

01;03

© 1992 г.

К КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ПЛОТНОГО ГАЗА ИЗ МОЛЕКУЛ С ТВЕРДОЙ СЕРДЦЕВИНОЙ

В. И. Курочкин

На основе первого уравнения Грэда и аппроксимации двухчастичной функции распределения, при которой многочастичные взаимодействия учитываются приближенно через парную корреляционную функцию, получено кинетическое уравнение для плотного газа из молекул с твердой сердцевиной, обобщающее уравнение Энскога. В первом порядке по параметру взаимодействия представлены аналитические формулы для расчетов коэффициентов переноса в простом газе.

Введение

Первая успешная попытка построения кинетической теории плотных газов была сделана Энскогом [1], который с помощью интуитивных соображений обобщил кинетическую теорию газов нормальной плотности, но только для случая твердых сферических молекул. В дальнейшем Боголюбовым был разработан последовательный метод построения кинетических уравнений для плотных газов, исходя из уравнения Лиувилля. Метод Боголюбова получил дальнейшее развитие в работе [2], где при условии полного ослабления начальных корреляций получено обобщенное уравнение Больцмана с учетом тройных столкновений. Однако обобщенные кинетические уравнения, выведенные из уравнения Лиувилля, содержат операторы многочастичного рассеяния, что принципиально не позволяет разрешить их в общем случае. По этой причине не ослабевает интерес к модельным кинетическим уравнениям, позволяющим решить задачу до конца.

Основной трудностью при выводе модельных кинетических уравнений для плотных газов является аппроксимация двухчастичной функции распределения через одночастичную. Например, в работах [3, 4] предложена следующая связь двухчастичной функции распределения F_2 с одночастичной функцией распределения F :

$$F_2(x_1, x_2) = \chi(r_1, r_2) \exp[-\phi(r)/kT] S^{(2)} F(x_1) F(x_2). \quad (1)$$

Здесь

$$S^{(2)} = \lim_{t \rightarrow \infty} S_{-t}^{(2)}(x_1, x_2) S_t^{(1)}(x_1) S_t^{(1)}(x_2), \quad (2)$$

где $S_t^{(1)}$ — оператор сдвига по времени вдоль траектории s -частиц $[^1]$; $x_i = (r_i, v_i)$ — координата i -й частицы в шестимерном пространстве, включая пространство скоростей.

Функция $\chi(r_1, r_2) = \chi(r/r_1 + 1/2 r)$ представляет собой парную корреляционную функцию, хорошо известную в термодинамике.

В работах $[^3, ^4]$ получены первые по плотности поправки к коэффициентам переноса. Численный расчет этих поправок для произвольного потенциала представляет определенную трудность, так как они выражены через четырехкратные интегралы. Более высокие по плотности поправки не вычислялись, по-видимому, из-за сложности с расчетом парной корреляционной функции для произвольного потенциала.

Оригинальный подход развит в работах $[^5, ^6]$, основанный на представлении о квазичастицах с использованием аппарата двухтемпературных функций Грина и T -аппроксимации двухчастичных корреляций с учетом эффектов среды. Этот метод в принципе может быть обобщен на случай учета корреляций и большего числа частиц. В настоящее время на основе этого метода получены первые по плотности поправки к коэффициентам переноса $[^6]$.

Таким образом, определенный интерес могут представлять модели, которые, с одной стороны, позволяли бы обобщить результаты Энскога на случай потенциалов, более реальных, чем потенциал твердых сфер, а с другой стороны, приводили бы к достаточно простым аналитическим выражениям для коэффициентов переноса и, что особенно важно, с учетом более высоких приближений по параметру плотности, чем это сделано в работах $[^5-^9]$. В данной работе развита модель, использующая потенциал с твердой сердцевиной, т.е. потенциал, состоящий из суммы потенциала твердых сфер радиуса σ $\phi_2(r)$ и „хвоста“ $\phi_s(r)$, учитывающего взаимодействия молекул на расстояниях $r > \sigma$. Если положить, что $\epsilon = \max |\phi_s(r)|/kT \ll 1$, то, применяя методы теории возмущений, можно получить соответствующие поправки к теории Энскога. Здесь будет рассмотрено первое приближение по параметру взаимодействия, причем за нулевое принимается приближение, приводящее к уравнению Энскога.

