момент все эти времена обнуляются.
2. После каждого события текущее время эволюции увеличивается на величину временного интервала между данным событием и предшествующим ему.
3. Определяются зоны (или зона, если она единственная), в которых находятся столкнувшиеся молекулы или молекула, пересекая границу.
4. Определяются номера молекул, находящиеся в этих зонах.
5. Каждая из выбранных на четвертом шаге молекул перемещается на расстояние, равное произведению ее скорости на разность времени эволюции и ее собственного времени.
6. Только для этих молекул собственное время приравнивается времени эволюции.
7. Минимальное время до ближайшего события пересчитывается для N_1 молекул.
8. Для остальных молекул минимальное время до ближайшего события уменьшается на разность времени эволюции и собственного времени.
9. Из всех минимальных времен молекул выбирается наименьшее для всей ячейки, реализуется соответствующее событие, после этого процедура повторяется.

Данная модификация увеличивает производительность алгоритма еще в два - два с половиной раза при плотности $\alpha = 1.5 \div 20$, числе молекул $N = 3 \cdot 10^3 \div 3 \cdot 10^4$. Для оценки времени расчета T в формуле (3.19) необходимо заменить полное число молекул N в последнем слагаемом на эффективное число молекул в одной зоне N_{ef}^z :

$$T \approx (N_{st} + MN_b) (N_{ef}^z(N_1T_{20} + NT_{60}) + 6N_1T_{40}^z + NT_{50}) \quad (3.20)$$

Формула (3.20) показывает, что зависимость времени расчета от числа молекул не должна значительно отличаться от линейной, если сохранить некоторое оптимальное число молекул в зоне, соответствующего условию $N_{st} > MN_b$ и считать вклад пятого шага малым. Поэтому можно было ожидать рост эффективности модернизации при увеличении за счет увеличения количества зон. Однако этого не удалось достигнуть, оптимальное число зон примерно равно 10^2 , даже если $N \geq 10^4$. Дальнейший рост количества зон приводит к большим потерям времени на выбор нужной зоны. Пятый шаг алгоритма со временем реализации, пропорциональным N , также снижает эффективность метода, хотя его вклад во время расчета не превышает 30% при $N \approx 10^4$. При таком количестве молекул его модификация оказывается неэффективной, но при больших значениях N необходимо будет оптимизировать и этот шаг. Такая оптимизация может состоять из построения списка времен до следующих событий, который необходимо перестраивать при каждом событии. Грамотная реализация такого списка позволит полностью исключить зависящие от N слагаемые в правой скобке формулы (3.20). Такая зависимость останется в этой формуле лишь в количестве столкновений и переходов границ, таким образом, время расчета будет линейно зависеть от количества молекул в системе.

Область применимости реализованной модернизации метода не отличается от области применимости исходного алгоритма. Следует, однако, быть аккуратным при расчетах характеристик, зависящих от координат молекул. Непосредственно перед расчетом необходимо переместить все молекулы в их реальное положение. Это относится к вычислению давления по теореме вириала, среднего отклонения молекулы от начального положения и других подобных характеристик. Также возможен расчет неравновесных свойств, подобных корреляционной функции скорости наночастиц, движущихся со скоростью, превышающей тепловую скорость среды [76].

Увеличение производительности алгоритма и пакета программ в два и более раз является важным результатом работы, поскольку расчет методом молекулярной динамики характеристик дисперсных систем может продолжаться десятки и сотни часов. В качестве примера можно привести расчет сил сопротивления, действующих на каждый элемент поверхности наночастицы, движущейся в конденсированной среде [76]. Эти расчеты интересны тем, что в них было обнаружено существенное отличие (в несколько раз) реальной силы сопротивления от значений, предсказываемых законом Стокса-Эйнштейна. Для получения данных с точностью $2 \div 3 \%$ применение методики введения собственных временам сокращало время вычислений на компьютере класса Intel Pentium i7 с 40 часов до $12 \div 15$.

Быстрое увеличение производительности компьютеров, развитие многоядерных и параллельных суперЭВМ стали реалиями нашего времени. Можно прогнозировать, что не только тестовые расчеты, но и решения насущных задач динамики жидкостей и газов будут проводиться методом МД для систем с миллионами молекул уже в ближайшее время. В свете этого понятна важность оптимизаций метода, и особенно оптимизаций, позволяющих изменить характер зависимости времени расчетов от числа молекул. Если в исходном алгоритме время пропорционально N^3 , то внедренные модификации позво-

ляют добиться зависимости вида $T \sim N^2$ и, по крайней мере теоретически, $T \sim N$. Выполненные в работе исследования и численные расчеты позволяют оценить увеличение производительности исходного алгоритма метода МД при использовании модификаций. Запоминание времен до следующего события у молекул сокращает время расчета в $100 \approx 150$ раз, использование приграничных зон — в $10 \approx 15$ раз, разделение всей ячейки на зоны — в $2 \approx 10$ раз, введение собственных времен молекул — еще примерно в два раза.

Заметим, что разделение на зоны и введение собственных времен можно использовать и для непрерывных потенциалов взаимодействия, несмотря на то, что алгоритм расчета траекторий и скоростей в этом случае будет иной.

На основе модифицированного алгоритма метода молекулярной динамики был создан и протестирован пакет программ для моделирования характеристик газов, жидкостей и нанодисперсных систем. Программы написаны на языке $C++$ и могут быть использованы как на Windows, так и на UNIX платформах.

Ядром пакета является программа, позволяющая рассчитывать эволюцию многокомпонентной системы молекул с различной начальной пространственной конфигурацией: кубической, кубической гранецентрированной, плотной гексагональной. Ячейка моделирования может иметь форму куба или прямоугольного параллелепипеда, предусмотрена возможность использовать различные граничные условия.

Для уменьшения времени расчета применены все описанные выше модернизации алгоритма, число расчетных зон, на которые делится ячейка моделирования, может варьироваться.

Пакет программ позволяет определять следующие равновесные и диссипативные свойства гомогенных жидкостей и наножидкостей: — средние энергия и импульс компонентов

- давление в системе и парциальные давления компонентов
- парные функции распределения
- автокорреляционная функция скорости молекул
- средний квадрат отклонения молекул от начального положения
- коэффициент диффузии
- поля скорости и плотности молекул жидкости
- сила сопротивления движению наночастицы и давление на каждый элемент ее поверхности
- корреляционная функция микроскопического тензора напряжений и коэффициент вязкости
- корреляционная функция микроскопического вектора потока тепла и коэффициент теплопроводности.

Для проверки правильности разработанные алгоритмы и программы были верифицированы на задачах, результаты решения которых были опубликованы ранее другими авторами: [108] — определение давления в однокомпонентной системе, в том числе в области фазового перехода жидкость-твердое тело; [5] — расчет парной функции распределения; [111, 148, 255] — расчет автокорреляционной функции скорости чистого газа и бинарной смеси, [113, 157, 158] - моделирование коэффициентов диффузии, вязкости и теплопроводности. Было установлено, что результаты моделирования с помощью пакета SibMD хорошо согласуются с результатами известных работ.

3.3. Погрешности моделирования методом молекулярной динамики

При определении теплофизических свойств молекулярных систем методом молекулярной динамики необходимо осознавать, какова точность получаемых при МД моделировании результатов, а также понимать границы при-

менимости используемых моделей. Погрешности МД моделирования зависят от типа определяемой характеристики. Эти характеристики можно разделить на осредненные и фазовые. Последние связаны с точным расчетом фазовой траектории (координат и скоростей в разные моменты времени) молекул системы⁴.

В данной работе в основном исследовались осредненные характеристики. Они, в свою очередь, разделяются на «мгновенные», определяемые только состоянием системы в данный момент времени (давление, температура и т.д.), и корреляционные, связывающие состояния системы в разные моменты времени (корреляционная функция скорости, средний квадрат отклонения и т.д.). Осреднение в обоих случаях может проводиться отдельно по молекулам системы, по времени или по ансамблю, а также сочетать эти методы. Кроме того, еще одним типом измеряемых величин являются интегралы от корреляционных функций (коэффициенты переноса).

При моделировании перечисленных величин будут проявляться, причем проявляться по-разному, следующие типичные погрешности метода молекулярной динамики

1. Ошибки, вызванные конечной точностью представления действительных чисел компьютером.
2. Ошибки численного решения дифференциальных уравнений движения, связанные с невозможностью использования бесконечно малого временного шага.
3. Статистические ошибки, вызванные недостаточным числом измерений.
4. Ошибки, вызванные недостаточным количеством молекул в ячейке моделирования (недостаточным размером ячейки).

⁴ Вопрос точности определения фазовых траекторий исследовался во многих работах, в частности, в [42, 43, 75]

Рассмотрим их подробнее

Ошибки, вызванные конечной точностью компьютера, возникают при расчете всех величин, однако влияние их на результат проявляется только в эволюционных задачах. В расчетах осредненных свойств ими можно пренебречь практически всегда, даже при одинарной точности представления действительных чисел. Для проверки этого утверждения был определен коэффициент самодиффузии двух систем с одинаковыми макроскопическими свойствами. Одна система рассчитывалась с одинарной точностью, другая – с двойной. Отличия между результатами уменьшались пропорционально квадратному корню числа измерений, то есть имели статистический характер, характерные величины различий при большом числе измерений – сотые доли процента. При этом траектории отдельных молекул в этих системах существенно отличалась уже после нескольких столкновений.

Ошибки численного решения уравнений движения характерны для расчета системы тел, взаимодействие между которыми моделируется непрерывными потенциалами. Эволюция системы здесь искусственно разделяется на малые временные интервалы. В МД моделирование закладывается условие неизменности скорости тел на одном интервале, что противоречит природе выбранной модели взаимодействия. Это приводит к ряду сугубо численных эффектов, например, к флуктуациям полной энергии системы, которая должна быть постоянной величиной. Более того, быстрое движение какой-либо молекулы может привести к необратимому увеличению или уменьшению энергии системы, такие процессы необходимо дополнительно контролировать, уменьшая шаг интегрирования или используя разного рода методики моделирования, называемые термостатами [123, 183, 218]. Если взаимодействие описывается моделью твердых сфер, мгновенность столкновений позволяет естественно разбить расчет эволюции на интервалы между последовательными столкновениями. При этом динамика системы рассчитывается

точно и вышеуказанные эффекты не проявляются.

Статистические ошибки характерны для определения осредненных величин и обратно пропорциональны квадратному корню числа измерений. Под измерением понимается произведение числа осреднений по молекулам системы на число осреднений по времени. Современные высокопроизводительные компьютеры обеспечивают возможность практически полностью избавиться от влияния статистических ошибок в гомогенных системах с $N \sim 10^3$. Однако их необходимо учитывать в прецизионных исследованиях (например, длинноволновых участков корреляционных функций) и при моделировании наножидкостей. Характер зависимости от числа измерений статистических ошибок при расчете интегралов от корреляционных функций такой же. Однако само это влияние более слабое. Статистические погрешности приводят к равновероятным отклонениям в большую и меньшую стороны от среднего значения, и частично уравниваются при интегрировании.

Количество молекул в ячейке моделирования, естественно, ничтожно мало по сравнению с количеством молекул даже в капле жидкости или пузырьке газа. Это снижает точность расчета характеристик всех типов. В эволюционных задачах и расчетах корреляций возникают ограничения на максимальное время расчета, связанные с ограниченностью ячейки. Грамотное использование граничных условий снижает погрешности. Так, применение периодических граничных условий примерно на десять процентов повышает точность расчета автокорреляционной функции скорости по сравнению с применением условия упругого отражения от жестких стенок при $N \sim 10^3$. Однако и в этом случае время расчета ограничено, в частности, временем прохождения звуковыми возмущениями длины ячейки. Такая оценка не является достаточно строгой ни в ту, ни в другую сторону. Для точного определения достоверного времени расчетов необходимо выполнить их в системах с разным количеством молекул и сравнить полученные результаты. Время, после которого наблюда-

ются систематические отличия корреляционных функций, и будет временем достоверности для меньшей из сравниваемых систем. При расчетах мгновенных характеристик этот тип погрешностей мало проявляется для гомогенных систем (в расчете давления ошибка вычислений не превышает 0.5% уже при числе молекул около ста) но при моделировании наножидкостей его необходимо учитывать, если размер ячейки не намного больше размера частиц. При исследованиях взаимодействия наночастицы с несущей средой сумма масс молекул ячейки должна существенно превышать массу частицы.

Конечный размер ячейки моделирования накладывает ограничение и на время расчета корреляционных функций. Для определения коэффициентов переноса эти функции должны интегрироваться по времени от нуля до бесконечности (точнее до времени достижения некоторого «платового» значения коэффициента переноса), но далеко не все корреляции затухают достаточно быстро. Временной диапазон расчета корреляций ограничен достоверным временем данной ячейки, а для увеличения этого времени, например, в два раза, число молекул необходимо увеличить в восемь раз. Время расчета, при котором величина статистических ошибок не изменится, увеличивается при этом еще больше.

Заканчивая обсуждение точности расчетов, рассмотрим более подробно методику определения статистической ошибки на примере определения коэффициента вязкости (подробнее о методике см. гл. 5). Статистическую погрешность результата, осредненного по большому числу измерений, можно определить, рассчитав ее сначала для меньшего числа измерений l . Для этого проводится M вычислений коэффициента вязкости η_l , осредненного каждый раз по l измерениям, и рассчитывается среднеквадратичная погрешность Δ_l

$$\Delta_l = \frac{1}{\eta} \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{m=1}^M (\eta - \eta_l^m)^2},$$

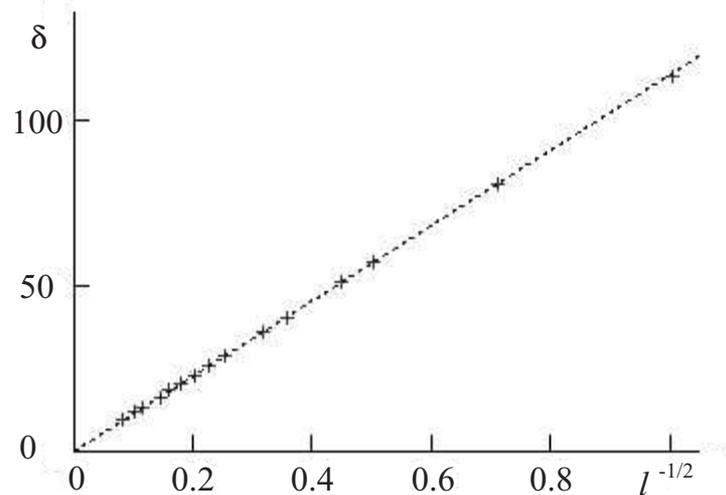


Рисунок 3.2 – Погрешность расчета коэффициента вязкости при разном числе осреднений l (метки) в процентах при $t = 50$, $\alpha = 3$, $N = 125$. Пунктирная прямая – аппроксимация линейной функцией

где η – наиболее точное значение, полученное в расчете с максимальной статистикой. На рис. (3.2) изображена зависимость среднеквадратичной погрешности от величины $1/\sqrt{l}$ и ее аппроксимация прямой, проходящей через начало координат. Видно, что эта зависимость линейная, что соответствует обычному характеру поведения статистической ошибки. Зная погрешность Δ_l при определенном числе измерений, по этому графику можно легко получить погрешность при любом другом значении l .

3.4. Равновесные характеристики однородных и дисперсных систем

Данный раздел посвящен изучению равновесных свойств гомогенных флюидов (жидкостей и плотных газов) и наножидкостей методом молекулярной динамики. Был исследован переход системы к равновесному состоянию, определены автокорреляционные функции скорости, парная функция распределения, уравнение состояния, фазовый переход жидкость-твердое те-

ло. Результаты моделирования чистых жидкостей и газов носили в основном тестовый характер. В то же время, моделирование и изучение особенностей фазового перехода в наножидкости и влияния наночастиц на парную функцию распределения молекул было проведено впервые. Наножидкости моделировались в работе бинарной смесью частиц массы M , диаметра σ_p с концентрацией n_p и молекул с массой m , диаметром σ_f и концентрацией n_f .

3.4.1. Критерии достижения равновесного состояния

Для правильного моделирования равновесных свойств системы необходимо контролировать достижение равновесного распределения, как по скоростям, так и по координатам. С этой целью для гомогенной системы предлагается использовать следующие критерии достижения равновесного состояния.

1. Равенство средних энергий молекул, приходящихся на каждую степень свободы

$$\langle E_x \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{mv_{xi}^2}{2}, \quad \langle E_y \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{mv_{yi}^2}{2}, \quad \langle E_z \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{mv_{zi}^2}{2}.$$

2. Стационарность среднего расстояния между двумя молекулами в ячейке

$$R_a = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N r_{ij}, \quad r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}.$$

После сильного начального изменения (релаксации начального состояния) значения этих величин стабилизируются и затем наблюдаются лишь их флуктуации около некоторых средних значений.

Другим критерием является распределение частиц по скоростям \mathbf{v} при выходе системы на равновесие. Это распределение описывается законом Максвелла

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT} \right), \quad (3.21)$$

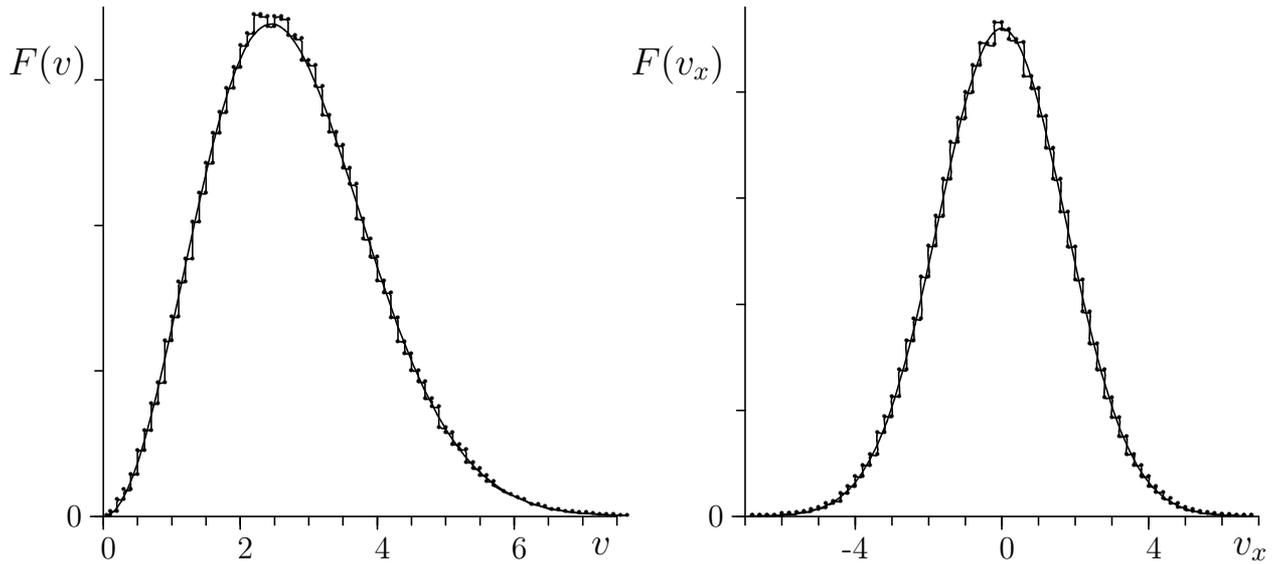


Рисунок 3.3 – Функции распределения скорости по абсолютной величине v и по v_x

температура T определяется соотношением $m \langle v^2 \rangle = 3kT$.

В частности, распределение проекции скорости v_x и модуля скорости v определяются соответственно формулами

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right), \quad (3.22)$$

и

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right). \quad (3.23)$$

В расчетах распределение частиц по скоростям получалось путем построения гистограмм $F(v_x)$ и $F(v)$. Сравнение расчетных данных с теоретическими зависимостями (3.22) и (3.23) для числа частиц $N = 125$ представлено на рис. 3.3. Уже для этого числа молекул наблюдается хорошее соответствие экспериментально построенных функций распределения и функций (3.22), (3.23).

Гетерогенная среда, в отличие от чистых газа или жидкости, может обладать разными характерными временами выхода на равновесие для разных компонентов. В частности, скорости молекул и частиц задавались одинако-

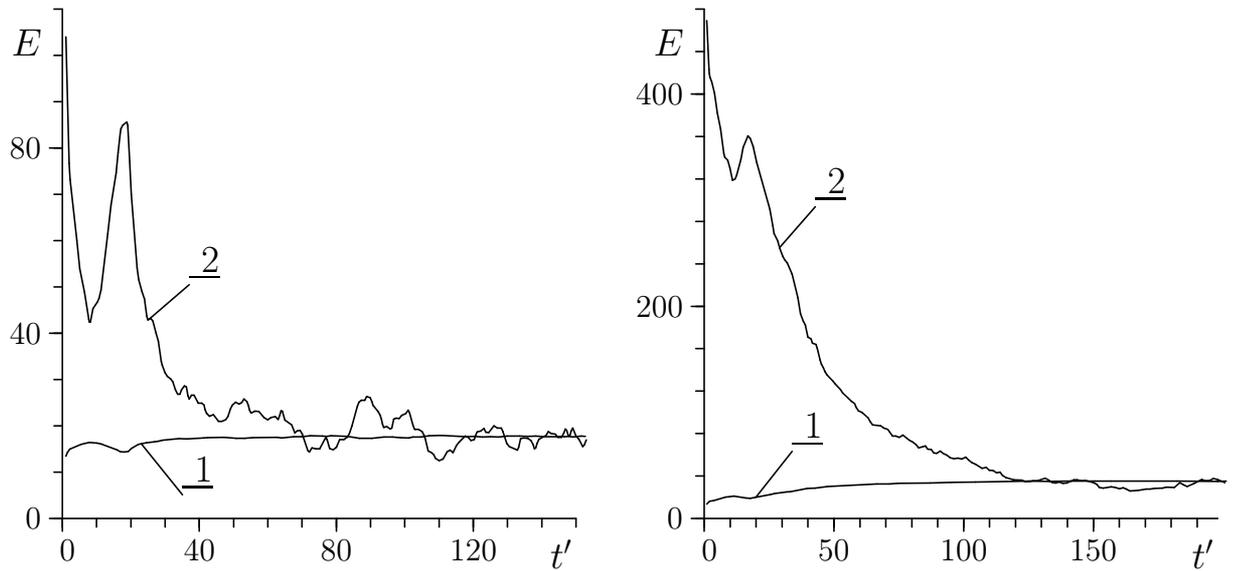


Рисунок 3.4 – Зависимость от времени средней энергии молекул (1) и частиц (2) при $M/m = 10$ (слева) и $M/m = 40$ (справа)

выми, соответственно начальная кинетическая энергия частиц оказывалась в M/m раз больше. В качестве времени выхода системы на равновесие было выбрано время выравнивания средних энергий молекул и частиц. С увеличением массы M число столкновений, необходимых для обмена энергией, а также время выхода на равновесие увеличивается. В качестве иллюстрации на рис. 3.4 показана зависимость от времени энергии E молекул и частиц одинакового радиуса при следующих соотношениях их масс $M/m = 10, 40$ и плотностей $n_f/n_p = 20$. Общее число молекул и частиц в системе было $N = N_f + N_p = 1000$. Здесь и далее время $t' = t/\tau_\lambda$, где τ_λ — среднее время свободного пробега в системе.

3.4.2. Давление

Термодинамическое давление жидкости или газа определяется как обобщенная сила, соответствующая обобщенной координате — объему системы

V ,

$$p = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle, \quad (3.24)$$

где H — ее гамильтониан.

Рассматриваемые здесь гетерогенные системы состоят из твердых упругих сфер. Их равновесные состояния описываются обычными ансамблями Гиббса. В этом случае можно выяснить явный вид давления (3.24) и определить соответствующий динамический оператор. В гетерогенных системах, расчет которых проводится в данной работе, сохраняются энергия и импульс, а в силу периодических граничных условий — и число частиц. Ансамблем, соответствующим такой системе, является микроканонический ансамбль. Совершая в выражении для статистического веса этого ансамбля каноническое преобразование импульсов \mathbf{p}_i и координат \mathbf{r}_i молекул и частиц

$$\mathbf{p}'_i = \lambda \mathbf{p}_i, \quad \mathbf{r}'_i = \lambda^{-1} \mathbf{r}_i,$$

можно показать [30], что

$$-\frac{\partial H(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial V} = -\frac{1}{3V} \frac{\partial}{\partial \lambda} H(\lambda \mathbf{r}, \lambda^{-1} \mathbf{p}). \quad (3.25)$$

Рассмотрим систему, представляющую собой бинарную смесь N_f молекул и N_p частиц. Ее гамильтониан имеет вид

$$H = H_f + H_p + H_{fp}, \quad (3.26)$$

где

$$H_f = \sum_{i=1}^{N_f} \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_f} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_f} \Phi_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) \right]$$

гамильтониан системы молекул и Φ_{ij} — их потенциал взаимодействия,

$$H_p = \sum_{i=1}^{N_p} \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_p} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_p} \Psi_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) \right]$$

гамильтониан системы частиц и Ψ_{ij} — их потенциал взаимодействия,

$$H_{fp} = \sum_{i=1}^{N_f} \sum_{j=1}^{N_p} U_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$$

добавка в гамильтониан, вызванная взаимодействием молекул с частицами.

U_{ij} — потенциал этого взаимодействия, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$.

Подставляя гамильтониан (3.26) в формулу (3.25), получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial H(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial V} = & -\frac{2}{3V} \sum_{i=1}^{N_f} \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_f} + \frac{1}{4} \sum_{j=1}^{N_f} \mathbf{r}_{ij} \cdot \frac{\partial \Phi_{ij}(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} \right] - \\ & -\frac{2}{3V} \sum_{i=1}^{N_p} \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_p} + \frac{1}{4} \sum_{j=1}^{N_p} \mathbf{r}_{ij} \cdot \frac{\partial \Psi_{ij}(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} \right] - \\ & -\frac{1}{3V} \sum_{i=1}^{N_f} \sum_{j=1}^{N_p} \mathbf{r}_{ij} \cdot \frac{\partial U_{ij}(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Если ввести парциальные давления $p_f = \langle \hat{p}_f \rangle = -\langle \partial(H_f + H_{fp}/2)/\partial V \rangle$, $p_p = \langle \hat{p}_p \rangle = -\langle \partial(H_p + H_{fp}/2)/\partial V \rangle$, то из формулы (3.27) получают явные выражения соответствующих им динамических переменных. Вводя силы взаимодействия молекул $\mathbf{F}_{ij}^{ff} = -\partial \Phi_{ij}/\partial \mathbf{r}_i$, частиц $\mathbf{F}_{ij}^{pp} = -\partial \Psi_{ij}/\partial \mathbf{r}_i$, молекул с частицами $\mathbf{F}_{ij}^{fp} = -\partial U_{ij}/\partial \mathbf{r}_i$, окончательно находим

$$\begin{aligned} p_f = & \frac{2}{3V} \sum_{i=1}^{N_f} \frac{\langle \mathbf{p}_i^2 \rangle}{2m_f} + \frac{1}{6V} \sum_{i=1}^{N_f} \sum_{j=1}^{N_f} \langle \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij}^{ff} \rangle + \frac{1}{12V} \sum_{i=1}^{N_f} \sum_{j=1}^{N_p} \langle \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij}^{fp} \rangle, \\ p_p = & \frac{2}{3V} \sum_{i=1}^{N_p} \frac{\langle \mathbf{p}_i^2 \rangle}{2m_p} + \frac{1}{6V} \sum_{i=1}^{N_p} \sum_{j=1}^{N_p} \langle \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij}^{pp} \rangle + \frac{1}{12V} \sum_{i=1}^{N_f} \sum_{j=1}^{N_p} \langle \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij}^{fp} \rangle. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Формулы (3.28) выражают теорему вириала для смеси молекул двух сортов. Полное давление в системе складывается из парциальных и равно $p = p_f + p_p$.

В случае, когда внутрифазное и межфазное взаимодействия описываются потенциалом твердых сфер, сам этот потенциал, а следовательно, и силы

\mathbf{F}_{ij}^{ff} , \mathbf{F}_{ij}^{pp} и \mathbf{F}_{ij}^{fp} в формулах (3.28) сингулярные. Однако для среды, находящейся в равновесии, средние по ансамблю в (3.28) можно заменить на средние по времени и рассчитать вириал силы $\langle \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \rangle$ через передачу импульса при столкновениях. Например,

$$\sum_{i=1}^{N_f} \sum_{j=1}^{N_f} \langle \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij}^{ff} \rangle = \sum_{i=1}^{N_f} \sum_{j=1}^{N_f} \langle r_{ij} F_{ij}^{ff} \rangle = \sum_{i=1}^{N_f} \sum_{j=1}^{N_f} r_{ij}^* \frac{\Delta p_{ij}^*}{\Delta t}.$$

Первое равенство следует из центральности потенциала, в момент столкновения $r_{ij} = r_{ij}^* = \sigma_f$, Δp_{ij}^* — сумма изменений модуля импульса i -ой молекулы за время Δt за счет столкновений с j -ой молекулой. Таким образом,

$$\begin{aligned} p_f &= \frac{2}{3V} \sum_{i=1}^{N_f} \frac{\langle \mathbf{p}_i^2 \rangle}{2m_f} + \frac{1}{6V} \sum_{i=1}^{N_f} \sum_{j=1}^{N_f} \sigma_f \frac{\Delta p_{ij}^*}{\Delta t} + \frac{1}{24V} \sum_{i=1}^{N_f} \sum_{j=1}^{N_p} (\sigma_f + \sigma_p) \frac{\Delta p_{ij}^*}{\Delta t}, \\ p_p &= \frac{2}{3V} \sum_{i=1}^{N_p} \frac{\langle \mathbf{p}_i^2 \rangle}{2m_p} + \frac{1}{6V} \sum_{i=1}^{N_p} \sum_{j=1}^{N_p} \sigma_p \frac{\Delta p_{ij}^*}{\Delta t} + \frac{1}{24V} \sum_{i=1}^{N_f} \sum_{j=1}^{N_p} (\sigma_f + \sigma_p) \frac{\Delta p_{ij}^*}{\Delta t}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Для исследования зависимости давления от параметров среды удобно пользоваться безразмерным фактором сжимаемости κ

$$\kappa_f = p_f/p^i - 1, \quad \kappa_p = p_p/p^i - 1, \quad (3.30)$$

где $p^i = (N_f + N_p)kT/V$ — давление идеального газа, а также вириальным параметром $\varepsilon_f = \pi N_f \sigma_f^3/6V$ для гомогенной системы и $\varepsilon = \pi (N_f \sigma_f^3 + N_p \sigma_p^3)/6V$ для бинарной гетерогенной смеси.

На рис. (3.5) представлена зависимость фактора сжимаемости чистого ТС флюида от ε_f . При исследованных плотностях наблюдается экспоненциальный рост давления. Подобные расчеты были проведены для смеси молекул одинакового радиуса и разных масс. При этом парциальные давления компонентов были просто пропорциональны их концентрациям. Иная картина наблюдается, если размер частицы больше размера молекулы. На рисунках (3.6), (3.7) в логарифмическом масштабе показаны изотермы молекул и

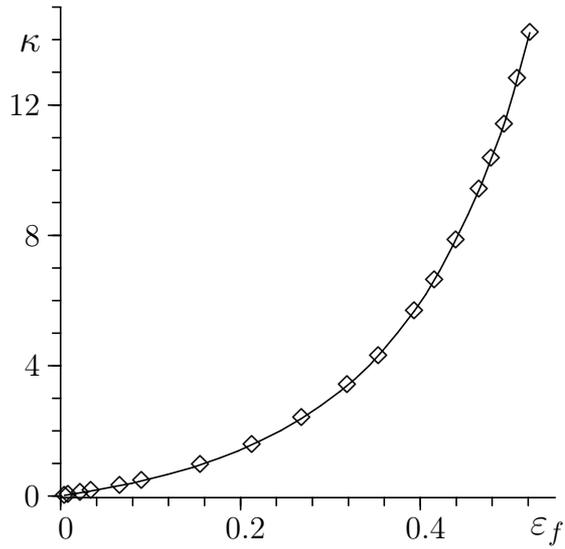


Рисунок 3.5 – Зависимость давления однородной системы ТС молекул от плотности

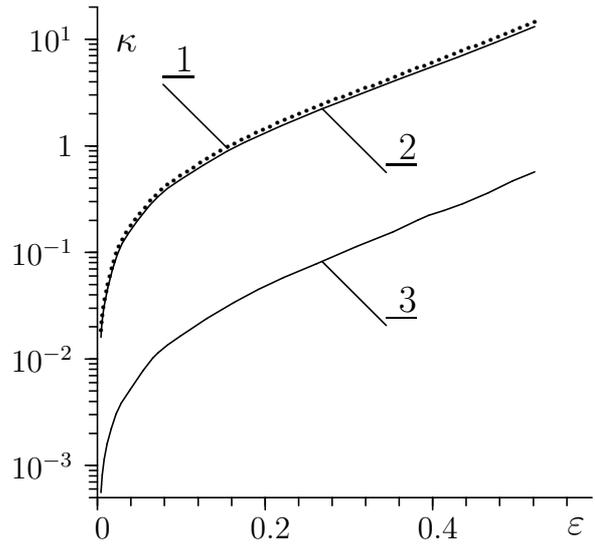


Рисунок 3.6 – Парциальные давления в бинарной смеси ($\sigma_p/\sigma_f = 2$, $M/m = 50$). 1 – чистый газ, 2 – молекулы, 3 – частицы

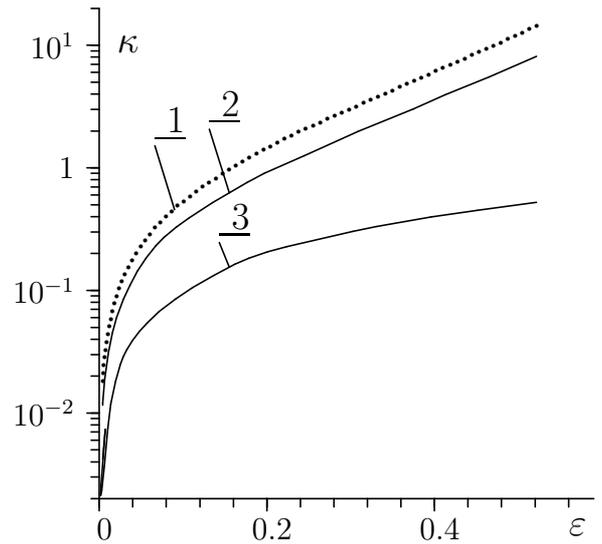
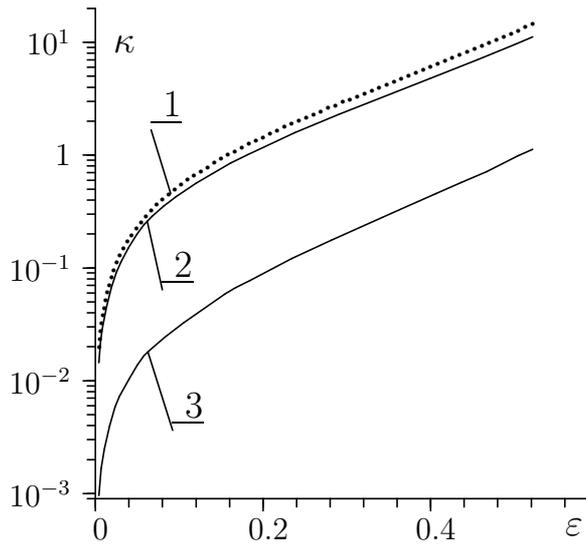


Рисунок 3.7 – Парциальные давления в бинарной смеси ($M/m = 50$, $n_f/n_p = 10$) с разными диаметрами частиц, $\sigma_p/\sigma_f = 3$ (слева), $\sigma_p/\sigma_f = 4$ (справа). 1 – чистый газ, 2 – молекулы, 3 – частицы

частиц при одинаковом отношении концентраций $n_f/n_p = 100$ и разных радиусах частиц. Видно, что при увеличении объема, занимаемого частицами, их вклад в общее давление возрастает. Изменение массы частиц не влияет на фактор сжимаемости компонентов в равновесном состоянии. Общее число сфер в системе менялось от 1000 при $\sigma_p/\sigma_f = 1$ до 622 при $\sigma_p/\sigma_f = 4$.

В случае, когда в системе есть частицы с $\sigma_p > \sigma_f$, сумма парциальных давлений компонентов оказывается меньше давления чистого газа с соответствующим α (рис. 3.7). Объяснить это можно следующим образом. Частица диаметра $k\sigma_f$ (у нас $k = 2, 3, 4$) занимает объем $V_p = \pi k^3 \sigma_f^3 / 6 = 0.524 k^3 \sigma_f^3$. В $\tilde{N} = k^3$ молекулах диаметра σ_f содержится такой же объем вещества. Однако минимальный объем системы, требуемый для размещения этих молекул — это объем плотной упаковки $\tilde{V}_f = \tilde{N} \sigma_f^3 = k^3 \sigma_f^3$. Разницу $\tilde{V}_f - V_p$ можно интерпретировать как дополнительный объем, который могут занять молекулы около большой частицы. Среда молекул становится эффективно более разреженной, давление при этом уменьшается.

Следует заметить, что в очень плотных системах ($\varepsilon > 0.45$, что соответствует отношению объема системы к объему плотной упаковки $\alpha < 1.6$) влияние начальных данных на равновесное поведение системы достаточно велико. В частности, разные начальные пространственные конфигурации молекул приводят к квазистабильным состояниям с разными характеристиками. Описанные результаты по давлению чистого газа получены при начальном расположении сфер в узлах кубической решетки. Максимальная плотность такой системы соответствует $\alpha \sim 1.42$. При расположении молекул в узлах гранецентрированной кубической решетки при $\alpha \sim 1.5$ наблюдается фазовый переход жидкость – твердое тело, характеризуемый скачком давления. Система же, соответствующая рис. 3.5, всегда остается в жидком состоянии, даже при $\alpha < 1.5$.

3.4.3. Радиальная функция распределения

Как уже отмечалось ранее, макроскопические переменные являются средними по ансамблю F_N от соответствующих динамических величин (1.1). Для вычисления большинства средних от динамических переменных, соответствующих реальным наблюдаемым, достаточно знать не N -частичную функцию распределения F_N , а одночастичную F_1 и парную F_2 функции распределения, определяемые соотношением

$$F_s = \frac{N!}{s!(N-s)!} \int dx_{s+1} \dots dx_n F_N(x_1 \dots x_n), \quad s = 1, 2$$

с нормировкой

$$\int dx_1 \dots dx_s F_s(x_1 \dots x_n) = \frac{N!}{s!(N-s)!},$$

где $x_i = (\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$.

В частности, в системе ТС молекул отсутствуют трехчастичные взаимодействия, поэтому термодинамические переменные такой системы полностью определяются одно- и двухчастичной функциями распределения. В свою очередь, функцию распределения канонического ансамбля Гиббса можно записать в виде произведения двух частей, одна из которых зависит только от импульсов, другая — только от координат

$$F_N = \Omega^{-1} \exp^{-\beta H_N} = \Omega^{-1} \exp^{-\beta(K_N + U_N)} = \Omega^{-1} \left(\prod_i^N \exp^{-\beta K_i} \right) \exp^{-\beta U_N}.$$

Здесь K_N , U_N — кинетическая и потенциальная энергии системы, K_i — кинетическая энергия i -ой частицы, $\beta = 1/kT$, Ω — статистический вес. В равновесии функция, заключенная в последнем выражении в скобки, не зависит от координат и является просто произведением максвелловских функций распределения $f(p_i)$ (3.22), для функции распределения получаем

$$F_N = \left[\prod_i^N f(p_i) \right] g'_N(x_1 \dots x_N),$$

где введена так называемая конфигурационная N -частичная функция распределения g'_N .

Рассмотрим подробнее функции g'_1 и g'_2 . В пространственно однородной системе одночастичная функция не зависит от координаты частицы и равна просто концентрации частиц

$$g'_1 = n = N/V.$$

Двухчастичную функцию g'_2 можно определить через условную вероятность $g'_{12}(\mathbf{r}_2|\mathbf{r}_1)$ — вероятность нахождения частицы 2 в точке \mathbf{r}_2 при условии, что частица 1 находится в точке \mathbf{r}_1

$$g'_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n g'_{12}(\mathbf{r}_2|\mathbf{r}_1).$$

В силу однородности и изотропности жидкости эта функция может зависеть только от модуля разности координат двух частиц: $g'_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g'_2(r_{12})$. В идеальном газе $g'_{12}(\mathbf{r}_2|\mathbf{r}_1) = g'_1(\mathbf{r}_2) = n$, а значит $g'_2(r_{12}) = n^2$. Удобно поэтому ввести парную функцию распределения $g_2 = g'_2/n^2$.

Функция g_2 является чрезвычайно важной в равновесной термодинамике. С ее помощью можно выразить такие величины, как энергию, давление, энтропию, изотермическую сжимаемость. Кроме того, именно парная функция распределения определяет поправки к теоретическим выражениям для коэффициентов переноса. Для расчета g_2 был разработан следующий алгоритм. Величина $g'_{12}(r_{21}|\mathbf{r}_1)4\pi r_{21}^2 \Delta r_{21}$ есть количество молекул, попавших в сферический слой с центром в точке \mathbf{r}_1 , радиусом r_{21} и толщиной Δr_{21} . Пусть в момент времени t радиус-вектор i -ой молекулы равен \mathbf{r}_i . Найдем для всех остальных молекул расстояние до i -ой — r_{ij} , $j = 1, \dots, N$. Чтобы не сказывался эффект периодичности граничных условий, нас должны интересовать частицы j , для которых $r_{ij} < L/2$, L — размер ячейки. i -я частица при этом не обязательно должна находиться в центре ячейки. Если для некоторых ко-

ординат $r_i - r_j > L/2$, то расстояние по этой координате до копии j в одной из соседних ячеек будет меньше $L/2$. Поэтому r_{ij} определяется следующим образом

$$r_{ij} = \sqrt{x_{ij}^{*2} + y_{ij}^{*2} + z_{ij}^{*2}},$$

где

$$\Delta_{ij}^* = \min\{\Delta_{ij}; (\Delta_{ij} - L); (\Delta_{ij} + L)\}, \quad \Delta = x, y, z.$$

Далее шар с центром в \mathbf{r}_i и радиусом $R < L/2$ разбивается на M сферических слоев толщиной $R/2M$, и в каждом из них подсчитывается число молекул $N_m(\mathbf{r}_i, M)$. По определению

$$g_{12}(r_{2i}|\mathbf{r}_i)_m = \frac{N_m(\mathbf{r}_i, M)}{4\pi m^2 (R/M)^3} = C_M^{-1} \frac{N_m}{m^2}, \quad C_M = 4\pi \left(\frac{R}{M}\right)^3.$$

Осредняя по ансамблю

$$g_{12}(r_{21}|\mathbf{r}_1)_m = \frac{C_M^{-1}}{Nm^2} \sum_i^N N_m(\mathbf{r}_i, M),$$

получим гистограмму для условной вероятности $g_{12}(r_{21}|\mathbf{r}_1)$ и, соответственно, парной функции распределения

$$g_{2m} = \frac{V}{N^2 m^2 C_M} \sum_i^N N_m(\mathbf{r}_i, M). \quad (3.31)$$

Для увеличения точности эта процедура повторяется в другие моменты времени, а затем производится временное осреднение.

Сплошной линией на рис. 3.8 показаны зависимости g_2 молекул жидкого аргона ($T = 120K$). Наблюдается эффективное притяжение вблизи молекул, вызываемое экранированием. Образуется характерная для жидкости периодическая структура, ближний порядок, усиливающийся с увеличением концентрации. Добавление в систему наночастиц Li с $\sigma_p = 2$ нм приводит к усилению этих эффектов для радиальной функции «частица–молекулы» (штриховая линия). Таким образом, наночастица структурирует несущую жидкость

вблизи своей поверхности. Этот эффект слабо зависит от плотности материала частицы и усиливается с увеличением ее радиуса. Тем не менее, при фиксированной объемной доле наночастиц, частицы с малым диаметром будут структурировать жидкость сильнее, поскольку самих частиц в случае их малого размера становится значительно больше.

С помощью парной функции распределения исследовалась структура системы вблизи фазового перехода жидкость – твердое тело. В этой области при одинаковой плотности молекул в системе могут существовать квазистабильные состояния с разными конфигурационными функциями.

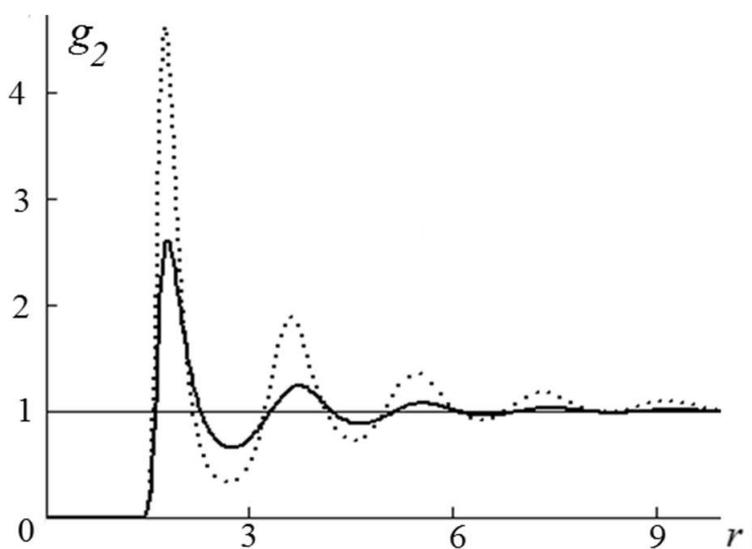


Рисунок 3.8 – Парные функции распределения молекул в однородной системе (сплошная линия) и «частица – молекулы» в наножидкости $Ar-Li$ (штриховая линия)

3.4.4. Автокорреляционная функция скорости

Важнейшей характеристикой динамических свойств системы движущихся тел (это могут быть как молекулы, так и, например, дискретные вихри)

является автокорреляционная функция скорости (АКФС)

$$\begin{aligned}\chi_{vv} &= \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_i(t) = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [v_{ix}(0)v_{ix}(t) + v_{iy}(0)v_{iy}(t) + v_{iz}(0)v_{iz}(t)].\end{aligned}\quad (3.32)$$

В данной работе рассчитывалась временная зависимость АКФС молекул и частиц для гомогенных систем и наножидкостей. Для получения представительных результатов оказалось недостаточным осреднение только по молекулам (частицам) системы, требуется дополнительно применить осреднение по ансамблю. При статистическом описании системы многих частиц макроскопическая характеристика a определяется как среднее по статистическому ансамблю от соответствующей динамической переменной

$$a = \langle \hat{a} \rangle = \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \hat{a} F_N. \quad (3.33)$$

С другой стороны, в равновесной системе всегда можно определить среднее по времени $\tilde{a}(t)$ от этой величины, благодаря существованию предельного перехода

$$\tilde{a} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} dt' \tilde{a}(\mathbf{r}(t'), \mathbf{p}(t')). \quad (3.34)$$

Здесь учтено, что в МД моделировании определяются координаты и скорости молекул и величина \tilde{a} зависит от времени через эти величины. Для неравновесных систем соотношением (3.34) можно пользоваться, если удовлетворяется неравенство $\tilde{T} \gg T \gg \tau_r$, где τ_r — время релаксации (формирования) самой макроскопической величины, \tilde{T} — характерное время протекания гидродинамических процессов в системе.

Предположение об эквивалентности определений (3.34) и (3.33) является так называемой эргодической гипотезой⁵.

Таким образом, при расчете автокорреляционной функции скорости можно использовать два вида осреднения: по молекулам системы и по времени

$$\chi_{vv} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{NT} \sum_{i=1}^N \int_0^T d\tau \mathbf{v}_i(\tau) \cdot \mathbf{v}_i(\tau + t). \quad (3.35)$$

Заменяя интеграл в соотношении (3.35) суммой, получаем

$$\begin{aligned} \chi_{vv} &= \frac{1}{NK\Delta t} \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{K-1} [\mathbf{v}_i(j\Delta t) \cdot \mathbf{v}_i(j\Delta t + t)] \Delta t = \\ &= \frac{1}{NK} \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^{K-1} [\mathbf{v}_i(j\Delta t) \cdot \mathbf{v}_i(j\Delta t + t)]. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Здесь K — число разбиений временного интервала.

Рассчитывая так произведение скоростей одной молекулы, разделенных промежутком времени t , в разные моменты эволюции системы, можно набрать сколь угодно большую статистику. Практически это осуществляется следующим образом. Сначала определяются скорости всех молекул в моменты времени $j\Delta t$, $j\Delta t + t$, $j = 0 \div K - 1$. При этом t кратно Δt . Затем для всех молекул рассчитываются скалярные произведения, входящие в равенство (3.36). Далее производится суммирование всех таких произведений при одинаковом t для разных молекул и одном значении j , а затем — суммирование по времени, то есть по j . Разделив результат суммирования на общее число измерений $\tilde{N}_r = NK$, получаем осредненное значение функции χ_{vv} . При $\tilde{N}_r \sim 10^6$ для гомогенной системы на исследуемом временном интервале получались достаточно гладкие автокорреляционные функции скорости.

Для верификации разработанного пакета программ рассчитывались значения нормированной функции $\psi_{vv} = \chi_{vv} / \langle v^2 \rangle$ для однородной ТС жид-

⁵ Для частного случая системы N твердых упругих сфер она была доказана Я.Г. Синаем [34].

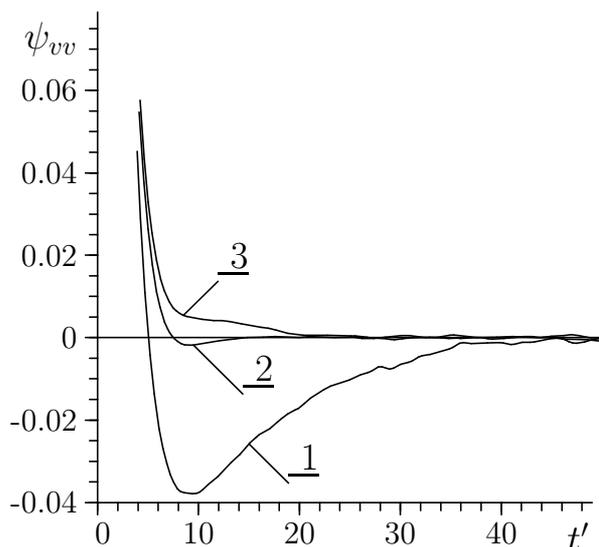


Рисунок 3.9 – ψ_{vv} молекул при различной плотности системы. 1 – $\alpha = 1.5$, 2 – $\alpha = 1.8$, 3 – $\alpha = 2.0$

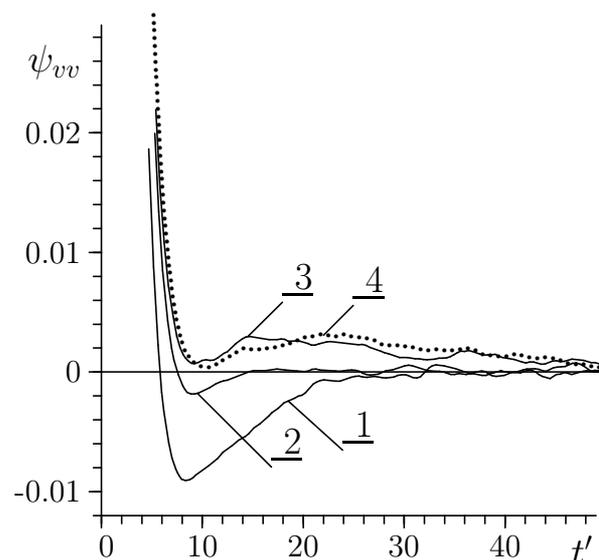


Рисунок 3.10 – ψ_{vv} при разном числе молекул, 1 – $N = 25$, 2 – $N = 125$, 3 – $N = 512$, 4 – $N = 1000$. $\alpha = 1.8$

кости при плотностях $\alpha = 1.5, 1.8, 2.0$. Результаты сравнивались с данными ранних работ [110, 111] Построенные корреляционные функции представлены на рис. 3.9. Здесь использовалось 125 молекул в ячейке. При малых плотностях ($\alpha = 2.0$) наблюдался долговременный положительный хвост функции χ_{vv} (до 25 времен свободного пробега). С увеличением плотности темп затухания автокорреляционной функции увеличивается (кривая 2 на рис. 3.9 соответствует плотности $\alpha = 1.8$) и, наконец, при еще больших плотностях появляется область отрицательных значений автокорреляционной функции. Представленные кривые с хорошей точностью совпадают с данными [111], полученными для системы 108 молекул.

При столь малом числе молекул в ячейке естественно возникает вопрос о его достаточности для получения корректных результатов. Функция ψ_{vv} была определена для систем с числом молекул в ячейке $N = 25, 125, 512$ и 1000. Как и ожидалось, при малых N результаты существенно зависят от числа молекул. Естественно, эта зависимость усиливается по мере продвижения

в сторону большей разреженности системы. Так, при больших плотностях ($\alpha = 1.5$) кривые ψ_{vv} практически совпадают для всех систем и мало отличаются от соответствующей кривой, приведенной на рис. 3.9. С уменьшением плотности результаты расчетов систем с умеренным числом молекул количественно существенно расходятся с данными, полученными для большого числа молекул (рис. 3.10).

