

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-04-09U

М.В.Токарчук, Й.А.Гуменюк

ВИВЕДЕННЯ РІВНЯНЬ ГІДРОДИНАМІКИ ДЛЯ ГУСТИХ
СУМІШЕЙ ГАЗІВ ЗІ СХОДИНКОВОЮ ВЗАЄМОДІЄЮ МІЖ
ЧАСТИНКАМИ

УДК: 533.7; 533.2; 536-12

PACS: 05.20.Dd; 05.10.+y; 05.60.-k

**Виведення рівнянь гідродинаміки для густих сумішей газів
зі сходянковою взаємодією між частинками**

М.В.Токарчук, Й.А.Гуменюк

Анотація. Проведено узагальнення кінетичного рівняння для густого газу з багатосходянковим міжчастинковим потенціалом на випадок густої суміші. Здійснено виведення рівнянь гідродинаміки виходячи з кінетичного рівняння для одночастинкової функції розподілу та рівняння переносу для густини потенціальної енергії. Отримано загальні вирази для потоків імпульсу і тепла. Показано, що рівняння переносу для густини кінетичної енергії містить новий доданок типу “джерело”, який описує швидкі процеси обміну між кінетичною і потенціальною енергіями системи.

Derivation of hydrodynamic equations for dense gaseous mixtures with multi-step interaction between particles

M.V.Tokarchuk, Y.A.Humenyuk

Abstract. Generalization of the kinetic equation for a dense gas with a multi-step interaction potential to the case of a dense mixture is carried out. Derivation of hydrodynamic equations is performed starting from the kinetic equation for the one-particle distribution function and the transport equation for the potential energy density. General expressions for momentum and heat fluxes are obtained. The transport equation for the kinetic energy density is shown to contain a new term of the “source” type, which describes fast exchange processes between kinetic and potential energies of the system.

1. Вступ

Побудова кінетичних рівнянь для густих газів та рідин залишається однією з головних задач кінетичної теорії. Крім труднощів, характерних для помірних і високих густин, і пов'язаних зі зростанням ролі міжчастинкових кореляцій, виходом за межі наближення парних зіткнень і врахуванням зіткнень вищої кратности та ін., з'являється ще одна вагома обставина. При зменшенні середньої відстані між частинками зростає внесок енергії міжчастинкової взаємодії у повну енергію системи. Поряд з короткосяжним відштовхуванням, стають важливими процеси, які відбуваються між частинками на відстанях молекулярного притягання. Таким чином, постає проблема побудови кінетичних рівнянь, які б явним чином, тобто через відповідний інтеграл зіткнень, враховували мікроскопічні процеси на далекосяжній (притягальній) частині потенціала. При зниженні температури ці процеси стають вагомими і помітнішими на макроскопічному рівні.

Зрозуміло, що ні звичайна теорія Енскога (SET) [1], ні її модифікації (MET) [2, 3] чи вдосконалення (RET) [4, 5] не вирішують цього питання, оскільки вони побудовані для потенціала твердих кульок і входними для них параметрами, які зв'язують цю модель з реальним густим газом є діаметр твердої кульки та контактне значення парної функції розподілу. В роботі [6] запропоновано кінетичне рівняння типу Енскога для потенціала у вигляді “тверді кульки + плавний хвіст”, у якому далекосяжна взаємодія враховується через інтеграл зіткнень в наближенні середнього поля (KMFT). Через це наближення інтеграл зіткнень є недисипативним і чинить лише опосередкований вплив на коефіцієнти переносу (через парну функцію розподілу і внесок в термодинамічні величини).

Потенціал прямокутної ями є найпростішим потенціалом, для якого у випадку густих систем міжмолекулярне притягання входить необоротним чином в кінетичне рівняння. Вперше це було реалізовано в так званій теорії DRS [8]. Хоч на її основі і були розраховані коефіцієнти переносу, проте вагомими недоліками полягали в ігноруванні закону збереження енергії та у відсутності H -теореми. Їх подолано в роботі [9], де запропоновано нову кінетичну теорію (RDRS), доведено H -теорему і показано, що RDRS також дає правильний рівноважний розв'язок. Своє продовження вона отримала в роботі [10], де показано, що результати теорій DRS та RDRS для коефіцієнта об'ємної в'язкості відрізняються між собою, і в роботі [11], у якій досліджено спектр лінеаризованого кінетичного рівняння теорії RDRS і виявлено нову моду обмінного типу.