1. Кинетическое уравнение

Наличие твердого ядра в потенциале взаимодействия дает право отождествить функции распределения рассматриваемой системы с „усеченными“ функциями распределения Грэда $[^7]$. В частности, одночастичная функция распределения подчиняется первому уравнению Грэда $[^7]$

$$\frac{dF}{dT} = \int F_2 g \cdot ds dv_2 + \frac{1}{m} \int \nabla_1 \phi_s \cdot \partial_{12} F_2 dx_2, \quad (3)$$

где $\nabla_i = \partial/\partial r_i$, $\partial_i = \partial/\partial v_i$, $\partial_{ij} = \partial_i - \partial_j$, $g = v_2 - v_1$ — относительная скорость частиц, ds — элемент поверхности с центром в точке r_1 и радиусом σ , m — масса частицы.

Уравнение (2) является точным для рассматриваемого потенциала. Чтобы получить кинетическое уравнение, необходимо связать двухчас-

гичную функцию распределения F_2 с одночастичной. Если положить $\phi_s = 0$, а двухчастичную функцию распределения аппроксимировать выражением (1) с учетом динамики парных столкновений твердых сфер, то уравнение (3) сведется к уравнению Энскога.

Отметим, что обобщение уравнения Энскога на случай потенциалов с твердой сердцевинной на основе уравнения Грэда (3) рассматривались и ранее. В известной модели Райса—Олнета [8,9] и ее модификации [10] первый интеграл в уравнении (2) аппроксимировался интегралом столкновений Энскога, а второй — интегралом столкновений Фоккера—Планка. При такой аппроксимации эффекты от „жесткой“ и „мягкой“ частей потенциала суммируются аддитивно. В то же время ясно, что должны существовать перекрестные эффекты и необходимо учитывать наличие „мягкой“ части потенциала в первом интеграле и „жесткой“ части потенциала во втором интеграле уравнения (2) [11]. Другой аппроксимацией, основанной на уравнении (2), является модель Пригожина—Никольса—Миствича [12], которая опирается на предположение, что многочастичные функции распределения можно представить в виде

$$F_s(x_1, \dots, x_s) = \chi(r_1, \dots, r_1) \prod_{i=1}^s F(x_i), \quad s \geq 2, \quad (4)$$

где $\chi^{(s)}$ — многочастичные корреляционные функции для неоднородной системы в локальном равновесии.

Такое приближение не учитывает динамических корреляций даже при парном столкновении. Как указывалось в [13], этот недостаток аппроксимации приводит к тому, что в пределе малой плотности уравнение (3) не сводится к уравнению Больцмана для рассматриваемого потенциала, что вызывает сомнения в его правильности.

Воспользуемся здесь для замыкания уравнения (3) непосредственно аппроксимацией (1) применительно к выбранному потенциалу и получим кинетическое уравнение в первом порядке по параметру взаимодействия ϵ . Для этого достаточно в первом интеграле в правой части уравнения (3) аппроксимировать двухчастичную функцию распределения также в первом порядке по ϵ при $r = \sigma$, т.е. в точке контакта. Во втором интеграле уравнения (3) достаточно взять двухчастичную функцию распределения в приближении динамики твердых сфер, применительно к которой выражение (1) сводится к следующему:

$$F_2(x_1, x_2) = \chi(r | r_1 + \frac{1}{2} r) F(r_1 + \Delta r, V_1) F(r_1 + r - \Delta r, V_2). \quad (5)$$

