

ПРО ФОРМУ РІВНЯННЯ БАЛАНСУ ДЛЯ ГУСТИНИ КІНЕТИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ У КІНЕТИЧНІЙ ВАРІАЦІЙНІЙ ТЕОРІЇ

Гуменюк Й.А.¹, Токарчук М.В.^{1,2}

¹*Інститут фізики конденсованих систем НАН України, м. Львів,*

²*Національний університет “Львівська політехніка”,*

e-mail: josyp@ph.icmp.lviv.ua

У кінетичній теорії густих газів та рідин найбільший прогрес досягнуто для модельних систем, у яких за основу взято кінетичну теорію Енскога для твердих кульок [1,2], а далекосяжна взаємодія враховується наближено. На основі цієї схеми було запропоновано сімейство кінетичних теорій середнього поля для потенціала “тверді кульки + далекосяжний хвіст”,

$$\phi^{\text{hs+t}}(r) = \phi^{\text{hs}}(r) + \phi^{\text{t}}(r), \quad (1)$$

у яких далекосяжне притягання між частинками, характерне для реальних флюїдів, враховується через інтеграл зіткнень типу середнього поля [3–5].

Найпростіша з них, кінетична варіаційна теорія (КВТ), отримується за допомогою максимізації ентропії з деякими в'язями і володіє багатьма цікавими властивостями. Для найпростіших в'язей [5] введено функціонал ентропії і доведено H -теорему [4,6]. В односортному випадку КВТ надає теоретичну базу [3] для стандартної та модифікованої теорій Енскога в рецепті зв'язку діаметра твердої кульки і контактного значення парної функції розподілу з характеристиками реальних флюїдів. Розраховані на її основі коефіцієнти зсувної в'язкості і теплопровідності для простих рідин в області кривої насичення [3,6] показали перевагу КВТ над теоріями, побудованими виключно на моделі тведих кульок. В узагальненні КВТ для сумішей подано аналіз теорії в границі Каца [7].

Хоч КВТ і досі вважається успішною при описі коефіцієнтів переносу густих газів та рідин [8], запропоновані формулювання КВТ містять один недолік, пов'язаний із формою рівняння балансу для густини кінетичної енергії, котре має нестандартний вигляд як в одно- [3], так і в багатосортному випадках [7], не даючи внеску від плавного хвоста ϕ^{t} в тепловий потік кінетичної енергії.

Суть пропозицій КВТ полягає побудові інтеграла зіткнень для потенціала (1) через пошук форми функціональної залежності функції розподілу ансамблю, яка максимізує інформаційну ентропію при певних додаткових умовах (в'язях) [4,5]. Загальний вигляд кінетичного рівняння КВТ для одночастинкових функцій розподілу f_1^i суміші з M компонент має вигляд:

$$[\partial_t + \mathbf{v}_i \cdot \nabla_1] f_1^i(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_i, t) = \sum_{j=1}^M \{ I_{ij}^{\text{E}}[f_1^i, f_1^j] + I_{ij}^{\text{KVT}}[f_1^i, n_j] \}, \quad (2)$$

де $\partial_t = \partial/\partial t$, $\nabla_1 = \partial/\partial \mathbf{r}_1$ – похідні по часу t і координаті \mathbf{r}_1 , \mathbf{v}_i – швидкість частинки сорту i , I_{ij}^{E} – енскогівський інтеграл зіткнень [1,2], а

$I_{ij}^{\text{KVT}}[f_1^i, n_j] = (1/m_i) \int d\mathbf{r}_2 n_j(\mathbf{r}_2, t) g_2^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) [\nabla_1 \phi_{ij}^{\text{t}}(r_{12})] \cdot \partial/\partial \mathbf{v}_i f_1^i(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_i)$. (3)
– лінійний по ϕ_{ij}^{t} внесок типу середнього поля; m_i , n_j і g_2^{ij} – маса частинки сорту i , густина числа частинок і парна функція розподілу, $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Для

просторової парної функції розподілу g_2^{ij} було запропоновано кілька форм, залежно від в'язі. Зокрема, g_2^{ij} можна замінити [5] на: 1) відповідну функцію $g_2^{ij(\text{hs})}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \{n\})$ системи твердих кульок у стані неоднорідної рівноваги з дійсними густинами $n_k(\mathbf{r}, t)$; 2) функцію розподілу $g_2^{ij(\text{hs+t})}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \{n\})$, яка характеризує систему з повним потенціалом взаємодії $\phi_{ij}^{\text{hs+t}}(r)$ і також функціонально залежить лише від густин $n_k(\mathbf{r}, t)$; 3) парну функцію розподілу системи з повним потенціалом $g_2^{ij(\text{hs+t})}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \{n\}, \beta^p)$ з додатковою залежністю від оберненої потенціальної квазітемператури $\beta^p(\mathbf{r}, t)$, коли функціональна залежність від густин $\{n\}$ і β^p формулюється через кластерний розклад. Ці наближення отримали назви KVT-I, KVT-II і KVT-III, відповідно.