Загальнішим є багатосходинковий потенціал, який краще відтворює хід реалістичного потенціала взаємодії як на близьких, так і на далеких міжмолекулярних відстанях. Відповідне кінетичне рівняння для односоротної системи було отримано в роботах [12, 13] на основі методу нерівноважного статистичного оператора Зубарева виходячи з рівняння Ліувіля, і доведено для нього H -теорему. В роботах [14–16] було знайдено його нормальний розв'язок і досліджено коефіцієнти переносу.

У даній роботі ми розглядаємо узагальнення кінетичного рівняння для системи частинок, що взаємодіють за допомогою багатосходинкового (БС) потенціала на випадок сумішей густих газів і торкаємося питання про виведення рівнянь гідродинаміки. Для цього типу потенціала рівняння переносу мають свої особливості, яких нема у випадку системи твердих кульок, і на які не було наголошено в попередніх роботах. Еволюція системи стає якісно іншою, ніж для потенціала твердих кульок: має місце зближення характерних кінетичних та гідродинамічних масштабів — кінетика і гідродинаміка стають тісно зв'язані між собою [17]. В даному разі це пов'язано з тією обставиною, що не всі локально збережувані величини, а саме енергія, виражаються лише через одночастинкову функцію розподілу. І тому для повного опису на кінетичному рівні треба розглядати ще й рівняння переносу для густини потенціальної енергії.

До того ж, багатосортний варіант цікавий тим, що дає можливість дослідити процеси дифузії та термодифузії і виявити вплив далекодії на відповідні коефіцієнти переносу, чого не було зроблено ні для БС потенціала, ні для потенціала прямокутної ями.

В параграфах 2 і 3 представлено БС потенціал і записано відповідне кінетичне рівняння. В наступних параграфах 4 і 5 виводяться рівняння переносу для параметрів гідродинамічного рівня опису: сортових густин маси, гідродинамічної швидкості і густини кінетичної енергії. Параграф 6 присвячено рівнянню переносу для густини потенціальної енергії. В останньому параграфі 7 проведено аналіз отриманих результатів і підбито підсумки.

2. Багатосходинковий потенціал

Розгляньмо багатосортну систему класичних частинок, які перебувають в об'ємі V . Кількість сортів позначмо через M . Вважаємо, що частинки взаємодіють за допомогою парних центральних сил, що є характерно для простих газів чи рідин.

Щоб описати нерівноважні властивості сумішей густих газів за

допомогою кінетичного рівняння, котре через відповідний інтеграл зіткнень, враховує далекосяжну частину реалістичного потенціала взаємодії, наприклад, ленард-джонсівського типу, ми його змодельємо у вигляді багатосходиноквої функції. Приблизно повторюючи хід реалістичного потенціала, багатосходиноквий складається з твердої серцевини та системи відштовхувальних (r) і притягальних (a) стінок скінченної висоти (див. рис. 1). Параметри, які визначають геометрію БС потенціала, такі: σ_{ij0} визначає розташування нескінченно високої стінки твердої серцевини; $\sigma_{ijl}^r, \sigma_{ijl}^a$ визначають розташування відштовхувальних і притягальних стінок; K_{ij}^r — кількість відштовхувальних стінок скінченної висоти (не враховуючи твердої серцевини), а K_{ij}^a — кількість притягальних стінок. Параметри $\epsilon_{ijl}^r, \epsilon_{ijl}^a$ позначають значення БС потенціала між стінками. Величини

$$\Delta\epsilon_{ijl}^r = \epsilon_{ijl}^r - \epsilon_{ij,l+1}^r, \quad \Delta\epsilon_{ijl}^a = \epsilon_{ijl}^a - \epsilon_{ij,l-1}^a \quad (1)$$

характеризують висоти стінок, і їх означено так, що $\Delta\epsilon_{ijl}^r, \Delta\epsilon_{ijl}^a > 0$. Плато потенціала нумеруються в бік зростання r_{ij} : для відштовхувальної частини — починаючи від стінки твердої серцевини, для притягальної — від першої притягальної стінки. Для дна ями прийнято подвійне позначення $\epsilon_{ij,K_{ij}^r+1}^r$ та ϵ_{ij0}^a . Крім того $\sigma_{ij0} \equiv \sigma_{ij0}^r, \epsilon_{ij0}^r = \infty, \epsilon_{ij,K_{ij}^a}^a = 0$.

