1989 ЖУРНАЛ ТЕХНИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ Том 59, в. 9
1989 JOURNAL OF TECHNICAL PHYSICS Vol. 59, N 9

01

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ, ИНДУЦИРОВАННЫЙ КОРРЕЛЯЦИЯМИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ФЛУКТУАЦИЙ

А. П. Григин

В линейной термодинамике тепловые флуктуации не играют заметной роли и входят только в небольшие поправки, которыми, как правило, можно пренебречь. В нелинейных неравновесных системах роль флуктуаций значительно возрастает. В сильно неравновесных системах флуктуации могут усиливаться и приводить к возникновению неравновесных диссипативных структур. Кроме того, флуктуации могут быть причиной качественно новых эффектов, отсутствующих в линейном приближении. Например, в нелинейной электрической цепи возможно появление постоянного электрического тока, индуцированного разностью температур, который имеет флуктуационное происхождение и отличен от традиционной термоэдс [1]. Аналогичные эффекты возможны и в гидродинамических системах, физически они обусловлены возникновением корреляций между флуктуациями скорости жидкости, температуры и концентрации растворенных частиц, корреляций, пропорциональных отклонению от равновесного состояния. В равновесной системе, описываемой уравнениями конвективной теплопроводности, флуктуации скорости жидкости и температуры не коррелированы. Если же в системе существует градиент температуры, то из-за конвективного механизма переноса тепла возникают корреляции флуктуаций температуры и скорости жидкости. Если вязкость жидкости зависит от температуры, то флуктуации температуры и скорости при усреднении по времени дают отличное от нуля среднее, что индуцирует термомеханический эффект, отсутствующий в линейном приближении.

В данной работе рассмотрены флуктуационный термомеханический и концентрационно-механический эффекты в тонких капиллярах, заполненных жидкостью, вязкость которой зависит от температуры и концентрации растворенных частиц. Для описания флуктуаций используются стохастические уравнения гидродинамики и конвективной диффузии, содержащие ланжевеновские источники флуктуаций.

1. Флуктуационный термомеханический эффект

Будем считать, что вдоль оси тонкого капилляра радиуса R и длины L приложен градиент температуры ∇T, а на концах капилляра разность давлений равна нулю. Рассмотрим флуктуацию потока жидкости, скорость которого направлена параллельно ∇T. Эта флуктуация вызывает перенос тепла от более нагретого конца капилляра к менее нагретому. В результате вдоль оси капилляра происходит повышение температуры, пропорциональное флуктуационной скорости потока. Вследствие зависимости вязкости от T повышение температуры изменяет силу сопротивления, действующую на флуктуацию со стороны стенок капилляра. Из-за изменения силы сопротивления флуктуационный поток жидкости вдоль градиента температуры превышает флуктуационный поток, направленный против градиента. Усредненный поток оказывается отличным от нуля. Поток жидкости можно компенсировать разностью давлений, приложенных к концам капилляра. Существует также и обратный эффект, т. е. поток тепла, пропорциональный разности давлений, приложенных к концам капилляра.

Система уравнений, описывающих неравновесные флуктуации скорости и и теплового потока в несжимаемой жидкости, имеет вид

$$\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + (\bar{v}\bar{\nabla})\bar{v} = -\frac{1}{\rho}\bar{\nabla}p + \nu\Delta\bar{v} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial s_{ik}}{\partial x_k}, \tag{1}$$

$$\operatorname{div}\bar{v} = 0, \tag{2}$$

$$\frac{\partial \tau}{\partial t} + \bar{v}\bar{\nabla}T = \chi\Delta\tau - \frac{1}{c_p}\operatorname{div}\bar{q}, \tag{3}$$

где $\bar{v}$ — скорость жидкости, ν — кинематическая вязкость, τ — флуктуации температуры, c_p — теплоемкость, χ — коэффициент температуропроводности, s_{ik} — тензор случайных напряжений, $\bar{q}$ — ланжевеновский источник флуктуаций теплового потока.

Корреляционные функции s_{ik} и $\bar{q}$ для несжимаемой жидкости имеют вид

$$\langle s_{ik}(r,\ t)\, s_{nm}(r',\ t')\rangle = 2\eta T\,(\delta_{in}\delta_{km} + \delta_{im}\delta_{kn})\,\delta(r-r')\,\delta(t-t'),$$

$$\langle q_i(r,\ t)\, q_k(r',\ t')\rangle = 2\varkappa T\delta_{ik}\delta(r-r')\,\delta(t-t'), \tag{4}$$

где η — динамическая вязкость, $\varkappa$ — коэффициент теплопроводности.

Среди топологически различных флуктуаций поля скоростей жидкости внутри капилляра основной вклад в усредненный стационарный поток вносят сквозные флуктуации, поле скоростей которых не зависит от координаты вдоль оси капилляра. Найдем поле сквозных флуктуаций, предполагая, что разность давлений на концах капилляра равна нулю. Для этого рассмотрим сначала однородное уравнение (1), его решения, обращающиеся в нуль на стенках капилляра, выражаются через функции Бесселя нулевого порядка

$$v_n(r,\ t) = e^{\lambda_n t} J_0\left(\alpha_n \frac{r}{R}\right), \tag{5}$$

где $\lambda_n = \nu\alpha_n^2/R^2$, α_n — n-корень функции Бесселя нулевого порядка.