Рівняння балансу для густини кінетичної енергії досить незвичне як в одно- [3], так і в багатосортному [7] випадках. В інтерпретації авторів КВТ праві частини рівнянь балансу для густин імпульсу \mathbf{p} та кінетичної енергії e^k , зумовлені $I_{ij}^{\text{E+KVT}}$, мають вигляд:

$$-\nabla \cdot [\mathbf{P}^E + \mathbf{P}^t] \quad \text{та} \quad -\nabla \cdot [\mathbf{P}^E \cdot \mathbf{V} + \mathbf{q}_k^E] - \mathbf{V} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{P}^t) + \Delta_{ek}^t, \quad (4)$$

де \mathbf{P}^E і \mathbf{q}_k^E внески у тензор напружень і вектор теплового потоку кінетичної енергії від ϕ_{ij}^{hs} , \mathbf{V} – гідродинамічна швидкість, а $\mathbf{P}^t \equiv \sum_{ij} \langle -\frac{1}{2} \mathbf{R} \nabla_{\mathbf{R}} \phi_{ij}^t(\mathbf{R}) \rangle^{n_2, ij}_{(\mathbf{R}\lambda)12}$ – внесок у тензор напружень від ϕ_{ij}^t . Введене позначення для так званого нелокального усереднення з двочастинковою координатною функцією розподілу $n_2^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv n_i(\mathbf{r}_1, t) n_j(\mathbf{r}_2, t) g_2^{ij(\text{hs+t})}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \{n\})$ означає:

$$\langle \psi \rangle^{n_2, ij}_{(\mathbf{R}\lambda)12} \equiv \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{R} n_2^{ij}(\mathbf{r}_1 - \lambda \mathbf{R}, \mathbf{r}_1 + [1 - \lambda] \mathbf{R}) \psi. \quad (5)$$

Доданок Δ_{ek}^t у загальному випадку має такий вигляд:

$$\Delta_{ek}^t(\mathbf{r}_1, t) = \sum_{ij} [\mathbf{V}_i - \mathbf{V}] \cdot \int d\mathbf{r}_{21} n_2^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \partial \phi_{ij}^t(r_{12}) / \partial r_{12} \mathbf{r}_{21} / r_{21}, \quad (6)$$

де $\mathbf{V}_i(\mathbf{r}_1, t)$ – середня швидкість сорту i , $\mathbf{r}_{21} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$.

Порівняно з густиною імпульсу, вираз для e^k у (4) має особливості: 1) внесок з \mathbf{P}^t не має стандартної форми $-\nabla \cdot [\mathbf{P}^t \cdot \mathbf{V}]$, як внесок з \mathbf{P}^E ; 2) нема внеску \mathbf{q}_k^t від I_i^{KVT} у потік тепла; 3) присутній член типу джерело Δ_{ek}^t зникає в односортному випадку [3]. Рівняння балансу для густини внутрішньої кінетичної енергії $\varepsilon^k = e^k - \frac{1}{2} \rho V^2$, де ρ – сумарна густина маси, отримане після виключення конвективних внесків [3,7]

$$\partial_t \varepsilon^k + \nabla \cdot [\mathbf{V} \varepsilon^k + \mathbf{q}_k^{\text{k+E}}] + \mathbf{P}^{\text{k+E}} \cdot \nabla \mathbf{V} = \Delta_{ek}^t, \quad (7)$$

не містить \mathbf{P}^t , ϕ_{ij}^t дає внесок лише в джерело, а в односортному випадку взагалі ніяк не проявляється [3].

До КВТ можна прийти за допомогою граничного переходу по потенціалу, стартувавши з кінетичної теорії систем з багатосходиновим потенціалом (БСП) [9,10]. Збільшуючи кількість сходинок і зменшуючи відстані між ними, у границі можна отримати довільний гладкий потенціал наперед заданої форми, а отже – і потенціал КВТ (1). Обов'язковою складовою цієї теорії є рівняння балансу для густини потенціальної енергії. Було показано [10], що в зазначеній границі кінетичне рівняння переходить у відповідник КВТ, а питання про граничну форму рівнянь для густин кінетичної та потенціальної енергій залишалося без відповіді. Розглянувши такий граничний перехід у

гідродинамічних рівняннях, ми виявили [11], що граничне рівняння для густини кінетичної енергії відрізняється від запропонованого в КВТ.