Також, багатосходиноквий потенціал можна представити в аналітичній формі за допомогою добутку θ -функцій

$$\theta_2(r; a, b) = \theta(r - a) \theta(b - r), \quad b > a$$

у вигляді суми

$$\begin{aligned} \phi_{ij}^{\text{MSP}}(r_{ij}) = & \epsilon_{ij0}^r \theta_2(r_{ij}; 0, \sigma_{ij0}^r) + \sum_{l=1}^{K_{ij}^r} \epsilon_{ijl}^r \theta_2(r_{ij}; \sigma_{ij,l-1}^r, \sigma_{ijl}^r) + \\ & + \sum_{l=1}^{K_{ij}^a} \epsilon_{ij,l-1}^a \theta_2(r_{ij}; \sigma_{ij,l-1}^a, \sigma_{ijl}^a). \end{aligned} \quad (2)$$

Коли дві частинки зближуються на відстань меншу від радіуса дії потенціала, $r_{ij} < \sigma_{ij,K_{ij}^a}^a$, їхня взаємодія відбувається наступним чином. Вони “не відчувають” одна одної аж поки при взаємному русі не перейдуть з однієї області сталого значення енергії взаємодії в сусідню. При цьому кожна з частинок отримує додатковий імпульс вздовж лінії, що проходить через їхні центри. Одночасно їхня сумарна кінетична енергія та енергія взаємодії змінюються на величину

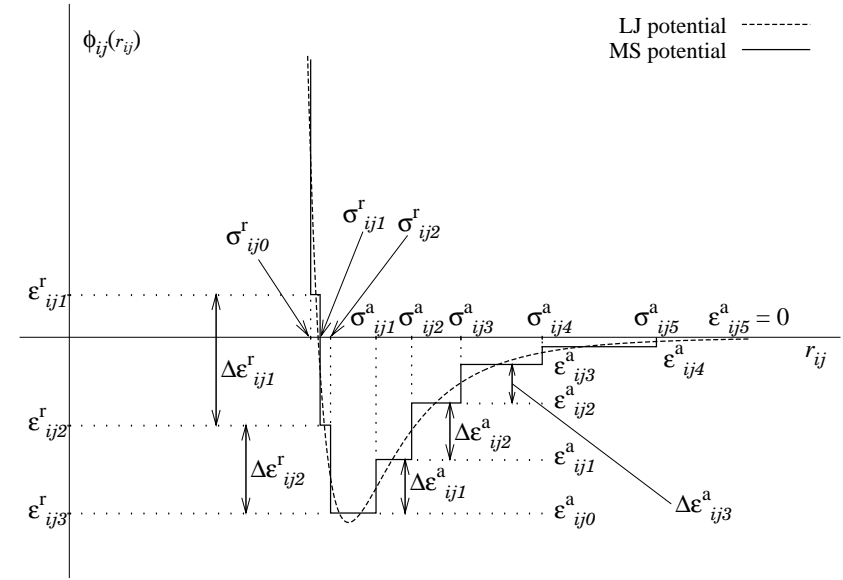


Рис. 1. Модельний багатосходиноквий потенціал, $K_{ij}^r = 2, K_{ij}^a = 5$.

висоти стінки. Для конфігурацій у фазовому просторі, в яких частинки намагаються збільшити свою енергію взаємодії, а кінетичної енергії відносного руху недостатньо, частинки не переходять в область з іншим значенням енергії взаємодії, а зазнають відбивання від потенціальної стінки, аналогічно до взаємодії на твердій серцевині.

Характерною особливістю цих взаємодій є те, що вони відбуваються миттєво: час взаємодії $\tau_{\text{int}} \rightarrow 0+$. Саме завдяки миттєвості взаємодій потрібні і вище процеси на стінках є набагато менш імовірними і ми можемо обмежитися в кінетичному рівнянні наближенням парних зіткнень.