Определить число молекул, необходимых для адекватного расчета корреляционных функций на заданном временном интервале, можно с помощью следующей оценки. Время прохождения звуковой волной расчетной ячейки в однокомпонентной среде равно

$$\tau_c = L/c, \quad c = \sqrt{\frac{\gamma}{m} \frac{\partial p}{\partial n}}, \quad (3.37)$$

где c — скорость звука в среде, p — давление, для системы ТС молекул

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{2}, \quad p = nkT (1 + nb_2 g_2(\sigma_f)), \quad b_2 = \frac{2\pi\sigma_f^3}{3},$$

парную функцию распределения в месте контакта двух сфер $g_2(\sigma_f)$ можно рассчитать по эмпирической формуле, предложенной в работе [205]

$$g_2(\sigma_f) = \frac{1 - \varepsilon_f/2}{(1 - \varepsilon_f/2)^3}, \quad \varepsilon_f = \frac{\pi n \sigma_f^3}{6}.$$

Для того, чтобы влиянием граничных условий можно было пренебречь, время измерения не должно превышать τ_c . При заданной плотности α можно по теореме вириала рассчитать давление, а далее необходимый размер ячейки L и количество молекул. Следует иметь в виду, что описанная методика является оценочной и для точного определения требуемой величины необходимо провести серию расчетов с разным числом молекул в системе N . Такие исследования функции ψ_{vv} на больших временах проводились в гомогенной системе при $\alpha = 2.0$ с большим количеством молекул ($N = 10^3 \div 8 \cdot 10^3$) и с большим числом реализаций $\tilde{N}_r \sim 10^7$. Выполнение таких достаточно точных

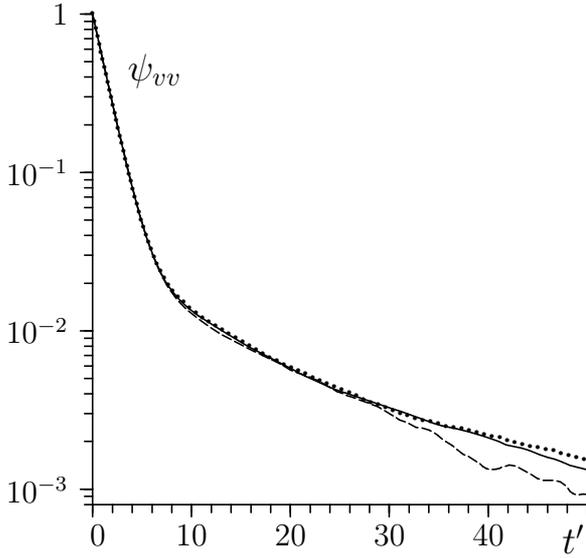


Рисунок 3.11 – Функции ψ_{vv} молекул ($\alpha = 2$): $N = 1000$ (- -), $N = 4096$ (—), $N = 8000$ (···)

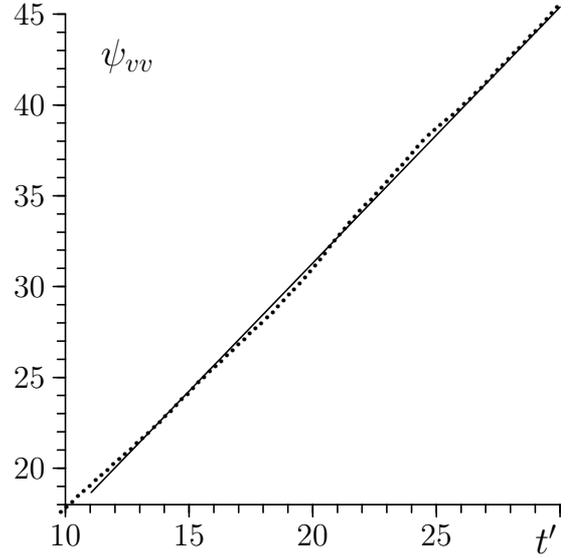


Рисунок 3.12 – Функции ψ_{vv} молекул ($\alpha = 2$), $N = 4096$ (···) и аппроксимация степенной функцией (—)

и продолжительных расчетов мотивировалось следующими обстоятельствами. Именно в гомогенной системе ТС молекул было установлено [111], что ψ_{vv} на больших временах спадает по закону

$$\psi_{vv} \sim t^{-3/2}. \quad (3.38)$$

При этом, однако, число реализаций и число молекул было недостаточным для того, чтобы строго доказать справедливость закона (3.38). В то же время моделирование, выполненное в бинарной системе (см. 5 главу диссертации и работу [68]), показывают, что автокорреляционная функция скорости тяжелых наночастиц уже не аппроксимируется выражением (3.38). С целью уточнения результатов [111], была проведена серия расчетов ψ_{vv} в системах с $N \leq 8000$. Результаты приведены на рис. 3.11. Кривые ψ_{vv} для ячеек с разным числом молекул N неплохо согласуются между собой вплоть до значений $t' = t/\tau_\lambda \sim 30$, (τ_λ — среднее время свободного пробега молекул). Следует иметь в виду, что для такой системы при $N = 1000$ время τ_c порядка $20 \tau_\lambda$,

а при $N = 8000$ — порядка $40 \tau_\lambda$.

Как и в работе [113], можно выделить две различных области релаксации. В первой, которая заканчивается примерно при $t' = 8$, релаксационный процесс является экспоненциальным. Время релаксации с точностью до 1% совпадает с временем релаксации, определяемым теорией Энскога [104]⁶. Таким образом, первый этап релаксации имеет молекулярную природу.

Чтобы выяснить характер второго этапа релаксации, на рис. 3.12 приведена зависимость функции $\psi_{vv}^{-2/3}$ от времени. Эта функция с хорошей точностью аппроксимируется прямой (с максимальной погрешностью порядка 3%). Таким образом, на данном участке релаксация имеет степенной характер, что хорошо соответствует сложившимся представлениям. Качественно появление длинноволнового участка ψ_{vv} можно объяснить следующим образом.

Пусть одна из молекул движется со скоростью \mathbf{v} относительно системы центра масс среды. Будем считать, что остальные молекулы покоятся⁷. Тогда выбранная молекула при столкновении с другими будет отдавать избыточный импульс. Релаксацию скорости молекулы можно оценить, используя закон сохранения импульса

$$\mathbf{v}(t) \sim \mathbf{v}(t=0)/n_f \tilde{V}(t), \quad (3.39)$$

где $\tilde{V}(t)$ — объем жидкости, в котором распределяется избыточный импульс. С течением времени объем $\tilde{V}(t)$ увеличивается. Этот процесс можно разделить на два этапа. На первом основной вклад в релаксацию скорости дают столкновения с отдельными молекулами, этот этап соответствует первому, экспоненциальному участку корреляционной функции. Дальнейшее расши-

⁶ Применяющиеся здесь теоретические формулы по существу являются формулами модифицированной теории Энскога, поскольку используют полуэмпирические выражения для парной конфигурационной функции распределения [205]. Использование подобных соотношений позволяет существенно расширить область применимости теории Энскога.

⁷ Вообще говоря, молекулы движутся со скоростями, распределенными по максвелловской функции, но в данном случае важно, что их средняя скорость в системе центра масс равна нулю.

рение объема $\tilde{V}(t)$ описывается законами гидродинамики. Окружение молекулы будет теперь преимущественно двигаться в том же направлении. Основной вклад в релаксацию скорости вызывается поперечными сдвиговыми модами, связанными с вязкостью среды η_f [5]. Увеличение линейного размера $\tilde{R}(t)$ объема $\tilde{V}(t)$ будет описываться уравнением, аналогичным формуле Эйнштейна для броуновского движения $\tilde{R}(t) \sim \eta_f t / \rho_f$. Тогда в пространстве размерности d формула (3.39) приобретет следующий вид

$$\mathbf{v}(t) \sim \mathbf{v}(t=0) / n_f (\eta_f t)^{d/2}, \quad (3.40)$$

и для газа твердых сфер⁸ получим закон (3.38).

Так как основным объектом исследований в диссертации являются дисперсные системы, то после тестирования на чистой жидкости они были использованы для расчета характеристик смесей молекул и наножидкостей. Рассмотрим особенности поведения автокорреляционных функций скорости различных компонент бинарной смеси.ТС молекул одинакового радиуса и различных масс. Эта среда характерна тем, что такие параметры, как время выхода на равновесие, длина свободного пробега и другие, существенно отличаются для разных ее компонент.

На рис. 3.13 показано, как меняется АКФС молекул при внесении в нее тяжелых частиц, концентрация которых варьируется. Радиусы молекул и частиц одинаковы. Здесь же приведены графики автокорреляционных функций тяжелых частиц. Отношение объемных концентраций частиц и молекул изменялось от 0.1 до 1.

Полученные результаты физически выглядят достаточно естественно. Наличие тяжелых частиц в системе приводит к уменьшению времени релаксации молекул несущей жидкости, минимум автокорреляционной функции

⁸ Система твердых сфер любой концентрации часто называется газом ввиду того, что в ней отсутствуют многочастичные столкновения. Необходимо, однако, понимать, что с увеличением концентрации этот «газ» будет проявлять свойства жидкости или даже твердого тела.

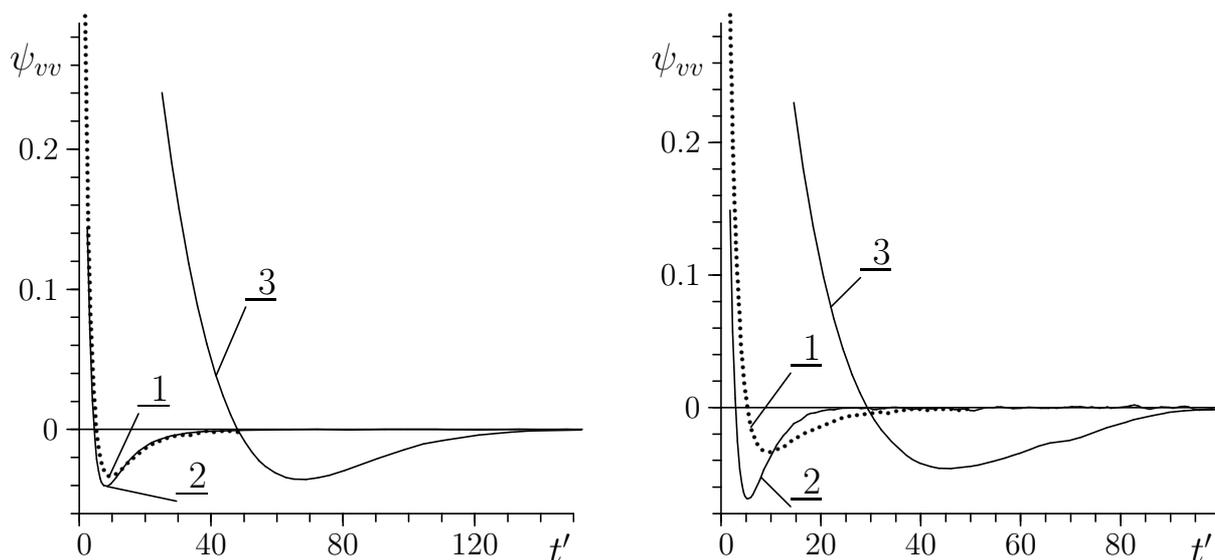


Рисунок 3.13 – Функции ψ_{vv} молекул и частиц в бинарной смеси при $M/m = 25$.

1 – чистый газ, 2 – молекулы, 3 – частицы. $n_p/n_f = 0.1$ (слева), $n_p/n_f = 1$ (справа)

скоростей молекул смещается влево по сравнению с чистой жидкостью. При малой концентрации частиц времена релаксации и молекул, и частиц существенно разнесены и отличаются по крайней мере на порядок. Связано это с тем, что наиболее эффективно энергообмен частиц происходит при их столкновении друг с другом, а таких столкновений при малой концентрации тяжелых частиц мало. В результате их энергообмен затруднен, что приводит к большому времени релаксации.

С увеличением различия в массах у легкого и тяжелого компонентов описанные особенности поведения АКФС будут усиливаться. Чем больше различие в массах между компонентами, тем с большим основанием можно говорить о двухжидкостном поведении системы. Кроме того, с увеличением массы частиц качественно меняется ψ_{vv} тяжелого компонента. Отрицательная область исчезает, а вид ψ_{vv} приближается к экспоненциальному. То есть среда частиц начинает вести себя как разреженный газ несмотря на очень

высокую плотность вещества в системе.

3.5. Фазовый переход жидкость—твердое тело в наножидкости

Выше уже отмечалось, что в системе ТС молекул отсутствуют трехчастичные столкновения, в этом отношении она подобна разреженному газу. Тем не менее, в ней при достаточно высокой плотности имеет место ближний (или даже дальний) порядок. Наличие ближнего порядка, особенности которого проиллюстрированы в разделе (3.4), означает, что система будет проявлять свойства жидкости, наличие дальнего – свойства твердого тела. Переход от газообразного состояния в жидкое в системе ТС молекул не сопровождается резким изменением термодинамических характеристик. Поэтому точно определить плотность среды, соответствующую границе раздела газ–жидкость нельзя, такой границы просто не существует. Считается, что область такого раздела соответствует диапазону значений $\alpha = 5 \div 10$.

В то же время, в ТС системе при $\alpha \approx 1.47$ имеет место фазовый переход первого рода жидкость–твердое тело, сопровождаемый разрывом на $p - -V$ диаграмме. Для однородной системы этот факт был впервые установлен в одной из первых работ Алдера и Вайнрайта [108]. Очевидно, что при переходе в твердое состояние, где наиболее четко проявляются эффекты структурирования, кардинальным образом изменяются все свойства среды. Это относится и к свойствам переноса. Так, в частности, процесс диффузии молекул резко замедляется, традиционным образом определяемый коэффициент диффузии становится равным нулю. Поскольку основным объектом систематических исследований в данной работе являлись транспортные свойства наножидкостей, необходимо было в первую очередь выяснить, в каком диапазоне плотностей нанодисперсная система остается в жидком состоянии.

Кроме того, влияние добавки наночастиц в несущую среду на особенности протекания указанного фазового перехода представляют и самостоятельный интерес, поскольку ранее они не были изучены.

МД моделирование фазового перехода жидкость-твердое проводилось в однородной молекулярной ТС системе, в которую добавлялась одиночная наночастица. Отношение масс частицы и молекулы задавалось равным $M/m = 100$. В начальный момент N_{f0} молекул располагалось в узлах плотной гексагональной или кубической гранецентрированной решетки. Первая из этих структур характерна, например, для кристаллического гелия He_3 и He_4 , вторая — для других инертных газов. Отношение диаметров молекул и частиц в экспериментах составляло $\sigma_p/\sigma_f = 2 \div 4$. Для создания пустой области, в которую помещалась частица, из ячейки удалялось \tilde{N}_f молекул. В моделировании использовалось от 200 до 5800 молекул.

Явление перехода жидкость-твердое тело в однородной системе хорошо иллюстрируется рис. 3.14. Здесь сплошной линией изображена изотерма однофазной жидкости. Эта изотерма представлена зависимостью коэффициента сжимаемости (3.30) от плотности упаковки молекул в системе α_f (3.1). В чистой жидкости при увеличении плотности системы коэффициент сжимаемости при значении плотности $\alpha_f^* \approx 1.472$ терпит разрыв и при больших плотностях среды переходит на новую ветвь, соответствующую состоянию твердого тела. Это явление и интерпретируется как фазовый переход первого рода.

Физически фазовый переход в модели твердых сфер объясняется следующим образом. В начальном состоянии молекулы располагаются в узлах кристаллической решетки, соответствующей максимальному среднему расстоянию между соседними молекулами при заданной плотности среды. Добавка в давление, вызванная взаимодействием молекул, при этом соответственно минимальна. Если плотность системы достаточно велика, молекула оказы-

вается запертой своими соседями, все время остается около узла решетки. Система проявляет свойства твердого тела. При уменьшении концентрации молекул упорядоченная структура разрушается, система переходит в жидкое состояние, давление при этом скачкообразно увеличивается.

Качественные изменения, происходящие в структуре исследуемой среды, проиллюстрированы на рисунках 3.15, 3.16. В твердом состоянии концентрация молекул становится неоднородной. На рис. 3.15 показана функция

$$g_{1x} = \frac{N_k(x)KV}{N},$$

где $N_k(x)$ — число частиц с координатой x в интервале $[kL/K; (k+1)L/K]$, K — число интервалов, L — размер ячейки. На рисунке $\sigma = 2x/\sigma_f$, $N = 512$. Если в твердом теле начальная периодическая структура сохраняется (кривая 1, $\alpha = 1.48$), то в жидкости после выхода на равновесие молекулы не упорядочены (кривая 2, $\alpha = 1.52$).

На рис. 3.16 приведена зависимость от времени среднего квадрата перемещения отдельной молекулы для двух состояний: до фазового перехода $\alpha = 1.512$ и после — $\alpha = 1.498$. В жидкости спустя малый начальный период времени зависимость близка к линейной. В твердом теле она ограничена размером зоны (вернее, его квадратом), в которой молекула может передвигаться. Для данной концентрации этот размер довольно велик — около 3 диаметров молекулы. С ростом плотности размер этой зоны будет уменьшаться. Для сравнения, плавление в реальном металле начинается при смещении атома примерно на 10% его диаметра от узла кристаллической решетки.

Если в рассматриваемой молекулярной системе одну из молекул заменить ее «изотопом» одинакового радиуса, но большей массы, то характер изотерм не меняется. Коэффициент сжимаемости снова будет описываться сплошной кривой на рис. 3.14.

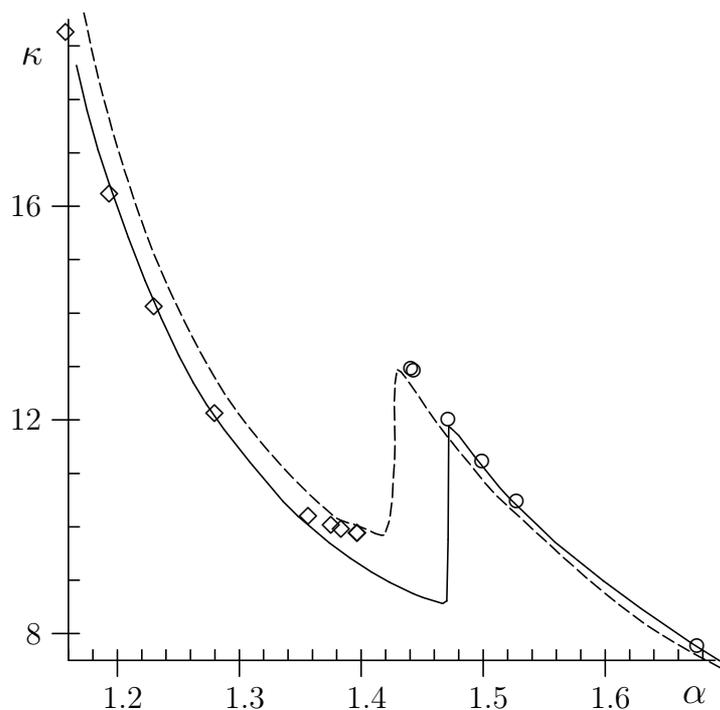


Рисунок 3.14 – Зависимости факторов сжимаемости однородной системы от α_f (сплошная линия) и бинарной смеси ($\sigma_p = 4\sigma_f$, $N_f = 2637$) от α_{fp} – пунктирная линия, от α_{fp}^s – \diamond , от α_{fp}^l – \circ

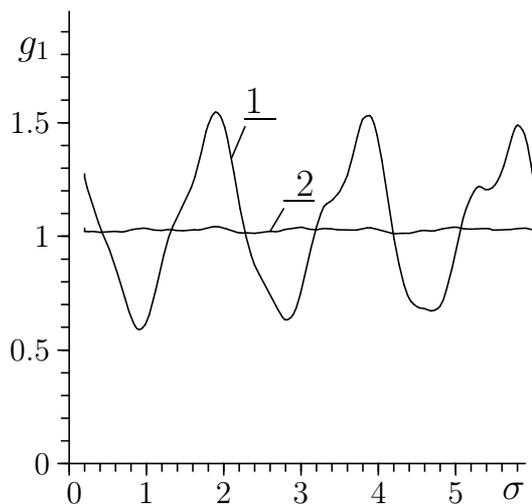


Рисунок 3.15 – Концентрация g_1 молекул.
1 – жидкость ($\alpha = 1.48$), 2 – твердое тело
($\alpha = 1.52$)

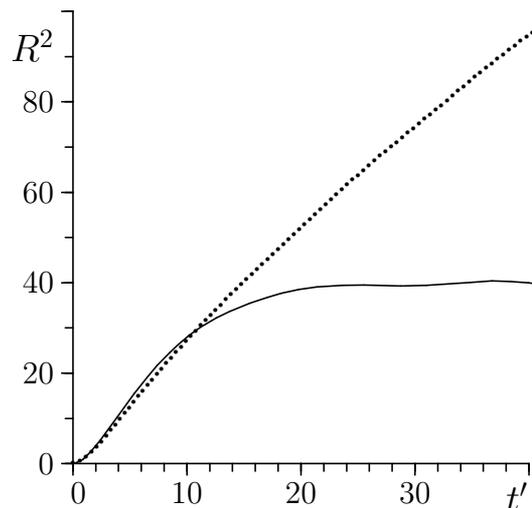


Рисунок 3.16 – Зависимость среднего квадрата отклонения молекул в жидкости (\cdots) и твердом теле ($-$)

Иная ситуация наблюдается, если в однородную жидкость добавляется крупная дисперсная частица. Плотность такой смеси удобно определять параметром

$$\alpha_{fp} = \frac{V}{V_0} = \frac{V\sqrt{2}}{(\sigma_f^3 N_f + \sigma_p^3)}, \quad N_f + \tilde{N}_f = N_{f0}. \quad (3.41)$$

На рис. 3.14 изотерме описанной дисперсной системы (несущая среда + наночастица) соответствует пунктирная кривая. Здесь диаметр частицы $\sigma_p = 4\sigma_f$, $M/m = 100$ и в ячейке было $N_f = 2637$ молекул. Фазовый переход в нанодисперсной системе происходит при больших плотностях и давлениях. Параметр плотности α_{fp} , при которой проходит фазовый переход, уменьшается до значения 1.43. Максимальный коэффициент сжимаемости κ в жидкости при этом увеличивается с 11.9 до 12.95.

Следует отметить, что в жидком состоянии давление наножидкости меньше, чем однофазной жидкости соответствующей плотности α . В самом деле, в жидком состоянии вся область около частицы доступна для молекул. Добавление в однородную жидкость наночастицы приводит для несущей молекулярной среды к уменьшению доступного объема ячейки на величину объема частицы $V_p = \pi\sigma_p^3/6$. Эффективный параметр плотности смеси в жидком состоянии поэтому можно записать так

$$\alpha_{fp}^l = \frac{(V - V_p)\sqrt{2}}{\sigma_f^3 N_f}. \quad (3.42)$$

Легко убедиться, что $\alpha_{fp} < \alpha_{fp}^l$, а следовательно, дисперсная система в жидком состоянии имеет более низкое давление нежели однородная, что и подтверждает рис. 3.14.

Напротив, если дисперсная система остается в твердом состоянии, около частицы образуются экранированные пустые области. Эффективный объем частицы в твердом состоянии увеличивается. Количественно он равен объему, который заняли бы \tilde{N}_f удаленных молекул. Соответствующий параметр

плотности равен

$$\alpha_{fp}^s = \frac{V\sqrt{2}}{\sigma_f^3(N_f + \tilde{N}_f)}. \quad (3.43)$$

Поскольку $\alpha_{fp}^s < \alpha_{fp}$, то дисперсная система в твердом состоянии оказывается эффективно более плотной, чем однородная (левая ветвь изотермы при $\alpha_{fp} < 1.43$ на рис. 3.14).

Если ветви изотермы дисперсной системы в жидком и твердом состояниях построить как функции соответственно параметров α_{fp}^l и α_{fp}^s , то мы окажемся на ветвях изотерм однородной жидкости. Эти ветви отмечены на рис. 3.14 соответственно круглыми и квадратными метками. Таким образом, можно сказать, что параметры α_{fp}^l и α_{fp}^s являются масштабирующими множителями, которые позволяют построить изотермы гетерогенной системы, зная изотермы однородной жидкости.

Повышение плотности α_{fp} , при которой наблюдается фазовый переход, также связано с эффектами экранирования. Критическое значение плотности α_{fp}^* для гетерогенной системы, то есть плотности, при которой имеет место разрыв изотермы, также может быть получен из критического значения плотности для однородной жидкости α_f^*

$$\alpha_{fp}^* = \alpha_f^* \frac{\alpha_f}{\alpha_{fp}^l}. \quad (3.44)$$

Полученные результаты моделирования свидетельствует о том, что наличие в молекулярной системе наночастицы существенно меняет характер фазового перехода в системе. С другой стороны, из физических соображений ясно, что с уменьшением объемной плотности частиц их влияние на фазовый переход в системе должно уменьшаться. Результаты моделирования подтверждают эту точку зрения. На рис. 3.17 представлены зависимости α_{fp}^* от приведенной концентрации частиц $\varepsilon_p = \pi\sigma_f^3 n_p / 6$ при различных их радиусах. Горизонтальная линия соответствует α_f^* , теоретические кривые получены по

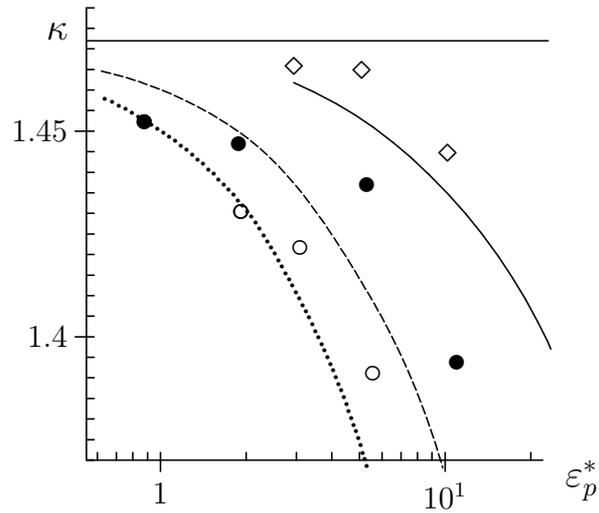


Рисунок 3.17 – Зависимости давления перехода нанодисперсной системы от приведенной концентрации частиц $\varepsilon_p^* = \varepsilon_p \cdot 10^4$. Расчетные данные: $\sigma_p = 2\sigma_f$ (\diamond), $\sigma_p = 3\sigma_f$ (\bullet), $\sigma_p = 4\sigma_f$ (\circ). Теоретические кривые: $\sigma_p = 2\sigma_f$ (—), $\sigma_p = 3\sigma_f$ (- -), $\sigma_p = 4\sigma_f$ (\cdots)

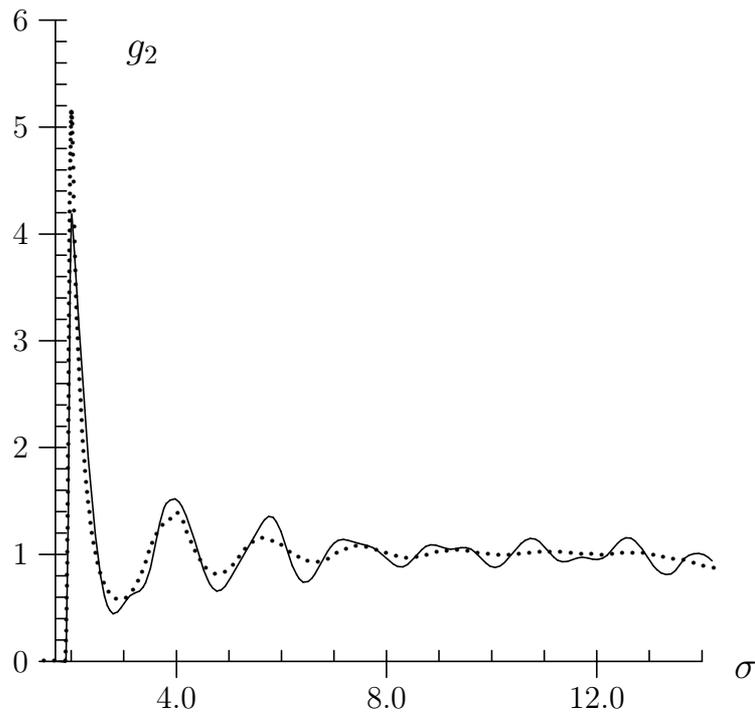


Рисунок 3.18 – Парные функции распределения однородной (—) и нанодисперсной систем (\cdots) одинаковой плотности. $\alpha = 1,446$

формуле (3.44). Видно, что при $\sigma_p = 2\sigma_f$ и $\varepsilon_p \lesssim 3 \cdot 10^{-4}$ влиянием частиц на характер изотерм можно пренебречь. С увеличением радиуса наночастиц их влияние проявляется при более низких концентрациях.

Использование теоремы вириала — не единственный метод численного исследования уравнения состояния. Нетрудно показать, что для системы ТС коэффициент сжимаемости κ пропорционален объемной плотности и парной функции распределения молекул в точке взаимодействия g_2 (3.31). На рис. 3.18 представлены результаты моделирования парных конфигурационных функций распределения однородной жидкости и нанодисперсной системы при одинаковом значении плотности $\alpha = 1.446$. Для гомогенной системы это область жидкого состояния, а для дисперсной — твердого (см. рис. 3.14). Это и подтверждает рис. 3.18. Парная функция дисперсной системы периодична даже для больших σ , что характерно для упорядоченной структуры твердого тела. Первый максимум g_2 смеси существенно больше, чем в однородной системе, соответственно давление в жидком состоянии выше. Изменяя значение g_2 в точке первого максимума, можно вычислить давление в системе. Рассчитанные обоими методами изотермы хорошо согласуются между собой практически во всей области плотностей (относительное отклонение $< 2\%$ при $\alpha > 1.3$). Заметные изменения наблюдаются лишь в области твердого тела вдали за точкой фазового перехода. Но в этой области адекватность самого уравнения состояния может вызывать нарекания.

Следует ожидать, что обнаруженные закономерности протекания фазового перехода будут сохраняться и при увеличении размеров частиц. Для подтверждения этого были проведены пробные расчеты нескольких точек изотермы системы с $N_f = 13341$ и $\sigma_p = 8\sigma_f$. Сдвиг перехода в сторону более высоких плотностей наблюдается и в такой системе. Ошибка в оценке по полученным формулам величины сдвига по крайней мере не превышает 30%.

В процессах фазового перехода жидкость–твердое тело определяющую

роль играет размер наночастицы. Варьирование массы дисперсной частицы от $50m$ до 10^3m практически не сказывается на характере изотерм, хотя, конечно, гетерогенные среды с частицами разной массы будут иметь разные времена релаксации. Тип начальной плотной упаковки (гексагональная или кубическая гранецентрированная) молекул несущей среды также не влияет на приведенные выше результаты.

Глава 4

О механизмах процессов переноса в наножиждкостях и особенностях взаимодействия наночастиц с несущей средой

Как уже отмечалось, весьма перспективным видом дисперсных жидкостей с точки зрения применения в современных наукоемких технологиях является наножиждкости. Это связано с их уникальными свойствами, причем первостепенную роль играют свойства переноса. Добавление наночастиц в базовую жидкость меняет ее вязкость, теплопроводность, реологические свойства. Ярким примером являются наножиждкости, построенные на основе углеродных нанотрубок, которые во-многом напоминают полимерные жидкости. Однако и «обычные» наножиждкости с частицами близкой к сферической формой обладают уникальными характеристиками. Важнейшим аспектом является возможность управления свойствами переноса базовой жидкости посредством изменения материала, размера, формы наночастиц. Именно эта возможность является ключевой с точки зрения перечисленных во введении диссертационной работы областей применения наножиждкостей. Однако использование наножиждкостей станет возможным лишь в том случае, если можно будет заранее предсказывать их свойства. Понимание особенностей влияния наночастиц на свойства переноса естественно должно базироваться на знании механизмов взаимодействия наночастиц с несущей жидкостью. Наряду с прикладным аспектом изучение процессов переноса в наножиждкостях имеет и важную фундаментальную составляющую, поскольку до сих пор часто отсутствует даже качественное их понимание.

Наночастица гораздо крупнее обычных молекул, вследствие чего ее вза-

имодействие с несущей средой всегда носит коллективный характер. Такая частица содержит достаточно много молекул (от нескольких десятков до тысяч). При этом число молекул на поверхности соизмеримо с числом молекул внутри наночастицы. Даже в случае, когда несущая среда является достаточно разреженным газом, ее молекулы взаимодействуют практически со всеми атомами (молекулами) наночастицы. В результате чего даже парный потенциал взаимодействия молекула—частица существенно отличается от обычного молекулярного и зависит от радиуса наночастицы [61, 71]. Еще сложнее описать взаимодействие наночастицы с плотным газом или жидкостью, поскольку для наночастицы даже конденсированная несущая среда уже не является сплошной. По существу, мы имеем дело с новым физическим объектом, и для изучения его характеристик необходимо отказаться от традиционных теоретических построений и использовать специфические методы изучения.

Несмотря на немалый накопленный фактический материал по изучению свойств переноса наножидкостей, как экспериментальный, так и теоретический (см. например [191, 202] и цитируемую там литературу), здесь все еще отсутствуют систематические данные, результаты экспериментов часто противоречивы. Связано это в том числе и с объективными причинами, осложняющими проведение соответствующих экспериментов. В частности, пока не удастся точно контролировать размеры и однородность распределения наночастиц, создавать монодисперсные наножидкости, добавление наночастиц может приводить к изменению реологии жидкости. Становится невозможным определить, как будут меняться свойства переноса наножидкостей при варьировании того или иного параметра системы: материала наночастиц, их формы, размеров, объемной концентрации и т.п. Отсутствует и физическое понимание наблюдаемых эффектов.

В таких условиях перспективным представляется использовать инструментарий, описанный в первых трех главах диссертации. Для построения

уравнений переноса наножидкостей можно использовать развитый там аппарат неравновесной статистической механики, а коэффициенты переноса определять с помощью метода молекулярной динамики.

Целью данной главы является изучение особенностей взаимодействия наночастиц с несущей средой и его влиянию на механизмы процессов переноса. Внимание будет также уделено отличиям наножидкостей от обычных молекулярных систем и крупнодисперсных жидкостей. Глава основана на материалах, опубликованных ранее в статьях [68, 72, 73, 76, 80, 239, 243–245, 250].

4.1. Особенности процессов переноса в наножидкостях

4.1.1. Флуктуационно-диссипационные теоремы

Чтобы понять, как взаимодействия молекул и дисперсных частиц (или наночастиц) связаны с теми или иными процессами переноса, необходимо вспомнить, как определяются сами эти процессы. Процессы переноса – это процессы выравнивания тех или иных макроскопических характеристик системы (плотности, импульса, энергии). Поскольку любая система состоит из молекул, то локальные микрофлуктуации плотности, импульса и энергии в системе всегда имеют место. В равновесии величина этих флуктуаций обратно пропорциональны корню квадратному из числа частиц в системе: $N^{-1/2}$. Поэтому в равновесных макроскопических системах наблюдаемые флуктуации отсутствуют. В неравновесной системе существуют флуктуации наблюдаемых величин на масштабах много больших молекулярных. Поэтому установление равновесия – это уничтожение крупномасштабных флуктуаций. Таким образом, процессы переноса суть процессы, приводящие к рассасыванию крупномасштабных корреляций. Математической формулировкой данного заключения являются так называемые флуктуационно-диссипационные теоре-

мы, устанавливающие связь между коэффициентом переноса μ_i и соответствующей корреляционной функцией χ_i

$$\mu_i = \int_0^{\infty} \chi_i(t) dt \quad (4.1)$$

Эти соотношения могут быть получены из первых принципов методами неравновесной статистической механики (см. гл. 1 и, например, [30]) и для обычных систем называются формулами Грина–Кубо. Один из ключевых коэффициентов переноса, коэффициент диффузии D , определяется формулой

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} dt \chi_{vv}, \quad (4.2)$$

где $\chi_{vv} = \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle$ – автокорреляционная функция скорости, а угловые скорости означают усреднение по статистическому ансамблю. Если рассматривается диффузия молекул разреженного газа, то в (4.2) следует использовать автокорреляционную функцию скорости молекул, имеющую вид

$$\chi_{vv}(t) = \frac{3kT}{m} \exp\left(-\frac{kT}{D}t\right) = \frac{3kT}{m} \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right), \quad (4.3)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура, m – масса молекулы, τ_r – время релаксации скорости молекул, которое порядка времени свободного пробега молекул. Наличие единственного времени релаксации¹ связано с единственным механизмом релаксации – индивидуальными соударениями молекул.

4.1.2. Характер релаксации корреляционных функций.

Для использования флуктуационно-диссипационных соотношений (4.1) необходимо уметь определять корреляционные функции, что в свою оче-

¹ Строго говоря, процессы релаксации плотности, импульса и кинетической энергии в разреженном газе характеризуются разными временами релаксации, но все они порядка времени свободного пробега молекулы.

редь требует понимания механизмов релаксационных процессов в различных системах. Рассмотрим подробнее эти механизмы для типичных гомогенных и гетерогенных систем.

Броуновские частицы

В плотном газе или жидкости характерное время взаимодействия броуновской частицы с молекулой несущей среды $\tau = R/c$ (R – характерный размер частицы, c – скорость звука) много больше ее времени свободного пробега относительно молекул среды τ_{pf}

$$\frac{\tau_{pf}}{\tau} \sim \frac{C}{\pi R^2 n c^2} \frac{c}{R} \sim \frac{1}{\pi \varepsilon} \left(\frac{r_0}{R}\right)^3 \sqrt{\frac{m}{M}} \ll 1. \quad (4.4)$$

В формуле (4.4) r , M – соответственно характерный радиус молекулы среды и масса частицы; C – средняя тепловая скорость частицы; n – плотность несущей среды; $\varepsilon = nr^3$ – параметр Ван-дер-Ваальса, который в конденсированной среде близок к единице.

В силу преимущественно коллективного характера взаимодействия наночастиц со средой ее движение можно описывать уравнением Ланжевена

$$M\dot{\mathbf{V}} = -\gamma_s \mathbf{V} + \mathbf{f}, \quad (4.5)$$

где \mathbf{f} – некоторая случайная сила, действующая на частицу и обусловленная ее индивидуальными соударениями с молекулами несущей среды, \mathbf{V} – скорость центра масс броуновской частицы, $\gamma_s = 6\pi\eta R$ – коэффициент сопротивления Стокса, соответствующий силе сопротивления, действующей на сферическую частицу в несжимаемой жидкости с коэффициентом вязкости η . Для броуновских частиц случайная сила \mathbf{f} такова, что соответствующая ей автокорреляционная функция силы имеет δ -образный характер

$$\chi_{ff}(t) = \langle \mathbf{f}(0) \cdot \mathbf{f}(t) \rangle = D_v \delta(t), \quad (4.6)$$

где D_v – коэффициент диффузии в пространстве скоростей. В этом случае

АКФ скорости частицы описывается, как известно, экспонентой

$$\chi_{vv}(t) = \langle \mathbf{V}^2(t) \rangle e^{-t/\tau_B} = (3kT/M)e^{-t/\tau_B}, \quad (4.7)$$

где T – температура несущей среды, а время релаксации скорости частицы определяется действующей на нее систематической силой сопротивления Стокса

$$\tau_B = M/\gamma_s = M/6\pi\eta R, \quad (4.8)$$

Подставляя функцию (4.7) в формулу (4.2) и интегрируя полученное выражение, приходим к формуле Эйнштейна–Стокса для коэффициента диффузии броуновской частицы

$$D = kT/(6\pi\eta R). \quad (4.9)$$

Соотношение (4.9) исторически является первым примером флуктуационно-диссипационной теоремы.

Разреженные и умеренно плотные наногазовзвеси

Динамика разреженных наногазовзвесей описывается системой уравнений Больцмана. Можно показать [241], что такое описание возможно, лишь если выполняются условия

$$\varepsilon = nr^3 \ll 1, \quad \varepsilon_p = n_p R^3 \ll 1, \quad nR^3 = \varepsilon(R/r)^3 \ll 1, \quad (4.10)$$

где n_p – числовые концентрации наночастиц. В этом случае имеет место единственный механизм процессов переноса наночастиц – кинетический. Релаксация наночастиц связана с их парными соударениями с молекулами несущего газа и между собой. Причем вклад в коэффициенты переноса соударений наночастиц друг с другом не велик, так как концентрация частиц достаточно мала, и их столкновения маловероятны.

Соотношения (4.10) выполняются, когда размеры дисперсных частиц достаточно малы, если только несущий газ не слишком разреженный. Таким

образом, описание нано-газовзвесей посредством уравнений Больцмана применимо только для ультрадисперсных систем. С увеличением размеров наночастиц (или, когда несущий газ становится умеренно разреженным) необходимо использовать более общие кинетические уравнения для одночастичных функций распределения молекул газа F_g и наночастиц F_p [23, 24].

$$\partial F_g \partial t + L_{1g} F_g = J_B^{gg} + J_B^{gp} + J_1^{gp}, \quad \partial F_p \partial t + L_{1p} F_p = J_B^{pg} + J_1^{pg} \quad (4.11)$$

Здесь L_{1g} и L_{1p} — одночастичные операторы Лиувилля соответственно для молекул и наночастиц; J_B^{gg} , J_B^{gp} , J_B^{pg} — больцмановские интегралы столкновений соответственно молекул и молекул с частицами. По сравнению с системой уравнений Больцмана ультрадисперсных наногазовзвесей уравнения (4.11) содержат интегралы трехчастичных соударений, включающие определенные последовательности коррелированных парных соударений, примеры которых показаны на рис. 4.1 Здесь большой шар обозначает частицу, а траектории молекул отмечены стрелками.

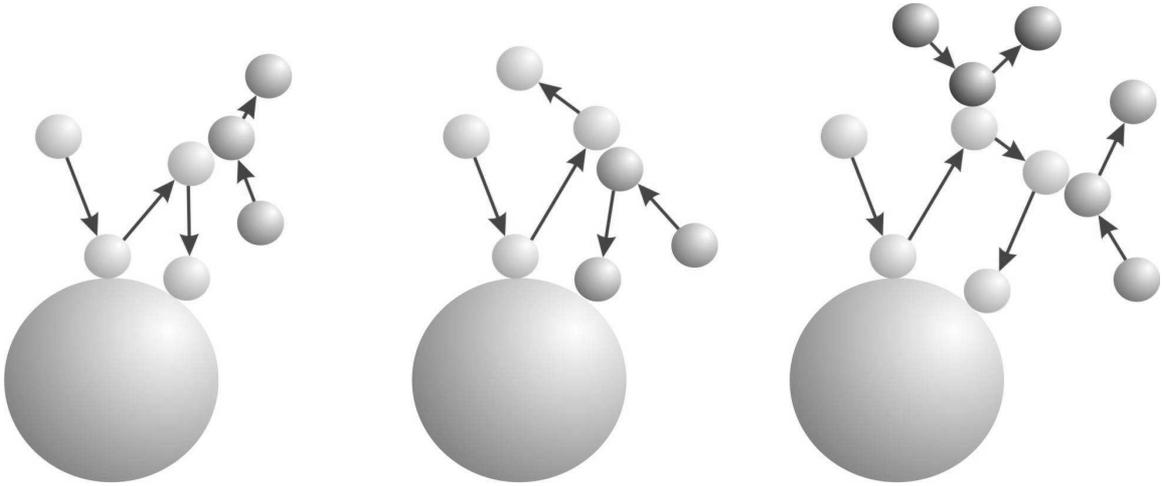


Рисунок 4.1 – Примеры трехчастичных коррелированных последовательностей парных соударений молекул с частицей, определяющие интегралы столкновений J_1^{pg} , J_1^{gp}

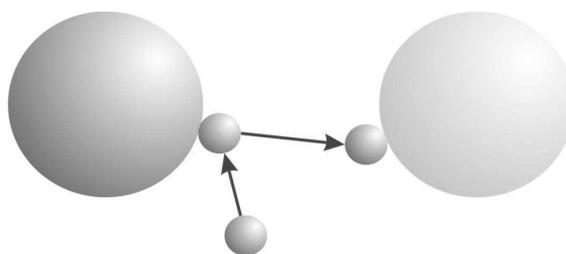


Рисунок 4.2 – “Обменный” механизм взаимодействия двух частиц посредством молекулы

В случае, когда концентрация частиц возрастает (но все еще остается достаточно малой), на процессы переноса начинают оказывать влияние и взаимодействия наночастиц между собой. Однако их прямыми взаимодействиями все еще можно пренебречь. Основной вклад дают взаимодействия частиц через среду. Это специфический “обменный” механизм взаимодействия наночастиц посредством обмена молекулой проиллюстрирован на рис. 4.2

Таким образом, в разреженных (в смысле выполнения первых двух условий (4.10) наногазовзвесьях все процессы переноса имеют кинетическую природу и обусловлены индивидуальными соударениями наночастиц с молекулами несущего газа.

Плотные газы и жидкости

Несмотря на то, что формулы (4.3) и (4.7) выглядят практически одинаково, они описывают разные механизмы релаксации. Для молекул газа имеет место кинетический механизм, обусловленный индивидуальными соударениями молекул. Релаксация броуновской частицы связана с коллективными эффектами. Из-за того, что масса такой частицы много больше массы молекулы, $M \gg m$, частица практически не чувствует индивидуального соударения с молекулой. С другой стороны, за время взаимодействия одной молекулы с броуновской частицей, которое порядка $\tau_{0B} \sim 10^{-10}$ с, происходит много таких соударений ($10^8 \div 10^{10}$), и большое число молекул одновременно воз-

действует на частицу. Таким образом, наряду с кинетическим механизмом релаксации существует и коллективный, связанный с коррелированным поведением большого числа молекул. Именно коррелированное состояние молекул системы означает появление в ней крупномасштабных флуктуаций. Следовательно, релаксация скорости броуновской частицы обусловлена ее взаимодействием с флуктуациями, образующимися в несущей среде, и их последующей эволюцией.

Мы уже отмечали, что в разреженном газе имеют место лишь микрофлуктуации. Они образуются и одновременно разрушаются в процессе соударения молекул. Столкнувшиеся молекулы разлетаются и больше не взаимодействуют. В жидкости и в плотном газе это не так. Из-за высокой плотности среды наряду с короткоживущими корреляциями имеют место и долгоживущие. Следствием этого является степенная асимптотика автокорреляционной функции скорости молекул жидкости $\chi_{vv} \sim t^{-3/2}$ [112]. Достаточно точные МД-расчеты для системы твердых сфер показали, что, начиная с некоторых времен $t > \tau$, этот степенной участок хорошо описывается функцией [79]

$$\chi_{vv}(t) = \frac{3kT}{m} \left[\exp(-t/\tau) + B(t - t_*)^{-\frac{3}{2}} \right] \quad (4.12)$$

параметры которой B и t_* зависят от плотности среды. Наличие второго члена в формуле (4.12) означает, в частности, что диффузия молекул жидкости не описывается классическим эйнштейновским законом, $\langle \Delta R^2(t) \rangle = 6Dt$, где $\langle \Delta R^2(t) \rangle$ – среднеквадратичное расстояние, проходимое броуновской частицей. В жидкости $\langle \Delta R^2(t \gg \tau) \rangle = 6Dt(1 - 4Bt^{-1/2})$, т.е. имеет место суперпозиция обычной классической диффузии и субдиффузии [79, 243].

Наножидкости

Наночастицы по размерам занимают промежуточное место между молекулами и броуновскими частицам. Самые мелкие наночастицы всего в два-три раза больше молекул. Поэтому они чувствуют индивидуальные соударе-

ния с молекулами несущей среды, и кинетический механизм релаксации для таких частиц должен быть типичен. С другой стороны, крупные наночастицы по своим размерам близки к броуновским частицам, и их взаимодействие с микрофлуктуациями несущей среды также будет оказывать влияние на процессы переноса. В достаточно плотной несущей среде вокруг наночастицы образуется облако молекул, скорости которых коррелированы с ее скоростью. Именно на этой микрофлуктуации и начинает релаксировать наночастица. Этот эффект будет иметь место и для жидкости твердых сфер из-за так называемого клеточного эффекта (cage-effect), когда столкнувшиеся с частицей молекулы среды продолжают достаточно долгое время находиться в ее окрестности. Таким образом, имеется по крайней мере два различных механизма релаксации наночастицы, характеризующиеся собственными временами релаксации τ_1 и τ_2 .

При описании релаксации наночастицы использовать для автокорреляционной функции силы, действующей на частицу со стороны среды, аппроксимацию (4.6) нельзя по двум причинам. Во-первых, достаточно малые наночастицы по размерам сопоставимы с молекулами и индивидуальные взаимодействия молекул несущей среды с частицей может вносить заметный вклад в процесс релаксации. В разреженном газе индивидуальные взаимодействия частицы с молекулами определяют весь ее релаксационный процесс. Время затухания корреляций силы, действующей на частицу в результате индивидуальных взаимодействий с молекулами несущей среды, чрезвычайно мало и соответствующую корреляционную функцию вполне можно моделировать δ -функцией. Вместе с тем, наряду с индивидуальными взаимодействиями молекул с частицей, согласно приведенным выше оценкам, необходимо учитывать и их коллективное взаимодействие. Таким образом, корреляционная функция силы должна иметь вторую составляющую того же типа, что и для броуновской частицы. Однако время свободного пробега наночастицы отно-

сительно молекул среды τ_{pf} существенно больше соответствующего времени для броуновских частиц τ_{pf}^B . Действительно,

$$\frac{\tau_{pf}}{\tau_{pf}^B} \sim \frac{R_B^3}{R^3} \sqrt{\frac{M_B}{M}} \gg 1.$$

Это, в частности, приводит к тому, что конечность времени затухания корреляций случайной силы, действующей на наночастицу, в отличие от соответствующей силы, действующей на броуновскую частицу, необходимо учитывать. Вместе с тем время затухания этих корреляций достаточно мало и их можно моделировать экспоненциальной функцией. В результате автокорреляционную функцию случайной силы, действующей на наночастицу, можно записать так

$$\chi_{ff}(t) = \langle \mathbf{f}(0) \cdot \mathbf{f}(t) \rangle = D_v \delta(t) + a e^{-\beta t}, \quad (4.13)$$

В этом случае можно показать, что соответствующая автокорреляционная функция скорости наночастицы может быть представлена в виде

$$\chi_{vv}(t) = \frac{3kT}{m} [\alpha_1 \exp(-t/\tau_1) + \alpha_2 \exp(-t/\tau_2)] \quad (4.14)$$

где параметры $\alpha_1, \alpha_2, \tau_1, \tau_2$ зависят от соотношения размеров и масс наночастицы и молекулы несущей среды. Именно такая структура автокорреляционная функция скорости наночастицы была установлена методом молекулярной динамики в работах [66, 68].

Вклад каждого механизма релаксации меняется с изменением отношения указанных размеров и масс, с увеличением размера наночастиц первое слагаемое в (4.14) уменьшается, а второе растет. При уменьшении массы наночастиц время релаксации τ_1 приближается к времени свободного пробега наночастиц относительно молекул несущего газа. Напротив, с увеличением размера наночастиц и ее массы время τ_2 будет все ближе к времени релаксации броуновской частицы (4.8). Одновременно уменьшается и коэффициент

α_2 . Отметим, что структура (4.14) характерна для автокорреляционной скорости даже достаточно малых наночастиц. Образование вокруг наночастицы микрофлуктуаций и ее взаимодействие с ними является характерной чертой динамики наночастицы. Изучению этих микрофлуктуаций посвящен следующий раздел данной работы.

4.2. Флуктуации в наножидкости

В закрытой системе при отсутствии внешних сил стохастическое коллективное взаимодействие наночастицы со средой может привести к ненулевому наблюдаемому эффекту лишь при наличии нелокальных микрофлуктуаций полей макроскопических переменных (концентрации, скорости, энергии) несущей среды. В дисперсных системах можно выделить широкий спектр различных флуктуаций. Прежде всего здесь существуют собственные флуктуации несущей среды, характерные для однородной молекулярной среде без частиц, и флуктуации, обусловленные движением в среде наночастиц. Назовем первые гомогенными, вторые — гетерогенными. Гомогенные, в свою очередь, можно классифицировать по их размеру и характерному импульсу. Простейшим примером гомогенной флуктуации является флуктуация плотности, возникающая при столкновении двух или нескольких молекул. Далее, микрофлуктуации можно классифицировать по их размеру. Здесь можно выделить два случая, в первом характерный размер флуктуаций l_μ меньше или порядка гидродинамического физически бесконечно малого для несущей среды масштаба r_h . Последний масштаб меняется от значений порядка $r_h \sim \sqrt{rL}$ в жидкости до $r_h \sim \sqrt{lL}$ в разреженном газе [60] (l — длина свободного пробега молекул газа, L — характерный гидродинамический масштаб системы). Во втором случае мы имеем макроскопические флуктуации с характерными масштабами l_μ больше r_h . Спектр этих флуктуаций весьма широк и их на-

личие может быть причиной гидродинамической неустойчивости течений и ламинарно-турбулентного перехода. Наличием этих флуктуаций определяется и броуновское движение. Броуновская частица движется под действием флуктуаций давления несущей жидкости, являясь тем самым визуализатором флуктуаций импульса, близких к импульсу самой частицы. Существованием макроскопических флуктуаций плотности определяется рассеяние света в атмосфере.

Наночастицы имеют размеры меньшие или порядка r_h для несущей среды, являясь для конденсированной сплошной среды материальными точками. По этой причине определяющее влияние на динамику наночастиц оказывают микрофлуктуации с характерными масштабами $l_\mu > R$. Термодинамическая теория таких микрофлуктуаций построена в работе [70] и хорошо подтверждается молекулярно-динамическим моделированием. В частности, было показано, что автокорреляционная функция флуктуации средней скорости молекул в малом объеме описывается зависимостью типа (4.14). Можно сказать, что с точки зрения релаксации скорости микрофлуктуация ведет себя подобно наночастице переменного объема и массы. Далее было установлено, что микрофлуктуации в объемах с числом молекул порядка $N \sim 10^3$ и выше вполне можно описывать уже обычной термодинамической теорией. Это, в частности, означает, что величина этих флуктуаций может оказаться достаточно значительной, порядка \sqrt{N} . Тем не менее импульс такой флуктуации слишком мал, чтобы заметно изменить импульс даже малых наночастиц, диаметр которых в несколько раз больше диаметра молекул. Вероятность же появления микрофлуктуации с большим «собственным импульсом» в равновесных условиях пренебрежимо мала, поскольку распределение импульса микрофлуктуации описывается нормальным законом [70]. Таким образом, в общем случае, роль гомогенных равновесных флуктуаций в релаксации наночастиц незначительна.

Следовательно, для выяснения причин и особенностей релаксации наночастиц, в частности, второго этапа релаксации, необходимо систематически изучить гетерогенные флуктуации, которые частица сама порождает в среде. Экспериментально исследовать такие микрофлуктуации и их влияние на процессы переноса чрезвычайно сложно. Значительно проще и результативнее использовать для этой цели моделирование методом молекулярной динамики, что и было сделано в данной работе. Рассмотрим подробнее постановку задачи и результаты.

Кубическая ячейка объема V с периодическими граничными условиями содержит одну наночастицу диаметра σ_p и $N \sim 10^4$ молекул диаметра σ , взаимодействие между ними моделируется законом гладких упругих сфер. Плотность среды измерялась параметром $\alpha = (V - V_p)/V_0$, где V_p — объем наночастицы, $V_0 = N\sigma^3/\sqrt{2}$ — объем плотной упаковки сфер. Плотность α варьировалась от 2 до 10, отношение масс M/m — от 25 до 200.

Первый вопрос, ответ на который был важен с точки зрения изучения механизмов релаксации наночастиц, состоял в следующем: одинаково или нет протекает релаксация скорости наночастицы в случаях, когда она находится в тепловом равновесии с несущей жидкостью либо движется относительно нее. Для этих двух ситуаций был изучен характер эволюции автокорреляционной функции скорости частицы χ_{vv} . В первом случае изучалась релаксация скорости при тепловом движении наночастицы, во втором — релаксация скорости наночастицы, которой сообщалась скорость, в десять раз превышающая ее тепловую. Результаты расчетов представлены на рис. 4.3 для двух значений отношения масс молекул и наночастиц, время здесь и на всех последующих рисунках измеряется в средних временах свободного пробега молекул несущей среды τ . Процессы, которые описывают эти функции, существенно разные, в первом случае имеем тепловое (аналогичное броуновскому) движение наночастицы, а во втором — торможение ее средой.