Здесь $r = r_2 - r_1$, а $V_{1,2}$ суть скорости движения частиц вдоль траектории движения при парном взаимодействии твердых сфер, т.е. $V_{1,2} = V_{1,2}$ для сближающихся частиц и $V_{1,2} = V'_{1,2}$ для разлетающихся частиц. Величина Δr равна

$$\Delta r = \begin{cases} 0, & (e \cdot k) > 0, \\ -\cos \vartheta \left(\sigma \cos \vartheta - \sqrt{r^2 - b^2} \right) e, & (e \cdot k) < 0. \end{cases} \quad (6)$$

Здесь $e = g/g$, а k есть единичный вектор в направлении от центра второй частицы к центру первой при $r = \sigma$, $b_a = \sigma \sin \vartheta$, где ϑ есть угол между векторами e и k . При преобразовании первого интеграла в уравнении (3) необходимо использовать динамику взаимодействия частиц с полным потенциалом $\phi = \phi_2 + \phi_s$. В первом порядке по взаимодействию для скоростей сближающихся частиц получаем [14]

$$W_1 \equiv S^{(2)} v_1 + \Delta(\infty), \quad W_2 \equiv S^{(2)} v_2 = v_2 - \Delta(\infty). \quad (7)$$

Здесь

$$\Delta(t) = -\frac{1}{m} \int_0^t \nabla_1 \phi(|r - g\tau|) d\tau / r = \sigma k. \quad (8)$$

Действие оператора $S^{(2)}$ на координаты частиц можно представить следующим образом:

$$R_1 \equiv S^{(2)} r_1 = r_1 + \sigma k, \quad R_2 \equiv S^{(2)} r_2 = r_1 - \sigma k - \sigma k, \quad (9)$$

где

$$\sigma k = \int_0^{\infty} [\Delta(\infty) - \Delta(t)] dt. \quad (10)$$

Выражения (8), (10) в случае $r = \sigma$ легко преобразуются к виду

$$\Delta \equiv \Delta(\infty) = \frac{1}{mg} [A_0 e + A_1 (k - \cos \vartheta e)] \quad (11)$$

и

$$\sigma k = \frac{1}{mg^2} [A_{-1} e + A_0 (k - 2 \cos \vartheta e) + A_1 \cos \vartheta (\cos \vartheta e - k)], \quad (12)$$

где

$$A_k = \int_a^{\infty} \phi'_s(R) \left(\sigma / \sqrt{R^2 - b_a^2} \right) dR. \quad (13)$$

Используя полученные результаты, приходим к следующему замкнутому кинетическому уравнению:

$$\frac{dF}{dt} = J_1 + J_2. \quad (14)$$

Здесь

$$J_1 = \sigma^2 \iint \left\{ \chi(\sigma | r_1 + \frac{1}{2} \sigma k) F(r_1 + \sigma k', W'_1) F(r_1 + \sigma k - \sigma k', W'_2) - \right.$$

$$-\chi(\sigma|r_1 - \frac{1}{2}\sigma k)F(r_1 + \sigma k', W'_1)F(r_1 - \sigma k, W_2) \} (g \cdot k) dk dV_2, \quad (15)$$

$$J_2 = -\frac{1}{m} \int \phi'_s \frac{r}{r} \partial_{12} \left\{ \chi(r|r_1 + \frac{1}{2}r)F(r_1 + \Delta r, V_1)F(r_1 + r - \Delta r, V_2) \right\} dr dV_2, \quad (16)$$

где

$$W'_{1,2} = V'_{1,2} \pm \Delta', \quad \Delta' = \Delta - 2(\Delta \cdot k)k, \quad \kappa' = \kappa - 2(\kappa \cdot k)k. \quad (17)$$