3. Кінетичне рівняння

У роботах [12, 13] на основі теоретичної схеми побудови кінетичної теорії густих газів методом НСО Зубарева було отримано кінетичне рівняння для односторонньої системи частинок, що взаємодіють за допомогою багатосходиноквого потенціала. Узагальнюючи теорію на випадок суміші частинок з довільною кількістю сортів, можна за-

писати відповідне кінетичне рівняння для одночастинкової функції розподілу f_i частинок сорту i у вигляді:

$$[\partial_t + \mathbf{v}_i \cdot \nabla] f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) = I_i^{\text{E+MSP}}[f_2], \quad (3)$$

де $\partial_t \equiv \frac{\partial}{\partial t}$, $\nabla \equiv \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$.

Інтеграл зіткнень у правій частині складається з двох внесків відповідно до структури БС потенціала:

$$I_i^{\text{E+MSP}}[f_2] = \sum_{j=1}^M \left\{ I_{ij}^{\text{E}}[f_2^{ij}] + I_{ij}^{\text{MSP}}[f_2^{ij}] \right\}, \quad (4)$$

де f_2^{ij} — двочастинкові функції розподілу частинок сортів i та j . Інтеграл зіткнень енскогівського типу I_{ij}^{E} враховує парні взаємодії на твердій серцевині, а I_{ij}^{MSP} описує зміну одночастинкової функції розподілу завдяки процесам на відштовхувальних і притягальних стінках скінченної висоти.

$$I_{ij}^{\text{E}}[f_2^{ij}] = \sigma_{ij0}^2 \int d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} v_{ji\sigma} \theta(v_{ji\sigma}) \times \\ \times [f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_i, \mathbf{r} + \boldsymbol{\sigma}_{ij0}, \mathbf{v}'_j)^+ - f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} - \boldsymbol{\sigma}_{ij0}, \mathbf{v}_j)^+], \quad (5)$$

де $\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j$ — швидкості частинок до зіткнення при контакті двох серцевин, $\mathbf{v}'_i, \mathbf{v}'_j$ — швидкості частинок після такого зіткнення, $\boldsymbol{\sigma}_{ij0} = \sigma_{ij0} \hat{\sigma}$, $v_{ji\sigma} = (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) \cdot \hat{\sigma}$, одиничний вектор $\hat{\sigma}$ характеризує взаємне розташування частинок i та j і в прямому зіткненні $(\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j) \rightarrow (\mathbf{v}'_i, \mathbf{v}'_j)$ він направлений від центра частинки i до центра частинки j :

$$\mathbf{v}'_i = \mathbf{v}_i + 2M_{ji} \mathbf{v}_{ji} \cdot \hat{\sigma} \hat{\sigma}, \quad \mathbf{v}'_j = \mathbf{v}_j - 2M_{ij} \mathbf{v}_{ji} \cdot \hat{\sigma} \hat{\sigma}, \quad (6)$$

$M_{ji} = m_j/(m_i + m_j)$, $M_{ij} = m_i/(m_i + m_j)$. Внаслідок розривності парного потенціала, двочастинкова функція розподілу f_2^{ij} є розривною в координатному просторі, тому в інтегралі зіткнень (5) через

$$f_2^{ij}(\mathbf{r}, \cdot, \mathbf{r} \pm \boldsymbol{\sigma}_{ij0}, \cdot)^+ = f_2^{ij}(\mathbf{r}, \cdot, \mathbf{r} \pm \boldsymbol{\sigma}_{ij0}^+ \hat{\sigma}, \cdot) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} f_2^{ij}(\mathbf{r}, \cdot, \mathbf{r} \pm (\boldsymbol{\sigma}_{ij0} + \delta) \hat{\sigma}, \cdot) \quad (7)$$

позначено її граничне значення справа.