Общее решение неоднородного уравнения можно представить в виде ряда [2]

$$v(r,\ t) = \sum_n c_n(t)\, J_0\left(\alpha_n \frac{r}{R}\right). \tag{6}$$

Коэффициенты c_n удовлетворяют следующей системе уравнений:

$$\sum\left(\frac{dc_n}{dt} - \lambda_n\right) c_n J_0\left(\alpha_n \frac{r}{R}\right) = \frac{1}{\rho}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r s_{rz}). \tag{7}$$

Умножим (7) на $rJ_0(\alpha_n r/R)$, проинтегрируем по r и, переходя к фурье-компонентам и интегрируя правую часть по частям, найдем

$$c_n(\omega) = -\frac{2}{\rho R^2 J_1^2(\alpha_n)} \int \frac{sr}{i\omega - \lambda_n} \frac{dJ_0\left(\alpha_n \frac{r}{R}\right)}{dr}\, dr, \tag{8}$$

где $J_1(a_n)$ — функции Бесселя первого порядка, $s = s_{rz}$.

Подставляя (6) в (3) и отбрасывая $\bar{q}$, получим уравнение для флуктуаций температуры, коррелированных с флуктуациями скорости

$$\frac{\partial \tau}{\partial t} - \chi\Delta\tau = -\bar{v}\bar{\nabla}T. \tag{9}$$

При нахождении флуктуаций температуры ограничимся наиболее простым случаем, когда теплопроводность стенок капилляра $\varkappa_s$ много больше теплопроводности жидкости. В главном приближении по малому параметру $\varkappa/\varkappa_s$ τ можно представить в виде ряда

$$\tau(r,\ t) = \sum B_n(t)\ J_0\left(\alpha_n \frac{r}{R}\right). \quad (10)$$

Коэффициенты B_n определяются методом, изложенным выше, и имеют следующий вид:

$$B_n(\omega) = -\nabla T \frac{c_n(\omega)}{i\omega + \theta_n};\ \ \theta = \frac{\chi\alpha_n^2}{R^2}. \quad (11)$$

Усредним уравнение Навье—Стокса по флуктуациям, учитывая, что вязкость ν зависит от температуры. Отличное от нуля среднее в цилиндрических координатах имеет вид

$$\Psi = \left\langle \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}\left(r \frac{d\nu}{dT} \tau \frac{\partial v}{\partial r}\right)\right\rangle, \quad (12)$$

где угловые скобки означают усреднение по ансамблю макроскопически эквивалентных систем.

Вычисление среднего от произведения коэффициентов $\langle c_n(t) B_m(t)\rangle$ производится с помощью формулы [3]

$$\langle c_n(t)\ B_m(t)\rangle = \frac{1}{2\Pi} \int \langle c_n B_m\rangle_\omega\, d\omega. \quad (13)$$

Спектральную плотность $\langle c_n B_m\rangle_\omega$ можно выразить через среднее значение от произведения фурье-компонент

$$\langle c_n B_m\rangle_\omega = \frac{1}{2\Pi} \int \langle c_n(\omega)\, B_m(\omega')\rangle\, d\omega'. \quad (14)$$

С помощью (8) и 11) вычислим $\langle c_n B_m\rangle_\omega$ и найдем Ψ, которое в усредненном уравнении Навье—Стокса играет роль массовых сил, вызывающих поток жидкости через капилляр

$$I = \frac{\Pi}{\nu + \chi} \frac{T}{\eta} \frac{d\nu}{dT} \frac{\nabla T R^2}{L} \sum_n \frac{1}{\alpha_n^2}. \quad (15)$$

Поток жидкости через капилляр (15) можно компенсировать разностью давлений противотока Δp

$$\Delta p = \frac{8T}{\nu + \chi} \frac{d\nu}{dT} \frac{\Delta T}{L} \frac{1}{R^2} \sum \frac{1}{\alpha_n^2}, \quad (16)$$

где ΔT — разность температур на концах капилляра.

Формула (16) описывает флуктуационный термомеханический эффект в нелинейной неравновесной системе, отношение $\Delta p/\Delta T$ растет с уменьшением R как $1/R^2$.