Уравнения (14)–(17) отличаются от всех известных ранее уравнений для потенциала с твердой сердцевиной. Они учитывают перекрестные эффекты, так как первый интеграл J_1 зависит от скоростей и координат фазовых траекторий в первом порядке по взаимодействию, а не в нулевом, как в модели Райтса—Олнета. В свою очередь второй интеграл учитывает сильные динамические корреляции при взаимодействии твердых шаров, чего не сделано в модели Пригожина—Николяса—Миствича. Интеграл столкновений типа Фоккера—Планка, используемый в модели Райтса—Олнета, в данной модели может появиться только во втором приближении по параметру взаимодействия при учете скользящих столкновений, для которых вдоль всей траектории $r > \sigma$. Можно показать, что уравнения (14)–(17) в пределе $\rho \sigma^3 \rightarrow 0$ сводятся к уравнению Больцмана, что также положительно отличает их от других моделей. Следует ожидать, что результаты решения уравнений (14)–(17) будут отличаться от известных решений [9^{1-12}] и будут гораздо проще, чем решения [3^{5-5}] для произвольного потенциала.

Здесь будет представлено решение полученного уравнения в произвольном порядке по плотности в отличие от работ [3^{6-6}], в которых получены только первые поправки по плотности.

2. Векторы потоков и коэффициенты переноса

Процедура решения уравнения типа (14)–(17) методом Чепмена—Энскога разработана достаточно хорошо [$1^{1,3,4,11}$]. Поэтому, не останавливаясь подробно на выкладках, приведем основные результаты. Интересуясь, как обычно, решениями, близкими к равновесным, раскладываем функцию распределения в ряд по параметру неоднородности, ограничиваясь первыми двумя членами разложения,

$$F(v) = F^{(0)}(v) [1 + \psi(v)], \quad (18)$$

где $F^{(0)}$ — максвелловское распределение, а первая по неоднородности поправка к функции распределения имеет следующую структуру:

$$\psi = -\frac{1}{n} \left[aC \cdot \nabla \ln T + b(CC - \frac{1}{3} C^2 I) : \nabla u + c(\nabla \cdot u) \right], \quad (19)$$

где $C = v - u$, I — единичный тензор.

Скалярные величины a , b и c являются функциями скоростей и ищутся в виде разложений по полиномам Сонина. Условия единственности,

накладываемые на функцию ψ , приводят к тому, что первые не исчезающие члены в этих разложениях имеют вид

$$a = a_1 v_T^{-2} S_{1/2}^{(1)}(\omega^2) = a_1 v_T^{-2} \left(\frac{5}{2} - \omega^2 \right), \quad (20)$$

$$b = b_0 S_{5/2}^{(0)}(\omega^2) = b_0, \quad (21)$$

$$c = c_2 S_{1/2}^{(2)}(\omega^2) = c_2 \left(\frac{15}{8} - \frac{5}{2} \omega^2 + \frac{1}{2} \omega^4 \right), \quad (22)$$

где $v_T^2 = 2 kT/m$, $\omega^2 = C^2/v_T^2$, а $S_m^{(n)}$ — известные полиномы Сонина [1].

Уравнения переноса массы, импульса и энергии, получающиеся из уравнения (14), совпадают с аналогичными, полученными в [1]. Тензор давлений P и вектор теплового потока q также сохраняют свой вид

$$P = pI - 2\eta S - \kappa(\nabla \cdot u)I, \quad (23)$$

$$q = -\lambda \nabla T. \quad (24)$$

Здесь S — тензор скорости сдвига; I — единичный тензор, p — давление, η , κ и λ — коэффициенты сдвиговой вязкости, объемной вязкости и теплопроводности соответственно. Для гидростатического давления получается выражение, которое полностью соответствует аналогичному выражению для выбранного потенциала в статистической механике равновесных систем

$$p = (1 + B_0 n \chi_0) n k T - \frac{2\pi}{3} n^2 \int_{\sigma}^{\infty} \phi'_s(r) \chi(r) r^3 dr, \quad (25)$$

где $B_0 = 2\pi\sigma^3/3$, $\chi_0 = \chi(\sigma) \exp(-\phi_s(\sigma)/kT)$.