Внесок I_{ij}^{MSP} у виразі (4) має наступний вигляд:

$$I_{ij}^{\text{MSP}}[f_2^{ij}] = \sum_{q=\text{a,r}} \sum_{l=1}^{K_{ij}^q} \sum_{p=\oplus, \ominus, \otimes} I_{ijl}^{qp}[f_2^{ij}], \quad (8)$$

де інтеграл зіткнень під потрібною сумою описує парні (ij) -процеси на стінці типу q (r або a) з номером l . Можливі три типи таких (ij) -процесів, залежно від співвідношення між значенням кінетичної енергії відносного руху частинок і висоти потенціальної стінки, а також від характеру взаємного руху (зближення чи віддалення):

- $p = \oplus$ *опускання* на стінці (entering): кожна з двох частинок отримує додатковий імпульс вздовж лінії, що проходить через їхні центри; вони направлені назустріч один одному (сходінка типу a) або врізнобіч (r-сходінка); енергія взаємодії зменшується;
- $p = \ominus$ *підйом* на стінці (escape): кожна з частинок втрачає частину складової імпульсу вздовж лінії центрів; енергія взаємодії зростає;
- $p = \otimes$ *відбиття* від стінки (bound state): відносної кінетичної енергії вздовж лінії центрів недостатньо для подолання потенціальної стінки; як кінетична, так і потенціальна енергії не змінюються і в цьому даний процес подібний до пружного зіткнення на твердій серцевині.

Остання сума \sum_p у формулі (8) враховує описані три типи процесів.

Ці процеси разом з зіткненнями на твердій серцевині (E) можна розбити на дві групи, відповідно до того, чи зберігаються в них зосібна сумарна кінетична енергія та енергія взаємодії двох частинок, чи відбувається обмін між цими енергіями:

- необмінні процеси: E, \otimes ;
- обмінні процеси: \oplus , \ominus .

Запишемо закони збереження імпульсу та енергії для кожної групи процесів. Для необмінних:

$$m_i \mathbf{v}_i + m_j \mathbf{v}_j = m_i \mathbf{v}'_i + m_j \mathbf{v}'_j, \quad (9)$$

$$\frac{1}{2} m_i v_i^2 + \frac{1}{2} m_j v_j^2 = \frac{1}{2} m_i v_i'^2 + \frac{1}{2} m_j v_j'^2, \quad (10)$$

і для обмінних процесів:

$$m_i \mathbf{v}_i + m_j \mathbf{v}_j = m_i \mathbf{v}_{il}^{qp} + m_j \mathbf{v}_{jl}^{qp}, \quad (11)$$

$$\frac{1}{2} m_i v_i^2 + \frac{1}{2} m_j v_j^2 = \frac{1}{2} m_i (v_{il}^{qp})^2 + \frac{1}{2} m_j (v_{jl}^{qp})^2 - p \Delta \epsilon_{ijl}^q. \quad (12)$$

Далі, ми приписуємо символічним “значенням” параметрів q та p формальні числові значення:

$$q = \begin{pmatrix} \text{r} \\ \text{a} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ +1 \end{pmatrix}, \quad p = \begin{pmatrix} \oplus & \text{опускання} \\ \ominus & \text{підйом} \\ \otimes & \text{відбиття} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (13)$$

і це дозволяє подати інтеграли зіткнень I_{ijl}^{qp} для всіх типів процесів p і обох типів стінок q у досить компактній формі.

Отже, процеси відбиття від стінки описуються таким інтегралом зіткнень:

$$I_{ijl}^{q\otimes}[f_2^{ij}] = (\sigma_{ijl}^q)^2 \int d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} v_{ji\sigma} \theta(v_{ji\sigma}) \theta(v_{ijl}^q - v_{ji\sigma}) \times \quad (14)$$

$$\times [f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_i, \mathbf{r} - q\boldsymbol{\sigma}_{ijl}^q, \mathbf{v}'_j)^{-q} - f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} + q\boldsymbol{\sigma}_{ijl}^q, \mathbf{v}_j)^{-q}],$$

а процеси опускання чи підйому на стінці — таким:

$$I_{ijl}^{qp}[f_2^{ij}] = (\sigma_{ijl}^q)^2 \int d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} v_{ji\sigma} \theta(v_{ji\sigma} + \frac{p-1}{2}v_{ijl}^q) \times \quad (15)$$

$$\times [f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_{il}^{qp}, \mathbf{r} + qp\boldsymbol{\sigma}_{ijl}^q, \mathbf{v}_{jl}^{qp})^{-qp} - f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} - qp\boldsymbol{\sigma}_{ijl}^q, \mathbf{v}_j)^{+qp}].$$