2. Обратный эффект и соотношения взаимности

Обратный эффект состоит в возникновении потока тепла при движении жидкости через капилляр. Сначала найдем поле флуктуаций температуры, обусловленное ланжевеновским источником $\bar{q}$, при тех же граничных условиях, как и в разделе 1. Из (3) при $\bar{v}=0$ найдем

$$\tau(r,\ t) = \sum B_n(t)\ J_0\left(\alpha_n \frac{r}{R}\right), \quad (17)$$

где фурье-компоненты B_n имеют вид

$$B_n(\omega) = \frac{1}{c_p} \frac{2}{R^2 J_1^2(\alpha_n)} \int \frac{qr}{i\omega + \theta_n} \frac{dJ_0\left(\alpha_n \frac{r}{R}\right)}{dr}\, dr. \quad (18)$$

Найдем флуктуации скорости жидкости $v(r,\ t)$, коррелированные с τ. В нулевом приближении по флуктуациям имеем

$$U = \frac{\Delta p}{4\eta L}(r^2 - R^2). \quad (19)$$

Уравнение для флуктуаций скорости имеет вид

$$\frac{\partial v}{\partial t}=\nu\Delta v+\frac{d\nu}{dT}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\tau\frac{\partial u}{\partial r}\right). \tag{20}$$

Решение (20), обращающееся в нуль на стенках капилляра, можно представить в виде ряда

$$v(r,\ t)=\sum c_n(t)\,J_0\left(\alpha_n\frac{r}{R}\right), \tag{21}$$

где фурье-компоненты c_n имеют вид

$$c_n(\omega)=-\frac{d\nu}{dT}\frac{\Delta p}{L\eta}\frac{1}{R^2J_1^2(\alpha_n)}\frac{1}{i\omega+\lambda_n}\int r^2\tau\frac{dJ_0}{dr}dr. \tag{22}$$

Конвективный поток тепла Q, индуцированный корреляциями неравновесных флуктуаций, определяется выражением

$$Q=2\Pi c_p\int\langle\tau v\rangle r dr. \tag{23}$$

Вычисление среднего в (23) производится с помощью формул (13) и (14), в результате для Q имеем

$$Q=\Pi\frac{T}{\nu+\chi}\frac{d\nu}{dT}\frac{\nabla pR^2}{\eta L}\sum\frac{1}{\alpha_n^2}. \tag{24}$$

Сравнение (24) и (15) показывает, что для данного флуктуационного эффекта выполняется соотношение взаимности Онзагера.

3. Флуктуационный концентрационно-механический эффект

Рассмотрим тонкий капилляр, вдоль оси которого приложен градиент концентрации растворенных веществ ∇C. Будем считать, что нелинейность системы обусловлена зависимостью вязкости от концентрации C. Флуктуационный концентрационно-механический эффект состоит в возникновении потока жидкости через капилляр, индуцированного градиентом концентрации растворенных веществ.

Система уравнений, описывающих неравновесные флуктуации скорости и концентрации, имеет вид

$$\frac{\partial\bar v}{\partial t}-(\bar v\bar\nabla)\,\bar v=-\frac{1}{\rho}\bar\nabla p+\nu\Delta\bar v+\frac{1}{\rho}\frac{\partial s_{ik}}{\partial x_k}, \tag{25}$$

$$\operatorname{div}\bar v=0, \tag{26}$$

$$\frac{\partial\xi}{\partial t}+\bar v\bar\nabla C=D\Delta\xi-\operatorname{div}\bar g, \tag{27}$$

где ξ — флуктуации концентрации, D — коэффициент диффузии, $\bar g$ — ланжевеновский источник флуктуаций диффузионного потока.

Предполагается, что на стенках капилляра отсутствует поглощение вещества, в этом случае граничные условия имеют вид

$$\bar v\,|_{r=R}=0;\ \left.\frac{\partial\xi}{\partial r}\right|_{r=R}=0. \tag{28}$$

Задача о нахождении потока жидкости через капилляр решается методом, изложенным в разделе 1, отличие состоит в новых граничных условиях для флуктуационной переменной ξ. Поток жидкости через капилляр I определяется следующим выражением:

$$I=\frac{\Pi T}{\rho\nu^2}\frac{d\nu}{dC}\frac{\nabla CR^2}{L}\sum_{k,\,n}\frac{\alpha_k^2}{(\alpha_k^2-\beta_n^2)\left(\alpha_k^2+\frac{D}{\nu}\beta_n^2\right)}, \tag{29}$$

где α_k — нули функции Бесселя нулевого порядка, β_n — нули функции Бесселя первого порядка, двойной ряд (29) сходится.

Существует также и обратный эффект, который заключается в том, что если пропускать раствор через капилляр, то в системе будет происходить разделение концентрации растворенных веществ. Если жидкость содержит несколько растворенных веществ, то в большей степени разделению подвергнутся те из них, которые сильнее влияют на вязкость раствора ν.

Термин нелинейная неравновесная и флуктуационно-диссипативная термодинамика введен в [1]. Все рассмотренные здесь эффекты исчезают, если исключить из системы ее собственные термодинамические флуктуации.

Список литературы

[1] *Стратонович Р. Л.* Нелинейная неравновесная термодинамика. М.: Наука, 1985. 479 с.
[2] *Григин А. П.* // Коллоид. журн. 1988. Т. 50. № 5. С. 843—847.
[3] *Климонтович Ю. Л.* Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 607 с.

Всесоюзный научно-исследовательский
проектно-конструкторский
и технологический институт источников тока
Москва

Поступило в Редакцию
3 августа 1988 г.