В первом приближении по параметру взаимодействия во втором члене выражения (25), а также во всех дальнейших формулах парную корреляционную функцию достаточно вычислить в приближении твердых сфер.

Для коэффициентов переноса получаются следующие выражения:

$$\eta = \frac{1}{2} k T b_0 \left(1 + \frac{2}{5} B_0 n R_3 \right) + \frac{4}{3} (\pi m k T)^{1/2} n^2 \sigma^4 R_4, \quad (26)$$

$$\kappa = \frac{4}{9} (\pi m k T)^{1/2} n^2 \sigma^4 R_7, \quad (27)$$

$$\lambda = \frac{5}{4} k \left(1 + \frac{3}{5} B_0 n R_5 \right) + \frac{2}{3} n^2 \sigma^4 \left(\frac{\pi k^3 T}{m} \right)^{1/2} R_6. \quad (28)$$

Здесь

$$a_1 = \frac{15}{16\pi\sigma^2 R_0} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \left(\frac{p}{nkT} - \frac{2}{5} B_0 n R_1 \right), \quad (29)$$

$$b_0 = \left(\frac{\pi m}{kT} \right)^{1/2} R_0^{-1} \left(\frac{p}{nkT} - \frac{3}{5} B_0 n R_2 \right), \quad (30)$$

Для коэффициентов R_m получено

$$R_0 = \chi_0 \left(1 - \frac{1}{3} \phi_0 - 2 \phi_{1,3} + 6 \phi_{1,5} - 4 \phi_{1,7} \right) - \frac{1}{3} \omega_0 - 2 \omega_{1,3} + 6 \omega_{1,5} - 4 \omega_{1,7}, \quad (31)$$

$$R_1 = \chi_0 \left(1 - \frac{12}{35} \phi_0 + 3 \phi_{-1,4} - 3 \phi_{-1,6} - 3 \phi_{1,8} \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{19}{35} \omega_0 - \omega_3 + 4 \omega_{-1,4} - 4 \omega_{-1,6} - \omega_{1,2} + \omega_{1,4} + 4 \omega_{1,6} - 4 \omega_{1,8} \right), \quad (32)$$

$$R_2 = R_1 + \frac{5}{6} (\omega_3 - \omega_0), \quad (33)$$

$$R_3 = \chi_0 \left(1 - \frac{2}{5} \phi_0 - \frac{9}{2} \phi_{1,4} + \frac{9}{2} \phi_{1,6} \right) + \frac{9}{2} \left(-\frac{2}{105} \omega_0 - \omega_{-1,4} + \omega_{-1,6} + \omega_{1,4} - 2 \omega_{1,6} + 4 \omega_{1,8} \right), \quad (34)$$

$$R_4 = \chi_0 \left(1 - \frac{1}{4} \phi_0 - \frac{1}{2} \phi_{-1,3} + \frac{3}{2} \phi_{-1,5} - \phi_{1,3} - \frac{1}{2} \phi_{1,5} + \frac{3}{2} \phi_{1,7} \right) - \frac{1}{4} \omega_3 - \frac{5}{2} \omega_{-1,3} + \frac{21}{2} \omega_{-1,5} - 9 \omega_{-1,7} - \omega_{1,3} - \frac{1}{2} \omega_{1,5} + \frac{9}{2} \omega_{1,7} - 3 \omega_{1,9}, \quad (35)$$

$$R_5 = \chi_0 \left(1 - \frac{11}{15} \phi_0 - 2 \phi_{1,4} + 2 \phi_{1,6} \right) + \frac{4}{105} \omega_0 - 2 \omega_{-1,4} + 2 \omega_{-1,6} + 2 \omega_{1,4} - 4 \omega_{1,6} + 2 \omega_{1,8}, \quad (36)$$

$$R_6 = \chi_0 \left(1 - \frac{1}{3} \phi_0 + \phi_{-1,5} - \phi_{1,3} + \phi_{1,7} \right) - \frac{1}{6} \omega_3 - 2 \omega_{-1,3} + 7 \omega_{-1,5} - 6 \omega_{-1,7} - \omega_{1,3} + 3 \omega_{1,7} - 2 \omega_{1,9} + \omega_{1,3}, \quad (37)$$