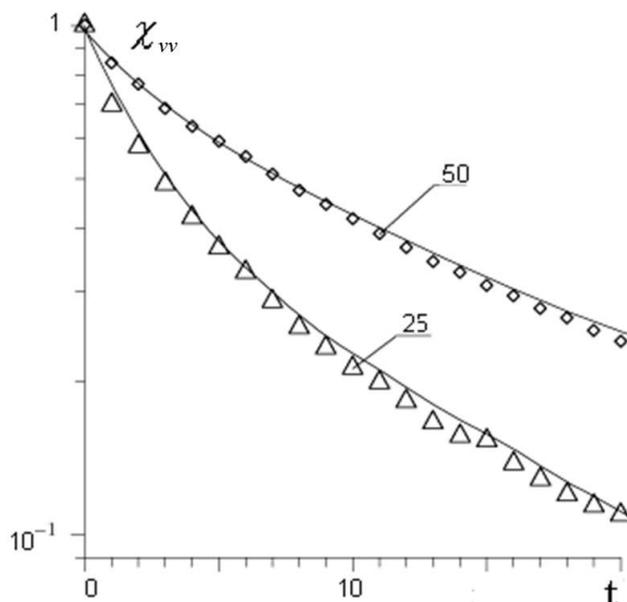


Рисунок 4.3 – Автокорреляционная функция скорости χ_{vv} при $M/m=25, 50$

Однако из приведенных на рисунке данных видно, что с точки зрения релаксации скорости эти два процесса практически идентичны. Этот факт, помимо своей важности с точки зрения особенностей релаксации наночастиц, позволяет для определения влияния теплового движения частицы на структуру несущей среды использовать данные для быстро движущейся частицы, которые требуют меньше машинного времени и более наглядны.

Проанализируем теперь механизм рождения и релаксации гетерогенных микрофлуктуаций несущей среды, связанных с движением наночастицы. Возникающие вокруг наночастицы флуктуации характеризуются, прежде всего, локальными изменениями концентрации молекул среды. Слева на рис. 4.4 показана нормированная на среднюю концентрацию радиальная функция распределения молекул несущей среды $g_2(r', \theta, t)$ вблизи наночастицы для фиксированного момента времени $t = 2\tau$ после начала движения наночастицы (расстояния нормированы на радиус молекул, времена – на время их свободного пробега). В радиальной функции распределения введены следующие

обозначения: r' – кратчайшее расстояние между поверхностями частицы и молекулы, θ – угол между прямой, соединяющей их центры, и направлением скорости наночастицы, τ – среднее время свободного пробега молекул. В начальный момент, когда наночастица выводится из равновесия, функция $g_2(r', \theta, t)$ изотропна, затем она становится анизотропной. Первый максимум во фронтальной области (при $\theta \leq 40^\circ$) возрастает на 30-50% по сравнению с равновесным значением и в $3 \div 5$ раз превышает среднее значение концентрации. За частицей образуется область сильного разрежения. Таким образом, процесс релаксации скорости наночастицы в жидкости и плотном газе сопровождается увеличением плотности в области, куда частица движется, и ее уменьшением за частицей.

Наряду с флуктуациями плотности среды важнейшую роль играют локальные флуктуации ее импульса, поскольку эффективность релаксации скорости наночастицы определяется именно ими.

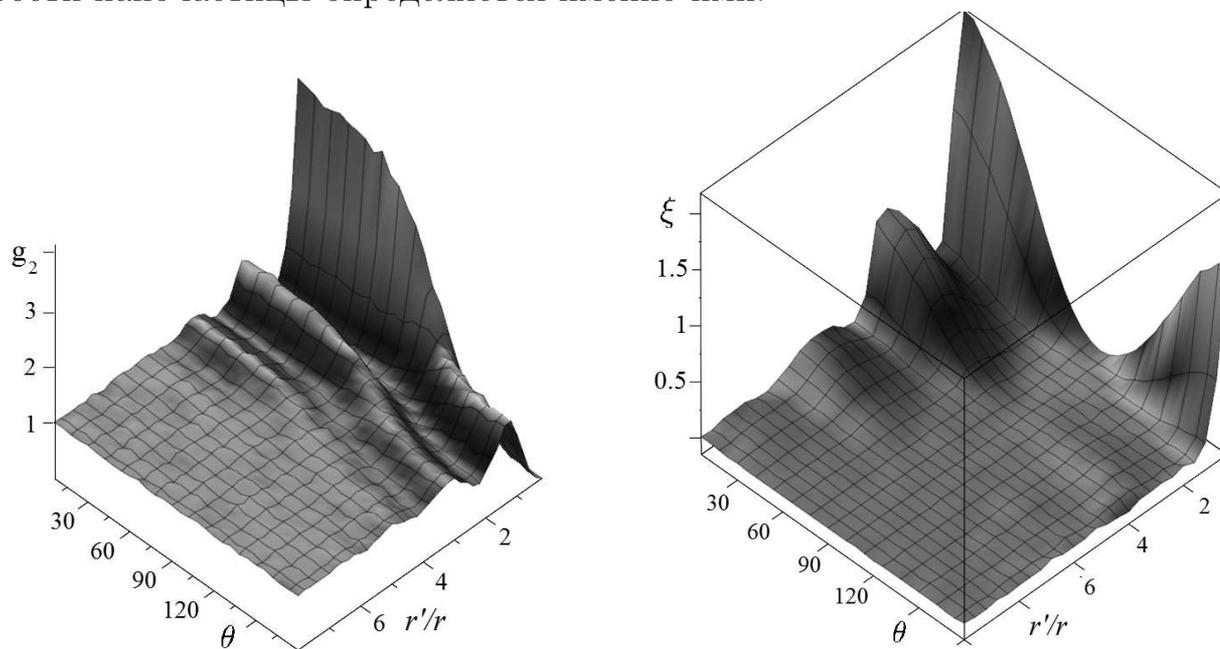


Рисунок 4.4 – Радиальная функция молекул несущей среды (слева) и средняя скорость молекул (справа) вблизи двигающейся наночастицы. $M/m = 100$,

$$\sigma_p/\sigma = 3, \alpha = 4.8$$

Справа на рис. 4.4 приведен график функции

$$\xi(r'/r, \theta, t) = \mathbf{v}_p(0) \cdot \mathbf{v}_f / (v_p(0) \sqrt{3T}),$$

где \mathbf{v}_f – среднее значение скорости среды. Эта функция описывает корреляции скорости наночастицы и среднего поля скорости среды в фиксированный момент времени. Видно, что частица сильно разгоняет молекулы во фронтальной области, однако и в этой области имеются слои, где скорости молекул практически не увеличиваются. Причина этого следующая. Движущаяся частица генерирует в среде возмущение, толкая ближайшие к ней молекулы в направлении своего движения. Те отдают полученный импульс молекулам следующих слоев, сами при этом замедляются или даже отражаются и движутся назад к частице. Сравнение графиков рис. 4.4 показывает, что значения корреляций средней скорости среды и частицы во фронтальной зоне максимальны в области наибольших значений концентрации. Напротив, в область за частицей, где концентрация среды минимальна, проникают лишь очень быстрые молекулы, скорость которых сопоставима со скоростью наночастицы. Таким образом, наночастица работает как своего рода «демон Максвелла», генерируя и отбирая молекулы, скорость которых соизмерима с ее скоростью.

Влияние движения наночастицы на распределение скоростей молекул среды \mathbf{v} удобно также характеризовать пространственно-временной корреляционной функцией отклика

$$\phi(t, r') = \mathbf{v}_p(0) \cdot \frac{\sum_{i=1}^N \mathbf{v}_{fi}(t, r')}{N \langle v_p \rangle \langle v_f \rangle}, \quad (4.15)$$

Для расчета функции отклика пространство вокруг частицы разбивалось на сферические концентрические слои. Ширина каждого равнялась радиусу молекулы. Далее в каждом слое для дискретного набора времен вы-

числялись корреляции (4.15). Функция $\phi(t, r')$ рассчитывалась в системах с различными параметрами. Типичная картина поведения функции показана на рис. 4.5. Функция (4.15) имеет два максимума, с течением времени их расстояние от наночастицы увеличивается. Существенно, что второй максимум в ближних к наночастице слоях больше первого и по величине, и по характерному времени релаксации. Увеличение радиуса частицы приводит к тому, что отношение амплитуд первого и второго максимумов вблизи наночастицы растет. Данные, приведенные на рис. 4.5, показывают, что отклик среды и особенно соотношение величин максимумов сильно зависит и от отношения масс. Величина первого максимума для разных систем меняется от 3% до 1.2%, величина второго максимума уменьшается с уменьшением массы наночастицы.

Характерные значения функции отклика слабо зависят от плотности среды в исследованном диапазоне концентраций. В то же время скорость распространения возмущения практически не зависит от параметров частицы.

Данные расчетов этой скорости демонстрируют, что она хорошо согласуется со значением скорости звука в среде. Стоит подчеркнуть также, что корреляции скоростей являются существенно запаздывающими.

Таким образом, важнейшей особенностью релаксации скорости наночастицы является перестроение поля скоростей молекул несущей среды вблизи наночастицы. В качестве иллюстрации на рис.4.6 приведен его фрагмент. Стрелки указывают направления скоростей молекул среды и их величину. Скорость наночастицы направлена вправо, дугой изображена часть ее границы. Вблизи поверхности частицы видна вихревая структура. Она имеет тороидальную форму и расположена в плоскости, проходящей через центр частицы и перпендикулярной направлению ее скорости. Время формирования структуры для указанных параметров системы – около десяти времен

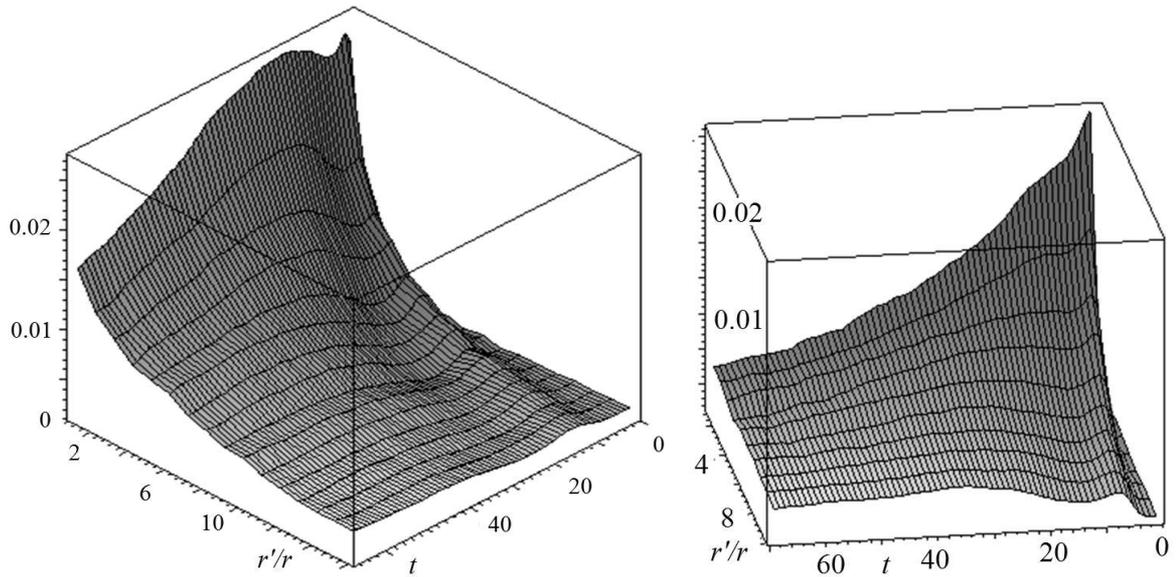


Рисунок 4.5 – Корреляционная функция $\phi(t, r')$ при $M/m = 100$ (слева),
 $M/m = 50$ (справа), $\sigma_p/\sigma = 4$, $\alpha = 4.8$

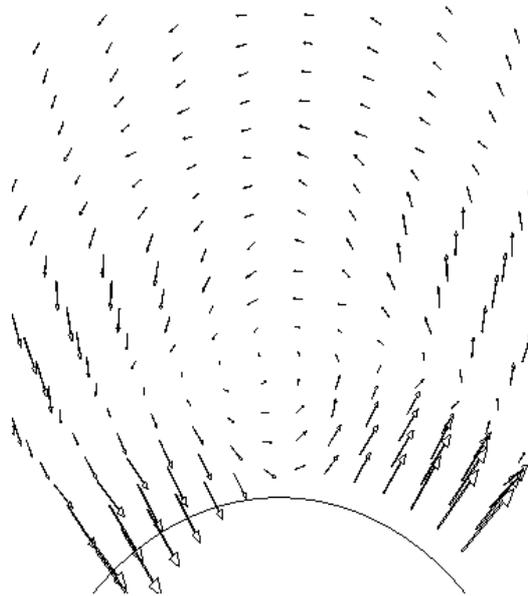


Рисунок 4.6 – Поле скорости несущей среды около движущейся наночастицы.

$$M/m = 25, R/r = 2, \varepsilon_f = 0.088$$

свободного пробега молекул. Диаметр сформированного вихря имеет размер порядка размера наночастицы. Средняя скорость молекул среды, находящихся ниже центра вихря, направлена в сторону движения частицы. Именно

здесь скорость среды максимальна. Образовавшаяся микрофлуктуация «подталкивает» частицу, замедляя тем самым процесс релаксации. Именно этим обусловлено появление второго участка релаксации с характерным временем τ_2 .

4.3. О силе сопротивления, действующей на наночастицу в жидкости

Процессы диффузии наночастиц и релаксации их скорости определяются систематической силой, действующей на частицу со стороны несущей среды. Естественно, знание этой силы чрезвычайно важно с практической точки зрения, велик и интерес к ее изучению. Тем не менее, определение силы сопротивления среды движению наночастиц является задачей непростой и до конца не решенной, несмотря на определенные успехи. Отметим, что говоря о силе сопротивления, разные исследователи имеют в виду две различные характеристики. В одном случае речь идет о силе при стационарном движении наночастицы в жидкости, которая эквивалентна силе в классической задаче Стокса обтекания неподвижной частицы потоком жидкости. Во втором случае определяется сила, действующая на наночастицу при ее тепловом движении. Необходимо понимать, что процессы диффузии наночастицы в жидкости и релаксации скорости ее теплового движения являются нестационарными, и механизмы взаимодействия в этом случае и при стационарном движении могут существенно отличаться.

Проведение экспериментов по изучению силы сопротивления, действующей на наночастицу в молекулярной среде, по понятным причинам является очень не простым делом. Из-за чрезвычайно малого размера и массы наночастицы реализовать микроскопический аналог классической задачи Стокса в обычном эксперименте не удастся. Даже если каким-либо образом устранить

тепловое движение частицы, задача корректного измерения силы для столь малых объектов пока не решена. Поэтому в известных экспериментах сила сопротивления определяется для нестационарного движения наночастицы. Однако и в этом случае она не измеряется напрямую, а восстанавливается по измеренному коэффициенту диффузии [159, 176, 189, 196]. При этом считается, что сила сопротивления пропорциональна скорости, а коэффициент сопротивления γ связан с коэффициентом диффузии соотношением Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{M\gamma}, \quad (4.16)$$

где T – температура жидкости, k – постоянная Больцмана. Полученное из (4.16) значение γ обычно сравнивается с коэффициентом сопротивления Стокса

$$\gamma_s = \frac{C\pi\eta R}{M}, \quad (4.17)$$

где η – вязкость жидкости, C – так называемый параметр Стокса, определяемый типом взаимодействия жидкости с поверхностью частицы, граничным условиям прилипания соответствует $C = 6$, скольжения – $C = 4$. Для обычных броуновских и более крупных частиц сферической формы применимость формул (4.16), (4.17) с $C = 6$ не вызывает вопросов, более того, их часто объединяют в одну, называемую законом Эйнштейна–Стокса. Однако, экспериментальные данные по диффузии наночастиц металлов (см., например [278]), крупных органических молекул [189, 196], фуллеренов [176, 189] показывают, что закон Эйнштейна–Стокса для наночастиц не выполняется. Причины этого указываются разные. Так, в работах [176, 278] утверждается, что вместо условия прилипания необходимо использовать условия скольжения. Иного взгляда придерживаются авторы [189, 196], предлагающие использовать вместо соотношения Эйнштейна (4.16) эмпирическую корреляцию вида

$D = A/\eta^p$ где параметры A и p зависят от температуры и отношения радиусов наночастицы R и молекулы жидкости r . Такая корреляция достаточно хорошо описывает и диффузию крупных молекул, для которых закон Эйнштейна–Стокса дает в $1.5 \div 3$ раза заниженное значение коэффициента диффузии. В то же время, механизмы взаимодействия наночастиц и крупных молекул с несущей жидкостью в этих работах никак не анализируются.

Отметим, что экспериментальное исследование диффузии наночастиц осложнено рядом факторов: отличие формы частиц от сферической, сложностью получения монодисперсных суспензий, образованием кластеров. В таких условиях на первый план выходит МД-моделирование. Оно позволяет непосредственно измерять силу сопротивления, причем и в стационарной, и в нестационарной ситуациях. Однако и здесь возникает ряд проблем, поэтому число работ по моделированию силы взаимодействия наночастиц с несущей средой и проверке выполнимости законов (4.16), (4.17) невелико.

В работе ([222]) проведено моделирование диффузии пробных «частиц» малого радиуса и массы, взаимодействия описывались потенциалом Леннарда–Джонса. Показано, что если результаты описывать с помощью (4.16), (4.17), параметр C сильно зависит от отношения радиусов. В диапазоне $0.5 \leq R/r \leq 1.5$ он изменялся от $C \approx 1.5$ до $C \approx 3$, что не соответствуют ни условиям скольжения, ни условиям прилипания. При $2 \leq R/r \leq 4$ параметр Стокса примерно соответствовал условиям скольжения. При фиксированном радиусе частицы зависимость C от ее массы также достаточно сильная. Так, при $R/r = 0.5$ и $M/m = 0.1 \div 120$, параметр Стокса изменяется примерно в семь раз. Авторы описывали диффузию более массивных частиц законом Эйнштейна–Стокса с условиями скольжения. Однако для этого им потребовалось умножать радиус частицы на некоторый поправочный коэффициент.

В статье [219] параметр Стокса определялся для стационарной и нестационарной ситуаций, взаимодействия описывались потенциалом Вика–Ченд-

лера–Андерсона (WCA) [276]. В стационарной ситуации моделировалось движение пробной частицы с постоянной проекцией скорости. Количество молекул было невелико, и результаты получены лишь для «частицы» с $R = r$. В этом случае сила сопротивления линейно зависела от скорости наночастицы, параметр Стокса соответствовал условиям прилипания. В нестационарной ситуации моделировалось тепловое движение наночастицы, здесь параметр Стокса изменялся от $C = 4$ до $C = 6$.

В работе [208] также проверялось выполнимость закона Эйнштейна–Стокса для малых наночастиц с потенциалом WCA. Однако здесь использовались данные о вязкости наножидкостей. При фиксированном радиусе наночастицы параметр C сильно зависел от ее массы. В работе утверждается, что в броуновском пределе (то есть в пределе бесконечной массы частицы) должен выполняться закон Эйнштейна–Стокса с граничными условиями скольжения. Но и в этом случае для согласования результатов с этим законом авторы были вынуждены ввести некоторый эффективный радиус наночастицы.

Результаты этих работ позволяет сделать вывод, что систематическими результатами закон Эйнштейна–Стокса не подтверждается, хотя утверждение о его справедливости встречается часто. Параметр Стокса, который должен характеризовать закон взаимодействия жидкости с поверхностью наночастицы, оказывается зависящим от массы и размера наночастицы. Даже в пределе больших масс соответствие этого параметра условиям скольжения или прилипания выполняется в единичных случаях. Отметим, что большинство результатов были получены ранее лишь для объектов, которые можно считать тяжелыми молекулами, но не наночастицами.

Как в экспериментальных исследованиях, так и в работах по моделированию не анализируется два принципиальных вопроса. Первый из них – о том, можно ли применять формулу Стокса, полученную для стационарного обтекания частицы, при описании процесса ее диффузии. Второй вопрос отно-

сится к справедливости соотношения Эйнштейна (4.16) для наночастиц. Дело в том, что формула (4.16) предполагает экспоненциальное затухание начальной скорости частицы со временем релаксации $\tau = 1/\gamma$. В то же время работы [65, 68] продемонстрировали, что автокорреляционная функция скорости (АКФС) наночастиц не описывается одной экспоненциальной зависимостью, а содержит по крайней мере два экспоненциальных участка релаксации.

Создание устройств теплопередачи на основе микро- и наноканалов делает актуальной задачу изучения силы сопротивления в канале и влияние стенок канала на эту силу. Ранее она практически не решалась, авторам известны лишь две работы по данной тематике: статья [140], где проводилось МД-моделирование силы, действующей на наночастицу вблизи твердой поверхности, и диссертация [256], в которой повторялись расчеты [140], основное внимание уделялось методологии моделирования. Данные работы вызывают, однако, ряд вопросов, как с точки зрения аккуратности моделирования, так и относительно полноты результатов. В частности, изучалась лишь сила в направлении, параллельном поверхности (подробнее см. раздел 4.3.1).

4.3.1. Сила сопротивления при стационарном движении

Расчеты силы сопротивления проводились методом молекулярной динамики в ячейке моделирования, имеющей форму вытянутого в одном направлении прямоугольного параллелепипеда (рис.4.7). В такой ячейке было организовано направленное движение молекул, в ее центре располагалась неподвижная наночастица. На стенках использовались модифицированные периодические условия (подробнее они описаны ниже).

Ячейка заполнялась молекулами, которым в начальный момент времени присваивались значения скоростей. Скорость молекулы складывалась из изотропной составляющей, определяемой в соответствии с максвелловским

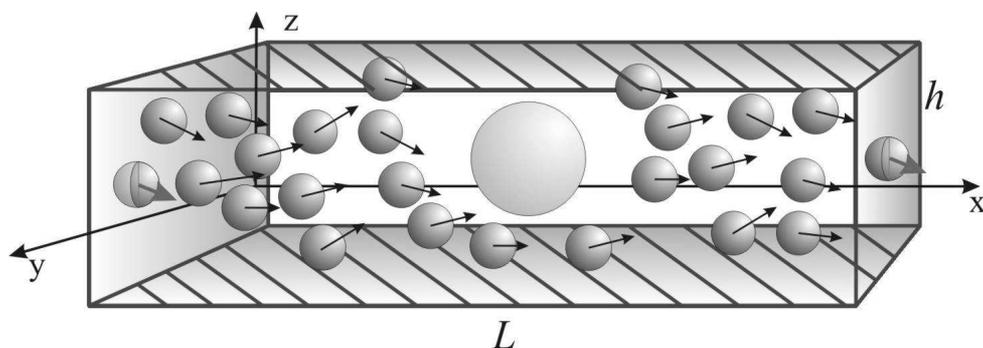


Рисунок 4.7 – Схема моделирования силы взаимодействия наночастицы с жидкостью при стационарном движении частицы

распределением, и дополнительной скорости потока \mathbf{U}_0 , которая у всех молекул сначала имела одинаковую величину и направление, совпадающее с положительным направлением оси x на рис. 4.7. Далее рассчитывалась эволюция системы, межмолекулярные взаимодействия и взаимодействие с частицей моделировались потенциалом твердых сфер. Скорость частицы в любой момент времени равнялась нулю, ее положение не изменялось.

Из-за взаимодействий молекул с бесконечно массивной наночастицей импульс системы, если не предпринимать дополнительные меры, перестает сохраняться, и заданная в начальный момент скорость потока \mathbf{U}_0 достаточно быстро уменьшается до нуля. Тепловая скорость молекул при этом увеличивается, поскольку кинетическая энергия системы остается постоянной. Для сохранения стационарного потока использовались особым образом модифицированные периодические граничные условия. При каждом столкновении молекул с наночастицей фиксировалось значение x -компоненты потерянного молекулой импульса. Далее, при пересечении какой-либо молекулой правой стенки ячейки она переносилась на левую стенку, причем ее скорость увеличивалась на величину, равную запомненной потере импульса на частице, деленной на массу молекулы. Таким образом, средняя скорость потока поддерживалась постоянной. Однако описанная процедура перерасчета скорости

при пересечении границы приводит к возрастанию кинетической энергии системы. Чтобы этого не происходило, при пересечении какой-либо молекулой границ, перпендикулярных осям y и z , соответствующим образом уменьшались y и z компоненты скорости молекулы.

Необходимость искусственно поддерживать баланс импульса и энергии возникает и при использовании технологии моделирования силы, использованной авторами ([140]; [256]). При этом наша технология обладает определенными преимуществами. Так, область, где происходит искусственное управление скоростями молекул жидкости, в нашей работе локализована вблизи стенок канала, а в цитированных работах на каждом шаге расчета эволюции вносятся поправки в скорости молекул всей ячейки (рис. 4.8).

Далее, для стабилизации течения авторы [140, 256] вынуждены использовать дополнительную стенку в направлении, перпендикулярном направлению потока (см. рис. 4.8).

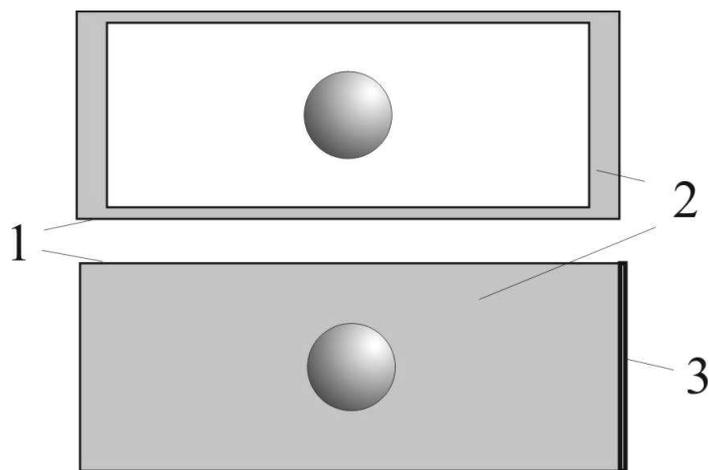


Рисунок 4.8 – . Сравнение технологий моделирования силы, использованных в данной работе (сверху) и в работах [140, 256]. 1 – границы канала, 2 – область искусственного воздействия на скорости молекул жидкости, 3 – дополнительная стенка

Кроме того, в этих работах ставится цель изучения силы при движении частицы с постоянной скоростью, однако реально моделируется неравновес-

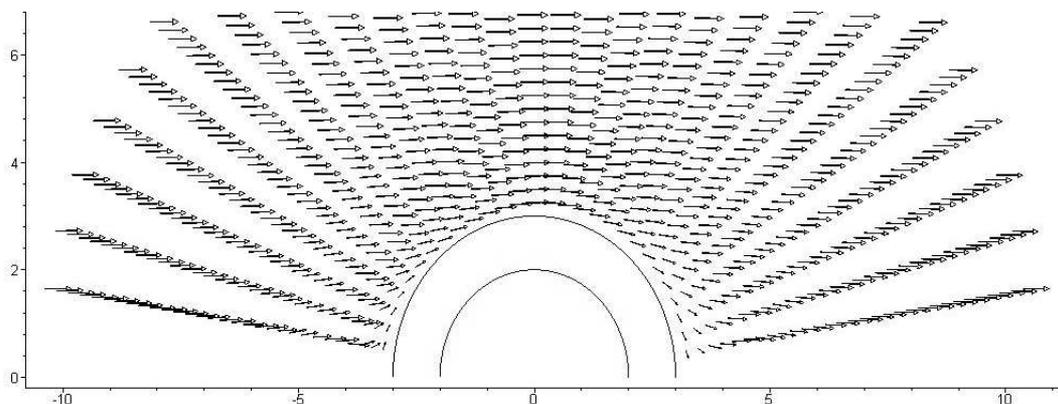


Рисунок 4.9 – Фрагмент поля скорости молекул в системе отсчета, связанной с наночастицей диаметра $\sigma_p = 2\sigma$ (σ – диаметр молекул). Окружность меньшего радиуса соответствует границе наночастицы, большего – границе зоны, недоступной для центров молекул из-за эффекта экранирования

ный процесс, в котором тяжелой частице сообщается скорость, превышающая ее тепловую скорость, а далее исследуется релаксация системы. При этом, хотя скорость частицы остается практически постоянной, сила в релаксационном процессе изменяется из-за появления флуктуаций концентрации и скорости молекул базовой жидкости, описанных в предыдущем разделе. В статьях [140, 256] это не учитывается.

В нашей технологии моделирования скорости молекул несущей жидкости внутри ячейки моделирования искусственно не изменяются, тем не менее, поле скорости молекул (рис. 4.9, 4.10) вдали от наночастицы обладает хорошей однородностью, а все возмущения локализованы вблизи частицы и вызваны взаимодействием потока молекул с ней, имеющим реальную физическую природу. Таким образом, модифицированные граничные условия не нарушают однородности поля скорости. Также можно отметить отсутствие в данной ситуации вихревых структур, обнаруженных при нестационарном процессе релаксации скорости наночастицы.

Были изучены зависимости силы сопротивления от скорости набегающего потока и от диаметра наночастицы. Для наночастиц радиусом $R = 2r \div 4r$

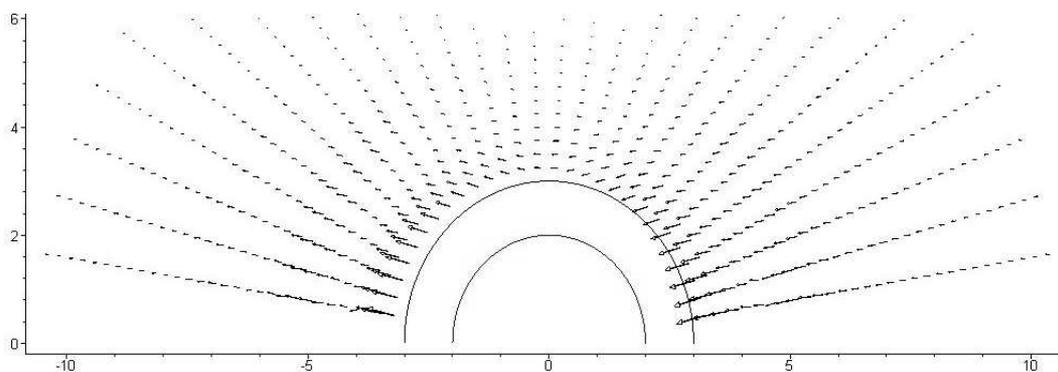


Рисунок 4.10 – . Поле скорости молекул в системе отсчета, движущейся со скоростью потока

зависимость силы от скорости является линейной. При изменении скорости потока в 10 раз от 0.04ν до 0.4ν (где ν – тепловая скорость молекул) отношение действующей на наночастицу силы к силе Стокса изменяется не более, чем на 5 %, что сопоставимо с погрешностью расчетов. При этом значения силы сопротивления оказываются близкими к соответствующим значениям силы Стокса с граничными условиями прилипания. Для наночастицы, размер которой в 3-4 раза больше размеров молекул, сила на 5÷7% меньше силы Стокса. При уменьшении диаметра наночастицы до двух диаметров молекул отношение силы к силе Стокса еще более уменьшается, и различие составляет уже примерно 10%. Отметим, что в упоминавшихся выше экспериментальных работах по измерению диффузии наночастиц нормированная силы сопротивления также уменьшалась при уменьшении отношения диаметров частицы и молекулы.

Близость значений силы сопротивления при движении частицы с постоянной (или почти постоянной) скоростью к силе Стокса наблюдалось и в других работах по моделированию [140, 219, 256]. В статье [140] закон Стокса считался априори справедливым и по нему определялся эффективный радиус наночастицы. Этот радиус получился равным 3.1 молекулярных радиуса r , что близко к реальному радиусу, равному трем молекулярным радиусам. В

работе [256] получено несколько меньшее значение ($2.81 r$), однако отличие находится в пределах погрешности моделирования.

Тем не менее, данное обстоятельство не означает, что формулы Стокса–Эйнштейна можно применять для определения коэффициентов диффузии наночастиц. Как будет показано в разделе 4.3.2, особенности взаимодействия наночастицы с несущей жидкостью при тепловом движении существенно иные, этот процесс нестационарный и силу сопротивления в нем нельзя охарактеризовать линейной зависимостью от скорости. Установленные при стационарном движении наночастицы закономерности говорят о том, что граничные условия прилипания, по-видимому, остаются справедливыми даже для наночастиц сверхмалых размеров. Отмеченные же отличия коэффициентов диффузии крупных молекул и наночастиц от закона Стокса–Эйнштейна вызваны не изменением характера граничных условий, а многостадийностью процесса релаксации скорости наночастиц и следующим из этого невыполнением соотношения Эйнштейна.

4.3.2. Сила сопротивления при тепловом движении

Расчеты силы, действующей на находящуюся в тепловом равновесии с несущей жидкостью наночастицу проводились в ячейке моделирования двух типов. Первая была аналогична изображенной на рис. 4.7, но имела кубическую форму. Во втором случае изучалась сила сопротивления в наноканале между двумя параллельными пластинами. Важно, что наночастица имела конечную массу, ее скорость изменялась в процессе эволюции системы, направленное движение молекул в канале отсутствовало. Взаимодействия молекул между собой и наночастицей моделировались потенциалом твердых сфер.

Для расчета силы сопротивления использовался следующий алгоритм. Эволюция системы исследовалась после того, как в ней устанавливалось рав-

новесное состояние. По достижении равновесного состояния, измерялась скорость наночастицы \mathbf{U}_0 . Далее, при каждом столкновении одной из молекул с частицей измерялся переданный частице импульс и угол θ между направлением скорости \mathbf{U}_0 и линией, соединяющей центр частицы и точку касания частицы и молекулы. Измеряя импульс, переданный за малый интервал времени, рассчитывалась сила $\mathbf{f}(\theta, t)$, действующую на единичный элемент поверхности наночастицы. Релаксация начальной скорости задается проекцией этой силы на направление \mathbf{U}_0 : $f_U(\theta, t) = [\mathbf{f}(\theta, t) \cdot \mathbf{U}_0]/U_0$. Интегрированием по поверхности наночастицы определяется полная сила сопротивления

$$F(t) = \int f_U(\theta, t) dS.$$

Представив ее в виде $F(t) = \gamma(t)\mathbf{U}(t) \cdot \mathbf{U}/U_0$, где $\mathbf{U}(t)$ – значение скорости частицы в момент t , можно получить коэффициент сопротивления $\gamma(t)$. Дополнительно рассчитывались сила сопротивления и коэффициент сопротивления вдоль каждого из трех направлений в пространстве. Рассмотрим сначала особенности силы сопротивления в открытой системе. В качестве примера на рис. 4.11 приведены данные расчетов нормированного коэффициента сопротивления $\mu = \gamma/6\pi\mu R$ для наночастицы с радиусом $R = 4r$ и массами $M/m = 200$ (кривая 1), 100 (кривая 2), 50 (кривая 3) в жидкости плотностью $\alpha = 2$ (где α , как и ранее, отношение объема ячейки к объему плотной упаковки молекул). Метки здесь – результаты расчетов, время измеряется в средних временах свободного пробега молекул.

Видно, что коэффициент сопротивления не остается постоянным в процессе теплового движения наночастицы. Релаксационная область этого коэффициента достаточно протяженная, около 30 времен свободного пробега молекул несущего газа. В ее начале сила сопротивления, действующая на наночастицу, в $2 \div 3$ раза больше силы Стокса. Начальное значение нормированного коэффициента сопротивления μ_0 слабо зависит от массы частицы,

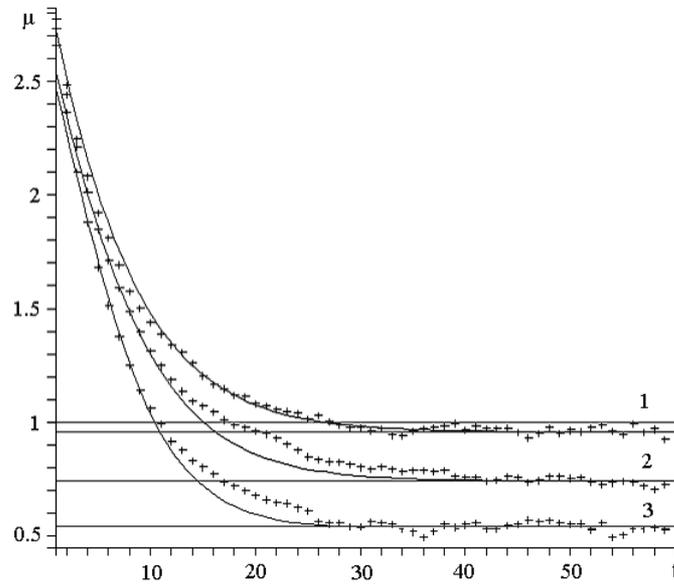


Рисунок 4.11 – Зависимость от времени коэффициента сопротивления $\mu = \gamma/6\pi\mu R$ в открытой системе. Метки — результаты расчетов, сплошные линии — аппроксимации 4.19

при одинаковом радиусе его изменения при варьировании массы не превышают 7%. С ростом радиуса наночастиц отклонение начальной силы сопротивления от закона Стокса увеличивается. Зависимость μ_0 от радиуса хорошо описывается линейной функцией

$$\mu_0 = c_1 R/r + c_2, \quad (4.18)$$

при плотности $\alpha = 2.0$ коэффициент $c_2 = 0.68$, значения c_1 немного изменяются при варьировании массы наночастицы. Так, $c_1 = 0.475$ при $M/m = 25$ и $c_1 = 0.508$ при $M/m = 100$. С течением времени коэффициент сопротивления уменьшается и выходит на некоторое стационарное значение μ_∞ , которое меньше соответствующего значения коэффициента сопротивления Стокса. Значение μ_∞ возрастает с увеличением массы наночастицы и для массивных частиц приближается к коэффициенту Стокса. При $M/m = 200$, $R/r = 4$ отличие составляет около 4%.

Систематическое моделирование силы сопротивления при тепловом движении наночастицы показало, что коэффициент сопротивления нестационарен, его удается описать следующей корреляцией

$$\mu(t) = \frac{M[a_1 \exp(-t/\tau_1)/\tau_1 + a_2 \exp(-t/\tau_2)/\tau_2]}{a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2)}, \quad (4.19)$$

где τ_1, τ_2 – времена релаксации, a_1, a_2 – постоянные, определяющие вклад первого и второго участков релаксации скорости частицы, $a_1 + a_2 = 1$.

Для выяснения области применимости полученных результатов было проведено моделирование силы сопротивления для наножидкостей с плотностями $\alpha = 5, 10$. Результаты показывают, что и в таких системах применение закона Стокса является некорректным. Прежде всего, коэффициент сопротивления, как и ранее при $\alpha = 2$, монотонно уменьшается от начального значения μ_0 до некоторого постоянного значения μ_∞ . В более разреженной системе отношение μ_0/μ_∞ , то есть диапазон изменения коэффициента сопротивления в процессе релаксации скорости, уменьшается (см. для сравнения табл. 4.1, 4.2).

Далее, было установлено, что с уменьшением плотности и максимальные μ_0 , и стационарные μ_∞ значения коэффициента сопротивления также уменьшаются (табл. 4.3, 4.4). Более того, при $\alpha = 10$ даже максимальные значения коэффициента в исследованном диапазоне параметров всегда меньше значения коэффициента Стокса. Это, в частности, приведет к тому, что формула Стокса будет давать существенно заниженные значения коэффициента диффузии в этой области плотностей.

Аппроксимация (4.18) остается верной и для диапазона плотностей $\alpha = 5 \div 10$. Максимальные значения μ_0 слабо зависят от массы частицы. Можно также отметить, что с уменьшением концентрации молекул зависимость μ_0 от радиуса наночастицы ослабевает. Значения коэффициентов s_1, s_2 для трех плотностей и $M/m = 100$ приведены в таблице 4.5. Оба коэффициента

уменьшаются с уменьшением плотности.

Таблица 4.1 – Значения μ_0/μ_∞ при разных массах наночастицы и плотностях системы. $R/r = 3$

M/m	α		
	2	5	10
50	3.32	2.22	1.46
100	2.63	2.05	1.43
200	2.32	1.89	1.40

Таблица 4.2 – Значения μ_0/μ_∞ при разных массах наночастицы и плотностях системы. $R/r = 4$

M/m	α		
	2	5	10
50	4.91	3.32	-
100	3.69	2.48	1.62
200	2.90	2.18	1.55

Таблица 4.3 – Зависимость μ_0 от массы, размеров наночастиц и плотности несущей среды

M/m	$R/r = 2$			$R/r = 3$			$R/r = 4$		
	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$	$\alpha = 10$	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$	$\alpha = 10$	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$	$\alpha = 10$
200	1.764	-	0.68	2.274	1.55	0.82	2.773	1.872	0.966
100	1.714	1.162	0.663	2.19	1.535	0.793	2.73	1.835	0.938
50	1.67	-	0.659	2.146	1.507	0.781	2.65	1.279	0.923
25	1.64	-	-	2.11	-	-	2.59	-	-

Таблица 4.4 – Зависимость μ_∞ от массы, размеров наночастиц и плотности несущей среды

M/m	$R/r = 2$			$R/r = 3$			$R/r = 4$		
	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$	$\alpha = 10$	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$	$\alpha = 10$	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$	$\alpha = 10$
200	0.955	-	0.54	0.98	0.82	0.59	0.96	0.86	0.62
100	0.89	0.75	0.52	0.83	0.75	0.56	0.74	0.74	0.58
50	0.795	-	0.52	0.65	0.68	0.53	0.54	0.54	0.51
25	0.57	-	-	0.4	-	-	0.28	-	-

Таблица 4.5 – Коэффициенты c_1, c_2 аппроксимации (4.18). $M/m = 100$

	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$	$\alpha = 10$
c_1	0.508	0.292	0.143
c_2	0.687	0.664	0.394

Значения параметров аппроксимации (4.19) приведены в таблицах приложения А, однако для удобства практического применения этого соотношения необходимо было определить зависимости этих параметров от свойств нанодисперсной системы. Это было сделано, ниже приведены формулы для расчета констант a_1, a_2 и времен релаксации

$$\frac{\tau_2}{\tau} = \frac{b_1 M}{m + b_2}, \quad \frac{\tau_1}{\tau} = d_2 - \frac{d_1 R}{r}, \quad \frac{a_2}{a_1} = \frac{k_1 M}{m - k_2}, \quad (4.20)$$

где τ – время свободного пробега молекул среды. Проанализируем полученные аппроксимации. Из формулы (4.19) следует, что релаксация скорости наночастицы проходит в два этапа, характеризующимися сильно различающимися временами релаксации τ_1, τ_2 . Первый, который можно назвать кинетическим, связан с отдельными взаимодействиями наночастица-молекула, второй обусловлен взаимодействием частицы с микрофлуктуациями несущей

среды. Вклад каждого из этих процессов в релаксацию скорости и силу сопротивления определяется константами a_1 , a_2 . Данные таблицы 4.6 показывают, что вклад второго механизма увеличивается при увеличении массы частицы и уменьшении плотности среды. Время релаксации τ_2 , измеренное во временах свободного пробега, увеличивается с ростом массы частицы и плотности (табл. 4.7). Время релаксации τ_1 при $\alpha = 2$ уменьшается пропорционально увеличению радиуса наночастицы, но в более разреженных системах такая регулярная зависимость пропадает, τ_1 становится почти постоянной величиной, примерно равной 5τ . Следует заметить, что в этом случае роль первого механизма релаксации мала, и определить τ_1 достаточно сложно.

Таблица 4.6 – Коэффициенты k_1 , k_2 аппроксимации a_1/a_2 (4.20)

M/m	R/r = 2			R/r = 3			R/r = 4		
	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$	$\alpha = 10$	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$	$\alpha = 10$	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$	$\alpha = 10$
k_1	0.085	-	0.52	0.047	0.074	0.17	0.022	0.062	0.134
k_2	1.07	-	3.8	1.03	0.55	2.17	0.39	2.36	6.1

Таблица 4.7 – Коэффициенты b_1 , b_2 аппроксимации τ_2 (4.20)

M/m	R/r = 2			R/r = 3			R/r = 4		
	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$	$\alpha = 10$	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$	$\alpha = 10$	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$	$\alpha = 10$
b_1	0.65	-	0.57	0.34	0.43	0.35	0.26	0.27	0.22
b_2	10.2	-	2.5	17.8	7.0	2.75	18.6	10.5	5.8

Таблица 4.8 – Коэффициенты d_1 , d_2 аппроксимации τ_1 (4.20), $\alpha = 2$

	M/m = 25	M/m = 50	M/m = 100
d_1	1.75	2.2	2.2
d_2	10.0	13.0	14.2

4.3.3. Сила, действующая на частицу в наноканале

Задача изучения силы сопротивления движению частицы в стесненных условиях (в наноканалах, нанопорах) также является актуальной и востребованной многими современными технологиями, в частности технологиями микросистемной техники. Для определения влияния ограничивающих движение наночастицы стенок на силу сопротивления было проведено МД-моделирование теплового движения наночастицы в канале между двумя плоскими параллельными пластинами, расстояние h между которыми варьировались.

Как и в случае открытой системы, коэффициент сопротивления движению оказывается нестационарным. Однако, наличие стенок канала существенно изменяет не только численные значения коэффициента сопротивления, но и характер его релаксации. Рис. 4.12 демонстрирует, что сила сопротивления при малом размере канала ($h=10$ диаметров молекул σ) сначала уменьшается, а затем начинает увеличиваться и далее снова уменьшаться. Такое поведение силы не характерно ни для открытой системы, ни для каналов большей высоты. Кроме того, сила сопротивления в малом канале на начальном этапе релаксации существенно (на 25% и более) превышает силу в открытой системе.

Периодический характер силы сопротивления связан с периодичностью движения частицы в наноканале. Если ее скорость в некоторый момент времени была направлена, например, вверх, то после столкновения с верхней стенкой направление движения изменится, и частица начнет двигаться к противоположной стенке. После столкновения с ней ее скорость снова будет направлена вверх. Именно второе столкновение вносит основной вклад в замедление релаксации скорости наночастицы (на временах $10 \div 20$ времен свободного пробега в системе, соответствующей кривой 1 рис. 4.12).

Были изучены зависимости силы взаимодействия наночастицы с несущей

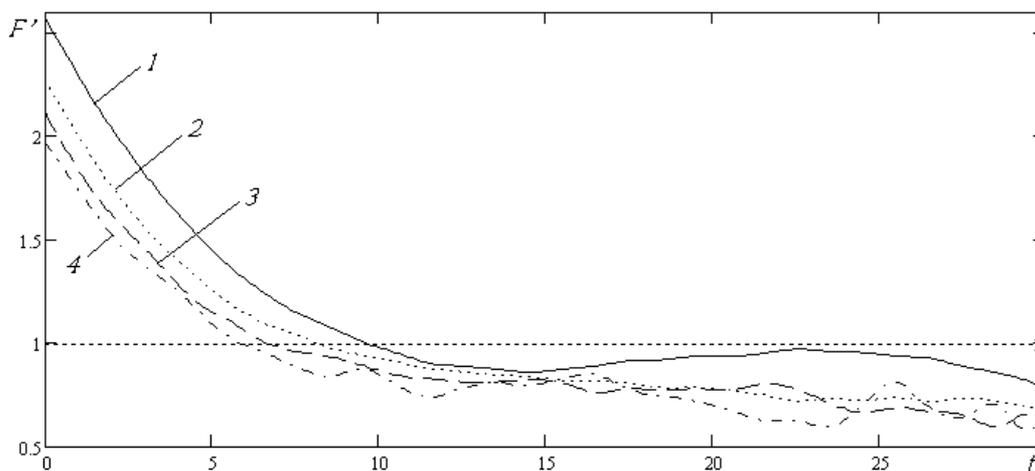


Рисунок 4.12 – Зависимости от времени нормированной на значения силы Стокса силы сопротивления, действующей на наночастицу в канале (кривая 1 – $h = 10\sigma$, 2 – $h = 15\sigma$, 3 – $h = 20\sigma$), и в открытой системе (кривая 4)

щей средой от параметров системы. На рис. 4.13 представлены зависимости от обратной высоты канала отношения коэффициентов сопротивления \mathbf{f} в канале и открытой системе в начальный момент релаксации наночастицы (при $t = 0$ на рис. 4.12). Результаты получены для наночастиц одинакового радиуса и различной массы ($M/m = 25, 50$). Видно, что стенки канала сильнее влияют на релаксацию скорости более массивной частицы. Процесс релаксации скорости в микроканале обусловлен двумя механизмами: взаимодействием с молекулами несущей среды и со стенкой. Если взаимодействие со стенкой происходит одинаково для наночастиц любой массы (частица просто меняет направление нормальной компоненты скорости), то столкновения молекул несущей среды интенсивнее замедляют частицы меньшей массы. Поэтому относительный вклад столкновений со стенкой для таких наночастиц выше, что и иллюстрирует рис. 4.13. Уменьшение расстояния между стенками канала приводит к увеличению количества столкновений со стенками и соответственному увеличению величины \mathbf{f} . Ее зависимость от высоты канала

хорошо описывается аппроксимацией следующего типа

$$\mathbf{f} = 1 + A/h, \quad (4.21)$$

в которой коэффициент A зависит от массы и размера наночастиц, а также плотности несущей среды. Для системы с параметрами, соответствующими рис. 4.13, этот коэффициент равен $A = 6.5$ для $M/t = 50$ и $A = 4.45$ для $M/t = 25$.

Увеличение радиуса наночастицы при фиксированной массе приводит к уменьшению отношения коэффициентов сопротивления. Причиной этого является отмеченное выше влияние на этот коэффициент интенсивности обмена импульса при столкновениях с молекулами. При одинаковой массе наночастиц оно сильнее выражено для частиц большего диаметра.

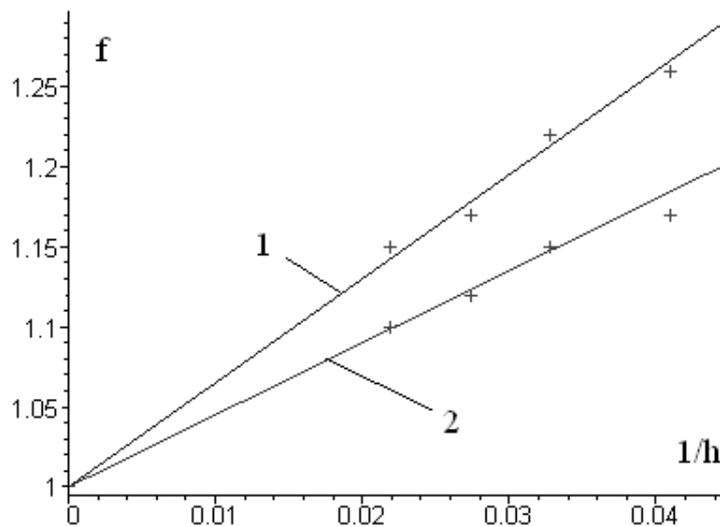


Рисунок 4.13 – Зависимости от обратной высоты канала отношения коэффициентов сопротивления в канале и открытой системе в начальный момент релаксации наночастицы. Линии 1 и 2 – аппроксимации результатов для

$$M/t = 50 \text{ и } 25 \text{ соответственно. } R/r = 2, \alpha = 5$$

Глава 5

Коэффициенты переноса наножидкостей

В этой главе диссертации приводится описание методик и результатов молекулярно-динамического моделирования коэффициента диффузии наночастиц (раздел 5.2), эффективных коэффициентов сдвиговой вязкости и теплопроводности наножидкостей (разделы 5.3, 5.4 соответственно). Эти коэффициенты являются наиболее важными с точки зрения различных приложений. Приведенные материалы были ранее опубликованы, в частности в следующих работах [9, 10, 77, 78, 81–84, 237, 243, 248–250].

5.1. Методика определения коэффициентов переноса

Для определения коэффициента диффузии наночастицы D использовалось соотношение

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\tau_\infty} \chi_{vv} dt, \quad (5.1)$$

представляющее из себя формулу Грина–Кубо, в которой бесконечный верхний предел заменен на время выхода коэффициента диффузии на платовое значение τ_∞ . Автокорреляционная функция скорости наночастицы χ_{vv} определялась методом МД с помощью следующего соотношения

$$\chi_{vv} = \langle \mathbf{v}_p(0) \cdot \mathbf{v}_p(t) \rangle = \frac{1}{K} \sum_{i=0}^K \mathbf{v}_p(i\Delta t) \cdot \mathbf{v}_p(i\Delta t + t), \quad (5.2)$$

где \mathbf{v}_p — скорость наночастицы, а K — число измерений, которое превышало 10^5 .

Основы методики моделирования коэффициентов вязкости η и теплопроводности λ рассмотрим сначала на примере гомогенной молекулярной системы. В этом случае эти коэффициенты переноса соответствуют величинам

$\mu_{2\alpha 2\alpha}^s$ и $\mu_{3\alpha 3\alpha}$ обобщенных определяющих соотношений (1.44, 1.45). Входящие в эти выражения микроскопические тензор напряжений и вектор потока тепла $\hat{\mathbf{J}}'_{2\alpha}$, $\hat{\mathbf{J}}'_{3\alpha}$ для изотропной гомогенной системы с нулевой средней скоростью молекул¹ имеют следующий вид (см. 1.14)

$$\begin{aligned}\mathbf{J}^\eta &\equiv \hat{\mathbf{J}}'_{2\alpha} = m \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{ij} \mathbf{r}_{ij}, \\ \mathbf{J}^\lambda &= \sum_{j=1}^N m_j \mathbf{v}_j E_j + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \mathbf{v}_j \cdot \mathbf{F}_{ij} \mathbf{r}_{ij},\end{aligned}\quad (5.3)$$

Здесь N – число молекул или частиц, \mathbf{v}_i и E_i – скорость и энергия i -ой молекулы, \mathbf{r}_{ij} , \mathbf{F}_{ij} – радиус-вектор, соединяющий центры i -ой и j -ой молекул и сила взаимодействия между ними соответственно.