Спостережені неузгодженості й наведені додаткові аргументи спонукають до детального аналізу і виведення внеску від I_{ij}^{KVT} у загальній формі. Цей внесок у рівняння балансу довільної одночастинкової густини $a(\mathbf{r}_1, t) = \sum_i a_i(\mathbf{r}_1, t)$ можна подати так [12]:

$$\sum_{i,j=1}^M \int d\mathbf{v}_i I_{ij}^{KVT} [f_1^i, n_j] \psi_a^i(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_i, t) = \sum_{i=1}^M \mathbf{W}_a^i(\mathbf{r}_1, t) \cdot \sum_{j=1}^M \int d\mathbf{r}_2 n_j(\mathbf{r}_2, t) g_2^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) [\nabla_1 \phi_{ij}^t(\mathbf{r}_{12})], \quad (8)$$

де $\psi_a^i(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_i, t)$ – сортова молекулярна характеристика густини a_i , а $\mathbf{W}_a^i(\mathbf{r}_1, t) \equiv \langle (-1/m_i) \partial/\partial \mathbf{v}_i \psi_a^i(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_i, t) \rangle_{\mathbf{v}_i}^{1,i}$ з’являється після інтегрування по \mathbf{v}_i за частинами. Тут ми використали позначення типу $\langle \psi \rangle_{\mathbf{v}}$, яке означає усереднення ψ з функцією f , вказавши в нижньому індексі змінні, по яких проводиться інтегрування. Для густин імпульсу й кінетичної енергії функція \mathbf{W}_a^i дорівнює $n_i(\mathbf{r}_1, t) \mathbf{I}$ та $n_i(\mathbf{r}_1, t) V_i(\mathbf{r}_1, t)$, відповідно (\mathbf{I} – діагональний тензор другого рангу). Права частина виразу (8) симетризується по координатах і сортах за допомогою теореми, доведеної в [12]:

Теорема. Вираз $B(\mathbf{r}_1) = \sum_{ij} \int d\mathbf{r}_2 S_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) N_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, у якому $S_{ji}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = S_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ – симетричні, а $N_{ji}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \neq N_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ – несиметричні частини підінтегральних функцій, представляється у вигляді $B(\mathbf{r}_1) = -\nabla_1 \cdot \mathbf{J}_B(\mathbf{r}_1) + s_B(\mathbf{r}_1)$, де

$$\mathbf{J}_B(\mathbf{r}_1) = \sum_{ij} \langle -\frac{1}{2} \mathbf{R} N_{ij}(\mathbf{r}_1 - \lambda \mathbf{R}, \mathbf{r}_1 + [1-\lambda] \mathbf{R}) \rangle_{(\mathbf{R}\lambda)12}^{S,ij}, \quad (9)$$

$$s_B(\mathbf{r}_1) = \sum_{ij} \int d\mathbf{r}_2 S_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{2} [N_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + N_{ji}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)]. \quad (10)$$

За допомогою цієї теореми симетризація правої частини (8) дає $-\nabla_1 \cdot \mathbf{J}_a^t + s_a^t$, де

$$\mathbf{J}_a^t(\mathbf{r}_1, t) = \sum_{ij} \langle -\frac{1}{2} \mathbf{R} \mathbf{R} \mathbf{R}^{-1} \phi_{ij}^{tr}(R) \cdot [\mathbf{W}_a^i(\mathbf{r}_1 - \lambda \mathbf{R}, t) / n_i(\mathbf{r}_1 - \lambda \mathbf{R}, t)] \rangle_{(\mathbf{R}\lambda)12}^{n^2,ij}, \quad (11)$$

$$s_a^t(\mathbf{r}_1, t) = \sum_{ij} \langle \frac{1}{2} \phi_{ij}^{tr}(\mathbf{r}_{12}) \mathbf{r}_{12}/r_{12} \cdot [\mathbf{W}_a^i(\mathbf{r}_1, t)/n_i(\mathbf{r}_1, t) - \mathbf{W}_a^j(\mathbf{r}_2, t)/n_j(\mathbf{r}_2, t)] \rangle_{r_2}^{n^2,ij}. \quad (12)$$