У цих виразах *числові* значення параметрів p та q використовуються для визначення точки розташування частинки j у функції f_2^{ij} , в аргументі θ -функції виразу (15) та для визначення типу граничного значення (справа чи зліва) функції $f_2^{ij}(\cdot)^{-q}$ у виразі (14) і $f_2^{ij}(\cdot)^{\mp qp}$ у виразі (15). У всіх інших місцях, крім зазначених вище, параметри q і p є *символами*, які служать для позначень. Граничне значення справа означається подібно як в рівності (7), а формула

$$f_2^{ij}(\mathbf{r}, \cdot, \mathbf{r} \pm \boldsymbol{\sigma}_{ijl}^q, \cdot)^{\pm} = f_2^{ij}(\mathbf{r}, \cdot, \mathbf{r} \pm \sigma_{ijl}^{q;\pm} \hat{\sigma}, \cdot) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} f_2^{ij}(\mathbf{r}, \cdot, \mathbf{r} \pm (\sigma_{ijl}^q - \delta) \hat{\sigma}, \cdot) \quad (16)$$

означає граничне значення зліва.

Крім того, в наведених виразах використано позначення: $\boldsymbol{\sigma}_{ijl}^q = \sigma_{ijl}^q \hat{\sigma}$, \mathbf{v}'_i , \mathbf{v}'_j — швидкості частинок i та j після процесу відбиття від стінки типу q з номером l , які визначаються з тих самих співвідношень (6), що й для зіткнень на твердій серцевині; \mathbf{v}_{il}^{qp} , \mathbf{v}_{jl}^{qp} — швидкості після процесу p на стінці $\{q, l\}$, які визначаються з законів парних зіткнень для процесів обмінного типу ($p \neq \otimes$):

$$\mathbf{v}_{il}^{qp} = \mathbf{v}_i + M_{ji} [\mathbf{v}_{ji} \cdot \hat{\sigma} - \sqrt{(\mathbf{v}_{ji} \cdot \hat{\sigma})^2 + p(v_{ijl}^q)^2}] \hat{\sigma}, \quad (17)$$

$$\mathbf{v}_{jl}^{qp} = \mathbf{v}_j - M_{ij} [\mathbf{v}_{ji} \cdot \hat{\sigma} - \sqrt{(\mathbf{v}_{ji} \cdot \hat{\sigma})^2 + p(v_{ijl}^q)^2}] \hat{\sigma},$$

де $v_{ijl}^q = (2\Delta\epsilon_{ijl}^q/\mu_{ij})^{1/2}$ — висота стінки в одиницях швидкості, $\mu_{ij} = m_i m_j / (m_i + m_j)$ — приведена маса.

Миттєві процеси на стінках БС потенціала в деякій мірі відповідають незавершеним траєкторіям розсіяння в області плавної зміни міжмолекулярного потенціала реальної системи. І в більшій мірі це стосується пологішої притягальної частини. Тому їх в літературі називають незавершеними зіткненнями (partial collisions). Замість враховувати складні внески від незавершених розсіянь в полі реального плавного потенціала, ми їх ефективно заміняємо на миттєві процеси на сходинках. З цієї точки зору БС потенціал має переваги над потенціалом прямокутної ями, бо точніше враховує ефекти впливу далекосяжного притягання.

Дане кінетичне рівняння має обмеження на область свого застосування — його можна використовувати тільки для високих густин. Це тому, що в інтегралах зіткнень враховано такі парні процеси, коли за характерний час зміни одночастинкової функції розподілу f_i , частинки i та j взаємодіють тільки на одній стінці. Їх послідовні взаємодії на двох чи більше сусідніх стінках потенціала описуються значно складнішими інтегралами зіткнень і тому виключаються з розгляду. Тому ми мусимо вимагати, щоб задовольнялася наступна умова [13, 14]:

$$l_{\text{free}} \ll \Delta\sigma, \quad (18)$$

де l_{free} — середня довжина вільного пробігу в нашій системі, $\Delta\sigma$ — найменша з відстаней між стінками потенціала

$$\Delta\sigma = \min |\sigma_{ij,l+1}^q - \sigma_{ijl}^q|, \quad i, j = 1 \div M, \quad q = \text{r, a}, \quad l = 1 \div K_{ij}^q.$$