Коэффициенты вязкости и теплопроводности η и λ определяются через интегралы от осредненных временных корреляционных функций потока импульса χ_η и потока тепла χ_λ (см. 1.46)

$$\eta = \frac{1}{VkT} \int_0^{\tau_\infty} \chi_\eta d\tau, \quad \lambda = \frac{1}{VkT^2} \int_0^{\tau_\infty} \chi_\lambda d\tau, \quad (5.4)$$

$$\chi_\eta = \langle \mathbf{J}^\eta(t) : \mathbf{J}^\eta(t + \tau) \rangle, \quad \chi_\lambda = \langle \mathbf{J}^\lambda(t) \cdot \mathbf{J}^\lambda(t + \tau) \rangle$$

Однако, прямой расчет коэффициентов η и λ с использованием формул Грина-Кубо является невозможным в случае, когда сила взаимодействия \mathbf{F}_{ij} сингулярна. В частности, это относится к моделированию межмолекулярного взаимодействия потенциалом твердых сфер. В этой ситуации для определения коэффициентов переноса удобно использовать соотношения Эйнштейна–Гельфанда [178] С математической точки зрения этот подход основывается на том, что каждому микроскопическому потоку J ставится в соответствие динамическая характеристика G , такая, что $\dot{G} = J$. Выполнение

¹ если скорость не равна нулю, можно перейти в сопровождающую систему отсчета

классических уравнений движения и независимость результатов от выбора начального времени s приводят к тому, что выражение

$$\int_0^t \langle \dot{G}(s) \dot{G}(s+t) \rangle dt$$

для достаточно большого времени s является идентичным выражению

$$\frac{1}{2t} \langle \Delta G^2 \rangle \equiv \frac{1}{2t} \langle [G(s+t) - G(s)]^2 \rangle \quad (5.5)$$

либо

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle [G(s+t) - G(s)]^2 \rangle,$$

если система находится в равновесном состоянии. Так, для коэффициента теплопроводности динамическая переменная G является векторной величиной и определяется следующим образом

$$\mathbf{G} = \sum_{I=1}^N m_i \mathbf{r}_i E_i,$$

поскольку именно в этом случае $\dot{\mathbf{G}} = \mathbf{J}^\lambda$. Следовательно, сам коэффициент теплопроводности можно записать в виде

$$\lambda = \frac{1}{2V k T^2} \left\langle \left[\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i(s+t) E_i(s+t) - \mathbf{r}_i(s) E_i(s) \right]^2 \right\rangle. \quad (5.6)$$

Эту формулу уже можно применять для расчетов коэффициента теплопроводности, однако в целях оптимизации алгоритма удобнее пользоваться эквивалентным ей соотношением, построенным на основе величины $\Delta \mathbf{G}$, определенной равенством (5.5). Воспользуемся тождеством

$$\Delta \mathbf{G} = \int_s^{s+t} \dot{\mathbf{G}}(\gamma) d\gamma$$

и учтем, что для модели абсолютно твердых гладких сфер энергия молекулы имеет следующий вид $E_i = m_i \mathbf{v}_i^2/2$. Тогда

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{G}} &= \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{r}_i m_i \mathbf{v}_i^2}{2} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{v}_i m_i \nu_i^2}{2} + \mathbf{r}_i m_i \mathbf{v}_i \cdot \dot{\mathbf{v}}_i \right), \\ \Delta \mathbf{G} &= \int_s^{s+t} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{v}_i m_i \nu_i^2}{2} \right) d\gamma + \int_s^{s+t} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i m_i \mathbf{v}_i \cdot \dot{\mathbf{v}}_i d\gamma. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Первое слагаемое описывает перенос энергии за счет движения молекул, второй – за счет их взаимодействия. Назовем их соответственно кинетическим ($\Delta \mathbf{G}_k$) и потенциальным ($\Delta \mathbf{G}_p$) вкладами в $\Delta \mathbf{G}$. Первый интеграл можно легко рассчитать, если учесть, что в промежутках между столкновениями скорость и энергия каждой молекулы не изменяются. Следовательно,

$$\Delta \mathbf{G}_k = \sum_{coll} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{v}_i m_i \nu_i^2}{2} \right) s_{coll}, \quad (5.8)$$

где первое суммирование означает суммирование по промежуткам между столкновениями, s_{coll} — время между двумя последовательными столкновениями. Значение в скобках в формуле (5.8) рассчитывалась в начальный момент времени и далее изменялось лишь при столкновениях, причем достаточным оказывалось скорректировать его лишь для столкнувшейся пары молекул. Это существенно упростило алгоритм и сократило время расчета.

Потенциальная часть $\Delta \mathbf{G}$ содержит ускорение молекулы, которое можно выразить через силу взаимодействия, учтя при этом, что эта сила отлична от нуля лишь в моменты столкновений t_{coll}

$$\Delta \mathbf{G}_p = \int_s^{s+t} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{F}_{ij} d\gamma = \sum_{coll} \int_s^{s+t} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \mathbf{v}_i \cdot \Delta \mathbf{p}_i \delta(\gamma - t_{coll}) d\gamma = \sum_{coll} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \mathbf{v}_i \cdot \Delta \mathbf{p}_i,$$

где $\Delta \mathbf{p}_i$ — изменение импульса i -ой молекулы при столкновении. Поскольку в каждом столкновении участвуют лишь две молекулы (обозначим их j и k)

и, кроме того, общий импульс системы сохраняется, окончательно получим

$$\Delta \mathbf{G}_p = \sum_{coll} (\mathbf{r}_k \mathbf{v}_k - \mathbf{r}_j \mathbf{v}_j) \cdot \Delta \mathbf{p}_k. \quad (5.9)$$

Подставляя выражения (5.8), (5.9) в (5.5), получим формулу для определения коэффициента теплопроводности, который можно разделить на три компонента: кинетический, потенциальный и перекрестный

$$\lambda = \lambda^K + \lambda^C + \lambda^p, \quad (5.10)$$

$$\lambda^K = \frac{1}{2VkT^2} \frac{d}{dt} \left(\sum_{coll} \sum_{i=1}^N (\mathbf{v}_i m_i \nu_i^2) s_{coll} \right)^2,$$

$$\lambda^C = \frac{1}{2VkT^2} \frac{d}{ds} \left(\sum_{coll} \sum_{i=1}^N (\mathbf{v}_i m_i \nu_i^2) s_{coll} \cdot \sum_{coll} (\mathbf{r}_k \mathbf{v}_k - \mathbf{r}_j \mathbf{v}_j) \cdot \Delta \mathbf{p}_k \right),$$

$$\lambda^p = \frac{1}{2VkT^2} \frac{d}{ds} \left(\sum_{coll} (\mathbf{r}_k \mathbf{v}_k - \mathbf{r}_j \mathbf{v}_j) \cdot \Delta \mathbf{p}_k \right)^2.$$

Аналогичную процедуру можно провести для коэффициента сдвиговой вязкости. Динамическая переменная G в этом случае является тензорной величиной и имеет вид $G_{xy} = m \sum_{i=1}^N \dot{x}_i y_i$. При расчете производной \dot{G}_{xy} был использован тот факт, что в момент времени t_{coll} , соответствующий столкновению между частицами i и j , она содержит два потенциальных вклада $m\ddot{x}_i y_i$ и $m\ddot{x}_j y_j$. Так как изменение импульса частицы i $\Delta \dot{x}_i$ равно по модулю и противоположно по направлению изменению импульса частицы j , потенциальные вклады могут быть переписаны как $m\ddot{x}_i y_{ij}$ или $F_{ij}^x y_{ij}$, где $F_{ij}^x = m\Delta \dot{x}_i \delta(t - t_{coll})$ — x компонента силы, действующей частицей j на i и y_{ij} — y компонента радиус-вектора, соединяющего эти частицы. Поэтому величину ΔG_{xy} можно рассчитать по формуле

$$\Delta G_{xy} = \int_s^{s+t} \dot{G}_{xy}(\gamma) d\gamma = \sum_{coll} \left(m \sum_{i=1}^N \dot{x}_i y_i \right) s_{coll} + \sum_{coll} m \Delta \dot{x}_i y_{ij}. \quad (5.11)$$

Сумма в скобках в правой части (5.11) рассчитывалась в начальный момент время t и корректировалась при столкновениях. После перерасчета эта сумма умножалась на время между столкновениями s_{coll} . Вторая сумма рассчитывалась непосредственным измерением изменений импульса молекул при столкновениях, которые произошли в пределах временного интервала t . Окончательно, коэффициент сдвиговой вязкости, как и коэффициент теплопроводности, представляется в виде суммы кинетического, потенциального и перекрестного компонентов

$$\eta = \eta^K + \eta^C + \eta^P, \quad (5.12)$$

$$\eta^K = \frac{1}{2VkT} \frac{d}{dt} \left(\sum_{coll} m \sum_{i=1}^N (\dot{x}_i \dot{y}_i) s_{coll} \right)^2,$$

$$\eta^C = \frac{1}{2VkT} \frac{d}{dt} \left(\sum_{coll} m \sum_{i=1}^N (\dot{x}_i \dot{y}_i) s_{coll} \sum_{coll} m \Delta \dot{x}_i \dot{y}_{ij} \right),$$

$$\eta^P = \frac{1}{2VkT} \frac{d}{dt} \left(\sum_{coll} m \Delta \dot{x}_i \dot{y}_{ij} \right)^2.$$

Для получения более точных результатов характеристики (5.10), (5.12) рассчитывались в разные моменты времени и затем усреднялись.

Расчеты вязкости и теплопроводности проводились для чистых жидкостей, смесей и для наножидкостей. Метод расчета эффективных коэффициентов переноса смесей и наножидкостей не отличался от описанной выше методики, только в формулах (5.10), (5.12) суммирование по молекулам одного сорта дополнялось суммированием по молекулам другого сорта или частицам, диффузионные потоки компонентов занулялись переходом в систему координат, движущуюся со скоростью, равной средней скорости каждого компонента.

В дальнейшем в качестве единиц измерения расстояний, массы и времени везде, где это отдельно не оговорено, используются радиус, масса молекул

несущей среды и среднее время свободного пробега τ_λ .

Результаты моделирования диффузии наночастиц сравнивались с коэффициентами диффузии, предсказываемыми теориями Энскога (5.18) и Эйнштейна-Ланжевена (4.9). Следует заметить, что теория Энскога не является замкнутой и требуют знания парной конфигурационной функции распределения g_2 . Она вычислялась по формуле, полученной в работе [205]

$$g_2(\sigma) = \frac{[1 - \xi_M + 2(1 + Q)^{-1}(Q\xi_p + \xi_f)] [1 - \xi_M + (1 + Q)^{-1}(Q\xi_p + \xi_f)]}{(1 - \xi_M)^3} \quad (5.13)$$

$$\xi_M = \xi_p + \xi_f, \quad \xi_p = \frac{\pi}{6}n_p\sigma_p^3, \quad \xi_f = \frac{\pi}{6}n_f\sigma_f^3, \quad Q = \frac{\sigma_f}{\sigma_p}.$$

Коэффициент вязкости молекул в формуле (5.16) определялся согласно теории Энскога [98]

$$\eta = \eta_0 \left[\frac{1}{g_2(\sigma_f)} + 0.8b\rho + 0.7614(b\rho)^2 g_2(\sigma_f) \right],$$

$$\rho = \frac{mN_f}{V}, \quad b = \frac{2\pi\sigma_f^3}{m}, \quad \eta_0 = 1.016 \frac{5}{16\sigma_f^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}}.$$

Время релаксации определялось соотношением $\tau = 1/\gamma$, так что гидродинамическая теория дает $\tau_h = 1/\gamma_s$, а теория Энскога — $\tau_E = 1/\gamma_E$.

Результаты моделирования вязкости и теплопроводности наножидкостей сравнивались с соответствующими значениями, вычисленными по модифицированной теории Энскога [104]

$$\eta_E = \eta_E^K + \eta_E^C + \eta_E^p, \quad \lambda_E = \lambda_E^K + \lambda_E^C + \lambda_E^p, \quad (5.14)$$

$$\eta_E^K = \frac{\eta_0}{g_2}, \quad \eta_E^C = 0.8\eta_0 b\rho, \quad \eta_E^p = 0.761\eta_0 (b\rho)^2 g_2,$$

$$\lambda_E^K = \frac{\lambda_0}{g_2}, \quad \lambda_E^C = 1.2\lambda_0 b\rho, \quad \lambda_E^p = 0.7574\lambda_0 (b\rho)^2 g_2,$$

$$\rho = \frac{mN}{V}, \quad b = \frac{2\pi\sigma^3}{3m}, \quad \eta_0 = 1.016 \frac{5}{16\sigma^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}}, \quad \lambda_0 = 1.025 \frac{75}{64\sigma^2} \sqrt{\frac{k^3T}{m\pi}}.$$

Здесь σ и m — диаметр и масса молекул. Отметим, что формулы (5.10), (5.12) позволяют исследовать зависимость коэффициентов переноса от времени расчета t . Рассчитав производную по времени от этой зависимости, можно определить и значения корреляционных функций χ_η и χ_λ , непосредственный расчет которых, как уже упоминалось, невозможен. Это позволило получить важную информацию о характере затухания корреляций.

5.2. Диффузия наночастиц в жидкостях

Коэффициент диффузии является ключевым в ряду кинетических коэффициентов, поскольку диффузия частиц во многом определяет остальные транспортные свойства дисперсных систем. Обладая однотипной с другими коэффициентами методикой расчета, коэффициент диффузии в то же время является наиболее простым с точки зрения алгоритма его определения.

Несмотря на то, что развитие нанотехнологий давно сделало актуальнейшей задачей исследование диффузии наночастиц, до сих пор нет единого мнения относительно того, как следует описывать этот процесс. Ясно, что способ описания должен зависеть от типа несущей среды (жидкость, плотный или разреженный газ), а также от соотношения масс и размеров частицы и молекул. Традиционно используются два основных подхода для описания движения крупных молекул и взвешенных наночастиц. Во-первых, это феноменологическая теория броуновского движения А. Эйнштейна [106, 107] и П. Ланжевена [40], согласно которой на броуновскую частицу в жидкости действует систематическая сила сопротивления и некоторая случайная сила, обусловленная соударениями частицы с молекулами среды. В качестве силы сопротивления используется сила Стокса, выражение для которой получено при аналитическом решении задачи равномерного движения одиночной сфе-

рической частицы в несжимаемой жидкости

$$\mathbf{F} = -3\pi\eta\sigma_p\mathbf{v}_p = -\gamma_s M\mathbf{v}_p, \quad (5.15)$$

здесь η — вязкость среды, σ_p , M — диаметр и масса сферической броуновской частицы, \mathbf{v}_p — скорость частицы относительно среды, γ_s — коэффициент сопротивления. Уравнение (5.15) предсказывает экспоненциальное затухание начальной скорости частицы, причем время релаксации равно $1/\gamma_s$. Коэффициент диффузии броуновской частицы D_h равен

$$D_h = kT/M\gamma_s. \quad (5.16)$$

Для броуновских частиц эта теория хорошо подтвердилась на практике и дала возможность П. Перрену определить число Авогадро [225]. Вместе с тем, проблема адекватности применения закона Стокса для диффузии наночастиц является непростой. Можно указать по-крайней мере два принципиальных вопроса, ставящих под сомнение применение формул (5.15,5.16) в этой области. Первый состоит в возможности описания законом Стокса, полученным при решении задачи стационарного обтекания частицы, нестационарного процесса релаксации ее скорости. Второй связан с тем, что закон (5.15) основан на гидродинамическом описании дисперсной системы. Однако, наночастицы имеют размеры порядка гидродинамического физически бесконечно малого для несущей среды масштаба, и правомерность гидродинамических методов необходимо доказывать.

Второй способ описания диффузии дисперсных частиц связан с использованием кинетической теории газов. Однако и на этом пути существуют принципиальные трудности. Прежде всего, до сих пор отсутствует последовательная кинетическая теория жидкостей. Во-вторых, не известны законы взаимодействия частицы с молекулами. В-третьих, это взаимодействие является коллективным и нарушается гипотеза о парном характере столкновений,

используемая при выводе кинетических уравнений. Столкновения молекул с частицей не разнесены во времени. Лишь в модели твердых сфер времена взаимодействия равны нулю и столкновения молекул с частицей разделяются. Однако и в этом случае кинетическое уравнение удается записать лишь в том случае, когда размеры частицы много меньше длины свободного пробега несущего газа. Последнее имеет место лишь в молекулярных, мелко- и нанодисперсных газовзвесах [57]. Этими средами по существу и ограничено использование кинетических теорий дисперсных систем. Если несущей средой является разреженный газ твердых сфер, то коэффициент диффузии равен [104]

$$D = \frac{kT}{M\gamma_B}, \quad \gamma_B = \frac{8n\sigma^2}{3} \sqrt{\frac{2\pi mkT}{M(M+m)}}, \quad (5.17)$$

где γ_B — коэффициент силы сопротивления, действующей на частицу в разреженном газе, m — масса молекулы несущего газа, n — плотность газа, $\sigma = (\sigma_p + \sigma_f)/2$, σ_f — диаметр молекул.

В плотном газе твердых сфер, который с неплохой точностью описывается кинетическим уравнением Энскогога, коэффициент диффузии снова описывается формулой (5.17). В этом случае, однако, коэффициент сопротивления следует умножить на парную функцию распределения молекулы и частицы g_2 (3.31) в точке контакта [104]

$$D_E = kT/M\gamma_E, \quad \gamma_E = \gamma_B g_2(\sigma). \quad (5.18)$$

В то же время экспериментально показано, что для жидкостей это соотношение плохо применимо даже при описании диффузии молекул [159, 226], не говоря уже про наночастицы. Известны работы, где предлагается (5.18) использовать для жидкостей, вводя специальную поправку, учитывающую шероховатость молекул (см., например [159]), однако адекватные методики ее определения пока не разработаны. Таким образом, у нас нет строгих осно-

ваний описывать диффузию наночастиц ни одним из двух указанных способом. На это же указывают экспериментальные данные и полученные ранее результаты численных расчетов, приведенные в кратком обзоре ниже.

Экспериментальное исследование наночастиц осложнено рядом факторов. Отметим, в частности, существенное отличие их формы от сферической, трудности получения монодисперсных наносuspензий, образование кластеров. Поэтому наиболее достоверные результаты были получены для фуллеренов C_{60} , C_{70} , которые являются типичными наночастицами малого размера и близкой к сферической формы. При экспериментальном изучении диффузии фуллеренов было обнаружено, что в одних растворителях сила сопротивления оказывается меньше силы Стокса (например, в бензоле, дейтеробензоле и CS_2 [176, 189]), а в других - больше этой силы (в дихлорбензоле, дихлорметане [145]). Аномальная диффузия во втором случае объясняется тем, что фуллерены образуют кластеры с эффективным радиусом, существенно превышающим радиус отдельной молекулы фуллерена [6]. Однако, даже если образования кластеров не происходит, действующая на фуллерен сила сопротивления оказывается примерно в полтора раза меньше силы Стокса. В работе [176] отмечено, что согласие с законом Стокса все же наблюдается, если использовать граничные условия скольжения, коэффициент 3 в (5.15) при этом надо заменить на 2. Однако эксперименты по диффузии крупных молекул [132, 133, 159, 226] позволяют говорить, что это скорее случайность, и отличия от формулы Стокса вызваны именно малым размером фуллерена, а не типом взаимодействия молекул жидкости с поверхностью фуллерена.

В экспериментах было обнаружено, что коэффициент диффузии молекул в жидких растворителях всегда превышал значение, определяемое по формуле Стокса-Эйнштейна [159]. Это превышение составляло от 50% до 300%, причем оно зависело лишь от отношения радиуса молекул растворенного вещества и растворителя. Типичная зависимость коэффициента диффузии

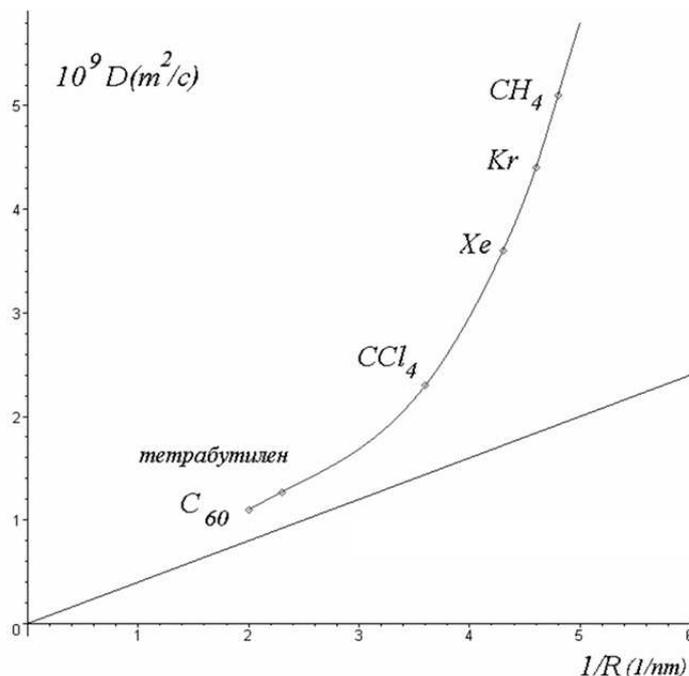


Рисунок 5.1 – Зависимость коэффициента диффузии молекул и фуллерена C_{60} от радиуса. Прямая линия соответствует закону Стокса–Эйнштейна, данные – из работы [255]

от радиуса молекулы приведена на рис. 5.1, растворителем являлся бензол, эффективный радиус молекул которого около 0.25 нм, данные приведены для температуры $T = 298$ К. С увеличением радиуса коэффициент диффузии молекул меньше отличается от расчета по формуле Стокса–Эйнштейна, однако систематическое отличие имеет место и в этом случае. В работе [159] построена эмпирическая зависимость коэффициента диффузии от радиуса молекул, однако причины и механизмы, приведшие к этой зависимости, не исследовались.

Из рисунка 5.1 видно, что и коэффициент диффузии фуллерена хорошо соответствует зависимости от радиуса коэффициентов диффузии молекул. Естественно сделать вывод, что для малых наночастиц отмеченные выше особенности диффузии молекул в жидкостях также имеют место. Таким обра-

зом, нет оснований считать, что коэффициент диффузии наночастиц можно определять по формуле Стокса-Эйнштейна даже с поправками на граничные условия. Необходимо отметить, что выражения (5.16) и (5.18) определяют два разных предельных случая диффузии взвешенной частицы: гидродинамический и кинетический. Им соответствуют и два разных механизма диффузии. В первом случае — это диффузия крупной макроскопической твердой частицы в жидкости, во втором — диффузия молекулы в разреженной молекулярной среде. Четкого представления о механизмах диффузии в промежуточной области до сих пор нет. Задачей настоящей работы является изучение диффузии и релаксации скорости наночастиц, размер которых — $10 \div 10^2$ ангстрем, в плотном газе и жидкости. Размер частиц в этом случае превышает длину свободного пробега молекул, и коллективные эффекты взаимодействия молекул вносят существенный вклад в транспортные характеристики частицы. Именно в такой ситуации наиболее эффективным исследовательским инструментом является метод молекулярной динамики. Однако систематических исследований нанодисперсных систем этим методом не проводилось. Отчасти это связано с недостаточной производительностью компьютеров, поскольку для расчета гетерогенной системы с сильно различающимися массами и радиусами необходимо использовать большую ячейку, включающую много молекул.

Тем не менее существует несколько работ с расчетами гетерогенной системы. Так, в работе [179] рассчитывался коэффициент диффузии уединенной частицы в среде молекул того же размера. Всего в расчетах молекул было 107. Плотность среды выбиралась равной $V/V_0 = 1.6$ и 3, где V — объем ячейки, а V_0 — объем плотной упаковки. В основном изучалась диффузия легкой частицы, $M/m = 1/5625, 1/100, 1/4, 1, 4$. Были вычислены автокорреляционные функции скорости. Результаты носят качественный характер, они сравнивались с теорией Энскага. Было показано, что релаксация и легких,

и тяжелых частиц ($M/m = 4$) существенно отличается от диктуемой теорией Энскога, причем степень этого отличия растет с увеличением различия в массах. Однако, если для легких частиц эти различия заметны на временах порядка десяти времен свободного пробега, то для тяжелой зафиксировано наличие долговременного хвоста (отличия заметны вплоть до времен порядка 50 времен свободного пробега).

В статье [114] дополнительно рассмотрена ситуация, когда размер пробной частицы был меньше размера молекул окружения $\sigma_p/\sigma_f = 1/2, 1/4$. Здесь же был рассчитан коэффициент диффузии для нескольких крупных молекул и проведено сопоставление расчетных и экспериментальных данных, которое выявило неплохое качественное и даже количественное согласование тех и других.

В серии работ Дж. Эрпенбека [156–158] рассчитывались коэффициенты переноса эквимольной бинарной системы твердых сфер с $m/M = 0.03$ и $\sigma_f/\sigma_p = 0.4$ в широком диапазоне плотностей: $V/V_0 = 1.5 \div 20$. Было установлено, что при низкой плотности коэффициенты переноса смеси соответствуют значениям, вычисленным по теории Энскога, тогда как при больших плотностях наблюдаются существенные отличия от теории. Необходимо отметить, что для получения поправок на конечность использованного в расчетах числа частиц и влияния долговременных участков автокорреляционных функций использовалась так называемая теория связанных мод, так что полученные здесь результаты нельзя считать строгими.

В работе [148] изучалась гетерогенная смесь твердых сфер с $M/m = 0.6 \div 10$ и $\sigma_p/\sigma_f = 1.2 \div 2$ при больших плотностях и различном соотношении концентраций. Вычислялся коэффициент диффузии примесных частиц. Однако коэффициент диффузии уединенной частицы был получен лишь методом экстраполяции.

Весьма интересной и важной является работа [255]. Здесь рассчитыва-

лась автокорреляционная функция скорости частицы, масса которой равна $M = 8m$, а ее диаметр $\sigma_p = 2\sigma_f$ или $3\sigma_f$. Во всех случаях плотность среды предполагалась высокой $V/V_0 \sim 2.0$. Авторы отмечают, что в расчетах можно выделить два участка релаксации скорости частицы, которые они связывают с «энскоговским» механизмом релаксации и наличием «гидродинамического хвоста» АКФС. Причем первый этап является экспоненциальным с временем релаксации, близким к времени релаксации, определяемым теорией Энскога, а второй степенным и пропорциональным $t^{-3/2}$. Ранее именно такое степенное затухание корреляционной функции в численных расчетах было обнаружено в гомогенной системе твердых сфер [111]. Подобный характер затухания χ_{vv} в жидкости предсказывался и в ряде теоретических работ (см., например, [99, 141, 286]). По сути, этими работами и исчерпывается литература, связанная с изучением релаксации одиночной частицы в молекулярной среде.

5.2.1. Автокорреляционная функция скорости наночастицы

Для моделирования диффузии применялась система, аналогичная описанной в главе 4. Ячейка моделирования кубической формы содержала одну наночастицу и $N_f = 3 \cdot 10^3 \div 10^4$ молекул. Взаимодействие наночастицы с молекулами и молекул между собой описывалось законом твердых упругих сфер. Поскольку свойства системы вблизи области фазового перехода не исследовались, начальное расположение молекул не влияло на свойства в состоянии равновесия, и применялась расстановка в узлах кубической решетки. Параметр плотности α в расчетах варьировался в пределах от 2 до 75. Он определялся таким образом $\alpha = (V - V_p)\sqrt{2}/\sigma_f^3 N_f$. Видно, что α совпадает с эффективным параметром плотности в жидком состоянии α_{fp}^l (3.42). Отношение диаметров наночастицы и молекулы σ_p/σ_f изменялось от 1 до 4, а масс M/m от 1 до 300. Автокорреляционная функция скорости наночастицы

определялась с помощью соотношения 5.2.

На рис. 5.2 представлены временные зависимости нормированной функции $\psi_{vv} = \chi_{vv} / \langle v_p^2 \rangle$ в логарифмическом масштабе для частиц с $\sigma_p = 4\sigma_f$ при $\alpha = 4.8$ и разных соотношениях масс $M/m = 5 \div 300$.

Во всех случаях, как и для однокомпонентной системы, можно выделить два качественно различных участка релаксации, соотношение между которыми меняется с изменением соотношения масс частицы и молекулы. При малых массах частицы хорошо прослеживается начальный экспоненциальный участок релаксации. При отношении масс, равном 1, 2 и 3, время релаксации на этом участке с высокой точностью согласуется с временем τ_E (см. таблицу 1 приложения Б). Другой характерной особенностью представленных на этих рисунках кривых является прямолинейность второго долговременного участка релаксации. Кривые нарисованы в логарифмическом масштабе, поэтому второй этап релаксации корреляционной функции наночастиц также имеет экспоненциальный характер.

Как уже отмечалось, существование второй области релаксации известно давно и для гомогенной системы [112] и для уединенной броуновской частицы [255]. Согласно гидродинамической теории [99, 141, 153, 286] асимптотика автокорреляционной функции скорости на больших временах должна подчиняться закону трех вторых (3.38). Это положение давно устоялось и является общепринятым. В то же время численным экспериментом оно подтверждено достаточно надежно лишь для однородной молекулярной системы. На это же указывают и весьма точные расчеты автокорреляционной функции скорости, представленные в предыдущей главе диссертации.

Для нанодисперсной системы автору известна лишь одна работа [255], где подобное утверждение также делается. В ней рассчитывалась автокорреляционная функция скорости частицы с массой $M = 8m$ и диаметром $\sigma_p = 2\sigma_f$ и $3\sigma_f$. Число молекул в ячейке было соответственно 102 и 94.

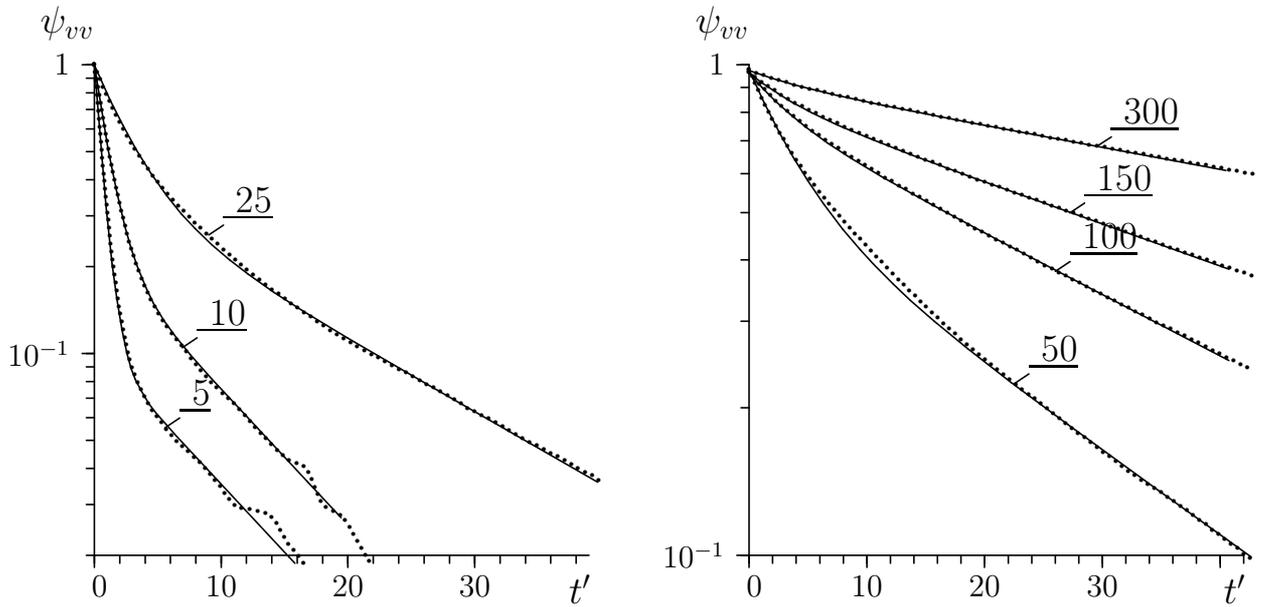


Рисунок 5.2 – Функция ψ_{vv} наночастицы (\cdots) и аппроксимация выражением (5.19) (—). $\sigma_p/\sigma_f = 4$ и $M/m = 5, 10, 25, 50, 100, 150, 300$

В [255] обнаружены два участка функции ψ_{vv} — первый, экспоненциальный с временем релаксации, близким к τ_E , и гидродинамический, который пытаются аппроксимировать степенным законом. Однако результаты [255] получены на сравнительно небольших временах ($t \sim 20\tau_\lambda$) и не позволяют точно определить характера релаксации ψ_{vv} , особенно на втором участке. Кроме того, число молекул в ячейке и число реализаций в расчетах также были малыми, что привело к низкой точности результатов.

Для проверки этих результатов было проведено моделирование системы, подобной системе в [255], однако с более высокой статистической точностью. Кроме того, была исследована эволюция частиц с приведенными выше характеристиками в системе с $N_f = 1000$. Сравнение полученных при этом ψ_{vv} с соответствующей функцией, приведенной в статье [255], показано на рис. 5.3. Прежде всего, полученные кривые оказались значительно более гладкими, что связано с большей статистикой. На первом релаксационном участке со-

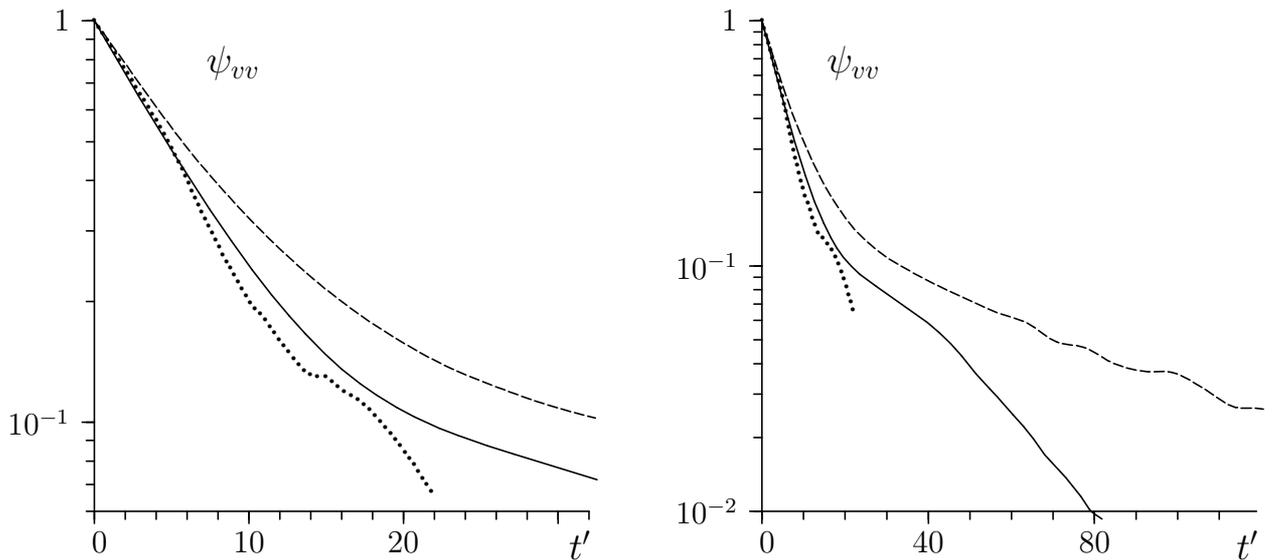


Рисунок 5.3 – Функция ψ_{vv} частицы с $R_p = 3R_f$ и $M = 8m$: данные из работы [255] (\cdots), результаты моделирования автора с $N_f = 96$ ($-$), с $N_f = 1000$ ($- -$)

гласование результатов удовлетворительное, на втором же, при $t \gtrsim 17$ результаты согласуются значительно хуже. Более того, при 94 молекулах точность расчетов чрезвычайно низкая и характер релаксации существенно меняется при увеличении числа молекул до 1000. Важно подчеркнуть, что степенного затухания автокорреляционной функции не наблюдается.

Об отсутствии областей релаксации АКФС наночастиц, описываемых степенным законом (3.38) свидетельствует приведенные на рис. 5.4 данные. Здесь представлена зависимость от времени функций $\psi_{vv}^{-2/3}$. Выполнение закона (3.38) означало бы наличие прямых участков на графиках, чего не наблюдается. Можно сделать вывод, что в исследованном диапазоне параметров системы эволюция АКФС наночастицы хорошо описывается суммой двух экспонент

$$\psi_{vv} = a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2), \quad a_1 + a_2 = 1. \quad (5.19)$$

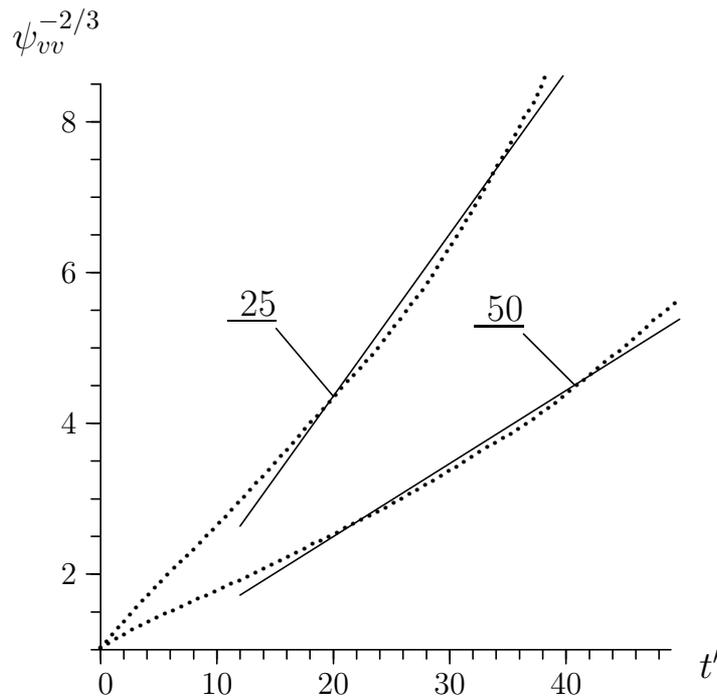


Рисунок 5.4 – Функция $\psi_{vv}^{-2/3}$ наночастицы (\cdots) и аппроксимация степенной функцией (3.38) (—). $\sigma_p/\sigma = 4$ и $M/m = 25, 50$

Поскольку АКФС наночастицы определяется действующей на нее силой сопротивления, основные закономерности для параметров a_1 , a_2 , τ_1 , τ_2 совпадают с закономерностями соответствующих параметров аппроксимации 4.19. Здесь же следует отметить, что время τ_1 при малых массах близко к времени Энского в широком диапазоне плотностей несущей среды. С увеличением M/m время τ_E растет практически линейно, в то время как темп роста τ_1 замедляется (см. таблицы приложения Б). Время релаксации τ_2 при малых массах значительно превышает значения τ_E и τ_h , а при больших — приближается к времени τ_h . С уменьшением плотности несущего газа отношение τ_2/τ_1 уменьшается, соответственно уменьшается и угол «перелома» ψ_{vv} , построенной в логарифмических координатах. При $\alpha > 50$ автокорреляционная функция скорости наночастицы с точностью порядка 1-2 % описывается уже

одной экспонентой.

Таким образом, предложенные ранее и описанные в главе 4 модели коллективных эффектов взаимодействия наночастицы с молекулами несущей среды хорошо подтверждаются результатами моделирования АКФС наночастиц. Конечно, особенности диссипации импульса, приводящие для гомогенной жидкости к степенному затуханию АКФ по закону трех вторых (3.38) должны проявляться и для наночастиц. Однако если для молекул степенной участок на больших временах был определяющим, для наночастиц он пренебрежимо мал по сравнению со вторым экспоненциальным участком АКФС. Отмеченные выше особенности релаксации скорости наночастиц были подтверждены в работе [222], где использовалась другая модель взаимодействия наночастиц и молекул – потенциал Леннарда-Джонса.

5.2.2. Результаты моделирования коэффициента диффузии наночастиц

Коэффициент диффузии определялся с помощью соотношения (5.2). Строго говоря, статистическая теория требует выполнения интегрирования в пределах от нуля до бесконечности. Ясно, однако, что при достаточно больших временах χ_{vv} равна нулю и поэтому бесконечный предел интегрирования должен быть заменен конечным. Вместе с тем наличие второго, медленного участка релаксации функции χ_{vv} наночастиц предъявляет повышенные требования к времени интегрирования и размеру системы.

Результаты моделирования коэффициентов диффузии приведены на рис. 5.5, 5.6 и в таблицах приложения Б. На рисунках проиллюстрированы зависимости от массы коэффициентов \tilde{D} , \tilde{D}_E , нормированных на D_h , при различных радиусах наночастицы и плотностях среды². Из результатов, приведен-

² Коэффициент D_h частицы не зависит от ее массы и обратно пропорционален радиусу.

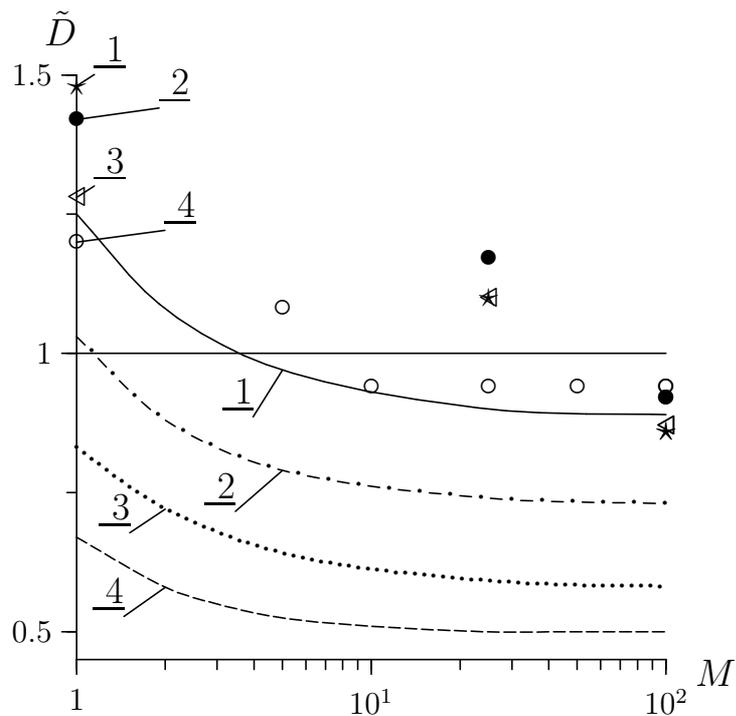


Рисунок 5.5 – Зависимость нормированных коэффициентов диффузии \tilde{D} (метки), \tilde{D}_E (линии) от соотношения масс при $\sigma_p/\sigma_f = 1, 2, 3, 4$; $\alpha = 4.8$

ных на рис. 5.5 видно, что при высокой плотности несущей среды характер зависимости $D(M/m)$ больше напоминает энскоговский: резкий спад при малых массах и стабилизация при $M/m \gtrsim 10$. При этом, однако, численные результаты расчетов ближе к соответствующим D_h , максимальные отклонения ($\sim 40\%$) наблюдаются при малых массах и радиусах. При $\sigma_p = 4\sigma_f$ коэффициент D превышает значение D_E примерно в два раза на всем интервале изменения отношения масс.

Из результатов, приведенных на рис. 5.6, следует отметить те, которые получены в наножидкости с меньшей концентрацией молекул несущей среды ($\alpha = 10$). Они примерно в полтора раза превышают значения, предсказываемые обеими теориями, при $M/m \gtrsim 5$.

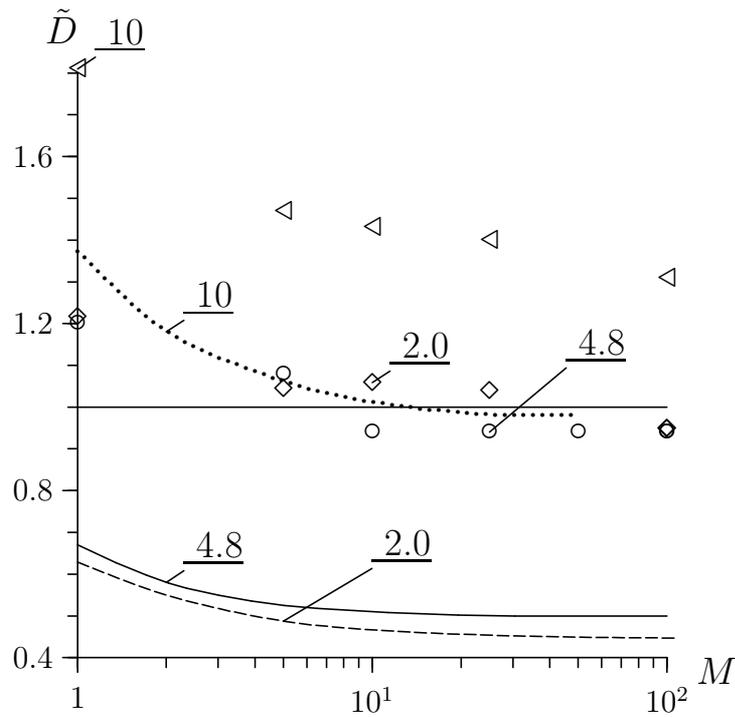


Рисунок 5.6 – Зависимость нормированных коэффициентов диффузии \tilde{D} (метки), \tilde{D}_E (линии) от соотношения масс при $\alpha=2.0, 4.8, 10.0$; $\sigma_p/\sigma_f=4$

Полученные результаты говорят о том, что существует диапазон плотностей молекул несущей среды, в котором ни соотношение Эйнштейна–Стокса, ни теория Энскога с полуэмпирическими поправками не позволяют рассчитывать коэффициент диффузии наночастиц.

Это утверждение подтверждается результатами, приведенными на рис. 5.7. Из него видно, что для системы с $M/m = 25$ и $\sigma_p/\sigma_f = 4$ такой диапазон охватывает значения $\alpha \sim 8 \div 40$. Видно также, что эта область является промежуточной между «гидродинамической» (с большими плотностями среды и размерами частиц) и «кинетической» энскоговской (верхняя часть графика). Именно в ней наиболее сильно проявляется описанный выше комбинированный механизм релаксации скорости, который можно назвать «наночастичным» (при этом $a_1 \sim a_2$, $0.4 \lesssim a_1 \lesssim 0.6$).

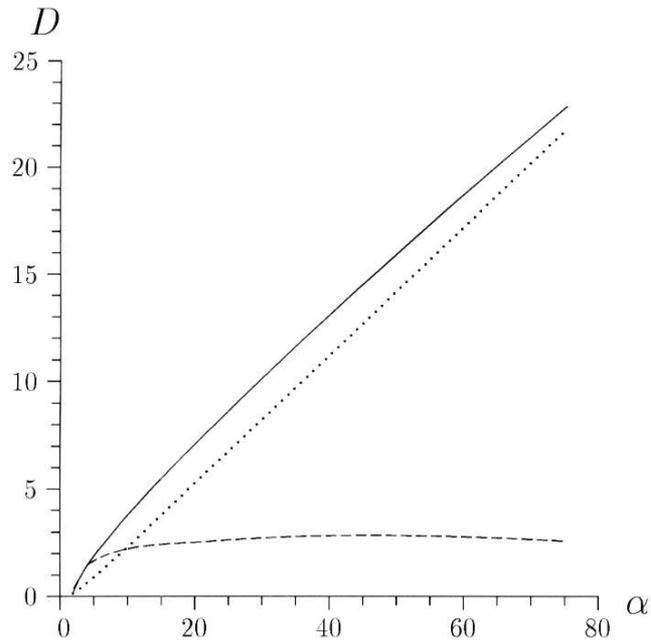


Рисунок 5.7 – Зависимость коэффициента диффузии D (—), D_E (---), D_h (···) от плотности при $\sigma_p/\sigma_f = 4$; $M/m = 25$

С изменением массы и радиуса частицы границы промежуточной области естественно будут сдвигаться.

Наконец, чтобы выяснить, насколько существенно сказывается конечность времени расчета χ_{vv} , то есть верхнего предела в интеграле (5.1), на результаты, была проведена серия расчетов коэффициента диффузии при различных значениях предела интегрирования. Полученные результаты сведены в таблице 5.1. Здесь коэффициент D вычислялся с максимальной точностью. D_{10} , D_3 , D_1 — коэффициенты диффузии, рассчитанные по χ_{vv} наночастицы, которая обрезалась соответственно на 10%, 3% и 1% ее максимального значения.

Таблица 5.1 – Зависимость коэффициента диффузии наночастицы от времени расчета

$$\chi_{vv} (\sigma_p = 4\sigma_f)$$

М	D_{10}/D	D_3/D	D_1/D	М	D_{10}/D	D_3/D	D_1/D
2	0.53	0.65	0.79	25	0.85	0.97	1.0
3	0.53	0.75	0.90	50	0.88	0.99	1.0
5	0.64	0.90	1.0	100	0.98	0.98	1.0
10	0.74	0.92	0.97	150	0.92	0.97	0.99

Результаты, приведенные в таблице, говорят о том, что учет АКФС на больших временах особенно важен при определении коэффициента диффузии легких наночастиц. Это обусловлено малыми временами релаксации легких частиц. Таким образом, для достаточно массивных наночастиц разумную точность вычисления коэффициента диффузии можно получить при сравнительно грубом определении соответствующей χ_{vv} .

Для верификации полученных результатов было проведено моделирование диффузии фуллерена C_{60} в бензоле C_6H_6 , результаты сопоставлялись с экспериментальными данными [176]. Фуллерен является типичной наночастицей малых размеров, с точки зрения моделирования он обладает рядом преимуществ. Во-первых, его форма близка к сфере, радиус которой достаточно точно определен различными методиками, в том числе электронной микроскопией, и равен $5.0 \cdot 10^{-8}$ см. Во-вторых, система фуллерены–жидкость является монодисперсной, в отличие от суспензий с наночастицами металлов и их оксидов. Молекула бензола, подобно фуллерену, имеет достаточно симметричную форму, ее эффективный радиус равен $3.0 \cdot 10^{-8}$ см, отношение масс фуллерена и молекулы бензола равно 9.28.

Была рассчитана автокорреляционная функция скорости одиночного фуллерена в бензоле, и по формуле (4.2) определен его коэффициент диффузии.

Объемная концентрация молекул бензола задавалась таким образом, чтобы коэффициент самодиффузии молекул бензола совпадал с экспериментальным значением. На наш взгляд, такой подход является более корректным и более простым, чем используемый в работе [159], где расчет производится в системе твердых гладких сфер, а результат затем пересчитывается на систему шероховатых сфер с помощью эмпирических поправок. Значение параметра плотности α для бензола получилось равным 1.49. В МД-моделировании использовалось $N \sim 3350$ молекул бензола.

Моделирование дало значение коэффициента диффузии фуллерена, равное $0.94 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. Экспериментально измеренное при комнатной температуре значение составляло $0.91 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. Погрешность эксперимента составляла около 10%, погрешность МД моделирования – около 5%. Таким образом, с учетом точности расчета и эксперимента, полученные в них результаты практически одинаковы. В то же время закон Эйнштейна–Стокса (с граничными условиями прилипания) предсказывает значение коэффициента диффузии фуллерена, равное $0.67 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. Погрешность превышает 40%.

Для тестирования описанной технологии определения коэффициента диффузии было определено значение коэффициента диффузия крупной молекулы тетрахлорида углерода CCl_4 в бензоле. Отношение радиусов молекул CCl_4 и C_6H_6 совсем небольшое (1.045), в то же время масса молекулы CCl_4 в 1.97 раза превосходит массу молекулы бензола. Полученное значение коэффициента диффузии тетрахлорида углерода в бензоле равно $2.03 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. Оно хорошо согласуется с экспериментальным значением, равным $1.95 \cdot 10^{-5}$ см²/сек [159], отличие не превышает 5%. Отметим, что для молекулы тетрахлорида углерода погрешность определения коэффициента диффузии с помощью закона Эйнштейна–Стокса еще выше, она превышает 50%.

Мы видим, что использование закона Эйнштейна–Стокса (4.9) приводит

к большим погрешностям при определении коэффициента диффузии наночастицы в жидкости. Конечно, можно априори считать верным соотношение (5.16), и подбирать параметр Стокса в нем так, чтобы описать результаты эксперимента. Однако такой подход может дать неправильное качественное представление о механизмах релаксации скорости наночастиц в жидкости. Дело в том, что формула (5.16) подразумевает экспоненциальное затухание начальной скорости частицы со временем релаксации $\tau = 1/C\pi\eta R$. В то же время представленные результатов моделирования (а также работы [219, 221]) продемонстрировали, что автокорреляционная функция скорости наночастиц не описывается одной экспоненциальной зависимостью, а содержит по крайней мере два участка релаксации.

Основываясь на соотношении (4.14) и подставляя его в (4.2), можно получить следующее выражение для коэффициента диффузии

$$D = \frac{kT}{M} \left(\frac{\alpha_1}{\gamma_1} + \frac{\alpha_2}{\gamma_2} \right), \quad \gamma_i = 1/\tau_i, \quad (5.20)$$

Конечно, этому выражению можно придать вид (5.16), введя эффективный коэффициент сопротивления γ_{eff}

$$\frac{1}{\gamma_{eff}} = \left(\frac{\alpha_1}{\gamma_1} + \frac{\alpha_2}{\gamma_2} \right). \quad (5.21)$$

Однако соотношение (5.20) несет больше информации о механизмах диффузии наночастицы, в частности, о двухстадийной релаксации ее скорости. Эмпирическая формула для коэффициента сопротивления, подобная (5.21), была предложена еще в конце 70-х годов прошлого века [185] и частично обоснована в более поздней работе [124], но соотношение (5.21) имеет два важных отличия. Во-первых, (5.21) опирается на точные результаты МД-моделирования автокорреляционной функции скорости наночастиц. Во-вторых, один из коэффициентов сопротивления γ_i в упомянутых работах определялся по гидродинамической формуле Стокса $\gamma_s = 6\pi\eta R$. Это означает, что γ_{eff} всегда

меньше коэффициента Стокса, а коэффициент диффузии должен всегда превышать значение D_s . В то же время результаты моделирования показывают, что это предположение не соответствует действительности.

Таким образом, коэффициент диффузии наночастиц является интегральной характеристикой и усредняет вклады каждого из двух механизмов релаксации. Несмотря на это, его численные значения существенно отличаются от соответствующих величин, определяемых и теорией Энского, и теорией Эйнштейна. Отличия проявляются наиболее сильно в области, где оба этих механизма играют существенную роль.

5.3. Вязкость наножидкостей

Говоря о вязкости дисперсных систем, надо понимать, что в общем случае процесс переноса импульса в них нельзя охарактеризовать одним общим коэффициентом вязкости (этот коэффициент называют эффективным). В частности, в быстропротекающих процессах при большом отношении масс молекул и дисперсных частиц типичным является многоскоростной режим течения системы. В этой ситуации необходимо вводить парциальные коэффициенты вязкости компонентов и коэффициенты межфазных сил (см. главу 1). Это справедливо и для коэффициента теплопроводности. Однако размеры и массы наночастиц достаточно небольшие, их локальное равновесие с несущей жидкостью устанавливается быстро, и после этого процессы переноса можно описывать эффективными коэффициентами вязкости и теплопроводности.

Эффективный коэффициент вязкости разреженных суспензий впервые был вычислен Эйнштейном [151], который учитывал влияние частиц на гидродинамическое поле скорости несущей жидкости и, как следствие, на тензор напряжений и коэффициент вязкости. Им было показано, что эффективный

коэффициент вязкости суспензии

$$\eta = \eta_0 [1 + (5/2)\phi], \quad (5.22)$$

всегда больше коэффициента вязкости несущей жидкости η_0 , здесь ϕ – объемная концентрация дисперсных частиц. Последующие эксперименты показали, что формула (5.22) справедлива лишь при $\phi \leq 10^{-3}$.

Позднее предпринимались многочисленные попытки обобщить теорию Эйнштейна на случай более высоких объемных концентраций. Условно эти работы можно подразделить на три группы. Во-первых, существует цикл работ, в которых гидродинамическими методами определялись поправки к полям скоростей и давлений несущей жидкости, обусловленные взаимным влиянием дисперсных частиц [119]. С другой стороны, эффективный коэффициент вязкости суспензий выводится методами неравновесной статистической механики [120]. Наконец к третьей группе относятся работы, в которых поля скоростей и давлений моделируются некоторыми стохастическими законами [161, 214]. Во всех перечисленных теориях получаются соотношения вида

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi + k\phi^2). \quad (5.23)$$

Коэффициент k , полученный в этих работах, лежит в диапазоне от $k = 5.9$ до $k = 6.2$. Сравнение с экспериментальными данными говорит о том, что для крупнодисперсных суспензий область применимости формулы (5.23) достигает $\phi \sim 0.3$. Предпринимались попытки построить и более общие соотношения. Так, в работе [271] получена корреляция

$$\eta(\phi) = \eta_0 g_2 \left(\frac{1 + 1.44\phi^2 g_2^2}{1 - 0.1241\phi + 10.46\phi^2} \right), \quad (5.24)$$

которая, по утверждению авторов, остается справедливой до концентраций $\phi \sim 0.5$, (g_2 в этой формуле – парная функция распределения).