Одержані вирази справедливі для довільної функціональної форми $g_2^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$, зокрема, якщо g_2^{ij} залежить функціонально лише від густин $\{n\}$, то отримуються результати КВТ-I чи КВТ-II. Вирази для внесків до потоків і джерел від ϕ_{ij}^t , що входять у рівняння балансу для густин імпульсу й кінетичної енергії, мають вигляд:

$$\mathbf{J}_p^t = \sum_{ij} \langle -\frac{1}{2} \mathbf{R} \mathbf{R} \mathbf{R}^{-1} \phi_{ij}^{tr}(R) \rangle_{(\mathbf{R}\lambda)12}^{n^2,ij}, \quad \mathbf{s}_p^t(\mathbf{r}_1, t) = \mathbf{0}, \quad (13)$$

$$\mathbf{J}_{ek}^t = \sum_{ij} \langle -\frac{1}{2} \mathbf{R} \mathbf{R} \mathbf{R}^{-1} \phi_{ij}^{tr}(R) \cdot V_i(\mathbf{r}_1 - \lambda \mathbf{R}) \rangle_{(\mathbf{R}\lambda)12}^{n^2,ij}, \quad (14)$$

$$s_{ek}^t = \sum_{ij} \langle \frac{1}{2} \phi_{ij}^{tr}(\mathbf{r}_{12}) \mathbf{r}_{12}/r_{12} \cdot [V_i(\mathbf{r}_1) - V_j(\mathbf{r}_2)] \rangle_{r_2}^{n^2,ij}. \quad (15)$$

Виділяючи у \mathbf{J}_{ek}^t внесок від конвективного руху $\mathbf{J}_{ek}^t = \mathbf{J}_p^t \cdot V + \mathbf{q}_k^t$, одержуємо вираз для внеску в потік тепла від I_i^{KVT} , зумовлений далекосяжною частиною потенціала ϕ_{ij}^t :

$$\mathbf{q}_k^t = \sum_{ij} \langle -\frac{1}{2} \mathbf{R} \mathbf{R} \mathbf{R}^{-1} \phi_{ij}^{tr}(R) \cdot [V_i(\mathbf{r}_1 - \lambda \mathbf{R}) - V(\mathbf{r}_1)] \rangle_{(\mathbf{R}\lambda)12}^{n^2,ij}. \quad (16)$$

Внесок у джерело s_{ek}^t описує обмінні процеси між густинами кінетичної і потенціальної енергій. Обидва ці внески присутні як в односторньому, так і багатосторньому випадках і мають прозору фізичну інтерпретацію, на відміну від дифузійного залишку типу Δ_{ek}^t (6). Більше того, в жодній з робіт по кінетичній теорії середнього поля не згадується про обмін між кінетичною і потенціальною енергіями, приписуючи таку характерну особливість лише кінетичним теоріям систем з розривними потенціалами [42].

Хоч обидва кінцеві результати

$$-\nabla_1 \cdot [\mathbf{P}^t \cdot \mathbf{V} + \mathbf{q}_k^t] + s_{ek}^t \quad \text{і} \quad -\mathbf{V} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{P}^t) + \Delta_{ek}^t$$

рівні між собою, бо виводяться з того ж самого початкового виразу, однак питання, яке ми розглянули, не є лише питанням форми, оскільки член \mathbf{q}_k^t може давати свій внесок у коефіцієнт теплопровідності. Ми перевірили це на прикладі односоротної системи і показали, що насправді такий внесок дорівнює нулю [12]. Проте є можливість ненульових внесків від \mathbf{q}_k^t , які мають вищі порядки по градієнтах. Нижче з'ясовано, що потік потенціальної енергії в рамках КВТ теж не дає внеску в потік тепла. Це означає, що всі числові результати КВТ для коефіцієнта теплопровідності односоротних систем, отримані на основі нестандартного запису рівняння балансу для густини кінетичної енергії, правильні. Однак вони мають стосуватися рівняння переносу для густини *повної* внутрішньої енергії, а не кінетичної. Для сумішей ситуація цікавіша і введена модифікація може впливати на числові значення як коефіцієнта теплопровідності, так і коефіцієнта термодифузії [12].