$$R_7 = \chi_0 \left(1 - \frac{1}{2} \phi_0 + \phi_{-1,3} - \phi_{1,3} + \phi_{1,5} \right) - \omega_{-1,3} - \omega_{1,3} + \omega_{1,5}, \quad (38)$$

$$\phi_{n,m} = \frac{1}{kT} \int_1^{\infty} dx \int_0^1 dy \phi'_s(x) \frac{y^{m-1}}{\left(\sqrt{x^2+y^2-1}\right)^n}, \quad (39)$$

$$\omega_{n,m} = \frac{1}{kT} \int_1^{\infty} dx \int_0^1 dy \phi'_s(x) \chi(x) \frac{y^{m-1}}{\left(\sqrt{x^2+y^2-1}\right)^n}, \quad (40)$$

$$e_{n,m} = \frac{1}{kT} \int_1^{\infty} dx \int_0^1 dy \phi'_s(x) \chi(x) x \frac{y^{m-1}}{\left(\sqrt{x^2+y^2-1}\right)^n}, \quad (41)$$

$$\phi_0 = \phi_{0,1} = -\phi(\sigma)kT, \quad \omega_k = \frac{1}{kT} \int_1^{\infty} \phi(x)\chi(x)x^k dx, \quad (42)$$

где $x = r/\sigma$ — безразмерная координата.

Выражения (26)–(28) с учетом (29)–(42) отличаются от полученных в моделях Райтса–Олнетта и Пригожина–Никольса–Миствича, так как учитывают перекрестные эффекты. Эти выражения гораздо проще, чем в модели Снайда–Кэртисса [3, 4], и их численный расчет не представляет затруднений. Кроме того, они справедливы в любом порядке по плотности. И если известна парная корреляционная функция $\chi(r)$ в приближении твердых сфер, что немаловажно, то расчет поправок в теории Энскога, учитывающих взаимодействие молекул на расстояниях $r > \delta$, не составит труда.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Ферцигер Дж., Канер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976.
- [2] Уленбек Дж., Форд Дж. Лекции по статистической механике. М.: Мир, 1965.
- [3] Hoffman D.F., Curtiss C.F. // Phys. Fluids. 1965. Vol. 8. N 4. P. 667–682.
- [4] Bennet D.E., Curtiss C.F. // Chem. Phys. 1969. Vol. 51. N 7. P. 2811–2825.
- [5] Богданов А.В., Дубровский Г.В. // ТМФ. Т. 28. № 1. С. 80–91.
- [6] Нименская Л.В. // Молекулярная газодинамика. М.: Наука, 1982. С. 61–67.
- [7] Либов Р. Введение в теорию кинетических уравнений. М.: Мир, 1974.
- [8] Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978.
- [9] Valeiko M.O., Davis H.T. // Chem. Phys. 1970. Vol. 52. N 5. P. 2427–2435.
- [10] Азнакаев Э.Г. // ФНТ. 1979. № 10. С. 53–58.
- [11] Рудяк В.Я. Статистическая теория диссипативных процессов в газах и жидкостях. Новосибирск: Наука, 1987.

- [12] *Polyvos J.A., Davis H.T., Misquich J., Nicolis G.* // *Chem. Phys.* 1968. Vol. 49. N 9. P. 4088—4095.
- [13] *Theodosopulu M., Li K., Danler J.* // *Mol. Phys.* 1976. Vol. 32. N 3. P. 599—612.
- [14] *Курочкин В.И.* // *Краткие сообщения по физике.* 1989. № 2 С. 5—7.

Физический институт им. П.Н.Лебедева
Куйбышевский филиал

Поступило в Редакцию
4 января 1990 г.

В окончательной редакции
11 августа 1991 г.