Несмотря на то, что вязкость наножидкостей является чрезвычайно важным фактором происходящих в них процессов переноса, экспериментальные

данные по эффективной вязкости наножидкостей до последнего времени были достаточно противоречивы.

Так, в работе [270] измерялась вязкость наножидкостей циклогексан– SiO_2 с диаметром частиц 28, 46 и 76 нм. Авторы статьи [271] утверждают, что результаты этих измерений хорошо описываются построенными в данной статье аппроксимациями. В то же время данные работы [199], полученные для наножидкости этиленгликоль– SiO_2 со средним диаметром частиц 12 нм, с этими аппроксимациями не согласуются. Зависимости эффективного коэффициента вязкости двух наножидкостей: этиленгликоль– Al_2O_3 и вода– Al_2O_3 от объемной концентрации получены в [275] для частиц с размером около 28 нм. Полученные результаты, однако, столь различны, что не описываются никакой корреляцией, и авторы отмечают, что измеренные значения существенно зависят, по-видимому, не только от концентрации, но и от дисперсности наножидкости. Последнее перекликается с результатами, полученными для разреженных наногазовзвесей с помощью кинетической теории, в которых коэффициент вязкости наногазовзвеси существенно зависел от соотношения размеров и масс молекул несущей жидкости и наночастиц [74]. В работе [134] изучены зависимости коэффициента вязкости той же наножидкости от объемной концентрации наночастиц для частиц разного радиуса. Показано, что влияние частиц увеличивается с уменьшением их размера. Так, увеличение вязкости для объемной доли $\phi = 2\%$ составляет примерно 12% при $R = 18$ нм и примерно 100% при $R = 7.5$ нм.

Попытки описать полученные экспериментальные данные какими либо теоретическим формулами типа (5.23) или (5.24) не привели к успеху. Связано это с несколькими обстоятельствами. Прежде всего, в экспериментах принципиально не удастся создать монодисперсную наножидкость. Всегда имеется некоторое распределение частиц по размерам, контролировать которое практически не удастся. Далее, с ростом концентрации наночастиц на-

ножидкость может менять реологию. Так, в работе [199] показано, что при $\phi \geq 0.002$ наблюдается резкий рост эффективного коэффициента вязкости, который не описывается существующими формулами. Стоит, однако, снова подчеркнуть, что в этих экспериментах размер наночастиц менялся в достаточно широких пределах. В работе [134] изучено влияния формы наночастиц на эффективную вязкость. Получен достаточно естественный результат: наночастицы Al_2O_3 вытянутой формы сильнее увеличивают вязкость, чем сферические, при равной объемной доле.

Отсутствие надежных экспериментальных данных делает чрезвычайно важным МД-моделирование вязкости с контролируемым размером наночастиц, их концентрацией и т.п. Тем не менее работ в этом направлении практически нет. Объясняется это чрезвычайной сложностью проведения соответствующих расчетов. Для моделирования вязкости реальных наножидкостей даже с малыми частицами необходимы десятки и даже сотни тысяч молекул. Кроме того, такие расчеты оказываются очень продолжительными, так как временами релаксации системы различаются чрезвычайно сильно. Кинетическая теория наногазовзвесей экспериментальные данные указывают на то, что свойства переноса наножидкостей существенно зависят не только от объемных концентраций частиц, но также от их размеров, масс, а возможно и от других параметров. Косвенно на это указывают и результаты МД моделирования молекулярных смесей с заметно различающимися массами [208].

5.3.1. Коэффициент вязкости гомогенной системы

Моделирование гомогенных систем проводилось прежде всего для тестирования разработанного пакета программ и сравнения с результатами других авторов. Вместе с этим, однако, были изучены зависимости результатов от времени расчета, от числа частиц, исследована точность расчетов.

При вычислении коэффициентов вязкости чистой жидкости варьировалась плотность системы, измеряемая параметром α . На рис. 5.8 приведены зависимости значений коэффициента вязкости и его отдельных вкладов от времени расчёта $t' = t/\tau$, где τ – среднее время свободного пробега молекул. Видно, что в системе с очень высокой концентрацией молекул ($\alpha = 1.6$) время расчета должно быть сопоставимо с сорока – пятьюдесятью временами свободного пробега, что требует использования системы с большим числом молекул (10^4 и более).

Однако, с уменьшением концентрации требуемое время расчета резко снижается. Уже при $\alpha = 1.8$ и $t' \sim 20$ коэффициент вязкости практически перестает зависеть от времени расчета. Заметим, что в классической работе [113] коэффициент вязкости для системы плотностью $\alpha = 1.6$ и даже для $\alpha = 1.5$ определялся при $t' = 25$, что было вызвано малым количеством молекул в системе. Конечно, погрешность вычислений при этом значительна. Моделирование, выполненное с большим количеством молекул и на больших временах, показало, что она превышает 10%.

Полученные данные сравнивались с опубликованными ранее результатами других авторов. В таблице 5.2 указаны значения компонентов вязкости из работы [113] и результаты для аналогичных систем, полученные в данной работе (в скобках). Эти данные в большинстве случаев достаточно хорошо согласуются. То, что наши результаты в нескольких случаях не попадают в заявленный интервал погрешности, можно объяснить завышенной заявленной точностью расчётов в [113]. Для оценки точности были проведены расчёты коэффициента вязкости с аналогичным числом членов статистического ансамбля. Было получено, что ошибка вычисления достигает 10%, видно, что заявленная в [113] точность не достигается.

Аналогичным образом проводилось сопоставление с данными работы с [158] результатов моделирования коэффициента вязкости для бинарной сме-

си газов. В этом случае объём плотной упаковки $V_0 = N/\sqrt{2} \sum_a \nu_a \sigma_a^3$, где ν_a – молярная доля молекул диаметра σ_a , $a=1,2$. Моделировалась эквимольная смесь газов с отношением диаметров молекул $\sigma_1/\sigma_2 = 0.4$ и масс ($m_1/m_2 = 0.03$) (что соответствует смеси *He* – *Xe*. Определенные значения коэффициента вязкости с хорошей точностью совпадают с данными из [158], отличия не превышают заявленной в этой работе точности. Следует отметить, что результаты МД моделирования с точностью 3÷5% согласуются с экспериментальными значениями коэффициентов вязкости инертных газов.

Для оценки погрешности, вызванной конечным размером ячейки, были рассчитаны коэффициенты вязкости в системах с одинаковой концентрацией и разным числом молекул. Из полученных данных следует, что при плотности системы одной тысячи молекул достаточно для обеспечения точности в 1% (при достаточной статистике), с уменьшением плотности это число также уменьшается. Таким образом, ситуация существенно отличается от моделирования коэффициента самодиффузии, где для систем такой же плотности необходимы десятки тысяч молекул.

Это отличие обусловлено отличиями в величине гидродинамических «хвостов» автокорреляционной функции скорости χ_{vv} (5.2) и корреляционной функции χ_η (5.4), интеграл от которой по времени равен коэффициенту вязкости. Как уже упоминалось, прямой расчет такой функции невозможен для сингулярных потенциалов, поэтому мы для определения ее значений брали производную от полученных зависимостей коэффициента вязкости от времени расчета.

На рис. 5.9 приведено сравнение нормированных корреляционных функций χ_{vv} и χ_η молекул чистой жидкости при одинаковой плотности. Начиная с примерно с пяти времен свободного пробега значения χ_η почти на порядок меньше соответствующих значений χ_{vv} .

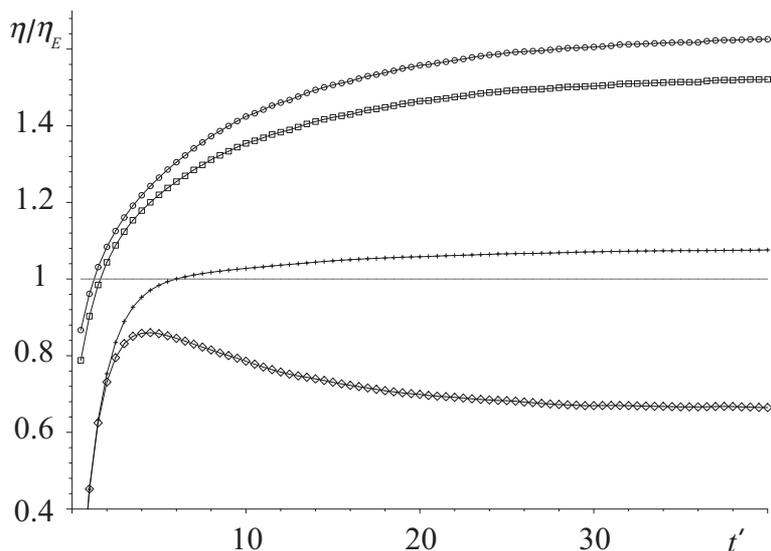


Рисунок 5.8 – Зависимость от времени коэффициента вязкости (\square) и его компонентов ($+$ – кинетического, \diamond – перекрестного, \circ – потенциального), при $\alpha = 1.6$, $N=512$

Таблица 5.2 – Нормированные значения коэффициента вязкости и его компонентов.

* – результаты для 500 частиц (у нас 512), остальные для 108 (у нас 125)

α	η/η_E	η^K/η_E^K	η^C/η_E^C	η^p/η_E^p
5	$0.99 \pm 0.05(0.98)$	$1.05 \pm 0.05(1.00)$	$0.90 \pm 0.07(0.96)$	$0.98 \pm 0.07(0.98)$
3	$1.02 \pm 0.01(1.00)$	$1.06 \pm 0.01(1.05)$	$1.01 \pm 0.03(0.98)$	$1.01 \pm 0.01(0.98)$
2	$1.11 \pm 0.06(1.05)$	$1.05 \pm 0.03(1.06)$	$0.87 \pm 0.07(0.86)$	$1.17 \pm 0.06(1.09)$
2*	$1.10 \pm 0.04(1.06)$	$1.13 \pm 0.03(1.08)$	$0.93 \pm 0.05(0.89)$	$1.13 \pm 0.05(1.10)$
1.8	$1.10 \pm 0.03(1.16)$	$1.08 \pm 0.02(1.06)$	$0.73 \pm 0.04(0.81)$	$1.16 \pm 0.03(1.22)$
1.6	$1.44 \pm 0.07(1.50)$	$1.08 \pm 0.02(1.06)$	$0.67 \pm 0.08(0.63)$	$1.54 \pm 0.08(1.60)$
1.5	$2.16 \pm 0.09(1.95)$	$1.13 \pm 0.05(1.09)$	$0.63 \pm 0.13(0.57)$	$2.31 \pm 0.09(2.08)$

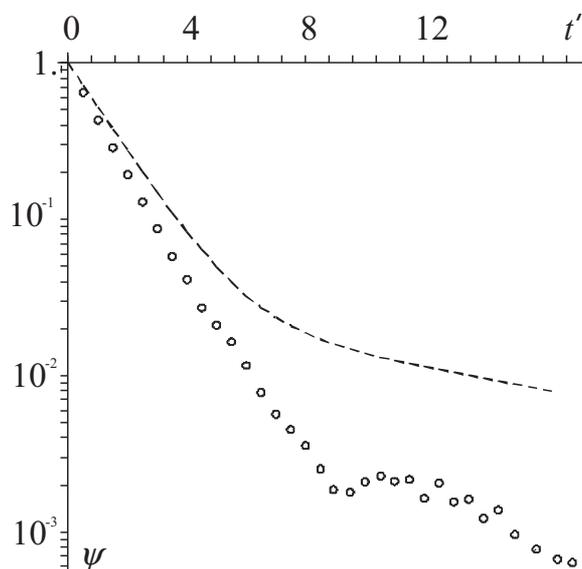


Рисунок 5.9 – Корреляционные функции χ_{vv} (штриховая линия) и χ_{η} (метки) молекул чистой жидкости

Связано это с более быстрым затуханием корреляций, соответствующих вязкости, по сравнению с диффузией. Так, например, кинетическая компонента χ_{η} пропорциональна четвертой степени скорости, а χ_{vv} — второй степени, естественно, первая из этих функций затухает быстрее. Таким образом, гидродинамические «хвосты» мало влияют на значения коэффициента вязкости, и этот коэффициент для гомогенной можно рассчитывать в системах с достаточно небольшим количеством молекул.

5.3.2. Коэффициент вязкости наножидкости

Для определения влияния наночастиц на коэффициент вязкости несущей жидкости измерялось отношение коэффициентов вязкости наножидкости и соответствующей гомогенной жидкости. В случае, когда объемная концентрация наночастиц высока, важным становится вопрос о том, как определять эффективную концентрацию молекул среды в наножидкости. Для того,

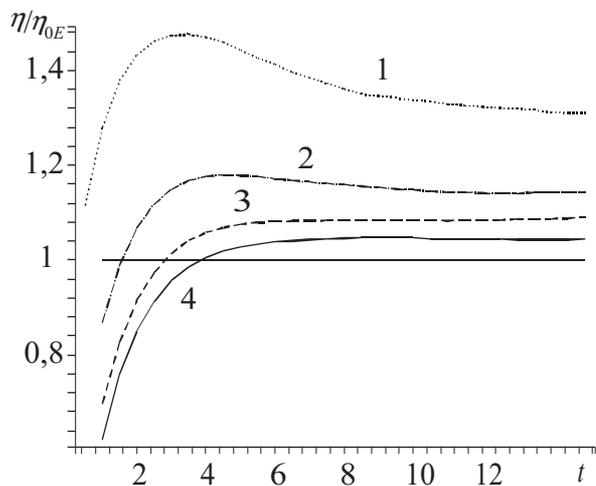


Рисунок 5.10 – Коэффициенты вязкости наножидкости при $\phi = 0.129$ (кривая 1), $\phi = 0.069$ (2), $\phi = 0.036$ (3), $\phi = 0.018$ (4), $\alpha = 5$, $M/m = 300$, $D/d = 10$

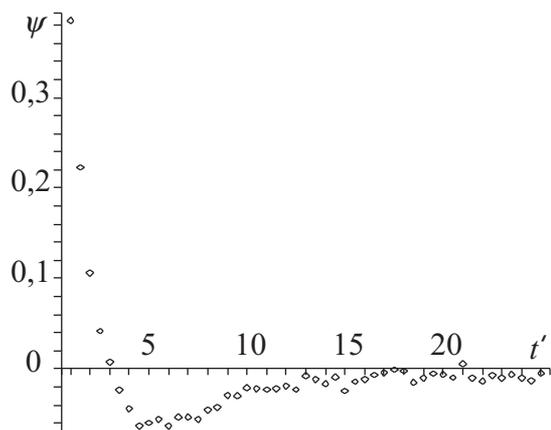


Рисунок 5.11 – Корреляционная функция χ_η наножидкости с $\phi = 0.129$, $\alpha = 5$, $M/m = 500$, $D/d = 10$

чтобы корректно решить эту проблему, в данной работе проводилось сопоставление коэффициентов вязкости наножидкости и чистой жидкости при одинаковом давлении. Последнее определялось по теореме вириала. Плотность гомогенной системы определялась параметром $\alpha = V/V_0$, где V – объем ячейки моделирования, $V_0 = N\sigma^3/\sqrt{2}$ – объем плотной упаковки N сфер диаметром σ . Отношение диаметров частицы σ_p и молекулы σ равнялось 3 и 4, число молекул в ячейке $N = 1500 \div 2500$, число частиц $N = 1 \div 8$. Взаимодействие молекул друг с другом и частицами описывалось законом твердых упругих сфер.

На рис. 5.10,5.11 представлены типичные зависимости от времени эффективного коэффициента вязкости наножидкости и ее корреляционной функции χ_η . Видно, что для аккуратного моделирования вязкости наножидкости несколько десятков времен свободного пробега молекул является достаточным временем интегрирования.

Результаты моделирования показывают, что добавление наночастиц во

всех случаях увеличивает вязкость несущей жидкости. Принципиальным фактом является то, что теория Эйнштейна не описывает поведение эффективной вязкости наножидкостей даже при малых концентрациях наночастиц. Установлено, что вязкость наножидкости определяется не только объемной концентрацией частиц, но и их массой и радиусом. Рис. 5.10 иллюстрирует влияние изменения массы наночастиц на эффективную вязкость системы. На нем приведены зависимости коэффициентов вязкости наножидкости η (различные метки) от объемной концентрации частиц разной массы, $\alpha = 5$, $\sigma_p/\sigma = 3$, $N \approx 1500$. При одинаковом радиусе и концентрации наночастиц более массивные сильнее увеличивают вязкость.

Данные, приведенные на рис. 5.13, позволяют понять характер зависимости коэффициента эффективной вязкости от размера наночастиц. Здесь приведены коэффициенты вязкости трех наножидкостей при разных отношениях радиусов R/r . При низких концентрациях наночастиц эффект увеличения коэффициента вязкости зависит от размера частиц не очень сильно. Однако с ростом объемной концентрации наночастиц коэффициент вязкости наножидкости с более мелкими частицами оказывается существенно выше, чем у наножидкости с крупными частицами. Так, например, коэффициенты вязкости наножидкостей с $R/r = 2$ и 4 при двухпроцентной объемной концентрации частиц различаются почти на сорок процентов

Вывод о том, что эффективная вязкость наножидкости зависит не только от объемной концентрации наночастиц, но и от их массы и размера, является одним из ключевых в данной работе. Отметим, что он был установлен по результатам МД моделирования, а затем подтвержден экспериментально, в частности в работах [88, 89], в которых были выполнены прецизионные экспериментальные измерения с учетом распределения наночастиц по размерам.

Установлено, что зависимость коэффициента вязкости от объемной кон-

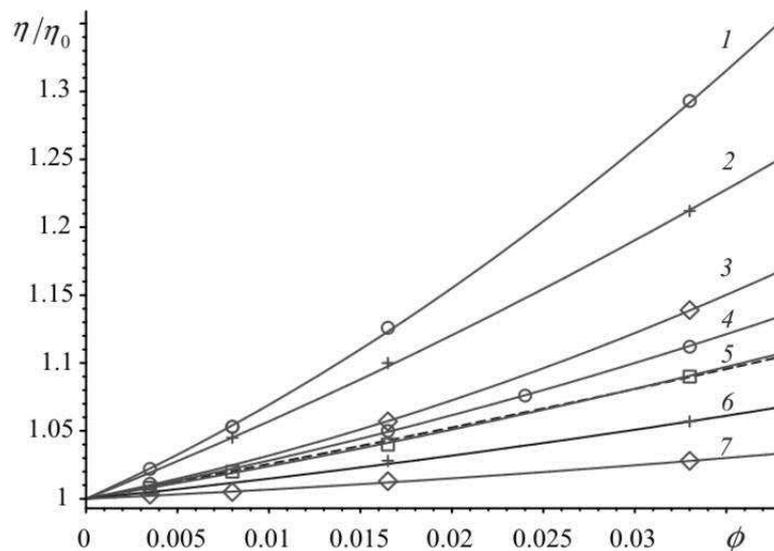


Рисунок 5.12 – Зависимость нормированного коэффициента вязкости наножидкости от объёмной концентрации частиц при различных отношениях масс частицы и молекулы. Кривые 1 ÷ 7 соответствуют $M/m = 500, 300, 150, 100, 50, 10, 0.5$. Штриховой линией показана аппроксимация (5.10), соответствующая теории Энскогога

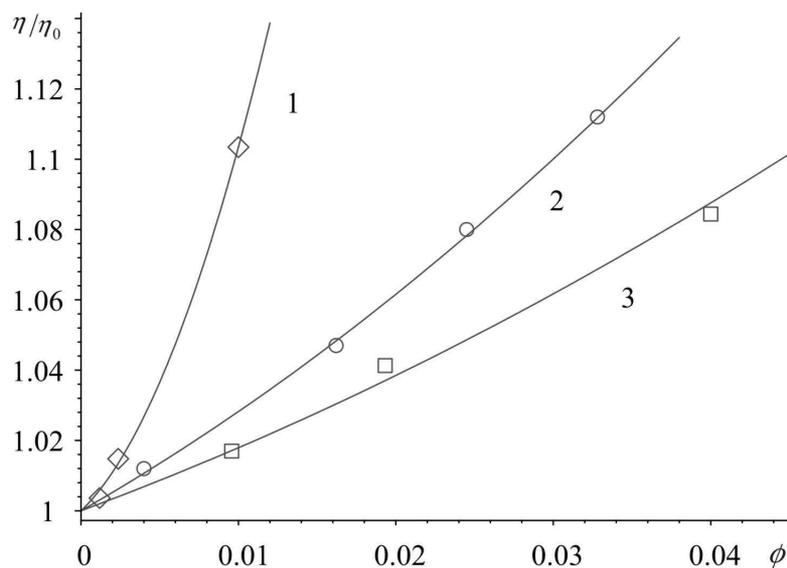


Рисунок 5.13 – Зависимость нормированного коэффициента вязкости наножидкости от объёмной концентрации частиц при различных отношениях радиусов частицы и молекулы. Кривые 1 ÷ 3 соответствуют $R/r = 2, 3, 4$

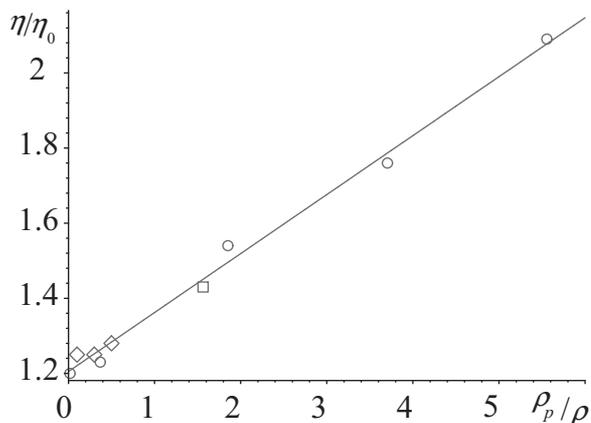


Рисунок 5.14 – Зависимость эффективного коэффициента вязкости от плотности материала частиц при разных их размерах: $D/d=10$ (\diamond), $D/d=4$ (\square), $D/d=3$ (\circ), $\phi = 0.129$, $\alpha = 5$

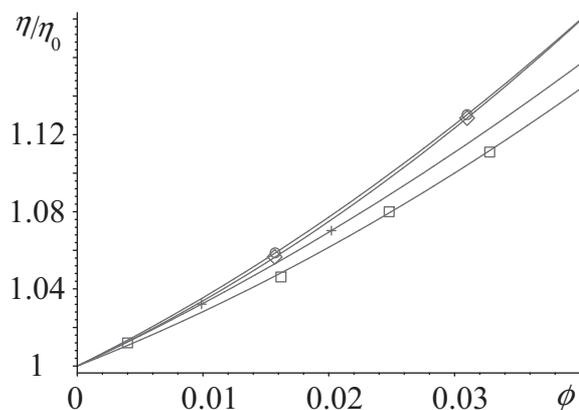


Рисунок 5.15 – Зависимость коэффициента вязкости от объёмной доли наночастиц при разных концентрациях молекул несущей среды: $\alpha = 2$ (\circ), $\alpha = 3$ ($+$), $\alpha = 5$ (\square), $\alpha = 10$ (\diamond)

центрации наночастиц описывается квадратичной функцией вида

$$\eta(\phi) = \eta_0 \left[1 + k_1(R, M)\phi + k_2(R, M)\phi^2 \right] \quad (5.25)$$

если только эти концентрации не слишком велики. Коэффициенты этой корреляции являются функциями и размеров наночастиц, и их масс. Важным критерием, определяющим рост эффективного коэффициента вязкости наножидкости, является отношение массовых плотностей материала наночастиц и молекул $\tilde{\rho} = \rho_p/\rho$. По крайней мере, для не слишком больших частиц эта зависимость линейная (рис. 5.14). В то же концентрация молекул несущей среды слабо влияет на эффект увеличения вязкости (рис. 5.15).

Сопоставляя экспериментальные результаты работ [216] и [275], где измерялась вязкость наножидкостей $H_2O - Fe_3O_4$ и $H_2O - Al_2O_3$ соответственно, можно увидеть эту же закономерность. Плотность оксида железа Fe_3O_4 равна 5.18 кг/м^3 , оксида алюминия Al_2O_3 – $3,99 \text{ кг/м}^3$. При этом в первом случае коэффициент k_1 аппроксимации (5.25) равен 18.6 , во втором – $k_1 = 7.3$.

Необходимо отметить, что прямое согласование экспериментальных данных с данными моделирования является не совсем корректным, так как размеры наночастиц в этих экспериментах составляли несколько десятков нанометров, определение коэффициентов переноса таких наножидкостей методом МД на сегодня невозможно. Тем не менее, тенденция увеличения влияния на вязкость при увеличении плотности материала наночастиц в экспериментальных работах прослеживается.

5.4. Теплопроводность наножидкостей

Интерес к изучению теплопроводности наножидкостей проявился около двух десятков лет назад и был вызван необходимостью существенно повысить теплопроводность жидкостей в микроканалах, использовавшихся для охлаждения рабочих элементов плат компьютеров, различных тепловых микроэлементов, других МЭМС (микроэлектромеханических систем). Ожидалось, что присадка имеющих высокую теплопроводность металлических частиц должна увеличивать теплопроводность охладителя. В то же время было ясно, что добавление сравнительно крупных, с характерными размерами порядка микрон, металлических частиц невозможно из-за их седиментации и эррозионности. С другой стороны, миниатюризация и использование наножидкостей облегчает задачи теплоотвода и передачи тепла. В микросистемах растет отношение площади поверхности охладителя к объему системы, наночастицы не создают пробок в течениях, использование наножидкостей позволяет отводить тепло при комнатных температурах охладителя, в отличие от традиционных низкотемпературных охладителей. Первые попытки экспериментального изучения переноса тепла в наножидкостях, предпринятые в работах [149, 275], продемонстрировали, что теплопроводность наножидкостей оксидов алюминия, кремния и титана в воде при объемной концентрации порядка нескольких процентов превышает теплопроводность чистой жидкости на десятки процентов. Как отмечалось выше, теоретическое исследование процессов переноса в наножидкостях находится пока в состоянии становления. Поэтому эти и последующие экспериментальные данные пытались сопоставлять прежде всего с теоретическими моделями, построенными для описания теплопроводности крупнодисперсных суспензий. Первая такая модель была создана Максвеллом [206], который получил соотношение между коэффици-

ентами теплопроводности суспензии λ и несущей жидкости λ_0

$$\lambda = \lambda_0 \left[1 + \frac{3(1 - \varpi)\phi}{1 + 2\varpi - \phi(1 - \varpi)} \right], \quad (5.26)$$

где $\varpi = \lambda_0/\lambda_p$, λ_p – коэффициент теплопроводности материала частиц. Формула (5.26) получена для невзаимодействующих друг с другом сферических частиц. Позднее она была обобщена Гамильтоном и Кроссером [175] на случай несферических частиц

$$\lambda = \lambda_0 \frac{1 + (n - 1)\varpi + (n - 1)(1 - \varpi)\phi}{1 + (n - 1)\varpi + (1 - \varpi)\phi}, \quad (5.27)$$

где $n = 3/\Psi$, а Ψ – сферичность. Образование цепочек из частиц учитывает теория Хашина–Штрикмана [177], результатом которой является следующее неравенство для эффективного коэффициента теплопроводности

$$\lambda_0 \left(1 + \frac{3(1 - \varpi)\phi}{1 + 2\varpi - \phi(1 - \varpi)} \right) \leq \lambda \leq \lambda_p \left(1 + \frac{3(1 - \phi)(\lambda_p - \lambda_0)}{3\lambda_p - \phi(\lambda_p - \lambda_0)} \right), \quad (5.28)$$

нижняя граница здесь соответствует формуле Максвелла. Были построены и модели для учета потерь тепла на поверхности наночастиц [215]. Корреляции, полученные в упомянутых работах, несомненно расширяют область применимости формулы Максвелла. Позволяют ли они описывать наножидкости? Авторы недавно опубликованного обзора [191] полагают, что большинство полученных данных укладываются в диапазон (5.28). Однако, необходимо учитывать, что применимость теории Хашина–Штрикмана именно для наночастиц вызывает ряд вопросов. Естественно, в реальных наножидкостях всегда имеет место некоторое распределение частиц по размеру. В то же время моделирование крупных частиц цепочками или кластерами, состоящими из малых частиц, не всегда правомерно. Коагуляция и образование связанных состояний – лишь одна из реализуемых на практике возможностей. Кроме того, образование цепочек частиц существенно увеличивает теплопроводность наножидкостей, если они упорядочены. В наножидкостях ориентация цепочек преимущественно случайная, это ослабляет действие данного эффекта.

Противоречивы с точки зрения соответствия теоретическим оценкам и известные экспериментальные данные. Некоторые из них вполне удовлетворительно описываются неравенством (5.28) [213, 282, 284]. Результаты измерения теплопроводности наножидкостей с частицами золота не описываются даже этой достаточно грубой корреляцией. Рост теплопроводности в этом случае составляет несколько процентов даже при очень малой (около 0.1%) объемной концентрации частиц [191]. Экспериментальные данные показывают, что в отличие от (5.27), (5.28) эффективная теплопроводность зависит от размера и материала наночастиц, а также от температуры несущей жидкости (хотя систематически эти зависимости изучены слабо). Данные разных авторов косвенно указывают на то, что наночастицы меньшего размера сильнее увеличивают теплопроводность [198, 199, 204, 280].

В этих условиях, как и в случае с определением вязкости наножидкостей, МД моделирование становится уникальным инструментом для получения достоверной информации о зависимостях эффективного коэффициента теплопроводности от параметров наножидкости. В последние годы такие исследования методом МД начали проводиться достаточно активно.

В частности, изучалась теплопередача от нагретой наночастицы [273], влияние нагретой наночастицы на давление жидкости [192]. Известны и работы по определению эффективного коэффициента теплопроводности. В основном исследовалась системы, состоящей из взаимодействующих между собой посредством различных вариантов потенциала Леннард-Джонса молекул и наночастиц, моделируемых образованными из атомов кластерами.

В статье [160] приведены данные моделирования коэффициента теплопроводности наножидкости с довольно крупными (для метода МД) частицами, состоящими из 296 атомов, при $\phi = 3.3\%$. Коэффициент теплопроводности при добавлении наночастиц увеличивался, но лишь на $1 \div 3\%$. Существенно более сильное влияние на теплопроводность (увеличение на десятки

процентов) оказывали наночастицы малого размера, состоящие из 10 атомов [146, 147]. В работе [146] варьировались значения энергетического параметра ε потенциала взаимодействия молекула – атом наночастицы, с ростом теплопроводность увеличивалась. Для концентраций частиц $\phi < 5\%$ авторы получили близкие к линейным зависимости от ϕ коэффициента теплопроводности. Статья [147] интересна тем, что содержит результаты моделирования наножидкости с параметрами потенциалов взаимодействия, соответствующими реальным веществам (Xe, Pt). Кроме того, проанализировано, как ведут себя с ростом концентрации наночастиц различные составляющие коэффициента теплопроводности (кинетическая, потенциальная и т.п.). Несмотря на малые значения концентрации $\phi < 1\%$, рост теплопроводности был выше, чем в работе [146]. Отметим наблюдавшуюся здесь нелинейную зависимость теплопроводности от концентрации частиц, с увеличением ϕ темпы роста λ уменьшались.

Среди всех результатов МД моделирования выделяются данные статьи [273], здесь добавление достаточно крупной наночастицы (555 атомов, $\sim 13\%$) приводило не к увеличению, а к снижению коэффициента теплопроводности. Однако авторы этой работы, стремясь уменьшить влияние термодиффузии при моделировании методом неравновесной молекулярной динамики, искусственно ограничили движение наночастицы. Естественно, это могло отразиться и на значениях коэффициента теплопроводности.

Слабым местом процитированных выше работ является невысокая систематизация полученных результатов. Полученные данные безусловно являются значимыми и интересными. Однако они не отвечают на вопрос, описываются ли теплопроводность наножидкостей основанными на известных теориях закономерностями, а если не описываются – то в каких случаях и за счет каких механизмов это происходит. В данных работах не изучались зависимости от массы частиц, их размера, характеристик несущей среды.

Целью данной работы является попытка ответа на эти вопросы на базе результатов МД моделирования коэффициента теплопроводности при варьировании всех параметров изучаемой системы. Особое внимание при этом было уделено изучению механизмов переноса тепла на микроскопическом уровне.

5.4.1. Корреляционная функция потока тепла

Наножидкость моделировалась системой из N молекул и N_p наночастиц находилась в ячейке моделирования кубической формы с периодическими граничными условиями. Значение N варьировалось от 4000 до 27000, N_p – от 1 до 16. Отношение радиусов наночастиц и молекул R/r изменялось от 3 до 5, отношение масс M/m – в диапазоне от 25 до 250. Таким образом, изучалось влияние на теплопроводность лишь достаточно малых наночастиц, размер которых не превышает нескольких нанометров (точные значения зависят от того, какому веществу соответствуют молекулы модельной системы). Конечно, это связано с ограничениями по вычислительным возможностям современных ЭВМ, возникающими при МД-моделировании коэффициентов переноса наножидкостей. В данном случае приходится очень точно рассчитывать корреляционные функции потока тепла на временах, соответствующим сотням времен свободного пробега молекул, что требует моделирования значительно временного интервала эволюции системы и является чрезвычайно ресурсно затратной процедурой. В то же время уже сегодня ведутся экспериментальные исследования наножидкостей с частицами именно такого размера (см. например [224]). Кроме того, есть все основания полагать, что закономерности, установленные в системах с наночастицами малого диаметра, будут справедливы и при не слишком большом увеличении размера частиц.

Рассмотрим сначала особенности влияния наночастиц на корреляционную функцию вектора потока тепла 5.4, нормированную для удобства на свое

значение в начальный момент времени $\gamma(t) = \chi_\lambda(t)/\chi_\lambda(0)$. На рис.5.16 показано, как она меняется при увеличении объемной концентрации ϕ наночастиц фиксированного радиуса и массы. На малых временах, до пяти времен свободного пробега молекул τ , добавление наночастиц практически не влияет на эту функцию. Она затухает экспоненциально, причем время релаксации совпадает со временем релаксации в гомогенной жидкости τ_1 . Однако далее темп затухания замедляется. При $t \geq 20\tau$ функцию $\gamma(t)$ снова можно аппроксимировать экспоненциальной функцией, но с временем релаксации τ_2 , существенно превышающим τ_1

$$\gamma(t)_{t \gg \tau} = c_2 e^{-t/\tau_2} \quad (5.29)$$

Наличие дополнительного, второго механизма релаксации на больших временах является важнейшим свойством корреляционной функции потока тепла наножидкости, которое будет приводить к увеличению эффективного коэффициента теплопроводности.

Несмотря на сравнительно небольшие значения функции $\gamma(t)$ на втором экспоненциальном участке релаксации, его вклад в коэффициент теплопроводности может быть весьма значителен, так как этот вклад пропорционален времени релаксации, а $\tau_2 \gg \tau_1$. Отметим, что параметры аппроксимации (5.29) по-разному реагируют на изменение объемной доли частиц. Число c_2 увеличивается с ростом ϕ , а время τ_1 практически от нее не зависит. Последнее обстоятельство говорит о том, что второй механизм релаксации обусловлен взаимодействием отдельной наночастицы с молекулами жидкости, а не межчастичным взаимодействием, в частности не образованием кластеров из наночастиц.

Естественно, возникает вопрос о том, какие характерные значения имеет время релаксации τ_2 . При моделировании диффузии наночастиц в жидкости было установлено, что релаксация скорости наночастицы также проходит в

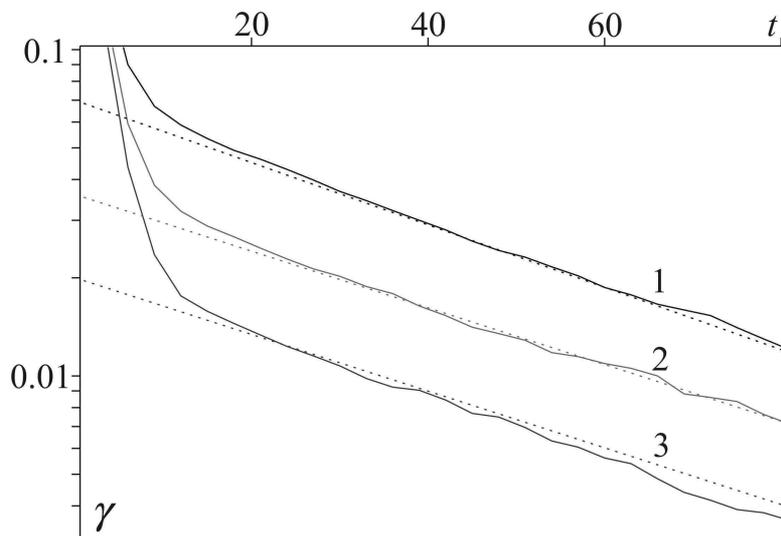


Рисунок 5.16 – Корреляционная функция γ (сплошные линии) наножидкости с $\varepsilon = 0.148$, $R/r = 3$, $M/m = 100$, при различных объемных концентрациях частиц: $\phi = 0.48\%$ (линия 1), $\phi = 0.24\%$ (линия 2), $\phi = 0.12\%$ (линия 3). Время здесь и на рисунках ниже измеряется во временах свободного пробега τ .

Пунктирные линии – аппроксимации (5.29) с $\tau_2 = 40\tau$

два этапа, причем ее автокорреляционная функция скорости χ_{vv} затухает на них экспоненциально, и время релаксации на втором участке достаточно велико (см. раздел 5.1). При сопоставлении времен релаксации функций χ_λ и χ_{vv} было установлено, что они достаточно близки. В частности, в аппроксимациях (5.29) в качестве τ_2 бралось значение времени релаксации скорости одиночной наночастицы на втором участке в идентичной по параметрам системе. Видно, что эти аппроксимации хорошо описывают рассчитанные значения корреляций потока тепла.

Таким образом, процессы диффузии наночастиц и распространения тепла в наножидкости оказываются тесно связанными друг с другом, что позволяет сделать два важных вывода. Во-первых, характер релаксации корреляционной функции потока тепла наножидкости можно предсказывать, зная информацию об этой функции в гомогенной жидкости и о релаксации скоро-

сти наночастицы. Функция $\gamma(t)$ описывается соотношением

$$\gamma(t) = \alpha_0 e^{-t/\tau_1} + \alpha_1 e^{-t/\tau_2} \quad (5.30)$$

Во-вторых, очевидно, что время релаксации скорости частицы фиксированного радиуса будет зависеть от ее массы, увеличиваясь с ростом массы. Поэтому можно ожидать, что коэффициент теплопроводности, определяемый интегрированием $\gamma(t)$, будет вести себя подобным же образом. Чтобы определить, насколько сильно будет проявляться этот эффект, рассмотрим влияние изменения массы наночастиц на функцию $\gamma(t)$.

На рис.(5.17) приведены графики этой функции для двух значений отношения масс наночастицы и молекулы, а также их аппроксимации, построенные с помощью (5.30). Как и ожидалось, время релаксации τ_2 увеличивается (с $\tau_2 = 3$ до $\tau_2 = 100$) при увеличении массы наночастицы с $M/m = 50$ до $M/m = 200$.

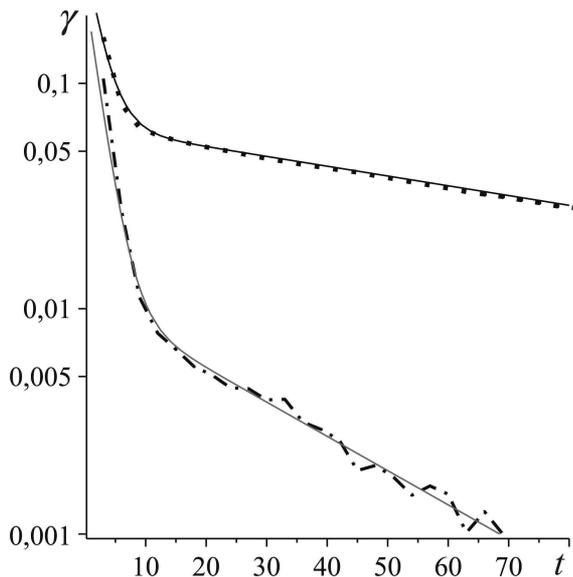


Рисунок 5.17 – Корреляционная функция γ наножидкости с $R/r = 3$, $\phi = 0.48\%$, $\varepsilon = 0.237$ при различных массах частиц: $M/m = 50$ (штрих-пунктирная линия), $M/m = 200$ (пунктирная линия). Сплошные линии – аппроксимации(5.30)

Кроме того, при этом значительно возрастают и характерные значения γ , параметр 2 увеличивается примерно в пять раз. Эти закономерности говорят о том, что изменение массы наночастицы при фиксированном диаметре должно очень сильно сказываться на значениях эффективного коэффициента теплопроводности. Такое влияние не предсказывается классическими формулами (5.26, 5.28).

Важно отметить, что согласно теории связанных мод [190], на больших временах релаксация корреляционных функций, соответствующих коэффициентам переноса, должна описываться степенным законом

$$\gamma(t)_{t \gg \tau} \sim t^{-p}. \quad (5.31)$$

Возможность степенной релаксации корреляций для наножидкости обсуждалась ранее, однако достоверных данных для автокорреляционной функции скорости наночастицы пока не было получено. С этой точки зрения интересен вопрос о справедливости закономерности (5.31) для корреляционной функции потока тепла.

Рассчитанные на временах, больших ста времен свободного пробега, значения функции $\gamma(t)$ говорят о том, что при $t \geq 150\tau$ ее релаксация действительно перестает описываться экспоненциальной зависимостью от времени. Здесь аппроксимация (5.31) работает лучше (см. рис. 5.18), однако необходимо учитывать несколько обстоятельств. Во-первых, значение параметра p отлично от $3/2$ и зависит от характеристик системы. Во-вторых, чтобы доказательно формулировать какие-либо закономерности на столь больших временах, размеры модельных систем, в которых удастся рассчитывать корреляционные функции процессов переноса, пока не достаточны. Тем не менее, значения функции $\gamma(t)$ на этих временах столь невелики, что особенности ее поведения здесь не могут сильно сказаться на значениях коэффициента теплопроводности, величины, наиболее важной с практической точки зрения.

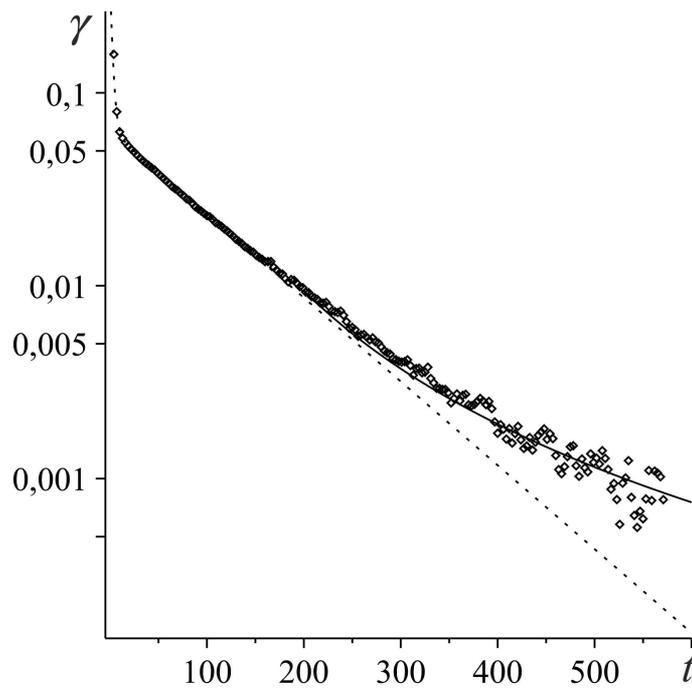


Рисунок 5.18 – Корреляционная функция γ (метки) наножидкости с $R/r = 4$, $\phi = 0.48\%$, $\varepsilon = 0.237$, $M/m = 200$. Пунктирная и сплошная линии соответствуют аппроксимациям (5.30) с $\tau_\nu = 100$ и (5.31) с $p = 2.3$

5.4.2. Коэффициент теплопроводности

Наличие второго, медленного участка релаксации приводит к тому, что эффективный коэффициент теплопроводность системы возрастает при добавлении наночастиц. При малых объемных концентрациях наночастиц (вплоть до $\phi \sim 0.5 \div 1\%$) он пропорционален ϕ

$$\lambda/\lambda_0 = 1 + \phi, \quad (5.32)$$

но коэффициент является функцией размеров и массы наночастицы. Однако при дальнейшем увеличении концентрации ϕ рост теплопроводности замедляется, а затем коэффициент теплопроводности практически перестает

зависеть от ϕ (рис. 5.18). Линии на рисунке соответствуют аппроксимациям результатов моделирования функцией вида

$$\lambda/\lambda_0 = 1 + \lambda_{max} \left(1 - e^{-\phi/\tilde{\phi}}\right), \quad (5.33)$$

в которой введены «платовое» значение нормированного коэффициента теплопроводности λ_{max} и характерное значение объемной концентрации наночастиц $\tilde{\phi}$. При изменении массы наночастиц от 80 до 130 и параметрах наножидкости, указанных в подписи к (5.18), значения λ_{max} увеличиваются от 0.65 до 2, $\tilde{\phi}$ – уменьшается от 4% до 2.5%.

Эффект насыщения при увеличении концентрации наночастиц неоднократно наблюдался и в экспериментальных работах (см. например [284]). Подчеркнем, что моделирование вязкости наножидкости для близкой по характеристикам модели наножидкости, продемонстрировало иную зависимость коэффициента вязкости от ϕ .

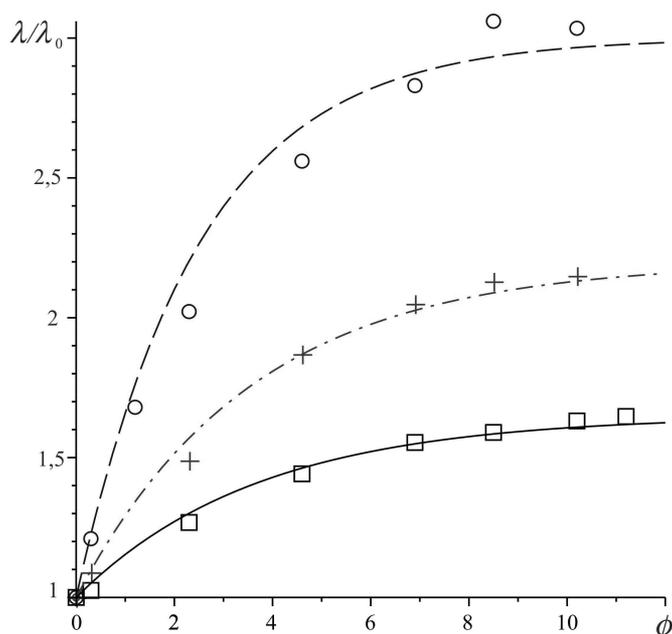


Рисунок 5.19 – Зависимость коэффициента теплопроводности от объемной концентрации наночастиц (в процентах) при $R/r = 4$, $\varepsilon = 0.37$ и различных отношениях масс: $M/m = 130$ (метки \circ), $M/m = 100$ (+), $M/m = 80$ (\square)

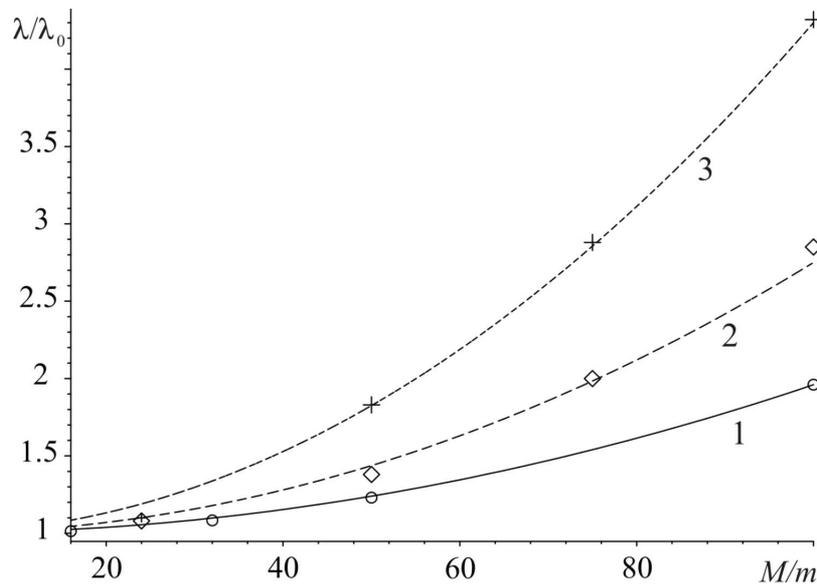


Рисунок 5.20 – Зависимость относительного коэффициента теплопроводности от массы наночастиц при разных объемных концентрациях: $\phi = 0, 12\%$ (метки \circ) $\phi = 0.24\%$ (метки \diamond), $\phi = 0.48\%$ (метки $+$). $R/r = 3$, $\varepsilon = 0.148$. Кривые 1 ÷ 3 соответствуют параболическим аппроксимациям результатов

Коэффициент вязкости пропорционален ϕ^2 , насыщения не наблюдается, хотя характерные значения прироста коэффициента вязкости оказываются не столь велики, как у коэффициента теплопроводности.

Результаты моделирования нормированного коэффициента теплопроводности λ/λ_0 , представленные на рис. (5.19), подтверждают вывод о том, что при фиксированном радиусе наночастиц теплопроводность зависит не только от объемной доли ϕ , но и от массы частицы. При этом зависимость от массы действительно оказывается чрезвычайно сильной (рис.5.20), добавка к теплопроводности пропорциональна квадрату отношения масс частиц и молекул

$$\Delta\lambda = (\lambda/\lambda_0 - 1) \sim (M/m)^2. \quad (5.34)$$

Эффект, обратный возникающему при изменении массы частиц, наблюдается в случае варьирования их размера при заданной массе. Увеличение размера приводит к уменьшению добавки к коэффициенту теплопроводности

сти. Так, для системы с $M/m = 100$, $\phi = 0,12\%$, $\varepsilon = 0.148$ при увеличении радиуса частицы от $R/r = 3$ до $R/r = 4$ относительный коэффициент теплопроводности уменьшается с 1.96 до 1.28. Таким же образом с изменением радиуса и массы частиц ведет себя массовая плотность материала частиц ρ_p , поэтому эта плотность будет одной из важнейших характеристик, определяющей теплопроводность наножидкости, по крайней мере в исследованном диапазоне характеристик частиц. Недавние экспериментальные исследования подтвердили сильную зависимость коэффициента теплопроводности наножидкости от плотности материала наночастиц. Она, в частности, присутствует в феноменологической корреляции, построенной в статье [128], где были обобщены экспериментальные данные разных авторов.

Относительная простота законов взаимодействия позволила проследить влияние всех параметров системы на теплопроводность. Последним параметром является плотность молекул несущей среды. Установлено, что нормированный на свое значение в гомогенной системе эффективный коэффициент теплопроводности растет при уменьшении концентрации молекул несущей среды. Это иллюстрирует рис.5.21. Во всех случаях размер наночастиц был равен $R/r = 3$, а объемная концентрация наночастиц $\phi = 0.12\%$.

При малых объемных концентрациях частиц, до тех пор, пока выражение (5.32) остается справедливым, добавку к теплопроводности можно описать следующим соотношением

$$(\lambda/\lambda_0 = 1 + B \left(R, \frac{\rho_p}{\rho_f} \right) \phi, \quad (5.35)$$

где ρ_f – массовая плотность несущей жидкости, параметр B принимает значения слабо зависит от размера наночастиц, увеличиваясь с ростом радиуса, его значения лежали в интервале

$0.7 < B < 1.3$. С ростом концентрации частиц темп увеличения теплопроводности замедляется, при $\phi \sim 10\%$ коэффициент теплопроводности практиче-

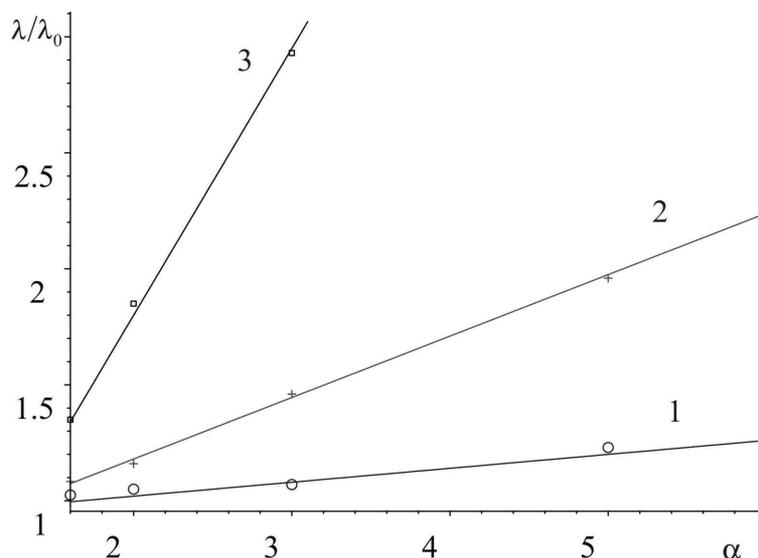


Рисунок 5.21 – Зависимости относительного коэффициента теплопроводности от обратной объемной плотности среды α . Прямые 1 ÷ 3 соответствуют линейным аппроксимациям результатов (метки) для $M/m = 50, 100, 200$

ски перестает зависеть от ϕ .

Отношение радиусов наночастицы и молекулы в описанной выше серии МД моделирований было относительно небольшим. Поэтому для выяснения, как формула (5.35) соотносится с данными эксперимента, были использовали результаты работы [224], в которой измерялись коэффициенты теплопроводности наножидкости с очень малыми наночастицами. Использовались частицы золота со средним диаметром 2 и 4 нанометра и фуллерены диаметром около одного нанометра.

Самое сильное увеличение теплопроводности при одинаковой объемной концентрации ϕ наблюдалось в случае добавки в жидкость более крупных золотых частиц. На первый взгляд кажется, что именно размер наночастицы является ключевым параметром. Следует однако иметь в виду, что для уменьшения коагуляции наночастиц используются различного рода поверхностно активные вещества. Для малых наночастиц толщина пленки ПАВ оказывается сопоставимой с их радиусом, такая пленка значительно изменя-

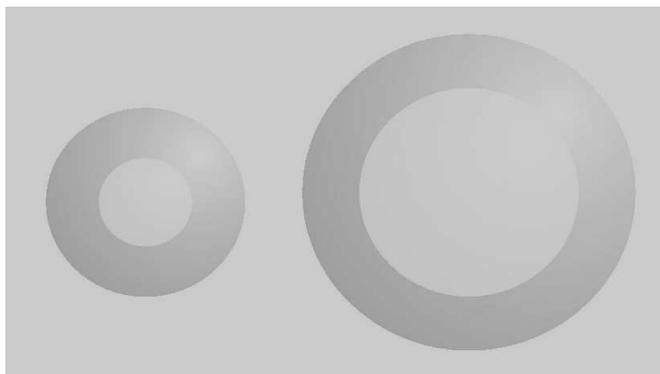


Рисунок 5.22 – Структура наночастиц золото+ПАВ с диаметром золотой сердцевинки 2 нм (слева, $\rho_p = 2.32g\text{ cm}^{-3}$) и 4 нм (справа, $\rho_p = 5.39g\text{ cm}^{-3}$), используемых в экспериментах [224]

ет характеристики частицы, в частности ее среднюю массовую плотность (см. рис.5.22). Поэтому даже для одинакового растворителя отношение ρ_p/ρ_f у золотых частиц диаметром 4 нм оказалось более чем в два раза выше, чем у частиц с вдвое меньшим диаметром. В соответствии с (5.35) это должно было вызвать увеличение теплопроводности, что и наблюдалось в экспериментах.