Далі розглянемо питання про те, яким чином густина потенціальної енергії взаємодії $e^p(\mathbf{r}_1, t) = \langle \frac{1}{2} \phi_{ij}^t(r_{12}) \rangle_{v_{ij}r_2}^2$ має входити в кінетичну варіаційну теорію на прикладі односоротної системи. У випадку потенціала (1), лише плавний хвіст дає внесок в e^p і рівняння балансу слід виводити з другого рівняння ланцюжка ББГКІ для цього потенціала, а ту чи іншу функціональну гіпотезу використовувати у кінцевому рівнянні. Це рівняння балансу має вигляд [11,12]:

$$\partial_t e^p + \nabla_1 \cdot \mathbf{J}_{ep}^k = s_{ep}^r, \quad (17)$$

де $\mathbf{J}_{ep}^k(\mathbf{r}_1, t) \equiv \langle \frac{1}{2} \mathbf{v}_1 \phi^t(r_{12}) \rangle_{v_1, x_2}^2$, $s_{ep}^r(\mathbf{r}_1, t) \equiv \langle \frac{1}{2} \mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12} / r_{12} \phi^t(r_{12}) \rangle_{v_1, x_2}^2$ – кінетичний потік та джерело потенціальної енергії (зумовлене залежністю молекулярної характеристики густини e^p від r_{12}). Обидві ці величини виражаються через f_2 , а саме рівняння (17) точне.

Для всіх трох варіантів КВТ потік стає суто конвективним $\mathbf{J}_{ep}^k = \mathbf{V} e^p$ і не дає внеску в повний потік тепла, а отже і в коефіцієнт теплопровідності. У джерелі, при цьому, можна проінтегрувати по швидкостях

$$s_{ep}^r \equiv \langle \frac{1}{2} [\mathbf{V}(\mathbf{r}_1) - \mathbf{V}(\mathbf{r}_2)] \cdot \mathbf{r}_{12} / r_{12} \phi^t(r_{12}) \rangle_{r_1}^2.$$

Порівнюючи з результатом (15), записаним для односоротного випадку, бачимо, що джерела кінетичної та потенціальної енергій *компенсують* одне одного: $s_{ep}^r = -s_{ek}^t$. Як наслідок, рівняння для густини повної енергії не має джерела у правій частині

$$\partial_t e^{k+p} + \nabla \cdot [\mathbf{J}_{ek}^k + \mathbf{J}_{ek}^E + \mathbf{J}_{ek}^{\phi,t} + \mathbf{J}_{ep}^k] = 0, \quad (18)$$

як і належить густині збережуваної величини, а для густини внутрішньої енергії воно набуває стандартного вигляду:

$$\partial_t e^{k+p} + \nabla \cdot [\mathbf{V} e^{k+p} + \mathbf{q}^{k+E+t}] = -\mathbf{P}^{k+E+t} : \nabla \mathbf{V}. \quad (19)$$

Проаналізувавши виведення рівнянь балансу КВТ, ми запропонували модифікацію рівняння балансу для густини кінетичної енергії. Отримані результати узгоджуються з граничними рівняннями кінетичної теорії систем з багатосходинковим потенціалом та зі стандартним виглядом рівнянь балансу в термінах потоку й джерела. Особливість модифікації, порівняно з оригінальним

формулюванням КВТ – це дотримання закону збереження енергії та поява внеску в потік тепла від далекосяжної частини потенціала. Проте завдяки нехтуванню парними кореляціями у просторі швидкостей, характерному для КВТ, цей внесок не впливає на розрахунки коефіцієнта теплопровідності КВТ для односортих систем [3,8], але проявляється у другому і вищих порядках по градієнтах та в першому порядку по градієнтах для сумішей.

- [1] Van Beijeren H., Ernst M.H. // *Physica (Utrecht)*, 1973, **68**, 437.
- [2] Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. Москва, Мир, 1976.
- [3] Karkheck J., Stell G. // *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, 1475.
- [4] Karkheck J., Stell G. // *Phys. Rev. A*, 1982, **25**, 3302.
- [5] Stell G., Karkheck J., van Beijeren H. // *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, 3166.
- [6] Karkheck J., Stell G., Xu J. // *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 5829.
- [7] Karkheck J., Martina E., Stell G. // *Phys. Rev. A*, 1982, **25**, 3328.
- [8] Dyer K.M., Pettitt B.M., Stell G. // *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 034502.
- [9] Токарчук М.В., Омелян І.П. // *Укр. фіз. журн.*, 1990, **35**, 1255.
- [10] Токарчук М.В., Омелян І.П. / Препринт ИТФ АН УССР, ИТФ-87-152Р, 1987, 36 с.
- [11] Humenyuk Y.A., Tokarchuk M.V. // *Ukr. J. Phys.*, to appear.
- [12] Гуменюк Й.А., Токарчук М.В. / Препринт ІФКС НАН України, ІСМР-08-13U, Львів, 2008, 35 с.