Несмотря на сильные различия коэффициентов теплопроводности для наножидкостей с частицами разного размера, их можно описывать аппроксимацией (5.35), при этом средние значения параметра B , определенные по экспериментальным данным, оказываются для них примерно одинаковыми и равными $B \approx 0.6 \div 0.7$. В пределах точности моделирования и эксперимента это согласуется с нашими результатами. Таким образом, построенная аппроксимация не противоречит экспериментальным данным, более того, она дает им качественное объяснение. Несмотря на большое количество экспериментов по теплопроводности, практически во всех изучались наножидкости с частицами диаметром несколько десятков нанометров. Наиболее близкие по размеру к приведенным данным МД моделирования частицы использовались, помимо [224], в работе [198] (около десяти нанометров). Хотя объемная концентрация частиц в эксперименте была ниже, построенная по МД дан-

ным линейная аппроксимация хорошо описывает результаты эксперимента (см. рис. 5.23).

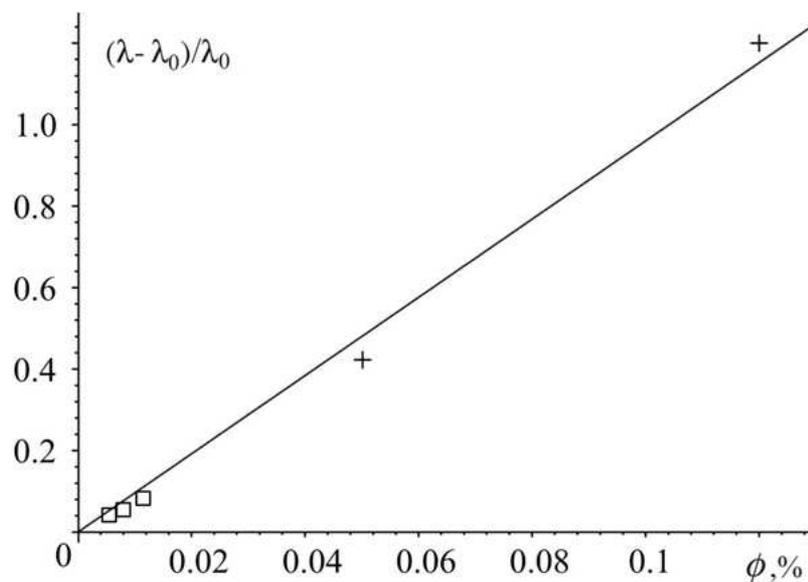


Рисунок 5.23 – Зависимость относительного прироста коэффициента теплопроводности наножидкости от объемной концентрации частиц золота [198] (□), данные МД моделирования (+) и построенная по ним линейная аппроксимация

Глава 6

Статистическое описание и моделирование флюидов в стесненных условиях и их течений

Как отмечалось во введении, к дисперсным системам относятся и пористые системы, в которых дисперсионной средой является твердое тело. Их примером может служить газ или жидкость (флюид) в капилляре, микроили наноканале. Интенсивное изучение таких систем, наблюдающееся в последнее двадцатилетие, мотивировано прежде всего развитием микросистемной техники (МСТ) и нанотехнологий. Микро и нанотечения применяются уже сегодня в биохимии, медицине, фармакологии, биологии, теплоэнергетике, приборостроении, катализе и т.д. Важный аспект активного использования различных микро и наноустройств состоит в создании ресурсосберегающей техники нового поколения с низким энергопотреблением. Эффективность работы всех подобных устройств в значительной степени определяется проходящими во флюиде процессами переноса. Так, смешение в микромиксерах обусловлено процессами диффузии, а энергия, затрачиваемая на прокачку флюида, зависит от его вязкости. Но сегодня уже известно, что процессы переноса в свободном объеме и в стесненных условиях существенно различны. Диффузия, например, является анизотропной [1, 247] а значение вязкости превышает, причем иногда существенно, ее значение в объеме [188, 200]. Особо сильно эти различия проявляются в нанопорах и наноканалах.

Однако до последнего времени часто встречалось мнение о том, что течение флюида в наноканале можно описать лишь измененными граничными условиями. Взаимодействие со стенками в традиционном гидродинамическом подходе моделируется обычно условиями скольжения или прилипания на гладкой поверхности. Реальные стенки не являются гладкими, возможно

возникновение адсорбции, проявляются эффекты несмачиваемости. Очевидно, что при уменьшении характерных размеров канала влияние всех этих эффектов будет более выражено. Для наноканалов даже структура кристаллической решетки стенок будет влиять на характеристики течения. В работах [137, 210, 227, 253, 266, 267] установлено, что длина скольжения определяется шероховатостью поверхности, ее смачиваемостью, наличием пузырьков воздуха или газовой пленки, скоростью сдвига течения. Необходимо сразу отметить, что разделить воздействия этих физических параметров весьма трудно, вызывает вопросы повторяемость и точность полученных результатов. Важно однако понимать, что наличие стенок приводит не только к изменению граничных условий, но и к изменению свойств переноса (прежде всего вязкости и теплопроводности) флюида. Попытка не учитывать этот факт приводит например к аномально высоким значениям длины скольжения [203].

В данной главе приводятся результаты изучения особенностей нанотечений (раздел 6.1), а также статистическая теория и данные МД моделирования процессов переноса флюидов в стесненных условиях (раздел 6.2). Приведенные результаты опубликованы в работах [11, 85, 86, 90–92, 247, 251, 252].

6.1. Моделирование течений в наноканалах

Экспериментальное изучение течений в микроканалах достаточно интенсивно проводится все последнее десятилетие, здесь получен ряд интересных и важных результатов [188, 193]. Различными методами измерялось падение давления. Изучалось влияние формы стенок, их шероховатости, смачиваемости на гидравлическое сопротивление. Вместе с тем практически всегда в экспериментальных работах остро стоит вопрос о точности измеренных данных и их воспроизводимости. По понятным причинам весьма не просто проводить экспериментальное изучение микротечений. Даже измерить достаточно

точно размер канала, высота которого порядка долей микрона, является задачей чрезвычайно сложной. В то же время от точности измерения зависит точность и адекватность определения различных параметров течения. Еще труднее измерить характеристики течения. Большинство обычных методов и методик здесь просто не пригодны. Ясно, что использование в микроканалах, например, термоанемометра с размером рабочего элемента в несколько десятков микрон затруднено или вовсе невозможно. По этой причине разрабатываются и используются специальные бесконтактные методы измерения, однако и они не лишены недостатков.

Практически всегда в экспериментальных работах остро стоит вопрос о точности измеренных данных. В качестве иллюстрации на рис. 6.1 приведены результаты измерения коэффициента сопротивления для течения воды в микроканалах, выполненных авторами работ [277], [223], [173], [168]. Высота канала в разных работах изменялась, оставаясь при этом в пределах несколь-

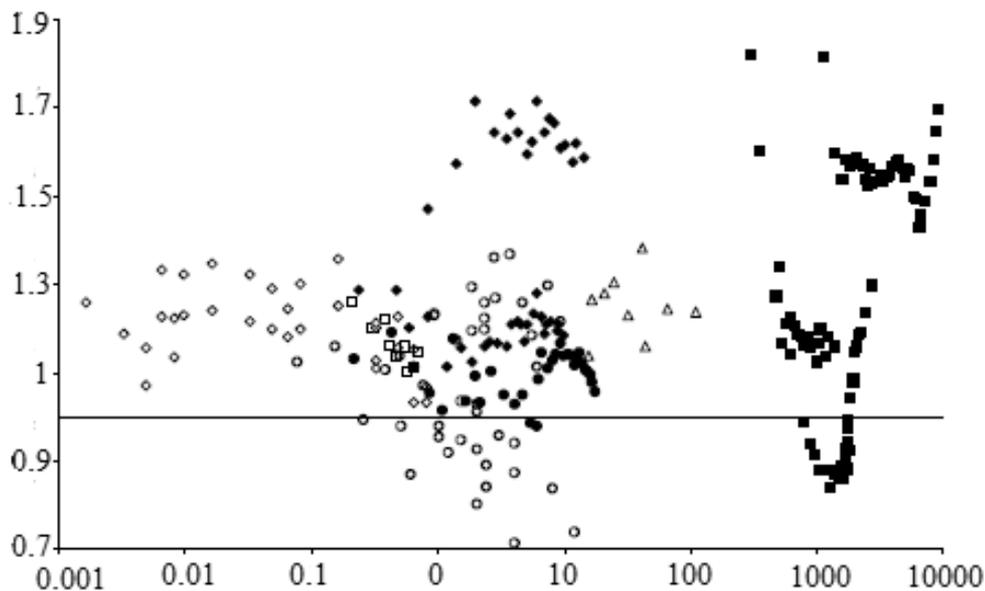


Рисунок 6.1 – Зависимость нормированного коэффициента сопротивления микроканала от числа Рейнольдса течения, построенного по гидравлическому диаметру канала

Коэффициент сопротивления нормирован на рисунке на значение, определяемое по классическим гидродинамическим соотношениям. Видно, что данные разных авторов сильно различаются друг от друга. Это, конечно, может быть связано с отличиями размеров, формы и материала каналов, но даже по результатам, полученным для определенного канала, видно, что единым образом описать полученные данные не удастся.

Строго говоря, гидродинамическое описание микротечений однородной жидкости возможно лишь в каналах, минимальный характерный масштаб которых не ниже нескольких десятков микрон. Возможности такого описания ограничены с одной стороны проблемами определения граничных условий на стенках канала и коэффициентов переноса. Как отмечалось выше, коэффициенты переноса жидкости в микро- и особенно в наноканалах и капиллярах существенно изменяются, причем изменения эти до последнего времени не были изучены. С другой стороны, вопросы вызывает обоснованность самого гидродинамического описания. Оно справедливо, если можно выделить гидродинамический физически бесконечно малый масштаб. Однако при уменьшении высоты микроканала до нескольких микрон или меньше она может оказаться сопоставимой с этим масштабом, в этом случае гидродинамическое описание перестает работать. Особые проблемы возникают вблизи стенок канала.

В связи с этим важное место при изучении таких течений занимают теоретические методы и разного рода моделирование. В обычных условиях течения жидкостей и не слишком разреженных газов вполне можно описывать методами механики сплошной среды. Однако в микроканалах ситуация меняется. Здесь течения жидкости и газа, как правило, следует описывать по-разному. Для микротечений газа при давлениях до 10–20 атмосфер соответствующее число Кнудсена изменяется в пределах $10^{-2} \leq Kn \leq 10^2$. В этом диапазоне чисел Кнудсена течение уже не описывается уравнениями

гидродинамики. Если газ становится более разреженным, то вообще не возникает речи о применимости механики сплошной среды. Поэтому, казалось бы, для моделирования течений можно использовать метод прямого статистического моделирования Монте–Карло (ПСММК). Однако скорости течений в микроканалах обычно не велики, а в этих условиях метод ПСММК работает не удовлетворительно. Реального продвижения можно ожидать, применяя метод молекулярной динамики (МД). Для использования последнего необходимо порядка $10^4 \div 10^6$ молекул в ячейке. Это вполне приемлемо для моделирования течений в наноканалах, но возможно и совместное использование методов МД и ПСММК. Здесь возникает немало методических проблем, но первые подходы такого рода уже существуют [217].

Для микротечений жидкости кинетический подход неприменим, поэтому для изучения таких течений можно использовать либо гидродинамический подход и основанное на нем моделирование, либо моделирование молекулярно-динамическое. Гидродинамическое описание микротечений однородной жидкости имеет те же ограничения, что и само гидродинамическое описание течений. Поэтому для нанотечений основным инструментом исследования становится МД моделирование.

Активное изучение структуры и свойств нанотечений методом МД началось с середины восьмидесятых годов прошлого века (см. [195] и цитируемую там литературу). В основном объектом моделирования являлись микроскопические аналоги течений Куэтта и Пуазейля. Для течения Куэтта были получены данные о профилях скорости и других характеристиках течения (см., например, [262], [135]). Изучалась зависимость длины скольжения от плотности жидкости в наноканале. Было показано, что длина скольжения увеличивается с уменьшением плотности флюида в канале. При малой плотности скорость течения в непосредственной близости от стенки составляет лишь около 25% от скорости стенок. Говоря о соответствии модели течения

Куэтта и реальных течений такого рода, отметим, что скорости сдвига в МД-моделировании в сотни раз превосходят реально достижимые. Это связано с ограниченным быстродействием компьютеров. В остальном технология МД-моделирования хорошо соответствует реальному течению Куэтта.

Иная ситуация наблюдается с моделированием течения Пуазейля, то есть течения, возникающего под действием перепада давления вдоль канала. С точки зрения проектирования устройств теплопередачи, аккумуляции энергии, энергосберегающих технологий именно микротечение Пуазейля вызывает наибольший интерес. Неудивительно, что предпринимались многочисленные попытки моделирования течения, как в цилиндрической трубке [180, 257], так и в плоском канале [195, 258]. Несмотря на то, что полученные в этих и других работах результаты представляют несомненный интерес, исследуемые там модели напоминают течение Пуазейля по профилю скорости, но не имеют ничего общего с точки зрения реализации течения и распределения давления в канале.

Дело в том, что во всех использовавшихся до сих пор алгоритмах для генерации течения вдоль канала вводилась фиктивная объемная внешняя сила [195], [180], [188]. Часто эту силу называют гравитационной, по аналогии с силой тяжести. В то же время, характерные значения ускорения, приобретаемого молекулой под действием этой силы, в десятки и даже сотни раз превышают значения ускорения свободного падения. В работе [180] отмечена нефизичность этой силы, однако сделать ее сопоставимой с гравитационной не удастся. В этом случае течение теряется на фоне тепловых шумов. В этой же работе показано, что с уменьшением внешней силы характеристики течения в наноканале меняются, что уже говорит о недостаточной адекватности полученных результатов.

Кроме того, из-за действия внешней силы скорости молекул, если не предпринимать дополнительных мер, неограниченно растут, и смоделировать

стационарное течение не удастся. Для предотвращения этого эффекта применяются специальные численные методики, называемые термостатами. Однако реального физического аналога эти методики не имеют. Наиболее существенный недостаток известных методик реализации течения связан с тем, что с помощью внешней объемной силы моделируется течение в канале, которое нельзя называть течением Пуазейля. Дело в том, что эта модель обладает однородностью по продольной координате канала. Естественно, никакого градиента давления в продольном направлении не существует. Обычно в литературе про это явно не упоминается, однако, например, в приведенных в статье [264] уравнениях Навье–Стокса градиент тензора напряжений не содержит вклада от гидростатического давления. Это означает, что течению Пуазейля такая модель не соответствует.

Несмотря на явную искусственность использовавшихся до сих пор алгоритмов моделирования течений в микроканалах, с их помощью был получен ряд интересных и важных результатов. Прежде всего, следует отметить, что практически во всех работах наблюдался параболический профиль скорости типа пуазейлевского и скольжение на стенке. Было показано, что длина скольжения является характеристикой взаимодействия молекул со стенкой, и не зависит от высоты канала и природы течения [135]. В работе [264] установлено, что в очень узких каналах профиль скорости не описывается параболическим законом. Достаточно подробно были изучены профили плотности в наноканалах. Было установлено, что вблизи стенок наблюдаются максимумы профиля плотности.

Интересные результаты были получены в статье [258], где изучалось влияние структуры стенок канала на характеристики течения. В ней исследовалось влияние типа упаковки молекул стенок, размера этих молекул, угла ориентации потока жидкости относительно базисов образующей стенку кристаллической решетки. Показано, что, изменяя топологию стенок, можно

регулировать сопротивление движению жидкости в наноканале. Ориентация решетки также существенно влияет на структуру течения.

При моделировании течений под действием объемной силы, в большинстве работ изучаются лишь профили скорости, плотности и других характеристик флюида, то есть зависимости только от поперечной координаты. Это связано с обсуждавшейся выше однородностью течения в продольном направлении.

С точки зрения влияния неоднородностей стенок на структуру течения можно отметить работу [209]. Она является одной из немногих попыток МД-моделирования не только профилей, но и полей скорости в наноканале. Работа интересна еще и тем, что результаты расчетов полей скорости методом МД сравнивались с данными, полученными методом конечных элементов на базе классической гидродинамики, при этом были обнаружены заметные отличия. Это не удивительно, ведь размеры микроканалов сопоставимы с гидродинамически бесконечно малым для флюида в канале размером, а размеры наноканалов могут быть меньше этого размера. Применение традиционных гидродинамических подходов для микротечений по этой причине является безосновательным.

Сформулируем основные выводы по результатам моделирования микротечений. Были предложены методики и выполнено значительное количество работ по моделированию течений в наноканалах. Изучались профили плотности и скорости флюида, влияние характеристик стенок на свойства канала, особенности образования упорядоченной структуры у поверхности стенок. Результаты были, однако, получены лишь для специфичной модели течения под действием искусственной массовой силы, методики стабилизации течения также не имели реального физического аналога. Не удавалось смоделировать микроскопический аналог течения Пуазейля, вызванного перепадом давления в канале.

6.1.1. Методика моделирования нанотечений

В данной работе моделировалось плоское течение флюида между бесконечными параллельными стенками, состоящими из нескольких рядов неподвижных, плотноупакованных молекул (молекулы расположены в узлах кубической гранецентрированной решетки). Ячейка моделирования представлена на рис. 6.2 Она состоит из четырех зон. В буферной области длиной L_0

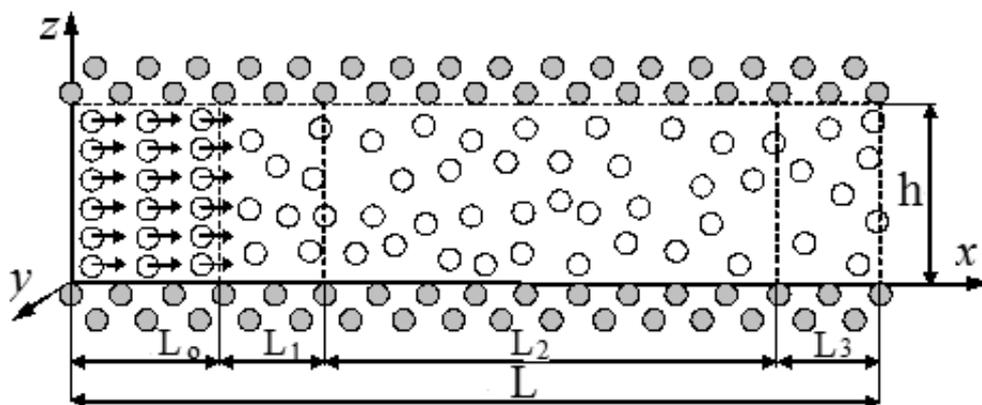


Рисунок 6.2 – Схема расчетной ячейки при моделировании течения с заданным расходом

происходит подача молекул: с некоторой периодичностью, которая определяется величиной расхода флюида Q , на левой границе канала формируется слой плотно упакованных молекул, движущихся вправо с постоянной скоростью u . Назовем их «тяжелые» молекулы: они взаимодействуют с другими молекулами, но не меняют свою скорость. В результате их движения и формируется течение в канале. При переходе из буферной зоны в первую (на рис. 6.2 зона длиной L_1) «тяжелые» молекулы становятся обычными, при этом в момент перехода им задаются новые скорости, которые генерируются по максвелловской функции распределения при заданной температуре. В зоне 1 и в зоне 3 поддерживается постоянная заданная температура T . Кроме того в зоне 3 поддерживается постоянная плотность. Для этого на каждом шаге интегрирования проводится расчет плотности ρ молекул, находящихся

в этой зоне. Если значение полученной плотности выше заданного значения ρ_c , то молекулы, вышедшие за правую границу канала, свободно выходят из канала (то есть не участвуют в дальнейших расчетах). В обратном случае молекулы, вышедшие за правую границу, зеркально от нее отражаются (ν_x меняет знак), а координате x присваивается значение равное координате правой стенки. Во второй зоне молекулы двигаются свободно и к ним не применяются никакие процедуры (на рис. 6.2 зона длиной L_2). Именно эту зону и можно рассматривать как моделируемый канал. В дальнейшем результаты будут приведены для этой зоны, и длина L_2 будет считаться длиной канала.

Взаимодействие молекул флюида между собой и с молекулами стенок задавалось потенциалом Леннард-Джонса (3.6).

Параметры флюида соответствовали аргону, $\sigma_f = 3.405 \text{ \AA}$, $\varepsilon_f/k_B = 119.4K$. [22]. Для исследования влияния материала стенок мы варьировали параметр $k_\sigma = \sigma_{fw} / \sigma_f$ и параметр $k_\varepsilon = \varepsilon_{fw} / \varepsilon_f$. Здесь σ_{fw} и ε_{fw} – параметры потенциала 3.6 при взаимодействии молекул флюида с молекулами стенок. Параметры k_σ и k_ε влияют на то, насколько сильно молекулы флюида взаимодействуют с молекулами стенки. В дальнейшем под σ понимается σ_f .

Предложенная модель позволила без применения резервуаров на входе и выходе канала смоделировать течение с градиентом давления. Далее характеристики течения измерялись при заданной величине расхода $Q = \bar{\rho} \bar{u}$, где $\bar{\rho}$ – средняя плотность флюида в канале, \bar{u} – средняя скорость течения. Длина канала составляла от $L = 30\sigma$ до $L = 50\sigma$. Высота канала варьировалась, были рассмотрены случаи $h = 6\sigma$, $h = 12\sigma$, $h = 24\sigma$. Во всех случаях параметры расчета задавались таким образом, чтобы давление в начале канала было равно $p_0 = 725 \text{ атм}$.

6.1.2. Особенности движения жидкостей в наноканалах

В первую очередь было исследовано влияние материала стенок на давление в канале. Так как у нас в каждый момент времени известна сила взаимодействия молекул флюида с молекулами стенок, то вычисление давления проводилось по формуле

$$p = \frac{F_{\perp}}{S}$$

где F_{\perp} – нормальная к стенке компонента силы, действующей на стенку со стороны молекул флюида, S – площадь стенки. Для получения распределения давления вдоль канала стенка разбивалась на малые конечные участки, для каждого из которых и считалось давление. Расчет давления проводился раз в несколько временных шагов, далее результаты осреднялись.

Рассмотрим влияние глубины потенциальной ямы взаимодействия молекул флюида и стенок при фиксированном расходе на давление. На рис. 6.3 показаны графики изменения давления вдоль канала при различных значениях параметра k_{ε} в канале высотой $h = 12\sigma$. Увеличение k_{ε} приводит к более сильному взаимодействию флюида со стенками, т.е. к увеличению сопротивления течению. Это, в свою очередь, вызывает большее снижение давления. Аналогичное влияние параметра k_{ε} на давление наблюдалось и в каналах другой высоты, с ее уменьшением эффект проявляется сильнее.

Увеличение высоты канала приводит к заметному уменьшению градиента давления. Это видно из рис.6.4, на котором приведена зависимость давления от продольной координаты при значении $k_{\varepsilon} = 1$ в каналах разной высоты, а также из значений таблицы 6.1 Увеличение высоты в четыре раза приводит почти к десятикратному уменьшению градиента давления.

Рассмотрим теперь влияние материала стенок на коэффициент сопротивления канала, который рассчитывался по формуле [41].

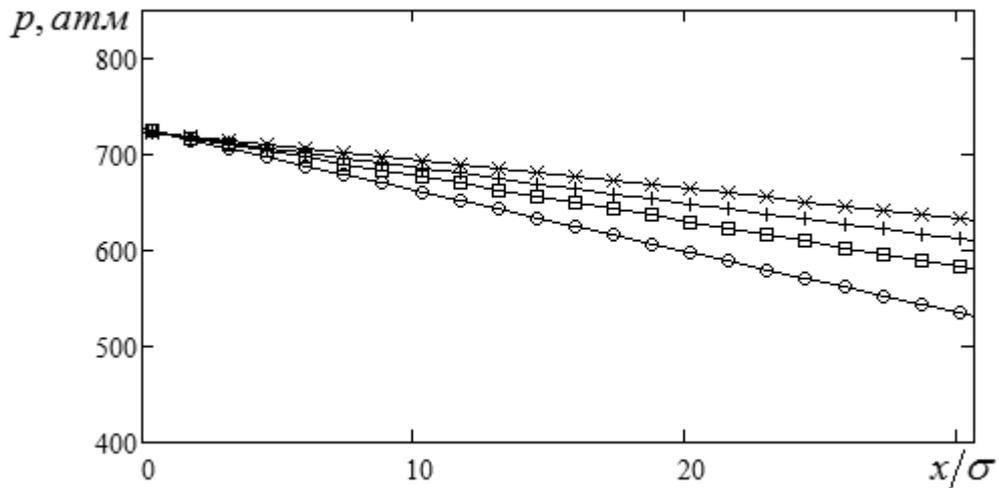


Рисунок 6.3 – Зависимость давления от продольной координаты в канале высотой $h = 12\sigma$ \times – $k_\varepsilon = 0.25$, $+$ – $k_\varepsilon = 0.5$, \square – $k_\varepsilon = 1$, \circ – $k_\varepsilon = 2$

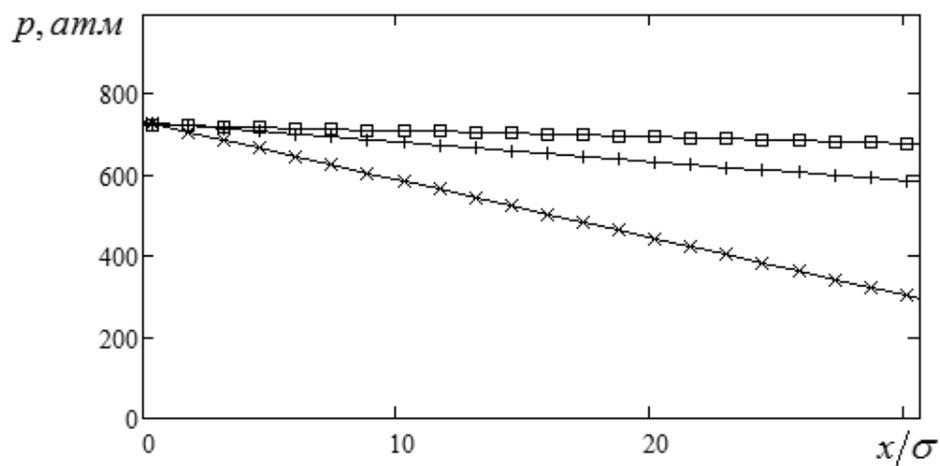


Рисунок 6.4 – Зависимость давления от продольной координаты в каналах разной высоты при $k_\varepsilon = 1$, \times – $h = 6\sigma$, $+$ – $h = 12\sigma$, \square – $h = 24\sigma$

$$\lambda = \frac{dp}{dx} h \frac{2}{\bar{\rho} \bar{u}^2} \quad (6.1)$$

Знаменатель выражения (6.1) равен произведению расхода на среднюю скорость течения, $\bar{\rho} \bar{u}^2 = Q \bar{u}$. Значения \bar{u} были близки (отличие не превышает 12%), расход был одинаков. Поэтому основное изменение коэффициента сопротивления связано с высотой канала h и градиентом давления dp/dx .

Таблица 6.1 – Значения градиента давления dp/dx (атм/Å) для различных каналов

	$h = 6\sigma$	$h = 12\sigma$	$h = 24\sigma$
$k_\varepsilon = 0.25$	$1.67 \cdot 10^{-2}$	$6.52 \cdot 10^{-3}$	$1.83 \cdot 10^{-3}$
$k_\varepsilon = 0.5$	$2.05 \cdot 10^{-2}$	$7.97 \cdot 10^{-3}$	$2.18 \cdot 10^{-3}$
$k_\varepsilon = 1$	$3.07 \cdot 10^{-2}$	$10.3 \cdot 10^{-3}$	$3.34 \cdot 10^{-3}$
$k_\varepsilon = 2$	$4.91 \cdot 10^{-2}$	$13.8 \cdot 10^{-2}$	$5.12 \cdot 10^{-3}$

Таблица 6.2 – Значения коэффициента сопротивления λ для различных каналов

	$h = 6\sigma$	$h = 12\sigma$	$h = 24\sigma$
$k_\varepsilon = 0.25$	4.79	4.12	2.41
$k_\varepsilon = 0.5$	5.81	5.03	2.9
$k_\varepsilon = 1$	8.66	6.64	4.54
$k_\varepsilon = 2$	14.45	9.49	7.09

Результаты моделирования показали, что при увеличении высоты канала h градиент давления dp/dx при фиксированном расходе жидкости уменьшается. В процентном отношении это уменьшение превосходит рост высоты, в результате коэффициент сопротивления с увеличением высоты канала h уменьшается. При фиксированной высоте h увеличение параметра k_ε ведет к увеличению градиента давления dp/dx , а, следовательно, и коэффициента сопротивления λ . Численные значения безразмерного коэффициента для различных каналов приведены в таблице 6.2.

Более наглядно эти данные представлены на рис.6.5, на котором приведены зависимости коэффициента сопротивления λ от параметра k_ε при различных значениях высоты канала h , и на рис. 6.6, на котором приведены зависимости λ от высоты канала h при различных значениях параметра k_ε .

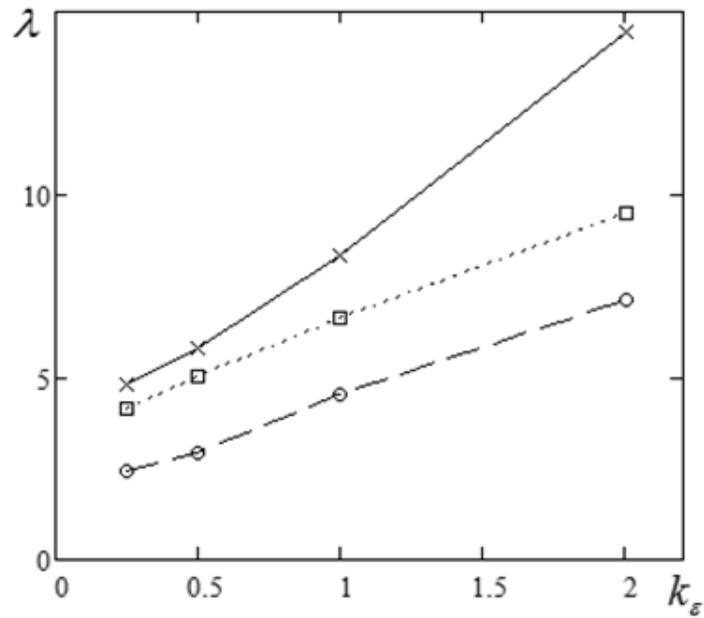


Рисунок 6.5 – . Зависимость коэффициента сопротивления λ от параметра k_ε при разной высоте канала, \times – $h = 6\sigma$, \square – $h = 12\sigma$, \circ – $h = 24\sigma$

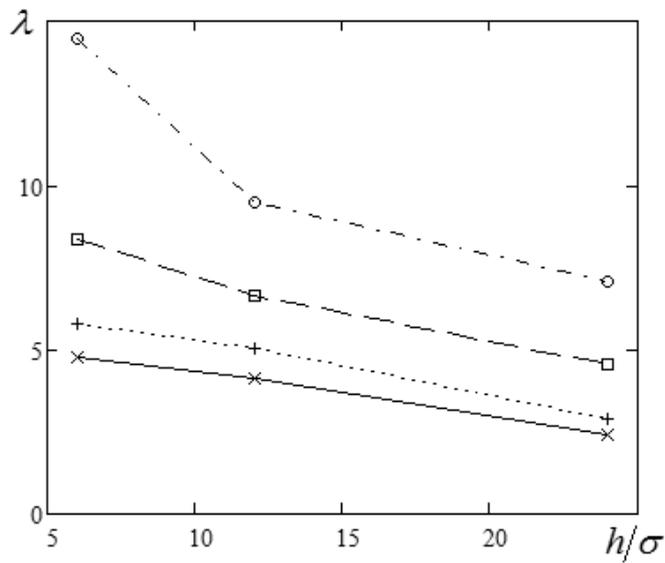


Рисунок 6.6 – Зависимость коэффициента сопротивления λ от высоты канала h
 \times – $k_\varepsilon = 0.25$, $+$ – $k_\varepsilon = 0.5$, \square – $k_\varepsilon = 1$, \circ – $k_\varepsilon = 2$

Как видно, зависимости λ от высоты и от k_ε практически линейны. Рост коэффициента сопротивления с изменением параметра k_ε можно объяснить изменением структуры флюида.

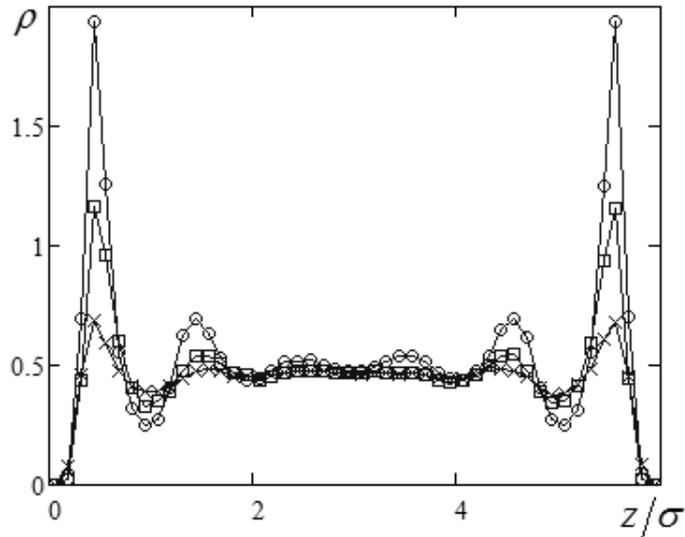


Рисунок 6.7 – Поперечные профили плотности в начале канала высотой $h = 6\sigma$.

\times – $k_\varepsilon = 0.25$, \square – $k_\varepsilon = 1$, \circ – $k_\varepsilon = 2$

На рис. 6.7 представлены графики поперечного профиля плотности $\rho = n\sigma^3$ (n – численная концентрация молекул) в начале канала высотой $h = 6\sigma$ при различных значениях параметра k_ε . Видно, что с увеличением силы взаимодействия молекул флюида со стенками (это и характеризует параметр k_ε) флюид в канале становится более структурированным. Пристеночный слой становится плотнее, помимо него возникает еще несколько слоев разной плотности. Как следствие, в такой системе должна измениться вязкость. Рост вязкости и приводит к росту сопротивления. Падение же сопротивления с увеличением высоты канала объясняется тем, что доля молекул у пристеночной области относительно общего числа молекул становится все меньше. А именно они в результате своего взаимодействия с молекулами стенки и вносят наибольший вклад в сопротивление.

Рассмотрим теперь влияние на течение параметра $k_\sigma = \sigma_{fw}/\sigma_f$ (при фиксированном значении параметра $k_\varepsilon = 1$). При изменении k_σ мы не меняем структуру стенки и расстояние между ее молекулами. Из приведенных на рис. 6.8 видно, что при увеличении параметра k_σ градиент давления уменьша-

ется. При этом увеличение высоты канала, как и в случае разных k_ε , также приводит к уменьшению градиента давления (табл. 6.3).

Этот эффект можно объяснить, если рассмотреть профили плотности, представленные на рис. 6.9. Здесь приведены результаты в начале канала для канала высотой $h = 6\sigma, k_\varepsilon = 1$. Видны два основных фактора влияния параметра k_σ на структуру. Во-первых, его увеличение приводит к небольшому росту максимумов у стенок. Во-вторых, оно сопровождается поджатием флюида, эти максимумы отодвигаются от стенок. Для описания влияния этого эффекта на характеристики течения рассмотрим, как сила взаимодействия зависит от расстояния от молекулы до стенки.

Таблица 6.3 – Значения градиента давления dp/dx (атм/Å) для различных каналов

	$h = 6\sigma$	$h = 12\sigma$	$h = 24\sigma$
$k_\sigma = 1$	$3.07 \cdot 10^{-2}$	$10.3 \cdot 10^{-3}$	$3.34 \cdot 10^{-3}$
$k_\sigma = 1.2$	$2.22 \cdot 10^{-2}$	$6.52 \cdot 10^{-3}$	$2.67 \cdot 10^{-3}$
$k_\sigma = 1.5$	$0.615 \cdot 10^{-2}$	$2.06 \cdot 10^{-3}$	$0.648 \cdot 10^{-3}$

Из рис. 6.10, на котором приведена зависимость $F(r)$ – силы взаимодействия молекулы стенки с молекулой флюида от расстояния между ними, видно что сила взаимодействия уменьшается с ростом k_σ . Здесь расстояние r нормировано на $\sigma = \sigma_f$. Значение силы нормировано на ε_f/σ_f . Сплошная кривая соответствует случаю $k_\sigma = 1$, штриховая – $k_\sigma = 1.2$, пунктирная – $k_\sigma = 1.5$. Увеличение параметра k_σ приводит к пропорциональному уменьшению силы взаимодействия. Это, в свою очередь, вызывает уменьшение трения молекул флюида о стенки и уменьшение градиента давления.

Значения коэффициента сопротивления представлены в таблице 6.4, на рис. 6.11 и 6.12. На последнем приведены зависимости λ от высоты канала h при различных значениях параметра k_σ . Как видно, с ростом высоты канала,

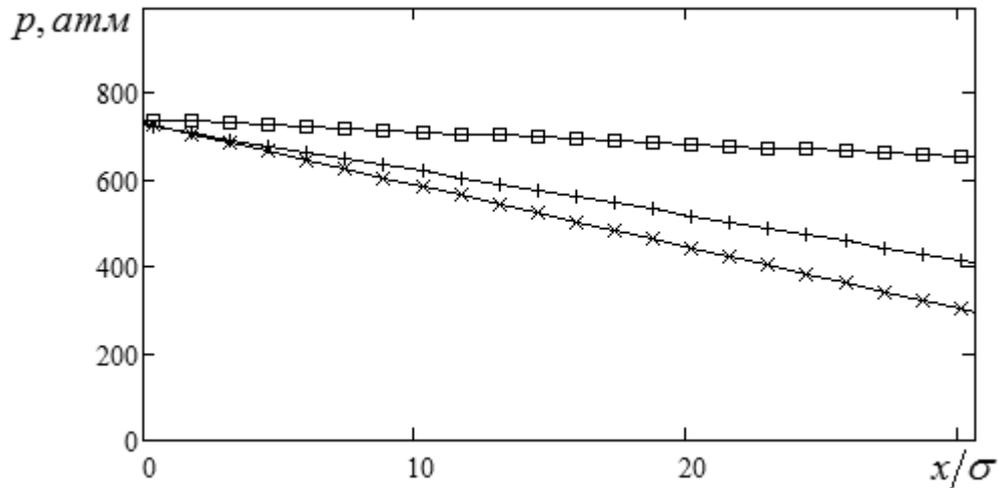


Рисунок 6.8 – Зависимость давления от продольной координаты в канале высотой $h = 6\sigma$, $k_\varepsilon = 1$. \times – $k_\sigma = 1$, $+$ – $k_\sigma = 1.2$, \square – $k_\sigma = 1.5$

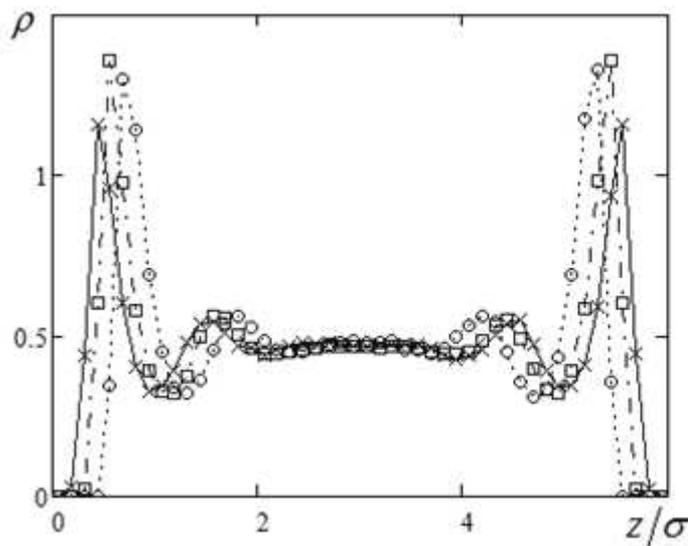


Рисунок 6.9 – Поперечные профили плотности в начале канала высотой $h = 6\sigma$, $k_\varepsilon = 1$.
 \times – $k_\sigma = 1$, \square – $k_\sigma = 1.2$, o – $k_\sigma = 1.5$

как и в случае роста k_σ , сопротивление падает.

Таким образом, основным механизмом, влияющим на параметры течения, является величина силы взаимодействия молекул флюида с молекулами стенок. Увеличение параметра k_ε приводит к пропорциональному росту этой силы. Что вызывает увеличение трения между флюидом и стенкой, и к росту

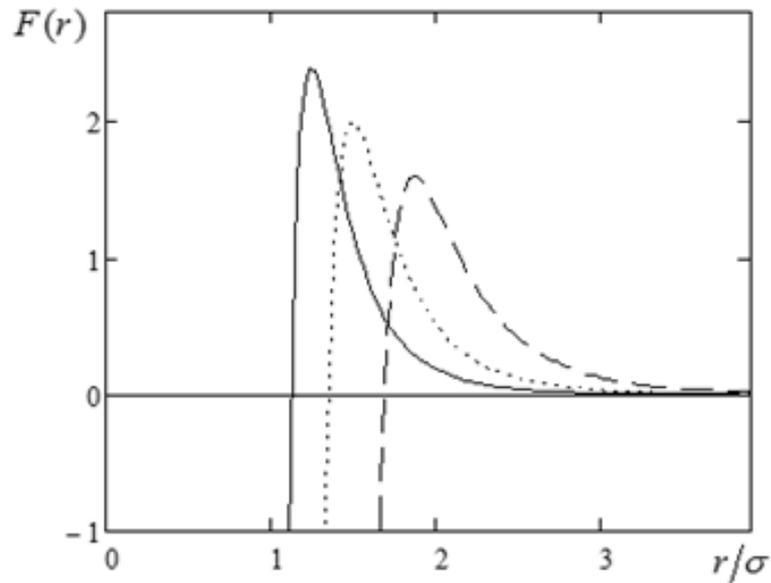


Рисунок 6.10 – Зависимость силы взаимодействия молекулы стенки с молекулой флюида от расстояния, $k_\varepsilon = 1$. Сплошная линия – $k_\sigma = 1$, пунктирная линия – $k_\sigma = 1.2$, штриховая линия – $k_\sigma = 1.5$

Таблица 6.4 – Значения коэффициента сопротивления λ для различных каналов.

	$h = 6\sigma$	$h = 12\sigma$	$h = 24\sigma$
$k_\sigma = 1$	8.66	6,64	4.54
$k_\sigma = 1.2$	6.61	4.35	3.68
$k_\sigma = 1.5$	1.93	1.37	0.886

коэффициента сопротивления. Увеличение же параметра k_σ наоборот, уменьшает эту силу, причем обратно пропорционально росту k_σ . Тем самым градиент давления уменьшается и уменьшается сопротивление канала. При любых фиксированных значениях параметров k_σ и k_ε рост высоты канала приводит к тому, что доля молекул, взаимодействующих со стенкой, становится меньше. Поэтому сопротивление канала с увеличением высоты уменьшается.

Представленные результаты наглядно показывают, что характеристики взаимодействия молекул со стенками канала ключевым образом влияют на

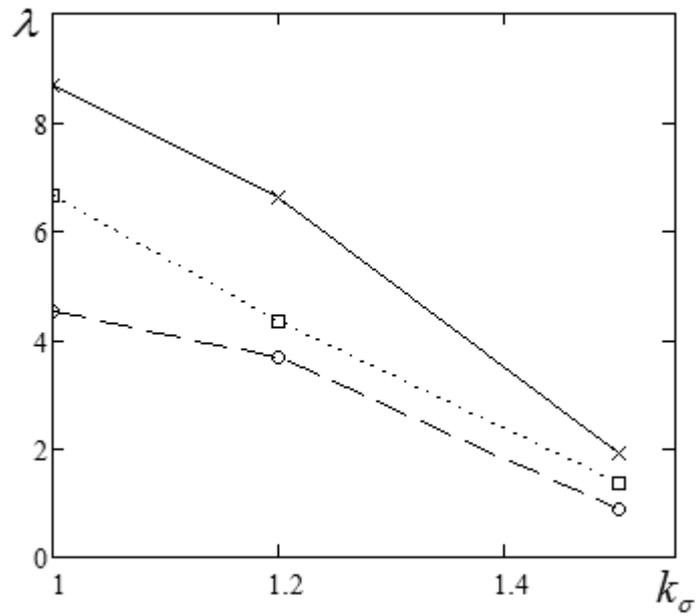


Рисунок 6.11 – Зависимость коэффициента сопротивления λ от параметра k_σ при разной высоте канала, \times – $h = 6\sigma$, \square – $h = 12\sigma$, \circ – $h = 24\sigma$

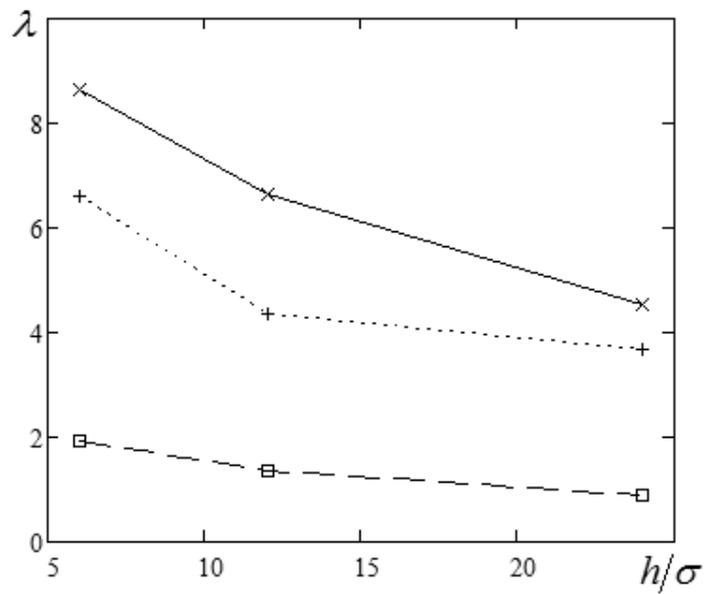


Рисунок 6.12 – Зависимость коэффициента сопротивления λ от высоты канала. \times – $k_\sigma = 1$, $+$ – $k_\sigma = 1.2$, \square – $k_\sigma = 1.5$

свойства течения в нем. Важно, что взаимодействие со стенкой меняет структуру флюида в нем. Наиболее информативной характеристикой структури-

рования среды является радиальная функция распределения молекул. Эта величина измерялась ранее и экспериментально, и при МД-моделировании, однако только для систем, не ограниченных поверхностями каналов. В работе впервые удалось смоделировать радиальную функцию распределения в плоском наноканале, на разном удалении от стенок канала.

На рис. 6.13 показаны радиальные функции распределения флюида в неограниченной системе и в канале в первом максимуме плотности (на расстоянии 0.4σ от границы, точное положение указано на врезке). Из рисунка видно, что величина максимумов в канале увеличивается, число максимумов тоже растет, что указывает на большую структурированность жидкости – у стенки формируется слой более плотной и более упорядоченной жидкости.

Парная функция распределения на рис. 6.13 получена для молекул, находящихся на одинаковом расстоянии от границы канала, то есть в зоне практически одинаковой концентрации. Если говорить о структуре жидкости во всем канале, то здесь имеет место существенно более сложная ситуация.

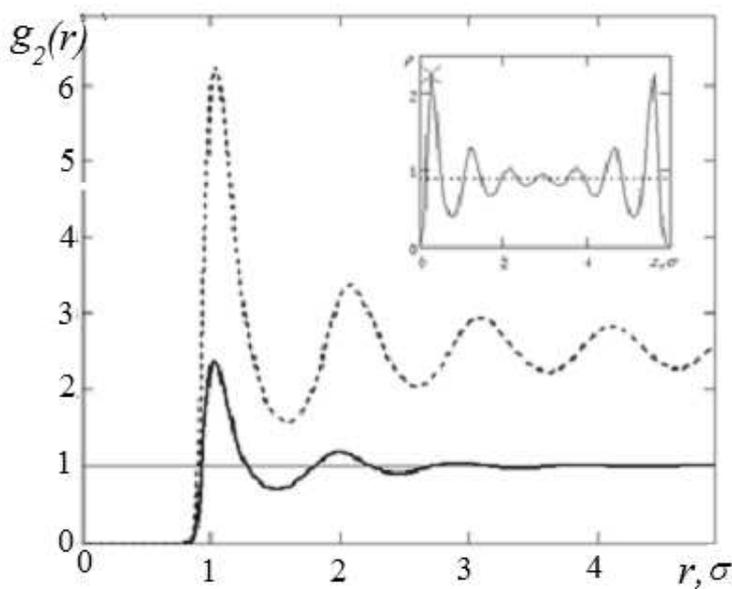


Рисунок 6.13 – Радиальная функция распределения g_2 , $h = 6\sigma$, $\varepsilon_V = 0.88$, сплошная линия – в свободной жидкости, пунктирная – в канале, в первом максимуме плотности

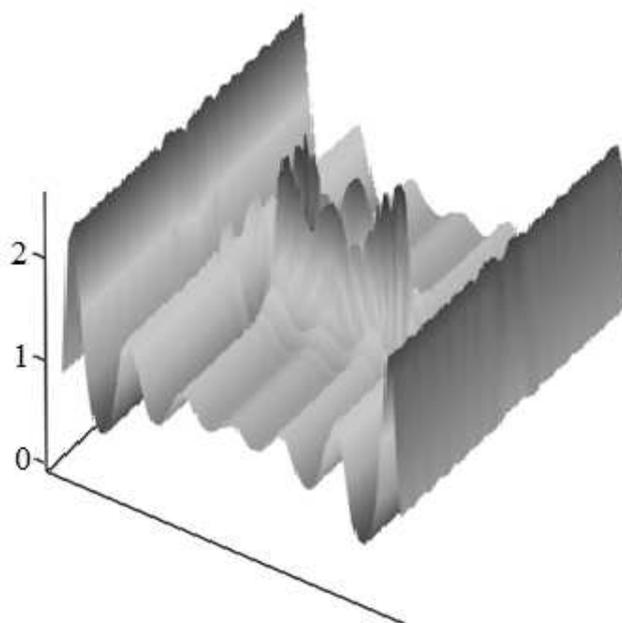


Рисунок 6.14 – Радиальная функция распределения в канале для молекул на расстоянии 3σ от стенки, $h = 6\sigma$, $\varepsilon_V = 0.88$

Упорядоченность молекул вызвана как наличием ближней структуры вокруг каждой молекулы, так и взаимодействием жидкости со стенками. Суперпозицию этих двух эффектов позволяют оценить объемные конфигурационные функции распределения (рис. 6.14).

Вопрос о том, как именно влияет изменения структуры флюида на его коэффициенты переноса, подробно рассмотрен в следующем разделе.

6.2. Статистическая теория процессов переноса в стесненных условиях

Результаты раздела 6.1 говорят о том, что описывать микротечения обычными соотношениями классической гидродинамики нельзя. В наноканалах изменяются не только граничные условия течений. Важно, что сам флюид становится иным, его свойства переноса меняются. Процессы переноса связаны с релаксацией крупномасштабных флуктуаций. Такими флуктуациями

являются например градиенты плотности, скорости, температуры. Процессы переноса в разреженных газах легко интерпретируются, они вызваны переносом соответствующего микроскопического признака на масштабах порядка длины свободного пробега молекул. В жидкостях процессы переноса существенно сложнее. Так, например, вязкость обусловлена не только переносом импульса при соударении молекул, но еще и разрушением ближнего порядка, и диффузионными процессами переноса импульса в системе. Вблизи поверхности важным фактором выравнивания импульса в течении является взаимодействие молекул флюида с молекулами поверхности. В наноканале с характерным поперечным размером порядка пяти нанометров почти половина всех взаимодействий молекул флюида – это их столкновения с молекулами стенок канала. В таких условиях становится бессмысленно говорить о вязкости или теплопроводности отдельно взятого флюида. Они становятся свойствами всей системы «флюид – стенки наноканала». Конечно, экспериментально изучить такую «вязкость» совсем не просто. Но для того чтобы разработать соответствующий инструментарий, необходимо было создать сначала адекватную теорию процессов переноса, которую следовало бы использовать при интерпретации экспериментальных данных. В данном разделе приводятся основы такой теории и данные МД моделирования вязкости флюидов в наноканале. Она строится из первых принципов методами неравновесной статистической механики. Для описания процессов переноса флюида в стесненных условиях удастся использовать подходы и методы, развитые в главах 1, 2.

6.2.1. Статистическое описание флюида в стесненных условиях

Будем рассматривать систему «жидкость – стенки канала» как двухфазную среду, каждая фаза состоит из одноатомных молекул и характеризуется своими макроскопическими переменными: плотностью, скоростью и темпе-

ратурой. Функция распределения такой системы удовлетворяет уравнению Лиувилля

$$\partial F_N / \partial t + L_N F_N = 0. \quad (6.2)$$

Оператор Лиувилля в нем определяется следующим образом:

$$L_N = \sum_{\alpha, \varphi=1}^2 \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left[\frac{\mathbf{p}_i}{m_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_\varphi} \mathbf{F}_{ij} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \right) \right]$$

Здесь m_α , \mathbf{r}_i , \mathbf{p}_i – масса, координата центра масс и импульс i -ой частицы, принадлежащей фазе α . Сила \mathbf{F}_i межмолекулярного взаимодействия в общем случае может быть непотенциальной, при этом структура оператора Лиувилля не изменится. Будем далее характеризовать состояние системы парциальными значениями плотности n_α , импульса \mathbf{p}_α и энергии E_α . Эти величины являются средними от соответствующих динамических переменных

$$\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}), \quad \hat{\mathbf{p}}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}), \quad \hat{E}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} E_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}). \quad (6.3)$$

Действуя оператором Лиувилля на динамические плотности (6.3), можно получить для них уравнения переноса [53, 74]

$$\dot{\hat{n}}_\alpha = -\nabla \cdot \hat{\mathbf{J}}_{1\alpha}, \quad \dot{\hat{\mathbf{p}}}_\alpha = -\nabla \cdot \hat{\mathbf{J}}_{2\alpha} + \hat{\mathbf{j}}_{2\alpha}, \quad \dot{\hat{E}}_\alpha = -\nabla \cdot \hat{\mathbf{J}}_{3\alpha} + \hat{\mathbf{j}}_{3\alpha}. \quad (6.4)$$

Операторы потока числа молекул $\hat{\mathbf{J}}_{1\alpha}$, потока импульса $\hat{\mathbf{J}}_{2\alpha}$ и потока энергии $\hat{\mathbf{J}}_{3\alpha}$, а также операторы межфазных сил $\hat{\mathbf{j}}_{2\alpha}$, $\hat{\mathbf{j}}_{3\alpha}$ определяются следующим образом

$$\hat{\mathbf{J}}_{1\alpha} = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{\mathbf{p}_i}{m_\alpha} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}),$$

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{J}}_{2\alpha} &= \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{\mathbf{p}_i \mathbf{p}_i}{m_\alpha} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{\varphi}^{f,b} \sum_{j=1}^{N_\varphi} \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij} \int_0^1 d\eta \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r} + \eta \mathbf{r}_{ij}), \\ \hat{\mathbf{j}}_{2\alpha} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\varphi \neq \alpha} \mathbf{F}_{ij} [\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r})], \\ \hat{\mathbf{J}}_{3\alpha} &= \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{\mathbf{p}_i E_i}{m_\alpha} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) + \frac{1}{4} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{\varphi=1}^{f,b} \sum_{j=1}^{N_\varphi} \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m_\alpha} + \frac{\mathbf{p}_j}{m_\varphi} \right) \cdot \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij} \int_0^1 d\eta \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r} + \eta \mathbf{r}_{ij}), \\ \hat{\mathbf{j}}_{3\alpha} &= \frac{1}{4} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\varphi \neq \alpha} \mathbf{F}_{ij} \cdot \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m_\alpha} + \frac{\mathbf{p}_j}{m_\varphi} \right) [\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r})].\end{aligned}$$

Гидродинамические скорости флюида (далее используем индекс f) и стенок (индекс b) определяются следующим образом

$$\mathbf{u}_f(\mathbf{r}, t) = \mathbf{p}_f(\mathbf{r}, t) / m_f n_f, \quad \mathbf{u}_b(\mathbf{r}, t) = 0$$

Уравнения переноса гидродинамических характеристик можно получить, осредняя уравнения переноса плотностей по ансамблю F_N и переходя для флюида в локально-сопровождающую систему координат, движущуюся относительно лабораторной со скоростью \mathbf{u}_f

$$\begin{aligned}\frac{\partial n_f}{\partial t} + \nabla \cdot (n_f \mathbf{u}_f) &= 0, & \frac{\partial n_b}{\partial t} &= 0, \\ \rho_f \frac{\partial \mathbf{u}_f}{\partial t} + \rho_f \mathbf{u}_f \cdot \nabla \mathbf{u}_f &= -\nabla \cdot \mathbf{J}'_{2f} + \mathbf{j}_{2f}, & -\nabla \cdot \mathbf{J}'_{2b} + \mathbf{j}_{2b} &= 0, \\ \frac{\partial E'_f}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u}_f E'_f) &= -\nabla \cdot \mathbf{J}'_{3f} - (\mathbf{J}'_{2f} + \mathbf{J}_{f0}) : \nabla \mathbf{u}_f - \mathbf{j}_{fb} \mathbf{u}_f + j'_{3f} \\ \frac{\partial E'_b}{\partial t} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}'_{3b} - j'_{3f} + \mathbf{J}_{fb} : \nabla \mathbf{u}_f.\end{aligned}\tag{6.5}$$

Здесь $\mathbf{A} = \langle \hat{\mathbf{A}} \rangle$, угловыми скобками обозначено осреднение по ансамблю F_N , все величины со знаком штрих получены из соответствующих величин

без этого знака преобразованием импульсов: $\mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i - m_\alpha \mathbf{u}_\alpha$. Кроме того, введены дополнительные микроскопические плотности

$$\hat{\mathbf{J}}_{fb} = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^{N_f} \sum_{j=1}^{N_b} \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij} \int_0^1 d\eta \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r} + \eta \mathbf{r}_{ij}), \quad \hat{\mathbf{j}}_{fb} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_f} \sum_{j=1}^{N_b} \mathbf{F}_{ij} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}).$$

6.2.2. Неравновесная функция распределения

Задача вывода уравнений гидродинамики и определяющих соотношений сводится к нахождению решения уравнения (6.2) для соответствующим образом выбранного сокращенного описания. В силу линейности уравнения (1.2) его решение можно искать в виде суммы квазиравновесной F_{N0} функции распределения и диссипативной F_{N1}

$$F_N = F_{N0} + F_{N1}. \quad (6.6)$$

Функция F_{N0} находится из условия экстремума информационной энтропии $S = -k \langle \ln F_{N0} \rangle$ (k – постоянная Больцмана) при заданных средних значениях числа частиц, импульса и энергии частиц каждой фазы. Получающаяся при этом функция распределения соответствует двухжидкостному описанию системы. При выводе F_{N0} следует только учесть, что макроскопическая скорость стенок равна нулю, температуры стенок и жидкости могут различаться.

$$F_{N0} = Q_0^{-1} \times \left. \exp \left\{ - \int d\mathbf{r} \left[\beta_f(\mathbf{r}, t) \hat{E}'_f(\mathbf{r}) - \nu_f(\mathbf{r}, t) \hat{n}_f(\mathbf{r}) + \beta_b(\mathbf{r}, t) \hat{E}_b(\mathbf{r}) - \nu_b(\mathbf{r}, t) \hat{n}_b(\mathbf{r}) \right] \right\} \right\} \quad (6.7)$$

$$Q_0 = \left\langle \exp \left\{ - \sum_{\alpha=f}^b \sum_{k=1}^3 \int g_{k\alpha}(\mathbf{r}, t) \hat{G}_{k\alpha}(\mathbf{r}) \right\} \right\rangle,$$

$$\hat{G}_{1\alpha}(\mathbf{r}) = \hat{n}_\alpha(\mathbf{r}), \quad \hat{G}_{2\alpha}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{p}}_\alpha(\mathbf{r}), \quad \hat{G}_{3\alpha}(\mathbf{r}) = \hat{E}_\alpha(\mathbf{r}).$$

лагранжевы множители $g_{k\alpha}$ выбраны так, что $g_{3\alpha} = \beta_\alpha = 1/kT_\alpha$ является локальной обратной температурой компонента α , $\nu_\alpha = -\beta_\alpha \mu_\alpha$, $g_{1\alpha} = \beta_\alpha(-\mu_\alpha + m_\alpha \mathbf{u}_\alpha^2/2)$, $g_{2\alpha} = -\beta_\alpha \mathbf{u}_\alpha$, μ_α – локальный химический потенциал. Среднее значение плотности числа частиц компонента и его энергии, вычисленные по квазиравновесному ансамблю (6.7), равны

$$\langle \hat{n}_\alpha(\mathbf{r}) \rangle_0 = \frac{\delta \ln Q_0}{\delta \nu_\alpha(\mathbf{r})}, \quad \langle \hat{E}'_\alpha(\mathbf{r}) \rangle_0 = \frac{\delta \ln Q_0}{\delta \beta_\alpha(\mathbf{r})}.$$

Здесь усреднение по ансамблю (6.7) отмечено индексом 0 у угловых скобок. Для того, чтобы термодинамика системы определялась функцией F_{N0} , необходимо потребовать, чтобы макроскопические переменные совпадали со своими квазиравновесными значениями

$$n_\alpha(\mathbf{r}, t) = \langle \hat{n}_\alpha(\mathbf{r}) \rangle_0, \quad E'_f(\mathbf{r}, t) = \langle \hat{E}'_f(\mathbf{r}) \rangle_0$$

В силу того, что F_{N0} является четной относительно импульсов \mathbf{p}'_i и относительных координат \mathbf{r}_{ij} функцией, средние значения недиагональных элементов тензора напряжений и тензора \mathbf{J}_{fb} , рассчитанные по ней, равны нулю

$$\mathbf{J}'_{2f}{}^0(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{3} \langle \hat{\mathbf{J}}'_{2f}(\mathbf{r}) : \mathbf{U} \rangle_0 = p_f(\mathbf{r}, t) \mathbf{U},$$

$$\mathbf{J}_{fb}^0(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{3} \langle \hat{\mathbf{J}}_{fb}(\mathbf{r}) : \mathbf{U} \rangle_0 = p_{fb}(\mathbf{r}, t) \mathbf{U}.$$

Здесь p_f – парциальное давление флюида, которое мы считаем изотропным, \mathbf{U} – единичный тензор второго ранга. По этой же причине равняются

нулю остальные потоки и межфазные силы, уравнения многожидкостной гидродинамики эйлеровского приближения имеют следующий вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_f}{\partial t} + \nabla \cdot (n_f \mathbf{u}_f) &= 0, & \rho_f \frac{\partial \mathbf{u}_f}{\partial t} + \rho_f \mathbf{u}_f \cdot \nabla \mathbf{u}_f &= -\nabla p_f, \\ \frac{\partial E'_f}{\partial t} + \mathbf{u}_f \nabla \cdot E'_f &= -(E'_f + p_f + p_{fb}) \nabla \cdot \mathbf{u}_f, & \frac{\partial E'_b}{\partial t} &= p_{fb} \nabla \cdot \mathbf{u}_f. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Видно, что эти уравнения, полученные на основе ансамбля F_{N0} , не описывают диссипативных процессов в системе. Для построения неравновесной функция распределения необходимо решить линейное неоднородное уравнение

$$\partial F_{N1} / \partial t + L_N F_{N1} = -(\partial F_{N0} / \partial t + L_N F_{N0}). \quad (6.9)$$

Действуя оператором Лиувилля на функцию F_{N0} , получим

$$\begin{aligned} L_N F_{N0} &= -F_{N0}(t_0) \int d\mathbf{r} [\hat{\mathbf{J}}_{1f} \cdot \nabla \nu_f - \beta_f (\hat{\mathbf{J}}_{2f} - m_f \mathbf{u}_f \hat{\mathbf{J}}_{1f}) : \nabla \mathbf{u}_f + \\ &+ \left(\hat{\mathbf{J}}_{3f} - \hat{\mathbf{J}}_{2f} \cdot \mathbf{u}_f + m_f \frac{\mathbf{u}_f^2}{2} \hat{\mathbf{J}}_{1f} \right) \nabla \beta_f + \\ &+ \hat{\mathbf{J}}_{1b} \cdot \nabla \nu_b + \hat{\mathbf{J}}_{3b} \cdot \nabla \beta_b - \hat{\mathbf{j}}_{2f} \cdot \beta_f \nabla \mathbf{u}_f + \hat{j}_{3f} (\beta_f - \beta_b)] \end{aligned}$$

Однако правая часть уравнения (6.9) содержит производные по времени от гидродинамических величин, определяются из уравнений переноса (6.5) с помощью полной функции распределения

$$\begin{aligned} \partial F_{N0} / \partial t &= T F_{N0} + T F_{N1}, \\ T F_{Nj} &= F_{N0} \sum_{\alpha=f}^b \sum_{k=1}^3 \int d\mathbf{r} \Delta \tilde{G}_{k\alpha}(\mathbf{r}) \frac{\partial_j \phi_{k\alpha}(\mathbf{r}t)}{\partial t}, \quad j = 0, 1, \\ \phi_{1\alpha} &= \nu_\alpha, \quad \phi_{2\alpha} = \mathbf{u}_\alpha \quad \phi_{3\alpha} = -\beta_\alpha, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{k\alpha} &= \hat{G}_{k\alpha} - G_{k\alpha} & \hat{G}_{1\alpha} &= G_{1\alpha} & \hat{G}_{2\alpha} &= \beta_\alpha G'_{2\alpha} & \hat{G}_{3\alpha} &= G'_{2\alpha}, \\ \frac{\partial_j \phi_{k\alpha}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= \left\langle \frac{\partial_j \phi_{k\alpha}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right\rangle_j. \end{aligned}$$

Для решения уравнения (6.9) используется подробно описанный в главе 1 метод проектирования. Опуская громоздкие выкладки, приведем полученный с его помощью явный вид неравновесная функция распределения для рассматриваемой здесь системы

$$\begin{aligned} F_{N1}(t) &= \pi(t, t_0) S_{(t-t_0)}^{(N)} F_{N1}(t_0) + \\ &+ \sum_{\alpha}^{f,b} \sum_{k=1}^5 \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \pi(t, t_1) S_{(t-t_1)}^{(N)} F_{N0}(t_1) \Delta \mathbf{I}_{k\alpha} \cdot \mathbf{Y}_{k\alpha}(\mathbf{r}', t_1), \\ \Delta \mathbf{I}_{k\alpha} &= \hat{\mathbf{I}}_{k\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \mathbf{I}_{k\alpha}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), & \mathbf{I}_{i\alpha}^0 &= \langle \hat{\mathbf{I}}_{i\alpha} \rangle_0 \end{aligned} \quad (6.10)$$

Потоки $\hat{\mathbf{I}}_{k\alpha}$ и термодинамические силы $\mathbf{Y}_{k\alpha}$ определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{I}}_{1f} &= \hat{\mathbf{J}}'_{1f}(\mathbf{r}) \left(\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \frac{\beta_f(\mathbf{r})}{n_f(\mathbf{r})} \left(\frac{\delta p_f(\mathbf{r})}{\delta \nu_f(\mathbf{r}')} \right)_{\beta_f} \right), \\ \hat{\mathbf{I}}_{1b} &= \hat{\mathbf{J}}'_{1b}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), & \mathbf{Y}_{1\alpha} &= -\nabla' \nu_\alpha, \\ \hat{\mathbf{I}}_{2f} &= \left(\hat{\mathbf{J}}'_{2f}(\mathbf{r}) + (\hat{\mathbf{J}}'_{fb}(\mathbf{r})) \right) \beta_f \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - [E'_f(\mathbf{r}) + p_f(\mathbf{r}) + p_{fb}(\mathbf{r})] \times \\ &\times \left[\hat{n}_f(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \nu_f(\mathbf{r})}{\delta E'_f(\mathbf{r}')} \right)_{nf} - \hat{E}'_f(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \nu_f(\mathbf{r})}{\delta E'_f(\mathbf{r}')} \right)_{nf} \right] \mathbf{U} - \\ &- n_f(\mathbf{r}) \left[\hat{n}_f(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \nu_f(\mathbf{r})}{\delta n_f(\mathbf{r}')} \right)_{E'_f} - \hat{E}'_f(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \nu_f(\mathbf{r})}{\delta n_f(\mathbf{r}')} \right)_{E'_f} \right] \mathbf{U}, \\ \hat{\mathbf{I}}_{2b} &= p_{fb}(\mathbf{r}) \left[\hat{n}_b(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \nu_b(\mathbf{r})}{\delta E'_b(\mathbf{r}')} \right)_{nb} - \hat{E}'_b(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \nu_b(\mathbf{r})}{\delta E'_b(\mathbf{r}')} \right)_{nb} \right] \mathbf{U}, & \mathbf{Y}_{2\alpha} &= -\nabla' \cdot \mathbf{u}_f \\ \hat{\mathbf{I}}_{3f} &= \hat{\mathbf{J}}'_{3f}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \hat{\mathbf{p}}'_f(\mathbf{r}) \frac{\beta_f(\mathbf{r})}{m_f n_f(\mathbf{r})} \left(\frac{\delta p_f(\mathbf{r})}{\delta \beta_f(\mathbf{r})} \right)_{\nu_f}, \\ \hat{\mathbf{I}}_{3b} &= \hat{\mathbf{J}}'_{3b}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), & \mathbf{Y}_{3\alpha} &= -\nabla' \cdot \beta_\alpha, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{I}}_{4f} &= -\hat{\mathbf{j}}'_{2f}(\mathbf{r})\beta_f\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), & \mathbf{Y}_{4f} &= (\mathbf{u})_f, & \mathbf{Y}_{4b} &= 0, \\ \hat{I}_{5f} &= \left(\hat{j}'_{3f}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\hat{\mathbf{j}}_{2f}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{u}_f \right) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), & Y_{5f} &= \beta_f - \beta_b, & \mathbf{Y}_{5b} &= 0. \end{aligned} \quad (6.11)$$

В этих выражениях индекс n_f у скобок означает, что заключенное в скобки выражение определяется при фиксированном значении концентрации молекул флюида.

6.2.3. Определяющие соотношения и коэффициенты переноса

Неравновесный ансамбль (6.10) позволяет, основываясь на уравнениях (6.5), получить замкнутые уравнения переноса флюида в стесненных поверхностями течениях. Определяющие соотношения для входящих в эти уравнения тензора напряжений, вектора потока тепла и межфазных сил в общем случае являются нелокальными и запаздывающими.

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_{i\alpha}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{f}_{i\alpha}(\mathbf{r}, t_0) + \mathbf{f}_{i\alpha}^0(\mathbf{r}, t) + \\ &+ \sum_{k=1}^5 \sum_{\beta, \varphi}^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \mathbf{M}_{i\alpha}^{k\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'', t - t_1) \cdot \mathbf{Y}_{k\beta}(\mathbf{r}'', t_1), \end{aligned} \quad (6.12)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{f}}_{1\alpha} &= \hat{\mathbf{J}}'_{1\alpha}, & \hat{\mathbf{f}}_{2\alpha} &= \hat{\mathbf{J}}'_{2\alpha}, & \hat{\mathbf{f}}_{3\alpha} &= \hat{\mathbf{J}}'_{3\alpha}, & \hat{\mathbf{f}}_{4\alpha} &= \hat{\mathbf{j}}_{2\alpha}, \\ \hat{f}_{5\alpha} &= \hat{J}'_{3\alpha}, & \hat{\mathbf{f}}_{6f} &= \hat{\mathbf{J}}_{fb}, & \hat{\mathbf{f}}_{7f} &= \hat{\mathbf{j}}_{fb}, & \hat{\mathbf{f}}_{6b} &= \hat{\mathbf{f}}_{7b} = 0. \end{aligned}$$

Входящие в эти формулы релаксационные ядра переноса определяются соотношениями

$$\mathbf{M}_{i\alpha}^{k\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'', t - t_1) = \left\langle \hat{\mathbf{f}}_{i\alpha}(\mathbf{r}) S_{(t-t_1)}^{(N)} \hat{\mathbf{f}}_{k\beta}(\mathbf{r}) \Delta \mathbf{I}_{k\beta}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \right\rangle_0. \quad (6.13)$$

Учитывая, что квазиравновесная функция распределения является четной по импульсам и относительным координатам молекул, можно показать, что нечетные по этим величинам ядра переноса (6.13) равны нулю. Кроме того, определяющие соотношения (6.12) упрощаются, если можно пренебречь

объемной вязкостью, то есть оставить в них только симметричную бездивергентную часть (обозначена ниже индексом s) тензора напряжений и тензора \mathbf{J}_{fb}

$$\mathbf{J}'_{2f}{}^s(\mathbf{r}, t) = \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r}' \left\langle \hat{\mathbf{J}}'_{2f}{}^s(\mathbf{r}) S_{(t-t_1)}^{(N)} \Delta \left(\hat{\mathbf{J}}'_{2f}{}^s(\mathbf{r}') + \hat{\mathbf{J}}_{fb}{}^s(\mathbf{r}') \right) : \beta_f \nabla' \mathbf{u}_f(\mathbf{r}') \right\rangle_0,$$

$$\mathbf{J}_i^0(\mathbf{r}, t) = \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r}' \left\langle \hat{\mathbf{J}}_i^0(\mathbf{r}) S_{(t-t_1)}^{(N)} \Delta \left(\hat{\mathbf{I}}_f^0(\mathbf{r}') + \hat{\mathbf{I}}_{fb}^0(\mathbf{r}') \right) : \nabla' \cdot \mathbf{u}_f(\mathbf{r}') \mathbf{U} \right\rangle_0,$$

$$i = 1, 2, \quad \hat{\mathbf{J}}_1^0 = \hat{\mathbf{J}}'_{2f}{}^0, \quad \hat{\mathbf{J}}_2^0 = \hat{\mathbf{J}}'_{fb}{}^0, \quad \hat{\mathbf{J}}_i^0 = \left\langle \hat{\mathbf{J}}_i^0 \right\rangle,$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{I}}_f^0(\mathbf{r}) &= \hat{\mathbf{J}}'_{2f}(\mathbf{r}) \beta_f - (E'_f(\mathbf{r}) + p_f(\mathbf{r})) \mathbf{U} \times \\ &\times \left(\hat{n}_f(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \nu_f}{\partial E'_f} \right)_{n_f} - \hat{E}'_f(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \beta_f}{\partial E'_f} \right)_{n_f} \right) - \\ &- n_f(\mathbf{r}) \left(\hat{n}_f(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \nu_f}{\partial n_f} \right)_{E'_f} - \hat{E}'_f(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \beta_f}{\partial n_f} \right)_{E'_f} \right) \mathbf{U}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{I}}_{fb}^0(\mathbf{r}) &= \hat{\mathbf{J}}_{fb}(\mathbf{r}) \beta_f - p_{fb}(\mathbf{r}) \mathbf{U} \times \\ &\times \left(\hat{n}_f(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \nu_f}{\partial E'_f} \right)_{n_f} - \hat{E}'_f(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \beta_f}{\partial E'_f} \right)_{n_f} \right) + \\ &+ p_{fb}(\mathbf{r}) \left(\hat{n}_b(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \nu_b}{\partial E'_b} \right)_{n_t} - \hat{E}'_b(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \beta_b}{\partial E'_b} \right)_{n_t} \right) \mathbf{U}, \end{aligned}$$

$$\mathbf{j}_{2f}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r}' \left\langle \hat{\mathbf{j}}_{2f}(\mathbf{r}) S_{(t-t_1)}^{(N)} \hat{\mathbf{j}}_{2f}(\mathbf{r}') (\beta_f + \beta_p) \mathbf{u}_f(\mathbf{r}') \right\rangle_0,$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{J}'_{3f}(\mathbf{r}, t) &= - \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r}' \times \\
&\times \left\langle \hat{\mathbf{J}}'_{3f}(\mathbf{r}) S_{(t-t_1)}^{(N)} \Delta \left(\hat{\mathbf{J}}'_{3f}(\mathbf{r}') + \hat{\mathbf{p}}_f(\mathbf{r}') \frac{\beta_f(\mathbf{r}')}{m_f n_f(\mathbf{r}')} \left(\frac{\partial p_f}{\partial \beta_f} \right)_{\nu f} \right) \cdot \nabla' \beta_f(\mathbf{r}') \right\rangle_0, \\
f'_{3f}(\mathbf{r}, t) &= \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r}' \left\langle \hat{j}'_{3f}(\mathbf{r}) S_{(t-t_1)}^{(N)} \Delta \hat{j}'_{3f}(\mathbf{r}') (\beta_f - \beta_b) \right\rangle_0 \\
\mathbf{J}_{fb}^s(\mathbf{r}, t) &= \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r}' \left\langle \hat{\mathbf{J}}_{fb}^s(\mathbf{r}) S_{(t-t_1)}^{(N)} \Delta \left(\hat{\mathbf{J}}'_{2f}(\mathbf{r}') + \hat{\mathbf{J}}_{fb}^s(\mathbf{r}') \right) : \beta_f \nabla' \mathbf{u}_f(\mathbf{r}') \right\rangle_0, \\
\mathbf{j}_{fb}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r}' \left\langle \hat{\mathbf{j}}_{fb}(\mathbf{r}) S_{(t-t_1)}^{(N)} \hat{\mathbf{j}}'_{2f}(\mathbf{r}') \cdot (\beta_f + \beta_b) \mathbf{u}_f(\mathbf{r}') \right\rangle_0. \quad (6.14)
\end{aligned}$$

В общем случае уравнения (6.14) являются нелинейными, нелокальными и запаздывающими. В них можно выделить несколько типов нелокальности. Во-первых, это пространственная и временная нелокальность релаксационных ядер переноса (6.13). Характерные ее масштабы – это размер внутренних структурных элементов среды и время их взаимодействия. Нелокальность второго типа связана с корреляцией диссипативных потоков и термодинамических сил и вызвана конечной скоростью распространения возмущений в среде. Для однокомпонентного газа вдали от критической точки масштаб такой нелокальности – порядка длины и времени свободного пробега молекулы.

Ввести в определяющих соотношениях коэффициенты переноса удастся лишь в случае, если нелокальностью и запаздыванием термодинамических сил можно пренебречь, вынося их из под знака интеграла в формулах (6.14). Кроме того, в линейном по термодинамическим силам приближении можно положить $\pi(t, t_0)$ и не учитывать начальные значения потоков и межфазных

сил. Временная эволюция скорости флюида, опять же если пренебречь объемной вязкостью, в этом случае описывается уравнением

$$\begin{aligned}
\mathbf{J}'_{2f}(\mathbf{r}, t) &= p_f(\mathbf{r}, t)\mathbf{U} - (\mu_{ff}^s + \mu_{fb}^s) : \nabla \mathbf{u}_f^s - (\mu_{ff}^0 + \mu_{fb}^0) : \nabla \cdot \mathbf{u}_f \mathbf{U}, \\
\mathbf{J}'_{3f}(\mathbf{r}, t) &= \lambda_f \cdot \nabla \beta_f + \lambda_b \cdot \nabla \beta_b, \\
\mathbf{j}_{2f}(\mathbf{r}, t) &= -\nu \cdot \mathbf{u}_f, \quad j'_{3f}(\mathbf{r}, t) = \omega(\beta_f - \beta_b), \\
\mathbf{J}'_{fb}(\mathbf{r}, t) &= p_{fb}(\mathbf{r}, t)\mathbf{U} - (\mu_{bf}^s + \mu_{bb}^s) : \nabla \mathbf{u}_f^s - (\mu_{bf}^0 + \mu_{bb}^0) : \nabla \cdot \mathbf{u}_f \mathbf{U}, \\
\mathbf{j}_{fb}(\mathbf{r}, t) &= -\sigma \cdot \mathbf{u}_f.
\end{aligned} \tag{6.15}$$

где μ_{ff}^s , μ_{ff}^0 , μ_{fb}^0 , μ_{fb}^s – тензоры 4 ранга, ν , λ_f , λ_b – тензоры 2 ранга, ϖ – скаляр. Все эти величины зависят от пространственной координаты и определяются соотношениями

$$\begin{aligned}
\mu_{if}^s &= \beta_f \int d\mathbf{r}' \int_{t_0}^t dt_1 \left\langle \hat{\mathbf{J}}_i^s(\mathbf{r}') S_{(t-t_1)}^{(N)} \Delta \hat{\mathbf{J}}_{2f}^s(\mathbf{r}') \right\rangle_0, \quad i = f, b, \quad \hat{\mathbf{J}}_f = \hat{\mathbf{J}}'_{2f}, \quad \hat{\mathbf{J}}_b = \hat{\mathbf{J}}'_{fb} \\
\mu_{ib}^s &= \beta_f \int d\mathbf{r}' \int_{t_0}^t dt_1 \left\langle \hat{\mathbf{J}}_i^s(\mathbf{r}') S_{(t-t_1)}^{(N)} \Delta \hat{\mathbf{J}}_{fb}^s(\mathbf{r}') \right\rangle_0, \\
\mu_{if}^0 &= \int d\mathbf{r}' \int_{t_0}^t dt_1 \left\langle \hat{\mathbf{J}}_i^0(\mathbf{r}') S_{(t-t_1)}^{(N)} \Delta \hat{\mathbf{I}}_f^0(\mathbf{r}') \right\rangle_0, \\
\mu_{ib}^0 &= \int d\mathbf{r}' \int_{t_0}^t dt_1 \left\langle \hat{\mathbf{J}}_i^0(\mathbf{r}') S_{(t-t_1)}^{(N)} \Delta \hat{\mathbf{I}}_{fb}^0(\mathbf{r}') \right\rangle_0, \\
\lambda_f &= \int d\mathbf{r}' \int_{t_0}^t dt_1 \left\langle \hat{\mathbf{J}}'_{3f}(\mathbf{r}') S_{(t-t_1)}^{(N)} \Delta \left(\hat{\mathbf{J}}'_{3f}(\mathbf{r}') + \hat{\mathbf{p}}'_f(\mathbf{r}') \frac{\beta_f(\mathbf{r}')}{m_f n_f(\mathbf{r}')} \left(\frac{\partial p_f}{\partial \beta_f} \right)_{\nu f} \right) \right\rangle_0 \\
\lambda_b &= \int d\mathbf{r}' \int_{t_0}^t dt_1 \left\langle \hat{\mathbf{J}}'_{3f}(\mathbf{r}') S_{(t-t_1)}^{(N)} \Delta \hat{\mathbf{J}}'_{3b}(\mathbf{r}') \right\rangle_0,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\varpi &= \int d\mathbf{r}' \int_{t_0}^t dt_1 \left\langle \hat{j}'_{3f}(\mathbf{r}) S_{(t-t_1)}^{(N)} \Delta \hat{j}'_{3f}(\mathbf{r}') \right\rangle_0, \\
\sigma &= \frac{1}{2}(\beta_f + \beta_b) \int d\mathbf{r}' \int_{t_0}^t dt_1 \left\langle \hat{\mathbf{j}}_{fb}(\mathbf{r}) S_{(t-t_1)}^{(N)} \Delta \hat{\mathbf{j}}'_{2f}(\mathbf{r}') \right\rangle_0, \\
\nu &= \frac{1}{2}(\beta_f + \beta_b) \int d\mathbf{r}' \int_{t_0}^t dt_1 \left\langle \hat{\mathbf{j}}_{2f}(\mathbf{r}) S_{(t-t_1)}^{(N)} \Delta \hat{\mathbf{j}}'_{2f}(\mathbf{r}') \right\rangle_0, \quad (6.16)
\end{aligned}$$

Отметим, что в случае несжимаемых стенок канала значение гидродинамической скорости u_b равно нулю. Из условия равенства модулей межфазных сил $\mathbf{j}_{2f} = \mathbf{j}_{2b}$ и уравнения

$$-\nabla \cdot \hat{\mathbf{J}}'_{2b} + \mathbf{j}_{2b} = 0$$

следует, что $\hat{\mathbf{j}}'_{2f} = -\nabla \cdot \mathbf{J}'_{2b}$, и уравнение эволюции скорости флюида можно записать в дивергентной форме

$$\rho_f \frac{d\mathbf{u}_f}{dt} = -\nabla p_f - \nabla \cdot (\mu_{ff}^s + \mu_{fb}^s + \mu_b^s) : \nabla \mathbf{u}_f^s$$

Таким образом, вязкость флюида в стесненных условиях определяется не только взаимодействием молекул флюида между собой (за него отвечает тензорный коэффициент μ_{ff}^s), эффективный коэффициент вязкости будет содержать и вклады, описывающие взаимодействие с поверхностью, последний из которых определяется соотношением

$$\mu_b^s(\mathbf{r}) = \beta_b \int d\mathbf{r}' \int_{t_0}^t dt_1 \left\langle \hat{\mathbf{J}}'_{2b}(\mathbf{r}) S_{(t-t_1)}^{(N)} \Delta \hat{\mathbf{J}}'_{fb}(\mathbf{r}') \right\rangle_0.$$

Дальнейшее упрощение уравнений переноса возможно в системах, обладающих свойствами симметрии. Для изотропной среды ядра переноса (6.13) и

соответствующие коэффициенты переноса (6.16) являются скалярами, умноженными на изотропные тензоры. Таким образом, для изотропной среды локальные определяющие соотношения сводятся к следующим

$$\begin{aligned}
\mathbf{J}'_{2f}(\mathbf{r}, t) &= p_f \mathbf{U} - (\mu_{ff}^s + \mu_{fb}^s + \mu_b^s) \nabla \mathbf{u}_f^s - (\mu_{ff}^0 + \mu_{fb}^0 + \mu_b^0) \nabla \cdot \mathbf{u}_f \mathbf{U}, \\
\mathbf{J}'_{3f}(\mathbf{r}, t) &= \lambda_f \nabla \beta_f + \lambda_b \nabla \beta_b, \quad \mathbf{j}_{2f}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad j'_{3f}(\mathbf{r}, t) = \omega (\beta_f - \beta_b), \\
\mathbf{J}_{fb}(\mathbf{r}, t) &= -(\mu_{bf}^s + \mu_{bb}^s) \nabla \mathbf{u}_f^s - (\mu_{bf}^0 + \mu_{bb}^0) \nabla \cdot \mathbf{u}_f \mathbf{U}, \\
\mathbf{j}_{fb}(\mathbf{r}, t) &= -\sigma \mathbf{u}_f.
\end{aligned} \tag{6.17}$$

Скалярные коэффициенты переноса получаются сверткой тензорных коэффициентов, например, компоненты коэффициентов сдвиговой вязкости и теплопроводности, учитывающие взаимодействия молекул флюида между собой, определяются выражениями

$$\begin{aligned}
\mu_{ff}^s &= \frac{\beta_f}{5} \int d\mathbf{r}' \int_{t_0}^t dt_1 \left\langle \hat{\mathbf{J}}'_{2f}(\mathbf{r}) : S_{(t-t_1)}^{(N)} \hat{\mathbf{J}}'_{2f}(\mathbf{r}') \right\rangle, \\
\lambda_f &= \frac{1}{3} \int d\mathbf{r}' \int_{t_0}^t dt_1 \left\langle \hat{\mathbf{J}}'_{3f}(\mathbf{r}) S_{(t-t_1)}^{(N)} \Delta \left(\hat{\mathbf{J}}'_{3f}(\mathbf{r}') + \hat{\mathbf{p}}'_f(\mathbf{r}') \frac{\beta_f(\mathbf{r}')}{m_f n_f(\mathbf{r}')} \left(\frac{\partial p_f}{\partial \beta_f} \right)_{\nu f} \right) \right\rangle_0
\end{aligned} \tag{6.18}$$

Формулы для остальных коэффициентов переноса выглядят аналогичным образом.

$$\begin{aligned}
\mu_{bf}^s &= \frac{\beta_f}{5} \int d\mathbf{r}' \int_{t_0}^t dt_1 \left\langle \hat{\mathbf{J}}'_{fb}(\mathbf{r}) : S_{(t-t_1)}^{(N)} \Delta \hat{\mathbf{J}}'_{2f}(\mathbf{r}') \right\rangle_0, \\
\mu_{bb}^s &= \frac{\beta_f}{5} \int d\mathbf{r}' \int_{t_0}^t dt_1 \left\langle \hat{\mathbf{J}}'_{fb}(\mathbf{r}) : S_{(t-t_1)}^{(N)} \hat{\mathbf{J}}'_{fb}(\mathbf{r}') \right\rangle_0.
\end{aligned}$$

Развитая в работе методика описания процессов переноса в стесненных условиях позволяет, как мы видим, строить из первых принципов замкнутые уравнения переноса. Важно, что входящие в эти уравнения характеристики, такие, как тензор напряжений, выражаются через параметры потенциалов взаимодействия «флюид–флюид», «флюид–поверхность». Поэтому мы можем, задавая параметры реальных материалов, предсказывать, как будут проходить процессы обмена импульсом и энергией в конкретных микросистемах. В этом смысле построенные уравнения являются достаточно универсальными.

С другой стороны, полученные определяющие соотношения (6.12), (6.14) в общем случае имеют достаточно сложную структуру и возможно непривычны для специалистов, говорящих на языке коэффициентов переноса. Для традиционного гидродинамического подхода характерны скалярные, однородные и изотропные коэффициенты переноса. Необходимо понимать, что использовать их для течения в углеродной нано-трубке, где все молекулы флюида постоянно взаимодействуют с молекулами стенок, не удастся. Пространственная и временная нелокальность процессов переноса, их анизотропия являются принципиальными для такой системы. Тем не менее, при увеличении размеров системы влияние этих эффектов будет проявляться слабее. На языке определяющих соотношений это означает последовательный переход от формул (6.5), (6.12) к выражениям типа (6.17). В предельном случае макроскопических систем мы естественно получим классические уравнения гидродинамики, а взаимодействие флюида с поверхностью будет описываться лишь граничными условиями вида условий прилипания или скольжения. Остановимся подробнее на том, какие соотношения будут работать в системах различных размеров.

Как отмечалось, для наноканалов с диаметром в несколько нанометров или для аналогичных нанопористых систем необходимо использовать соотно-

шения (6.12). Пожалуй, единственной альтернативой для аккуратного изучения процессов переноса здесь является применение молекулярно-динамического (МД) моделирования, и работы в этом направлении ведутся в последнее время достаточно интенсивно. Именно такое моделирование позволило, например, выявить наличие субконтинуальных режимов в нанотрубках [261], установить особенности анизотропии процессов переноса [1, 2, 115, 247]. Тем не менее, непосредственно метод молекулярной динамики не отвечает на вопрос, что такое коэффициент вязкости или теплопроводности и можно ли вообще определить его для той или иной системы. В работах, где МД-моделирование применяется для изучения характеристик нанотечений, иногда можно встретить попытки записать обычные уравнения гидродинамики и формулы Грина–Кубо для коэффициентов переноса. Ясно, что в столь малых системах такой подход является безосновательным.

В наноканалах с диаметром около десяти нанометров можно выделить приграничную зону и область, где молекулы флюида непосредственно со стенкой не взаимодействуют. Здесь уже представляется возможным пренебречь нелокальностью и запаздыванием термодинамических сил и ввести коэффициенты переноса, однако необходимо учитывать их анизотропию (то есть коэффициенты будут тензорами) и неоднородность. Таким системам будут соответствовать уравнения переноса (6.12).

Влияние анизотропии и неоднородности будет снижаться при дальнейшем увеличении размеров системы, уравнения переноса (6.17), по-видимому, будут справедливы для каналов и пор с характерным размером в несколько десятков нанометров. Однако и здесь объем приграничных зон с сильным взаимодействием флюида со стенкой не бесконечно мал. Поэтому для наиболее корректного описания процессов переноса может понадобиться смешанное описание с различными уравнениями для пристеночной и внутренней областей. Попытки строить такое описание известны, в частности при изучении

течений газов и жидкостей в микроканалах внутренняя область может описываться классическими уравнениями кинетики или гидродинамики, а для пристеночной – использоваться МД-моделирование [217].

В рамках развитого нами подхода уравнения переноса для пристеночной области будут определять граничные условия для классических уравнений гидродинамики флюида во внутренней области. Именно наличие пристеночной области будет причиной изменения граничных условий прилипания на стенках канала на условия скольжения, типичные для микротечений. Таким образом, результаты данной работы могут использоваться при анализе влияния различных характеристик микротечений на длину скольжения и коэффициенты аккомодации импульса и энергии.

6.2.4. Молекулярно-динамическое моделирование эффективной вязкости флюида в плоском канале

Для определения временных корреляционных функций, входящих в флуктуационно-диссипационные соотношения (6.18) мы использовали метод молекулярной динамики. Этим методом были рассчитаны значения эффективного коэффициента вязкости флюида в плоском наноканале между двумя параллельными пластинами (6.15).

Стенки канала представляли собой две квадратные пластины, параллельные плоскости и состоящие из двух рядов молекул. Молекулы располагались в узлах кубической гранецентрированной решетки. На границах канала, параллельных плоскостям yz и xz , использовались периодические граничные условия. Размер пластин L выбирался таким образом, чтобы результаты не изменялись при его увеличении. Таким образом, основными параметрами, характеризующими стенки канала, являются расстояния между ними, его мы будем называть высотой канала h , и параметры закона взаимодействия мо-

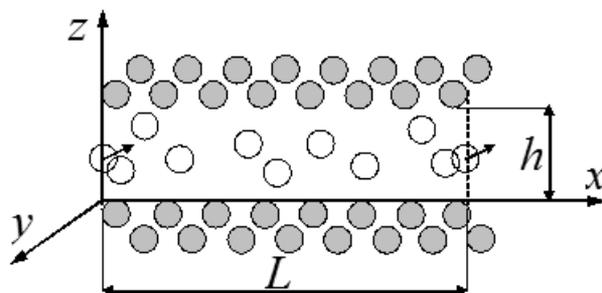


Рисунок 6.15 – Схема ячейки моделирования. Темными кружками показаны молекулы стенок канала, светлыми – молекулы флюида. Стрелками показаны скорости молекулы, находящейся на границе канала с периодическими граничными условиями, и ее копии

лекул стенок с молекулами флюида. Все межмолекулярные взаимодействия описывались потенциалом

$$\Phi(r) = \begin{cases} 4\varepsilon_{\alpha\beta} \left(\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^6 \right) - \phi_0, & \text{если } r \leq R_C, \\ 0, & \text{если } r > R_C. \end{cases} \quad (6.19)$$

где σ – эффективный диаметр, ε – глубина потенциальной ямы, R_C – радиус действия потенциала, $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ – расстояние между центрами молекул, $\alpha, \beta = f, b$. Радиус действия потенциала брался равным $R_C = 2,5\sigma_{ff}$, сдвиг потенциала ϕ_0 определялся из условия $\Phi(R_C) = 0$. Потенциал (6.19) представляет собой обрезанный и сдвинутый потенциал Леннард-Джонса 6–12, отличия (6.19) от формулы Вика–Чендлера–Андерсона [276] – в большем радиусе действия и учете притяжения. Параметры взаимодействия молекул среды со стенками рассчитывались по константам взаимодействия индивидуальных веществ с помощью следующих комбинационных соотношений

$$\sigma_{fb} = \sqrt{\sigma_{ff}\sigma_{bb}}, \quad \varepsilon_{fb} = \sqrt{\varepsilon_{ff}\varepsilon_{bb}}.$$

В МД моделировании мы использовали как константы взаимодействия реальных веществ (аргон и углерод для молекул стенок, аргон и бензол для

молекул флюида), так и некоторые модельные константы.

Рассчитанные в таких системах эффективные коэффициенты вязкости сопоставлялись с коэффициентами вязкости соответствующего флюида в неограниченной системе, моделируемой заполненной молекулами кубической ячейкой с периодическими граничными условиями по всем направлениям. Здесь возникает дополнительная проблема, о которой в работах по моделированию коэффициентов переноса в наноканалах часто даже не упоминается. Это определение эффективной концентрации молекул в канале. Понятно, что вблизи стенок формируются зоны, недоступные для молекул. При этом эффективный объем канала уменьшается, оценить это уменьшение аналитически довольно сложно. В такой ситуации неясно, с какой открытой системой сравнивать флюид в наноканале, чему должна равняться приведенная концентрация молекул $n\sigma^3$.

В данной работе было предложено при сопоставлении результатов выравнивать не концентрации молекул в открытой системе и канале, а давления флюида в них. Насколько это адекватно, будет ли одинаковым давление жидкости в наноканале большом резервуаре, соединенном с этим каналом? Для ответа на этот вопрос была смоделирована система, состоящая из двух резервуаров, соединенных наноканалом (см.6.16).

Измерение силы на единицу площади на нижней границе показало, что давление в канале и резервуарах действительно одинаково при любой концентрации молекул жидкости и высоте канала. Это является доказательством выбранной нами методики сопоставления коэффициентов вязкости в разных системах. Давление в неограниченной системе определялось по теореме вириала [30].

В работе было определено, как влияет на коэффициент вязкости флюида изменение свойств материала стенок, то есть констант взаимодействия σ_{bb} , ε_{bb} . Для этого были рассчитаны коэффициенты вязкости аргона с $\sigma_{ff} =$

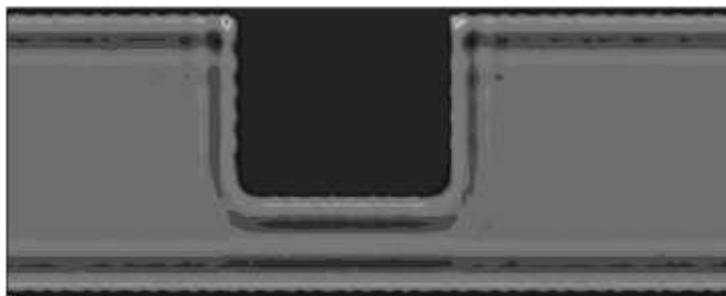


Рисунок 6.16 – Фрагмент поля плотности молекул флюида в системе из двух резервуаров и наноканала. Более темные области соответствуют меньшей плотности

3.405\AA , $\varepsilon_{ff} / k = 119.8^\circ\text{K}$ в каналах с различными свойствами стенок. Сферически-симметричный потенциал (6.19) хорошо описывает молекулы инертного аргона, в частности, в неограниченной системе методом МД удается с неплохой точностью определять вязкость, по крайней мере до линии насыщения [118]. Температура флюида равнялась 160°K , приведенная концентрация молекул $n\sigma^3 = 0.4$. Параметры молекул стенок варьировались.

Для моделирования молекул стенок мы использовали константы потенциалов взаимодействия аргона ($\sigma_{bb} = 3.405\text{\AA}$, $\varepsilon_{bb}/k = 119.8^\circ\text{K}$) и углерода ($\sigma_{bb} = 3.4\text{\AA}$, $\varepsilon_{bb}/k = 28^\circ\text{K}$).

Изменение эффективного размера молекул стенок σ_{bb} слабо влияет на вязкость. В то же время она сильно меняется при варьировании ε_{bb} . На рис. 6.17 слева представлена зависимость нормированного на объемное значение коэффициента вязкости флюида в канале от ε_{bb} . Видно, что когда значения этого параметра для молекул флюида и стенок близки, коэффициент вязкости в канале возрастает на несколько десятков процентов. Однако при ослаблении взаимодействия между флюидом и стенками коэффициент вязкости уменьшается и даже становится меньше объемного значения.

Таким образом, в системах с $\varepsilon_{bb} \ll \varepsilon_{ff}$ можно ожидать уменьшения

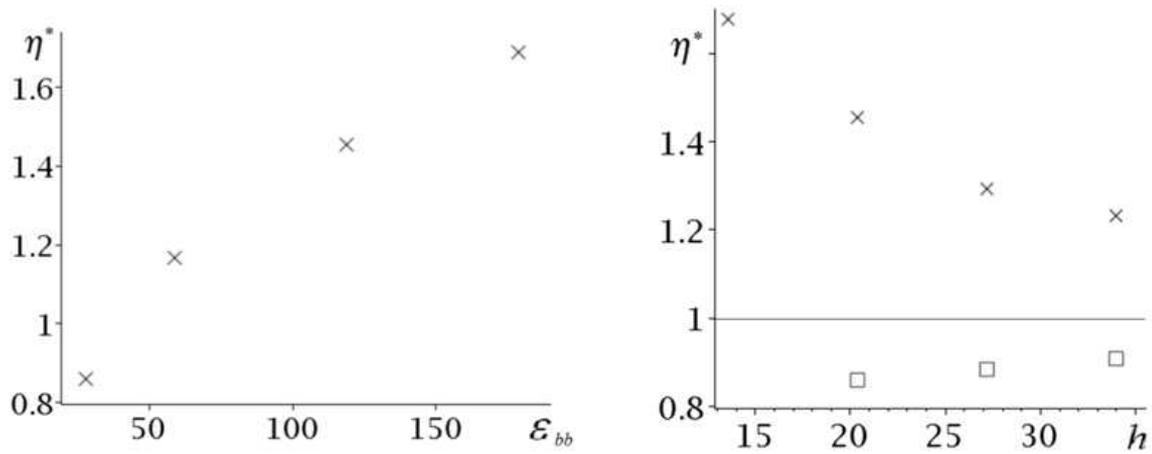


Рисунок 6.17 – Слева – зависимость нормированного коэффициента вязкости аргона от параметра потенциала взаимодействия молекул стенок ϵ_{bb} , $h = 20.4$ Å. Справа – зависимость этого же коэффициента от высоты h (Å) канала из молекул аргона (×) и углерода (□)

вязкости при помещении флюида в наноканал, при $\epsilon_{bb} \geq \epsilon_{ff}$ – увеличения. Этот вывод подтверждает рис. 6.17 (справа), на котором представлены зависимости коэффициента вязкости от высоты каналов, стенки которых сделаны из различных материалов. В наноканале со стенками из углерода, молекулы которого обладают малым значением ϵ , вязкость действительно уменьшается. В то же время, если константы взаимодействия молекул флюида и стенок одинаковы, мы наблюдаем увеличение вязкости. В обоих случаях степень отличия коэффициента вязкости от объемного значения монотонно увеличивается при уменьшении высоты канала.

Возможность управления свойствами процессов переноса флюида в канале и характеристиками его течений при неизменной форме поверхностей наноканала, их шероховатости является чрезвычайно актуальной для различных технических приложений. Появляется возможность, например, изменять гидравлическое сопротивление наноканала, варьируя материал его стенок.

Заключение

В диссертационной работе получены следующие результаты:

1. Построены нелинейные обобщенные уравнения гидромеханики для многожидкостных режимов течения дисперсных флюидов, в том числе с вращательными степенями свободы. Выведены обобщенные определяющие соотношения, связывающие потоки и межфазные силы с термодинамическими силами (градиентами скоростей и температур, диффузионными скоростями и температурами). Для слабо неравновесных процессов получены формулы для коэффициентов переноса. Эти коэффициенты выражены через временные корреляционные функции соответствующих микроскопических потоков.

2. Методом МД установлено, что сила сопротивления движению наночастиц диаметром до $10\div 15$ нанометров в жидкостях не описывается законом Стокса, коэффициент сопротивления является нестационарным. На начальном этапе релаксации его значения значительно превышают значения, предсказываемые формулой Стокса. При этом отличия от классического закона вызваны не измененными граничными условиями, а двухстадийным режимом релаксации скорости наночастиц.

3. Изучены механизмы релаксации скорости наночастиц в плотных газах и жидкостях. Показано, что эта релаксация определяется как индивидуальными взаимодействиями частицы с молекулами, так и ее взаимодействием с микрофлуктуациями плотности и импульса базовой жидкости. Методом МД изучены эти флуктуации. Установлено, что структура жидкости вблизи частицы анизотропна, наночастицы сильно структурируют жидкость, максимумы радиальной функции распределения увеличиваются на десятки процентов. Обнаружена вихревая структура, формируемая наночастицей и определяющая дальнейшую релаксацию ее скорости. Построено соотношение, описывающая зависимость от времени автокорреляционной функции скорости

наночастиц, ее параметры выражены через характеристики системы.

4. Установлено, что классические теории Эйнштейна–Стокса и Энского неприменимы для описания диффузии наночастиц в жидкостях и плотных газах, предложена корреляция для его определения.

5. Установлено, что эффективные коэффициенты вязкости и теплопроводности наножидкостей зависят не только от объемной концентрации наночастиц, но и от их размера и материала. Коэффициенты переноса превышают предсказываемые классическими формулами Эйнштейна и Максвелла значения. Важным свойством, определяющим эти коэффициенты, является массовая плотность материала наночастиц. С ее увеличением влияние наночастиц на вязкость и теплопроводность усиливается. Методом МД подтвержден экспериментально наблюдаемый эффект насыщения эффективного коэффициента теплопроводности при росте концентрации наночастиц. Результаты моделирования коэффициентов переноса хорошо согласуются с экспериментальными данными.

6. Развита неравновесная статистическая механика процессов переноса флюида в стесненных условиях. Процессы переноса удалось описать из первых принципов, решая уравнение Лиувилля для специфичной «двухжидкостной» модели. Построена неравновесная функция распределения и определяющие соотношения. Показано, что свойства переноса флюида в этом случае определяется не только его собственными свойствами, но и характеристиками всей системы флюид – поверхность.

7. Методом МД установлено, что вязкостью флюида в наноканале можно управлять, изменяя материал стенок канала. Определяющим влиянием обладает глубина ямы потенциала взаимодействия молекул флюида и стенок. При ее увеличении эффективная вязкость возрастает, при уменьшении она может быть даже меньше вязкости флюида в свободном объеме.

Перспективы дальнейшей разработки темы диссертации включают:

1. Изучение особенностей реологии наножидкостей.
2. Изучение свойств переноса наножидкостей с частицами различной формы и структуры, в частности с янус-частицами.
3. Определение перекрестных коэффициентов вязкости и теплопроводности для многожидкостного режима течения.
4. Изучение влияния поверхностно-активных веществ на вязкость и теплопроводность наножидкостей.
5. Определение характеристик межфазных сил.
6. Моделирование течений наножидкостей.

Список литературы

1. Андриющенко В.А., Рудяк В.Я. Моделирование самодиффузии молекул флюида в пористых средах // Доклады АН ВШ РФ // 2010. – №2(15). – С. 6-13.
2. Андриющенко В.А., Рудяк В.Я. Самодиффузия молекул флюида в наноканале // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – Т. 18. №2. – 2012. – С. 63-66.
3. Андриющенко В.А., Чекмарев С.Ф. Исследование динамики укладки белка TRP-CAGE методом молекулярной динамики // Доклады V Всероссийской конференции «Фундаментальные основы МЭМС- и нанотехнологий». – Новосибирск. – 2015.– Т.1. С. 29-31.
4. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Т. 1 // М.: Мир, 1979. – 399 с.
5. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика // М: Мир. – 1978. – 400 с.
6. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. Фуллерены в растворах // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168. №. 11. – С. 1195-1220.
7. Бриллиантов Н.В., Ревокатов О.П. Молекулярная динамика неупорядоченных сред // М: МГУ. – 1996. – 160 с.
8. Белкин А.А. Об одной модификации метода молекулярной динамики // Сибирский журнал индустриальной математики. – 2006. Т.9. №4. – С. 27-32.
9. Белкин А.А., Рудяк В.Я., Е.А. Томилина. Об эффективном коэффициенте теплопроводности наножидкости // Доклады IV Всероссийской кон-

- ференции «Фундаментальные основы МЭМС- и нанотехнологий». – Новосибирск, 2012. – 6 стр.
10. Белкин А.А., Рудяк В.Я. Молекулярно-динамическое моделирование коэффициентов переноса наножидкостей // Доклады IV Всероссийской конференции «Фундаментальные основы МЭМС- и нанотехнологий». – Новосибирск, 2012.– 6 стр.
 11. Белкин А.А., Рудяк В.Я. Статистическая теория и моделирование процессов переноса флюида в стесненных условиях // Доклады V Всероссийской конференции «Фундаментальные основы МЭМС- и нанотехнологий». – Новосибирск. – 2015. – Т.1. С. 77-81.
 12. Берд Г. Молекулярная газовая динамика / М.: Мир. – 1981. – 319 с.
 13. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике / М.: ОГИЗ. – 1946. – 119 с.
 14. Буевич Ю.А., Марков В.Г. Континуальная механика монодисперсных суспензий. Интегральные и дифференциальные законы сохранения // ПММ. – 1973. –Т. 35. №5. – С. 882-894.
 15. Бусройд Р. Течение газа со взвешенными частицами / М.: Мир. – 1975. – 378 с.
 16. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / М.: Наука – 1963. – 708 с.
 17. Вержбицкий В.М. Численные методы / М.: Высшая школа. – 2001. – 382 с.
 18. Гаврилов А.А., Минаков А.В., Дектерев А.А., Рудяк В.Я. Численный алгоритм для моделирования установившихся ламинарных течений ненью-

- тоновских жидкостей в кольцевом зазоре с эксцентриситетом // Вычислительные технологии. – 2012. – Т. 17, №1. – С. 44–57.
19. Галкин В.С., Коган М.Н., Макашев Н.К. Обобщенный метод Чепмена-Энскога // Уч. зап. ЦАГИ. – 1975. – Т. 6. №1. – С. 15-27.
 20. Галкин В.С., Макашев Н.К. Условия применимости и молекулярно-кинетический вывод уравнений многотемпературной многоскоростной газодинамики // ЖВММФ. – 1983. – Т. 23. №6. – С. 1443-1453.
 21. Гельчинский Б.Р., Коренченко А.Е., Воронцов А.Г., Дюльдина Э.В. Многомасштабное моделирование процесса формирования металлических нанокластеров, получаемых методом газофазной конденсации // Доклады V Всероссийской конференции «Фундаментальные основы МЭМС- и нанотехнологий». – Новосибирск. – 2015. – Т.1. С. 129-132.
 22. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей / М.: Иностранная литература. – 1961. – 930 с.
 23. Гладков М.Ю., Рудяк В.Я. Кинетические уравнения мелкодисперсной разреженной газовой смеси // Изв. РАН, МЖГ. – 1994. – №2. – С. 165-171.
 24. Гладков М.Ю., Рудяк В.Я. Кинетические уравнения мелкодисперсной газовой смеси // ЖТФ. – 1994. – Т. 64. №4. – С. 170-174.
 25. Головнева Е.И., Головнев И.Ф., Мержиевский Л.А., Фомин В.М., Панин В.Е. Исследование ротационных волн в наноструктурах // Доклады V Всероссийской конференции «Фундаментальные основы МЭМС- и нанотехнологий». – Новосибирск. – 2015. – Т.1. С. 137-140.
 26. Горбачев Ю.Е. О многоскоростных моделях в теории гетерогенных сред // Изв. АН СССР, МЖГ. – 1991. – №3. – С. 54-60.

27. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика / М.: Мир. – 1964. – 456 с.
28. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений / М.: Наука. – 1966. – 688 с.
29. Зубарев Д.Н. Процессы переноса в системах частиц с внутренними степенями свободы // ДАН СССР (Физика). – 1965. – Т. 162. – С. 794-797.
30. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика / М.: Наука. – 1971. 415 с.
31. Киселев С.П., Руев Г.А., Трунев А.П., Фомин В.М., Шавалиев М.Ш. Ударно-волновые процессы в двухкомпонентных и двухфазных средах / Новосибирск: Наука. – 1992. – 260 с.
32. Киселев С.П. Численное моделирование кристаллизации интерметаллида Ti-Al из расплава методом молекулярной динамики // Доклады V Всероссийской конференции «Фундаментальные основы МЭМС- и нанотехнологий». – Новосибирск. – 2015. – Т.1. С. 210-213.
33. Колесниченко Е.Г. О методах вывода гидродинамических уравнений для сложных систем // Изв. АН СССР. МЖГ. – 1981. – №3. – С. 96-105.
34. Корнефельд И.П., Синай Я.Г., Фомин С.В. Эргодическая теория / М.: Наука. – 1980. – 382 с.
35. Крокстон К. Физика жидкого состояния / М.: Мир. – 1978. – 400 с.
36. Куни Ф.М. Статистическая физика и термодинамика / М.: Наука. – 1981. – 351 с.

37. Курочкин В.И., Маркеев Б.М. К вопросу об уравнениях переноса для многожидкостной газовой смеси // ЖТФ. – 1979. – Т. 49. №8. – С. 1772-1774.
38. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика / М.: – 1965. – 204 с.
39. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория / М.: Наука. – 1989. – 768 с.
40. Ланжевен П. О теории броуновского движения / Избранные труды. М.: АН СССР. – 1960. – С. 338-341.
41. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа / М. Дрофа. – 2003. – 842 с.
42. Норман Г.Э., Стегайлов В.В. Стохастические свойства молекулярно-динамической леннард-джонсоновской системы в равновесном и неравновесном состояниях // ЖЭТФ. – 2001. – Т. 119. №5. – С. 1011-1020.
43. Норман Г.Э., Стегайлов В.В. Стохастическая теория метода классической молекулярной динамики // Мат. моделирование. – 2012. – Т. 24. №6. – С. 3-44.
44. Нигматулин Р.И. Основы механики гетерогенных сред / М.: Наука. – 1978. – 336 с.
45. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч. 1. / М.: Наука. – 1987. – 464 с.
46. Павлоцкий И.П. О некоторых свойствах неконсервативных систем классической статистической механики // ДАН СССР. – 1968. – Т.182. №4. – С. 799-802.
47. Подрябинкин Е.В. Численный алгоритм для решения уравнений гидродинамики // Труды НГАСУ. – 2011. – Т. 15. №1(50). – С. 87–99.

48. Покровский Л.А. Необратимые процессы в системе с внутренними вращениями // ДАН СССР (Физика). – 1967. – Т.177. №5. – С. 1054-1057.
49. Рахматулин Х.А. Основы гидродинамики взаимопроникающих движений сжимаемых сред // ПММ. – 1956. – Т. 20. №2. – С. 184-195.
50. Резибуа П., Де Ленер М. Классическая кинетическая теория жидкостей и газов / М. Мир. – 1980. – 423 с.
51. Роко М.К., Уильямс Р.С., Аливисатос П. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / М.: Мир. – 2002. – 292 с.
52. Рудяк В.Я., Яненко Н. Н. О влиянии эффектов нелокальности и памяти на процессы переноса // Численные методы механики сплошной среды. - 1980. – Т. 11. – С. 132-140.
53. Рудяк В.Я. Статистическая теория диссипативных процессов в газах и жидкостях / Новосибирск: Наука. – 1987. – 272 с.
54. Рудяк В.Я. Кинетическое описание разреженной мелкодисперсной газовой взвеси // Письма в ЖТФ. – 1992. – Т. 18. №2. – С. 77-80.
55. Рудяк В.Я., Ершов И.В. Статистическая механика гетерогенных сред. II. Кинетические уравнения броуновских частиц // Новосибирск. – 1994. – 30 с. (Препринт НГАС; №3(5)-94).
56. Рудяк В.Я., Белкин А.А. Статистическая механика гетерогенных сред. III. Уравнения многожидкостной гидродинамики // Новосибирск. – 1995. – 31 с. (Препринт НГАС; №2(7)-95).

57. Рудяк В.Я. Статистическая механика гетерогенных сред. IV. Принципы классификации // Новосибирск – 1995. – 19 с. (Препринт НГАС №3(8)-95).
58. Рудяк В.Я. Нелокальное решение уравнения Больцмана // ЖТФ. – 1995. – Т. 65. №11. – С. 29-40.
59. Рудяк В.Я., Белкин А.А. Уравнения многожидкостной гидродинамики // Мат. моделирование – 1996. – Т. 18. №6. – С. 33-37.
60. Рудяк В.Я. Нелокальные определяющие соотношения, гидродинамические флуктуации и классические модели гидродинамики // Сиб. журнал индустр. математики. – 1998. – Т. 1. №1. – С. 164-173.
61. Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. Статистическая механика гетерогенных сред. IV. Потенциал взаимодействия молекул с дисперсными частицами // Новосибирск. – 1998. – 46 с. (Препринт НГАСУ №3(13)-98).
62. Рудяк В.Я. Модели механики сплошной среды: состояние и развитие // Новосибирск. – 1998. – 28 с. (Препринт НГАСУ №1(11)-98).
63. Рудяк В.Я., Белкин А.А. Фазовый переход жидкость-твердое тело в гетерогенной системе твердых сфер // ЖЭТФ. – 1999. – Т. 116. №5(11). – С. 2006-2011.
64. Рудяк В.Я. О кинетико-гидродинамической модели описания газозвесей и суспензий // Сиб. Журнал Индустриальной Матем. – 1999. – Т. 2. №2. – С.168-175.
65. Рудяк В.Я., Харламов Г.В., Белкин А.А. Прямое численное моделирование процессов переноса в гетерогенных средах. II. Диффузия наночастиц

- и макромолекул в плотных газах и жидкостях // Новосибирск. – 2000. – 36 с. (Препринт НГАСУ №1(13)-2000).
66. Рудяк В.Я., Харламов Г.В., Белкин А.А. Автокорреляционная функция скорости наночастицы в молекулярной системе твердых сфер // Письма в ЖТФ – 2000. – Т. 26. №13. – С. 29-36.
67. Рудяк В.Я., Белкин А.А. Статистическая механика гетерогенных сред. VI. Уравнения многожидкостной гидродинамики для систем частиц с вращательными степенями свободы // Новосибирск. – 2000. – 35 с. (Препринт НГАСУ №2(15)-2000).
68. Рудяк В.Я., Харламов Г.В., Белкин А.А. Диффузия наночастиц и макромолекул в плотных газах и жидкостях // Теплофизика высоких температур. – 2001. – Т. 31. №2. – С. 283-291.
69. Рудяк В.Я., Белкин А.А. Уравнения многожидкостной гидродинамики для гетерогенных систем с вращательными степенями свободы // СибЖИМ. – 2002. – Т. V. №1(9). – С. 145-156.
70. Рудяк В.Я., Харламов Г.В. К теории термодинамических флуктуаций в малых открытых системах // ТВТ. - 2003. – Т. 41. №2. – С. 201–209.
71. Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. О вязкости разреженных газозвесей с наночастицами // ДАН. – 2003. – Т. 392. №4. – С. 624–627.
72. Рудяк В.Я., Белкин А.А. О релаксации скорости наночастицы в конденсированной несущей среде // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т.29. №13. – С. 70–76.
73. Рудяк В.Я., Белкин А.А. О механизмах коллективного взаимодействия

- наночастиц с конденсированной несущей средой // Теплофизика и Аэромеханика – 2004. – №2. – С. 247-256.
74. Рудяк В.Я. Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных сред. Кинетическая теория / Новосибирск: НГАСУ. – 2004. – 316 с.
75. Рудяк В.Я. Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных сред. Гидромеханика / Новосибирск: НГАСУ. – 2005. – 468 с.
76. Рудяк В.Я., Белкин А.А., Краснолуцкий С.Л. К статистической теории процессов переноса наночастиц в газах и жидкостях (обзор) // Теплофизика и Аэромеханика. – 2005. – Т. 12. №. 4. – С. 525-544.
77. Рудяк В.Я. Белкин А.А. Иванов Д.А., Егоров В.В. Моделирование процессов переноса на основе метода молекулярной динамики. I. Коэффициент самодиффузии // Новосибирск. – 2005. – 53 с. (Препринт НГАСУ №2(17) – 2005).
78. Рудяк В.Я. Белкин А.А. Егоров В.В. Томилина Е.А. Моделирование процессов переноса методом молекулярной динамики. II. Сила, действующая на наночастицу и эффективная вязкость наносuspензий // Новосибирск – 2006. – 48 с.(Препринт НГАСУ №1(18) – 2006).
79. Рудяк В.Я., Белкин А.А., Иванов Д.А., Егоров В.В. О неклассической диффузии молекул жидкостей и плотных газов // Доклады РАН – 2007. – Т. 412. №4. – С. 490-493.
80. Рудяк В.Я., Белкин А.А., Томилина Е.А. Сила, действующая на наночастицу в жидкости // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34. №2. – С. 69-74.
81. Рудяк В.Я., Белкин А.А., Иванов Д.А., Егоров В.В. Моделирование процессов переноса на основе метода молекулярной динамики. Коэффи-

- циент самодиффузии // Теплофизика высоких температур. – 2008. – Т. 46. №1. – С. 35–44.
82. Рудяк В.Я., Белкин А.А., Егоров В.В. Об эффективной вязкости наносuspензий // ЖТФ. – 2009. – Т. 79. №8. – С. 18–25.
83. Рудяк В.Я., Белкин А.А., Томиллина Е.А. О коэффициенте теплопроводности наножидкостей // Письма в ЖТФ – 2010. – Т.36. №14. – С. 49–54.
84. Рудяк В.Я., Белкин А.А. Моделирование коэффициентов переноса наножидкостей // Наносистемы: Физика, Химия, Математика. – 2010. – Т. 1. №1. – С. 156–177.
85. Рудяк В.Я. Белкин А.А. Иванов Д.А., Егоров В.В. Моделирование течений в микро- и наноканалах методом молекулярной динамики // Новосибирск. – 2010. – 28 с. (Препринт НГАСУ. №1(19)–2010).
86. Рудяк В.Я., Белкин А.А., Егоров В.В., Иванов Д.А. Моделирование течений в наноканалах методом молекулярной динамики // Наносистемы: физика, химия, математика – 2011. – Т. 5. №2. – С. 100–112.
87. Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л., Иванов Д.А. О потенциале взаимодействия наночастиц // Доклады Академии наук. – 2012. – Т. 442. №1. – С. 54–56.
88. Рудяк В.Я., Димов С.В., Кузнецов В.В., Бардаханов С.П. Измерение коэффициента вязкости наножидкости на основе этиленгликоля с частицами двуокиси кремния // Доклады Академии наук. – 2013. – Т. 450. №1. – С. 43–46.
89. Рудяк В.Я., Димов С.В., Кузнецов В.В. О зависимости коэффициента

- вязкости наножидкости от размера частиц и температуры // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т. 39. №17. – С. 53-59.
90. Рудяк В.Я., Белкин А.А. О вязкости флюида в стесненных условиях // Доклады Академии Наук. – 2014. – Т. 459. №6. – С. 696–698.
91. Рудяк В.Я., Белкин А.А. Неравновесная статистическая механика процессов переноса флюида в стесненных условиях // Материалы XIV Всероссийской конференции по теплофизическим свойствам веществ. – Казань. – 2014. – С. 239–241.
92. Рудяк В.Я., Белкин А.А. Статистическая теория и моделирование процессов переноса для флюидов в стесненных условиях / В.Я. Рудяк, А.А. Белкин // Материалы XX Всероссийской конференции «Сопряженные задачи механики реагирующих сред, информатики и экологии». – Томск. – 2016. – С. 79–81.
93. Савченко В.А. Статистический вывод уравнений многожидкостной гидродинамики // ТМФ. – 1975. – Т. 22. №1. – С. 124-133.
94. Сорокин В.С. О внутреннем трении жидкостей и газов, обладающих скрытым моментом импульса // ЖЭТФ. – 1943. – Т.13. №7-8. – С. 306-314.
95. Соу С. Гидродинамика многофазных систем / М.: Мир. – 1975. – 536 с.
96. Струминский В.В. Влияние диффузионной скорости на течение газовых смесей // ПММ. – 1974. – Т. 38. №2. – С. 203-210.
97. Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И. Релаксационные процессы в ударных волнах // М.: Наука. – 1965. – 484 с.

98. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах / М.: Мир. – 1976. – 554 с.
99. Фишер И.З. Гидродинамическая асимптотика автокорреляционной функции скорости молекулы в классической жидкости // ЖЭТФ. – 1971. – Т. 61. №4. – С. 1647-1659.
100. Филиппов Б.В., Хантулева Т.А. Граничные задачи нелокальной гидродинамики / Ленинград: Изд. ЛГУ. – 1984. – 88 с.
101. Хантулева Т.А. Нелокальная теория неравновесных процессов переноса // Спб.: Изд. СПбГУ. – 2013. – 276 с.
102. Халпелль Дж., Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса // М.: Мир. – 1976. – 630 с.
103. Харламов Г.В., Белкин А.А. Об эффективности алгоритма метода молекулярной динамики с потенциалом твердых сфер // Труды НГАСУ. – 2005. – Т.8. №1(31). – С. 84-95.
104. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов // М.: Иностранная Литература.– 1960. – 510 с.
105. Шлиомис М.И. К гидродинамике жидкости с внутренним вращением // ЖЭТФ. – 1966. – Т.51. №1(7). – С. 258-265.
106. Эйнштейн А. О движении взвешенных в покоящейся жидкости частиц, требуемом молекулярно-кинетической теорией теплоты. Собрание научных трудов. Т. III. / М.: Наука. – 1966. – С. 108-117.
107. Эйнштейн А. К теории броуновского движения. Собрание научных трудов. Т. 3. // М.: Наука. – 1966. – С. 118-127.

108. Alder B.J., Wainwright T.E. Phase transition for a hard sphere system // J.Chem.Phys. – 1957. – Vol. 27. – P. 1208-1209.
109. Alder B.J., Wainwright T.E. Studies in molecular dynamics. I. General method // J. Chem. Phys. – 1959. – Vol. 31. № 2. – P. 459-466.
110. Alder B.J., Wainwright T. Studies in Molecular Dynamics. II // Journ. Chem. Phys. – 1960. – Vol. 31. – 459 p.
111. Alder B.J., Wainwright T.E. Velocity autocorrelations for hard spheres // Phys.Rev.Lett. – 1967. – Vol. 18. № 23. – P. 988-990.
112. Alder B.J., Wainwright T.E. Decay of the velocity autocorrelation function // Phys. Rev. A. – 1970. – Vol. 1. – P. 18–21.
113. Alder B.J., Gass D.M., Wainwright T.E. Studies in molecular dynamics. VIII. The transport coefficients for a hard-spheres fluid // J. Chem. Phys. – 1970. – Vol. 53. № 10. – P. 3813-3826.
114. Alder B.J., Alley W.E., Dymond J.H. Studies in molecular dynamics. XIV. Mass and size dependence of the binary diffusion coefficient // J. Chem. Phys. – 1974. – Vol. 61. № 4. – P. 1415-1420.
115. Andryushchenko V., Rudyak V. Self-Diffusion Coefficient of Molecular Fluid in Porous Media // Defect and Diffusion Forum. – 2011. – Vol. 312-315. – P. 417-422.
116. Allen J.J. Micro Electro Mechanical System Design / CRC Press: Boca Raton. – USA. – 2005. – 496 p.
117. Aristov V.V. et al. Simulations of Low Speed Flows with Unified Flow Solver // Proc. of 25th Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics. – 2007. – Novosibirsk: Publ. House of SB RAS. – P. 1128–1133.

118. Ashurst W. T., Hoover W. G. Argon shear viscosity via a Lennard-Jones Potential with equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics // *Phys. Rev. Lett.* – 1973. – Vol. 31. – P. 206-208.
119. Batchelor G.K. Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction // *J. Fluid Mech.* – 1976. – Vol. 74. – P. 1–29.
120. Bedeaux D., Kapral R., Mazur P. The effective shear viscosity of a uniform suspension of spheres // *Physica A.* – 1977. – Vol. 88(1). – P. 88–121.
121. Belkin A.A., Rudyak V.Ya., Egorov V.V., Ivanov D.A. About fluids structure in microchannels // *Int. J. of Multiphysics.* – 2011.– Vol. 5. № 2. – P. 145–155.
122. Bentz J.A., Tompson R.V. Loyalka S.K. Viscosity and velocity slip coefficients for gas mixtures: Measurements with a spinning rotor gauge // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1999 – Vol. 17. – P. 235–241.
123. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., Gunsteren W.F., DiNola A., Haak J.R. Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath // *Journal of Chemical Physics.* – 1984. – Vol. 81. №8 – P. 3684–3690.
124. Bhattacharya S., Bagchi B. Anomalous diffusion of small particles in dense liquids // *J. Chem. Phys.* – 1997. – Vol. 106. №5. – P. 1757–1763.
125. Bhattacharya P. et al. Brownian dynamics simulation to determine the effective thermal conductivity of nanofluids // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Vol. 95. № 11. – P. 6492–6495.
126. Bocquet L., Charlaix E. Nanofluidics, from bulk to interfaces // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – Vol. 39. – P. 1073-1095.
127. Boltzmann L. *Vorlesungen uber gastheorie* / Leipzig. – 1896.

128. Ceotto D., Rudyak V. Ya. Phenomenological formula for thermal conductivity coefficient of water-based nanofluids // Colloid Journal. – 2016. – Vol. 78. №4. – P. 509–514.
129. Chang H. et al. Reology of CuO nanoparticle suspension prepared by ASNSS // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2005. – Vol. 10. – P. 128-132.
130. Chang R.F., Abbott P.J. Factors affecting the reproducibility of the accommodation coefficient of the spinning rotor gauge // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2007. – Vol. 25. – P. 1567–1576.
131. Chapman S. On the law of distribution of molecular velocities and of the theory of viscosity and thermal conductivity // Phil. Trans. Roy. Soc. Ser. A. – 1916. – Vol. 216. – P. 215-283.
132. Chen S.H., Davis H.T., Evans D.F. Tracer diffusion in polyatomic liquids. II // J. Chem. Phys. – 1981. – Vol. 75. №3. – P. 1422-1426.
133. Chen S.H., Davis H.T., Evans D.F. Tracer diffusion in polyatomic liquids. III // J. Chem. Phys. – 1982. – Vol. 77. №5. – P. 2540-2544.
134. Christianson R., Townsend J. INPBE result and analyses // Proc. of the Int. Nanofluid Properties Benchmark Exercise Workshop. – 2009.
135. Cieplak M., Koplik J., Banavar J.R. Boundary Conditions at a Fluid-Solid Interface // Phys. Rev. Lett. – 2001. – Vol. 86. №5. – P. 803–806.
136. Comsa G., Freverey J.K., Lindenau B., Messer G., Roh P. Calibration of a spinning rotor gas friction gauge against a fundamental vacuum pressure standard // J. Vac. Sci. Technol. – 1980. – Vol. 17. – P. 642–644.
137. Cottin-Bizonne C., Cross B., Steinberger A., Charlah E. Boundary slip on

- smooth hydrophobic surfaces: Intrinsic effects and possible artifacts // Phys. Rev. Lett. – 2005. – Vol. 94. – P. 056102.
138. Craighead H. G. Nanoelectromechanical Systems // Science. – 2000. – Vol. 290. – P. 1532–1535.
139. Koplik J., Banavar J.R., Willemsen J.F. Molecular dynamics of fluid flow at solid surfaces // Physics of Fluids A. – 1989. – Vol. 1. №5. – P. 781–794.
140. Koplik, J., Vergeles M., Keblinski P., Banavar J.R. Stokes drag and lubrication flows: A molecular dynamics study // Physical Rev. E. – 1996. – Vol. 53. – P. 4852–4864.
141. Dorfman J.R., Cohen E.G.D. Velocity-correlation functions in two and three dimensions: low density // Phys. Rev. A. – 1972. – Vol. 6. №2. – P. 776–790.
142. Drew D.A. Averaged field equations for two-phase media // Studies in Appl. Math. – 1971. – Vol. 1. №3. – P. 133-166.
143. Drew D.A, Segel L.A. Averaged field equations for two-phase flows. II // Studies in Appl. Math. – 1971. – Vol. 1. №3. – P. 205-231.
144. Drew D.A. Two-phase flows: Constitutive equations for lift and Brownian motion and some basic flows // Arch.Rat.Mech. and Analyses. – 1976. – Vol. 62. №2. – P. 149-163.
145. Dubois D., Moninot G., Kutner W., Jones M.T., Kadish K.M. Electroreduction of Buckminsterfullerene, C_{60} , in Aprotic Solvents: Solvent, Supporting Electrolyte, an Temperature Effects // J. Phys. Chem. – 1992. – Vol. 96. №. 17. – P. 7137-7145.
146. Eapen J., Li J., Yip S. Beyond the Maxwell limit: Thermal conduction

- in nanofluids with percolating fluid structures // *Phys. Rev. E.* – 2007. – Vol. 76. – P. 062501.
147. Eapen J., Li J., Yip S. Mechanism of Thermal Transport in Dilute Nanocolloids // *Physical Review Letters.* – 2007. – Vol. 98. – P. 028302.
148. Eastaer A.J., Woolf G.A. Tracer diffusion in hard-sphere liquids from molecular dynamics simulation // *Chem. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 167. №4. – P. 329-333.
149. Eastman J.A., Choi U.S., Li S., Soyez G., Thompson L.J., DiMelfi R.J. Novel thermal properties of nanostructured materials // Inv. paper to Int. Symp. on Metastable Mechanically Alloyed, and Nanocrystalline Materials. – 1998. – Wollongong, Australia. – 8 p.
150. Ehrenfest P., Ehrenfest T. Begriffliche Grundlagen der statistische Auffassung in der Mechanik / *Enzyklop. der Math. Wiss.* – 1911. – S. 213-302.
151. Einstein A. A new determination of molecular dimensions // *Ann. Phys.* – 1906. – Vol. 19. – P.289–306.
152. Enskog D. Kinetische Theorie der Vorgänge in massig verdunnten Gases / *Dissertation Upsala.* – 1917.
153. Ernst M.H., Hauge E.H., van Leeuwen J.M. Asymptotic time behavior of correlation function // *Phys. Rev. Lett.* – 1970. – Vol. 25. – P. 1254-1264.
154. Ernst M.H., Hauge E.H., van Leeuwen J.M. Asymptotic time behavior of correlation functions. I. Kinetic terms // *Phys. Rev. A.* – 1971. – Vol. 4. – P. 2055-2065.
155. Erpenbeck J.J., Wood W.W. Molecular dynamics techniques for hard-core

- system. Modern Theoretical Chemistry. Vol. 6. Pt. B. / N.Y.: Plenum Press. – 1977. – P. 1-40.
156. Erpenbeck J.J. Transport coefficients of hard-sphere mixtures. Theory and Monte-Carlo molecular-dynamics calculations for an isotopic mixture // Phys.Rev. A. – 1989. – Vol. 39. №9. – P. 4719-4731.
157. Erpenbeck J.J. Transport coefficients of hard-sphere mixtures. 2. Diameter ratio 0.4 and mass-ratio 0.03 at low-density // Phys.Rev. A. – 1992. – Vol. 45. №4. – P. 2298-2307.
158. Erpenbeck J.J. Transport coefficients of hard-sphere mixtures. 3. Diameter ratio 0.4 and mass-ratio 0.03 at high fluid density // Phys.Rev. E. – 1993. – Vol. 48. №1. – P. 223-232.
159. Evans D.F., Tominaga T., Davis H.T. Tracer diffusion in polyatomic liquids // J. Chem. Phys. – 1981. – Vol. 74. N 2. – P. 1298-1306.
160. Evans, W., J. Fish, and P. Keblinski. Role of Brownian motion hydrodynamics on nanofluid thermal conductivity. // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 88. №. 9. – P. 093116.
161. Felderhof B.U. The effect of Brownian motion on the transport properties of a suspension of spherical particles // Physica A. – 1983. – Vol. 118. – P. 69–78.
162. Fernandez de la Mora J., Fernandez—Feria R. Kinetic theory of binary gas with large mass disparity // Phys. Fluids. – 1987. – Vol. 30. №3. – P. 740-751.
163. Fincham D., Heyes D.M. Recent advances in molecular dynamics computer simulation. Dynamical Processes in Condensed Matter / New York: Wiley. – 1985. – P. 493-575.

164. Friedlander S.K. Smoke, dust, and haze. Fundamentals of aerosol dynamics / Oxford: Oxford University Press. – 2000. – 407 p.
165. Gabis D.H. Loyalka S.K. Storvick N.S. Measurements of the tangential momentum accommodation coefficient in the transition flow regime with a spinning rotor gauge // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1996. – V. 14. – P. 2592–2598.
166. Gad el Hac M. The fluid mechanics of microdevices // J. Fluids. Eng. – 1999. – Vol. 121. – P. 5–33.
167. Grad H. On the kinetic theory of gases // Commun. Pure Appl. Math. – 1949. – Vol. 2. – P. 331-407.
168. Gale B. K. Scaling effects in a microfabricated electric field flow fractionation system with integrated detector: Ph. D. Thesis / University of Utah, Salt Lake City – 2000.
169. Green M.S. Brownian motion in a gas of noninteracting molecules // J. Chem. Phys. – 1951. – Vol. 19. – P. 1036-1046.
170. Green M.S. Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena // J. Chem. Phys. – 1952. – Vol. 20. – P. 1281-1295.
171. Green M.S. Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena. II. Irreversible processes in fluids // J. Chem. Phys. – 1954. – Vol. 22. – P. 398-413.
172. Giordano N. Cheng J.T. Microfluid mechanics: Progress and opportunities // J. Phys. Condens. Mat. – 2001. – Vol. 13. – P. R271–R295.
173. Jiang X. N. et al. Micro-fluid flow in microchannel / Stockholm, Sweden: Transducers. –1995. – P. 317–320.

174. Jousten K. Is the effective accommodation coefficient of the spinning rotor gauge temperature dependent // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2003. – Vol. 21. №1. – P. 318–324.
175. Hamilton R.L., Crosser O.K. Thermal conductivity of heterogeneous two-component // I&EC Fund. – 1962. – Vol. 1. – P. 187–191.
176. Haselmeier R., Holz M., Kappes M.M., Michel R.H. Translational Diffusion in C_{60} and C_{70} Fullerene Solutions // Ber. Bunsenger Phys. Chem. – 1994. – Vol. 98. №6. – P. 878-881.
177. Hashin Z., Shtrikman S. A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials // J.Appl. Phys. – 1962. – Vol. 33. №10. – P. 3125–3130.
178. Helfand E. Transport Coefficients from Dissipation in a Canonical Ensemble // Phys. Rev. – Vol. 119. №1. – P. 1-8.
179. Herman P.T., Alder B.J. Studies in molecular dynamics. XI. Correlation function of a hard-sphere test particle // J. Chem. Phys. – 1972. – Vol. 56. №2. – P. 987-991.
180. Heinbuch U., Fischer. J. Liquid flow in pores: Slip, no-slip, or multilayer sticking // Phys. Rev.A. – 1989. – Vol. 40. №2. – P. 1144–1146.
181. Hinch E.J., Leal L.G. An average-equation approach to particle interactions in a fluid suspension // J. Fluid Mech. – 1977. – Vol. 83. №4. – P. 695-720.
182. Ho C.M., Tai Y.C. Micro-elecrical-systems (MEMS) and fluid flow // Ann. Rev. Fluid Mech. – 1998. – Vol. 30. – P. 579–612.
183. Hoover W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions // Phys. Rev. A. – 1985. – Vol. 31. №3 – P. 1695–1697.

184. Huang H., Song Z., Wei N., Shi L., Mao Y., Ying Y., Sun L., Xu Z., Peng X. Ultrafast viscous water flow through nanostrand-channelled graphene oxide membranes // Nature Commun. – 2013. – Vol. 4. – P. 2979–2988.
185. Hynes J.T., Kapral R., Weinberg M.J. Molecular rotation and reorientation: Microscopic and hydrodynamic contributions // J. Chem. Phys. – 1978 – Vol. 69. №6 – P. 2725-2733.
186. Immich H. Impulsive motion of a suspension: effect of antisymmetric stresses and particle rotation // Int. J. Multiphase Flow. – Vol. 6. – P. 441-471.
187. Ishii M., Hibiki T. Thermo-fluid dynamics theory of two-phase flow / Paris: Eyrolles. – 1975. – 518 p.
188. Karnidakis G., Beskok A., Aluru N.. Microflows and nanoflows / N.Y.: Springer Verlag. – 2005. – 818 p.
189. Kato T., Kikuchi K., Achiba Y. J. Measurement of the Self-Diffusion Coefficient of C_{60} in Benzene- D_6 Using ^{13}C Pulsed-Gradient Spin Echo // Phys. Chem. – 1993. – Vol. 97. №40. – P. 10251-10253.
190. Keblinski P. et al. Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids) // Int. J. Heat Fluid Flow. – 2002. – Vol. 45. – P. 855–862.
191. Keblinski P., Prasher R., Eapen J. Thermal conductance of nanofluids: is the controversy over // J. Nanopart. Res. – 2008. – Vol. 10. – P. 1089–1097.
192. Keblinski P., Merabia S., Barrat J. L., Shenogin S., Cahil D. G. Nanoscale Heat Transfer and Phase Transformation Surrounding Intensely Heated Nanoparticles // ASME Conf. Proc. – 2009 – P. 141-145.

193. Kirby, B.J. Micro- and Nanoscale Fluid Mechanics: Transport in Microfluidic Devices / 2010. – Cambridge University Press. – 509 p.
194. Kirkwood. J.G. Statistical-mechanical theory of transport processes // J. Chem. Phys. – 1947. –Vol. 15. №. 1. – P. 72-76.
195. Koplik J., Banavar J.R., Willemsen J.F. Molecular dynamics of fluid flow at solid surfaces // Phys. Fluids A. – 1989. – Vol. 1. №5. – P. 781–794.
196. Kowert R.W., et al. Size-dependent diffusion in cycloalkanes // Mol. Phys. – 2004. – Vol. 102. №13. – P. 1489–1497.
197. Kubo R. Statistical-mechanical theory of irreversible processes // J. Phys. Soc. Japan. – 1957. – Vol. 12. – 570 p.
198. Kumar D. H., Patel H. E., Rajeev Kumar V. R., Sundararajan T., Pradeep T., Das S. Model for Heat Conduction in Nanofluids // Phys. Rev. Letters. – 2004. – Vol. 93. №14. – P. 144301.
199. Kwak K., Kim C. Viscosity and thermal conductivity of copper oxide nanofluids dispersed in ethylene glycol // Korea-Australia Rheology J. – 2005. – Vol. 17. №. 2. – P. 35-40.
200. Liu Y.-C., Wang Qi, Lu L.-H. Rhodium particles by thin vanadia films as model systems for catalysis // Chinese J. Chemistry. – 2004. – Vol. 22. – P. 238-244.
201. Loyalka S.K. Theory of the spinning rotor gauge in the slip regime // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1996. – Vol. 14. – P. 2940–2945.
202. Madler L., Friedlander S.K. Transport of nanoparticles in gases: overview and recent advances // Aerosol and Quality Reseach. – 2007. – Vol. 7. №3. – P. 304–342.

203. Majumder M., Chopra N., Andrews R., Hinds B.J. Nanoscale hydrodynamics: enhanced flow in carbon nanotubes // *Nature*. – 2005. – Vol. 438. – 44 p.
204. Masuda H. et al. Alteration of thermal conductivity and viscosity of liquid by dispersing ultra-fine particles (dispersions of $-Al_2O_3$, SiO_2 , and TiO_2 ultra-fine particles) // *Netsu Bussei (Japan)*. – 1993. – Vol. 4. – P. 227–239.
205. Mansoori G.A., Carnahan N.F., Starling K.E., Leland T.W. Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres // *J. Chem. Phys.* – 1971. – Vol. 54. №4. – P. 1523-1525.
206. Maxwell J.C. A treatise on electricity and magnetism. 2nd ed // Oxford: Clarendon Press. – 1881. – 435 p.
207. McLennan J.A. Statistical mechanics of transport in fluids // *Phys. Fluids*. – 1960. – Vol. 3. №4. – P. 493-502.
208. McPhie M. G., Daivis P. J. and Snook I. K. Viscosity of a binary mixture: Approach to the hydrodynamic limit // *Phys. Rev. E*. – 2006. – Vol. 74. №3. – P. 021301.
209. Mi X. and Chwang A. T. Molecular Dynamics Simulations of Nanochannel Flows at Low Reynolds Numbers // *Molecules*. – 2003. – Vol. 8. №1. – P. 193–206.
210. Miksis M., Davis S. Slip over rough and coated surfaces // *J. Fluid Mech.* – 1994. – Vol. 273. – P. 125–139.
211. Mifflin T.R., Bennett C.O. Self-Diffusion in Argon to 300 Atmospheres // *J. Chem. Phys* – 1958. – Vol. 29. №5. – P. 975–978.

212. Mori H. Statistical mechanical theory of transport in fluids // Phys. Review. – 1958. – Vol. 112. №6. – P. 1829-1842.
213. Murshed S.M.S., Leong K.C., Yang C. Enhanced thermal conductivity of TiO₂-water based nanofluids // Int. J. Therm. Sci. – 2005. – Vol. 44. – P. 367–373.
214. Nagatani T. Statistical theory of effective viscosity in a random suspension // J. Phys. Soc. Japan – 1979. – Vol. 47. – P. 320–326.
215. Nan C.-W., Birringer R., Clarke D.R., Gleiter H. Effective thermal conductivity of par-ticulate composites with interfacial thermal resistance // J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 81. №10. – P. 6692–6701.
216. Namburu P., Kulkarni D., Dandekar A., Das D. Experimental Investigation of Viscosity and Specific Heat and Silicon Dioxide Nanofluids // Micro and Nano Letters – 2007. – Vol. 2. №. 3. – P. 67-71.
217. Nedeia S.V., Markvoort A.J., Frijns A.J.H. et al. Hybrid Molecular Dynamics-Monte Carlo method for heat and flow analysis in micro/nano-channels / Proc. of 25th Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics. – 2007. – P. 1223-1228.
218. Nose S. A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods // Journal of Chemical Physics. – 1984. – Vol. 81. №1. – P. 511–519.
219. Nuevo M. J., Morales J.J., Heyes D.M. Hydrodynamic behaviour of a solute particle by molecular dynamics // Mol. Phys. – 1997. – Vol. 91. №4. – P. 769–774.
220. O'Dell J., Berne B.J. Molecular dynamics of the rough sphere fluid.

- Rotational relaxation // J. Chem. Phys. – 1975. – Vol. 63. №6. – P. 2376-2394.
221. Ould-Caddour F., Levesque D. Molecular-dynamics investigation of tracer diffusion in a simple liquid: Test of the Stokes-Einstein law // Phys. Rev. E – 2000. – Vol. 63. №1. – P. 011205.
222. Ould-Caddour F., Levesque D. Diffusion of nanoparticles in dense fluids // J. Chem. Phys. – 2007. – Vol. 127. P. 154514.
223. Papautsky I. Metallic microinstrumentation for biomedical fluid applications / Ph. D. Thesis. University of Utah. Salt Lake City, UT. – 1999.
224. Putnam S.A., Cahill D.G., Braun P.V. Thermal conductivity of nanoparticle suspensions // J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 99. – P. 084308.
225. Perin M.J. Brownian movement and molecular reality / London. – 1897. – 191 p.
226. Pollack G.L., Enyeart J. J. Atomic test of the Stokes-Einstein law. Diffusion of Xe through liquid hydrocarbons // Phys. Rev. A. – 1985. – Vol. 31. №. 2. – P. 980-984.
227. Ponomarev I., Meyerovich A. Surface roughness and effective stick-slip motion // Phys. Rev. E. – 2003. – Vol. 67. – P. 026302.
228. Popov I. Yu. Statistical derivation of modified hydrodynamic equations for nanotube flows // Phys. Scr. – 2011. – Vol. 83. – P. 045601.
229. Putnam S.A., Cahill D.G., Braun P.V. Thermal conductivity of nanoparticle suspensions // J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 99. – P. 084308.
230. Rahman A. Correlations in the Motion in Liquid Argon // Phys. Rev. A. – 1964. – Vol. 136. №2a. – P. 405–411.

231. Ren Y., Xie H., and Cai A. Effective thermal conductivity of nanofluids containing spherical nanoparticles // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – Vol. 38. №21. – P. 3958–3961.
232. Rapaport D.C. The art of molecular dynamics simulation / Cambridge: Cambridge University Press. – 2005. – 549 p.
233. Rudyak V.Ya., Gladkov M. Kinetic equations of gas suspension // J.Aerosol Sci. – 1993. – Vol. 24. Suppl. 1. – P. 517-518.
234. Rudyak V.Ya. Classification principles of dispersed media // J. Aerosol Sci. – 1996. – Vol. 27. Suppl. 1. – P. 271–272.
235. Rudyak V.Ya. The kinetic equations of rarefied gas suspensions / Proc. of 21st Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics. – Toulouse. – 1999. – P. 271–278.
236. Rudyak V.Ya., Krasnolutskii S. L. The interaction potential of dispersed particles with carrier gas molecules // Proc. 21st Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics – Toulouse. – 1999. – P. 264–270.
237. Rudyak V.Ya., Belkin A.A., Krasnolutskii S.L. Diffusion of Nanoparticle in Gases and Liquids // Proc. of the 1st Int. Conference on Diffusion in Solids and Liquids. Oveiro, Portugal. – 2005. – P. 623-628.
238. Rudyak V.Ya., Belkin A.A. Non-classical Diffusion in Dense Gases and Liquids // Proc. of the 25st Int. Symposium on Rarefied Gas Dynamics. — Saint-Petersburg. – 2006. – P. 103-108.
239. Rudyak V.Ya., Belkin A.A., Krasnolutskii S.L. About the Nanoparticle Friction Force in Gases and Liquids // Proc. of the 25st Int. Symposium on Rarefied Gas Dynamics. — Saint-Petersburg. – 2006. – P. 97-102.

240. Rudyak V.Ya., Belkin A.A., Egorov V.V., Ivanov D.A. The Molecular Dynamics Calculation of the Self-Diffusion Coefficient // Proc. of the 25st Int. Symposium on Rarefied Gas Dynamics. — Saint-Petersburg. — 2006. — P. 623-628.
241. Rudyak V.Ya. Kinetic theory of nanoparticles transport and relaxation processes in gases and liquids // Proc. of the 25st Int. Symposium on Rarefied Gas Dynamics. — Saint-Petersburg. — 2006. — P. 1217-1222.
242. = Rudyak V.Ya., Belkin A.A., Egorov V.V., Ivanov D.A. Modeling of plane flow with a pressure gradient in a nanochannel // Proc. of 1st European Conference on Microfluidics. — Bologna. Italy. — 2008. — P. 263–272.
243. Rudyak V. Ya., Belkin A. A. Nonclassical Properties of Molecular Diffusion in Liquids and Dense Gases // Defect and Diffusion Forum — 2008.— V. 273-276. — P. 560-565.
244. Rudyak V. Ya., Belkin A. A., Tomilina E. A., Egorov V. V. Nanoparticle Friction Force and Effective Viscosity of Nanosuspensions // Defect and Diffusion Forum — 2008. — Vol. 273-276. — P. 566-571.
245. Y. Rudyak., A. Belkin., S. Krasnolutskii Diffusion of nanoparticles in gases and liquids // Int. J. of Nanomanufacturing — 2008. — Vol. 2. №3. — P. 204-225.
246. Rudyak V.Ya., Krasnolutskii S.L., Ivanov D.A. Molecular Dynamics Simulation of Nanoparticle Diffusion in Dense Fluids // Microfluidics and Nanofluidics. — 2011. — Vol. 11. №. 4. — P. 501–506.
247. Rudyak V.Ya., Belkin A.A., Egorov V.V., Ivanov D.A. About fluids structure in microchannels // International Journal of Multiphysics — 2011. — Vol. 5. №. 2. — P. 145-155.

248. Rudyak V.Ya., Belkin A.A., Ivanov D.A., Andrushenko V.A. Self-Diffusion and Viscosity Coefficient of Fluids in Nanochannels // Proc. of the 3rd Micro and Nano Flows Conference. – Thessaloniki. Greece. – 2011.
249. Rudyak V. Ya., Belkin A. A., Tomilina E. A. Molecular Dynamic Simulation of the Thermal Conductivity Of Nanofluids // Proc. of the 3rd European Conference on Microfluidics. – Heidelberg. Germany. – 2012.
250. *Rudyak Y.Ya., Belkin A.A.* Transport processes of nanoparticles in gases and liquids // In book: Ochsner A. et al. New Frontiers of Nanoparticles and Nanocomposite Materials / Springer Ferlag. – 2013. – P. 135–168.
251. Rudyak V.Ya., Belkin A.A., Ivanov D.A. Fluid Transport Properties under Confined Conditions // Proc. of 4th Micro and Nano Flows Conference. – London. UK. – 2014.
252. Rudyak V. Ya., Belkin A. A. Statistical mechanics of transport processes of fluids under confined conditions // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2015. – Т. 6. №3. – С. 366-377.
253. Sarkar K., Prosperetti A. Effective boundary conditions for Stokes flow over a rough surface // J. Fluid Mech. – 1996. – Vol. 316. – P. 223–240
254. Schofield P. Computer simulation studies of the liquid state // Comput. Phys. Comm. – 1973. – Vol. 5. – P. 17–23.
255. Subramanian G., Lewitt D., Davis H. Computer studies of the onset of Brownian motion in a hard sphere fluid // J. Chem. Phys. – 1974. – Vol. 60. №2. – P. 591-594.
256. Sirk O. Numerical Simulation of Nanoscale Flow: A Molecular Dynamics

- Study of Drag / Thesis for the degree of Master of Science – Blacksburg – 2006.
257. Sokolowski S. Capillary condensation and molecular-dynamics simulation of flow in narrow pores // *Phys. Rev. A.* – 1991. – Vol. 44. №6. – P. 6830–6837.
258. Soong C.Y., Yen T.H., Tzeng P.Y. Molecular dynamics simulation of nanochannels flows with effects of wall lattice-fluid interactions // *Phys. Rev. E.* – 2007. – Vol. 76. – P. 036303.
259. Tabeling P. Introduction to microfluidics // Oxford university press – 2005. – 301 p.
260. Tekasacul P., Bentz J.A., Tompson R.V., Loualka S.K. The spinning rotor gauge: Measurements of viscosity, velocity slip coefficients, and tangential momentum accommodation coefficients // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1996. – Vol. 14. – P. 2946–2952.
261. Thomas J., McGaughey A. Water Flow in Carbon Nanotubes: Transition to Subcontinuum Transport // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – Vol. 102. – P. 184502.
262. Thompson P. A., Robbins M.O. Shear flow near solids: Epitaxial order and flow boundary conditions // *Phys. Rev. A.* – 1990. – Vol. 41. №12. – P. 6830–6837.
263. Tominaga T., Tenma S., Watanabe H. Diffusion of cyclohexane and cyclopentane derivatives in some polar and non-polar solvents // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1996. – Vol. 92. №11. – P. 1863-1867.
264. Travis K. P., Todd B.D., Evans D.J. Departure from Navier-Stokes hydrodynamics in confined liquids // *Phys. Rev. E.* – 1997. – Vol. 55. №4. – P. 4288–4295.

265. Travis K. P., Gubbins K. E. Poiseuille flow of Lennard-Jones fluids in narrow slit pores // J. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 112. №4. – P. 1984–1994.
266. Trethewey D. C., Meinhard C. D. A generating mechanism for apparent fluid slip in hydrophobic microchannels // Phys. Fluids. – 2004. – Vol. 16. №5. – P. 1509–1515.
267. Tuck E., Kouzoubov A. A laminar roughness boundary condition // J. Fluid Mech. – 1995. – Vol. 300. – P. 59–70.
268. Todd B., Hansen J.S., Davis P.J. Nonlocal Shear Stress for Homogeneous Fluids // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 100. №19. – P. 195901.
269. Yu W. et al. Review and assessment of nanofluids technology for transportation and other applications / Report ANL/ESD/07-9. Argonne National Laboratory. Energy Systems Division. – 2007. – P. 1–75.
270. Van der Werff J.C., De Kruif C.B., Blom C., Mellema J. Linear viscoelastic behaviour of dense hard-sphere dispersions // Phys. Rev. A. – 1989. – Vol. 39. – P. 795–807.
271. Verberg R., De Schepper I.M., Cohen E.G.D. Viscosity of colloidal suspensions // Phys. Rev. E. – 1997. – Vol. 55. №3. – P. 3143–3158.
272. Verlet L.. Computer “experiment” on classical fluid. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules // Phys. Review. – 1967. – Vol. 159. №1. – P. 98–103.
273. Vladkov M., Barrat J. L. Modeling Transient Absorption and Thermal Conductivity in a Simple Nanofluid // Nanoletters. – 2006. – Vol. 6. №. 6. – 1224-1228.

274. Waess O.A., Garcia—Colin L.S. Hydrodynamic description of suspensions of Brownian particles // J. Chem. Phys. – 1990. – Vol. 92. №5. – P. 3086-3091.
275. Wang X., Xu X., Choi S.U.S. Thermal conductivity of nanoparticle–fluid mixture // J. Thermophys. Heat Trans.–1999. – Vol. 13. №4. – P. 474–480.
276. Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C. Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids // J. Chem. Phys. – 1971. – Vol. 54. №12. – P. 5237–5247.
277. Wu S. et al. A suspended microchannel with integrated temperature sensors for high pressure flow studies // Proc. of MEMS. – Heidelberg. – 1998. – P. 87–92.
278. Wuelfing W.P. et. al. Taylor dispersion measurements of monolayer protected clusters: a physicochemical determination of nanoparticle size // Anal. Chem. – 1999. – Vol. 71. №18. – P. 4069–4074.
279. Xu L., Sedigh M.G., Sahimi M., Tsotsis T.T. Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulation of Transport of Gas Mixtures in Nanopores // J. Phys. Rev. Lett. – 1998. – Vol. 80. №. 16. – P. 3511-3514.
280. Xuan Y., Li Q., Hu W. Aggregation structure and thermal conductivity of nanofluids // AIChE J. – 2003. – Vol. 49. – P. 1038–1043.
281. Zhang X., Gu H., Fujii M. Effective thermal conductivity and thermal diffusivity of nanofluids containing spherical and cylindrical nanoparticles // J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 100. – P. 044325.
282. Zhang X., Gu H., Fujii M. Experimental study on the effective thermal conductivity and thermal diffusivity of nanofluids // Int. J. Thermophys. – 2006 – Vol. 27. №2. – P. 569–580.

283. Zhang Z., Zhang H., Ye H. Pressure-driven flow in parallel-plate nanochannels // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 95. – P. 154101.
284. Zhu H.T, Zhang C.Y., Tang Y.M., Wang J.X. Novel synthesis and thermal conductivity of CuO nanofluid // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111. №4– P. 1646–1650.
285. Zwanzig R. Ensemble method in the theory of irreversibility // *J.Chem.Phys.* – 1960. – Vol. 33. №5. – P. 1338-1341.
286. Zwanzig R., Bixon M. Hydrodynamic theory of the velocity correlation function // *Phys. Rev.* – 1970. – Vol. 2A. №5. – P. 2005-2012.

Приложение А

**Значения параметров аппроксимации для
коэффициента сопротивления движению
наночастицы**

Таблица А.1 – Время релаксации τ_2

M/m	$R/r = 2$			$R/r = 3$			$R/r = 4$		
	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$	$\alpha = 10$	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$	$\alpha = 10$	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$	$\alpha = 10$
200	140	-	116	89	92	72	71.2	65.5	50
100	75	92	60	51	50	37.5	44	37.5	27
50	42	-	30.5	35	28	20	31	24.5	17.3
25	27.2	-	-	26	-	-	26	-	-

Таблица А.2 – Время релаксации τ_1

M/m	$R/r = 2$			$R/r = 3$			$R/r = 4$		
	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$	$\alpha = 10$	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$	$\alpha = 10$	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$	$\alpha = 10$
200	10.7	-	5.5	8	6.5	4.5	7	5.6	5.5
100	9.9	6.5	5.5	7.2	6.8	4.5	5.6	5.3	6.8
50	8.5	-	-	6.6	5.2	5.5	4.3	5	-
25	6.5	-	-	4.7	-	-	3.1	-	-

Таблица А.3 – Отношение параметров a_2/a_1

M/m	$R/r = 2$			$R/r = 3$			$R/r = 4$		
	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$	$\alpha = 10$	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$	$\alpha = 10$	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$	$\alpha = 10$
200	15.9	-	99	8.1	14.1	32.3	4.1	10.1	21.2
100	7.3	19.0	49	3.4	7.0	15.7	1.7	4.0	6.0
50	3.2	-	21	1.15	3.0	6.2	0.69	0.69	1.5
25	1.1	-	-	0.43	-	-	0.27	-	-

Приложение Б

Параметры АКФС наночастицы и ее коэффициенты диффузии

Таблица Б.1 – Параметры ψ_{vv} и коэффициенты диффузии наночастицы различной массы. $\sigma_p = 4\sigma_f$. ⁽¹⁾— $N_f = 1000$, ⁽²⁾— $N_f = 3311$, ⁽³⁾— $N_f = 4849$.

$$\alpha = 2.0 \quad D_h = 3.9 \cdot 10^{-3}.$$

M/m	a_1	τ_1	τ_2	$D \cdot 10^3$	τ_E	$D_E \cdot 10^3$	τ_h
1 ⁽²⁾	0.99	0.16	22.2	4.8	0.17	2.5	0.27
5 ⁽²⁾	0.95	0.65	19.2	4.1	0.66	1.9	1.36
10 ⁽²⁾	0.89	1.2	18.2	4.2	1.27	1.83	2.72
25 ⁽²⁾	0.70	2.2	18.1	4.0	3.1	1.79	6.8
100 ⁽²⁾	0.27	3.2	35.9	3.8	12.2	1.77	27.2

$$\alpha = 4.8. \quad D_h = 0.117.$$

M/m	a_1	τ_1	τ_2	D	τ_E	D_E	τ_h
1 ⁽¹⁾	0.98	0.20	9.0	0.14	0.20	0.079	0.31
3 ⁽¹⁾	0.93	0.46	7.9	0.129	0.50	0.065	0.90
5 ⁽¹⁾	0.89	0.70	8.6	0.13	0.79	0.062	1.53
10 ⁽¹⁾	0.79	1.2	9.5	0.11	1.51	0.059	3.00
25 ⁽¹⁾	0.54	2.3	13.5	0.11	3.75	0.058	7.51
25 ⁽²⁾	0.54	2.5	14.7	0.112	3.75	0.058	7.51
50 ⁽¹⁾	0.28	2.7	18.9	0.11	7.30	0.057	15.0
50 ⁽²⁾	0.31	3.2	20.1	0.116	7.30	0.057	15.0
100 ⁽²⁾	0.15	3.5	33.9	0.113	14.6	0.057	30.1
150 ⁽²⁾	0.11	3.9	50.1	0.113	21.8	0.057	45.1
300 ⁽³⁾	0.06	4.0	97.4	0.11	43.6	0.057	90.3

$$\alpha = 10.0. D_h = 0.446.$$

M/m	a_1	τ_1	τ_2	D	τ_E	D_E	τ_h
1 ⁽²⁾	0.97	0.21	2.65	0.81	0.23	0.61	0.16
5 ⁽²⁾	0.81	0.74	3.44	0.66	0.87	0.47	0.82
25 ⁽²⁾	0.4	2.48	8.42	0.64	4.1	0.44	4.1
50 ⁽²⁾	0.20	2.86	14.0	0.63	8.1	0.44	8.2
100 ⁽²⁾	0.10	3.95	25.6	0.58	16.0	0.43	16.5

Таблица Б.2 – Параметры ψ_{vv} и коэффициенты диффузии наночастицы при разнй плотности несущей среды α ($N_f = 1000$, $\sigma_p = 4\sigma_f$ и $M = 25m$).

α	λ	a_1	τ_1^*	τ_2^*	D^*	τ_E^*	D_E^*	τ_h^*	D_h^*
2	0.23	0.71	0.037	0.32	0.36	0.039	0.117	0.074	0.221
4.8	1.06	0.54	0.17	0.98	1.53	0.27	0.79	0.54	1.62
22.3	6.67	0.41	1.314	3.51	7.8	1.97	5.917	0.86	2.576
75.3	24.0	0.02	2.523	7.73	22.8	7.25	21.73	0.86	2.580

Таблица Б.3 – Параметры ψ_{vv} и коэффициенты диффузии наночастицы при различном отношении диаметров σ_p/σ_f ($\alpha = 4.8$). $M/m = 25$.

$\frac{\sigma_p}{\sigma_f}$	a_1	τ_1^*	τ_2^*	D^*	τ_E^*	D_E^*	τ_h^*	D_h^*
1	0.03	0.26	2.6	7.3	2.0	5.99	2.2	6.6
2	0.25	0.33	1.62	3.9	0.82	2.44	1.10	3.3
3	0.39	0.24	1.12	2.4	0.44	1.30	0.73	2.2
4	0.54	0.17	0.98	1.53	0.27	0.79	0.54	1.6