Обмеження на густину впливає з оцінок для l_{free} , наведених в роботах [13, 15] для односортного густого газу, які ми тут подаємо. Довжина вільного пробігу для розрідженого газу дорівнює [1]:

$$l_{\text{free}}^{\text{dilute}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi r_0^2 n}, \quad (19)$$

де r_0 — характерний радіус дії потенціала; для БС потенціала, що апроксимує ленард-джонсівський, радіус взаємодії визначається розташуванням найдалшої притягальної стінки $r_0 = \sigma_{Ka}^a \approx 2\sigma_0$, де σ_0 — діаметр твердої серцевини. В густому газі частота зіткнень зростає приблизно в $g_2(\sigma_0^+)$ разів (значення парної функції розподілу на контакті). Відповідно, довжина вільного пробігу зменшується у стільки ж:

$$l_{\text{free}} = \frac{l_{\text{free}}^{\text{dilute}}}{g_2(\sigma_0^+)}, \quad (20)$$

Ввівши безрозмірну густину $n^* = \frac{\pi}{6}\sigma_0^3 n$ отримуємо оцінку

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \gg \frac{1}{24\sqrt{2}n^*g_2(\sigma_0^+)}, \quad (21)$$

яка залишається справедливою і у випадку сумішей. Нерівність тим краще задовольняється, чим вища густина.

В роботах [19, 20] проведено аналіз послідовних взаємодій типу “притягальна стінка — тв. серцевина — притягальна стінка” і подібних для потенціала прямокутної ями і виявлено їхній вплив на коефіцієнти переносу помірно густого газу.

Наостанок зауважмо, що записане кінетичне рівняння узагальнює відповідне рівняння для односортового випадку [13, 16], а також кінетичне рівняння для системи частинок з потенціалом прямокутної ями [9], якщо залишити лише одну стінку притягального типу. Коли висоти всіх стінок рівні нулю, БС потенціал переходить в потенціал твердих кульок і ми в результаті отримуємо кінетичне рівняння теорії RET [4].

В наступних параграфах представлено виведення рівнянь переносу виходячи з кінетичного рівняння (3).

4. Гідродинамічний рівень опису

Як відомо, основу гідродинамічного рівня опису становлять локальні густини величин, що зберігаються: маси, імпульсу та повної енергії. Це у свою чергу еквівалентно до набору таких змінних: парціальних густин маси $\rho_i(\mathbf{r}, t)$ або концентрацій $n_i(\mathbf{r}, t)$, середньої масової (гідродинамічної) швидкості $\mathbf{V}(\mathbf{r}, t)$ і густини внутрішньої енергії $e(\mathbf{r}, t)$ (повна енергія мінус конвективна частина). Густина внутрішньої енергії має два внески:

$$e(\mathbf{r}, t) = e^k(\mathbf{r}, t) + e^p(\mathbf{r}, t), \quad (22)$$

де e^k — густина кінетичної енергії в локальній системі координат, e^p — густина потенціальної енергії взаємодії. При високих густинах реальних систем другий внесок починає відігравати суттєву роль.

Отримавши рівняння переносу для величин ρ_i , \mathbf{V} , e , ми здійснимо перехід від кінетичного рівня опису за допомогою парціальних функцій розподілу $f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t)$ до гідродинамічного, де змінними опису є локальні збережувані величини. Стосовно густин енергії $e^k(\mathbf{r}, t)$ та $e^p(\mathbf{r}, t)$ важливо зауважити, що з кінетичного рівняння для f_i можна вивести лише рівняння переносу для $e^k(\mathbf{r}, t)$. Густина потенціальної

енергії $e^p(\mathbf{r}, t)$ є двочастинкова за своєю природою і для неї треба окремо виводити рівняння переносу, стартуючи з інших позицій.

Парціальні густини маси ρ_i , імпульсу $\rho_i \mathbf{V}_i$ та кінетичної енергії в нерухомій системі координат \bar{e}^k є першими моментами від $f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t)$:

$$\begin{bmatrix} \rho_i(\mathbf{r}, t) \\ \rho_i(\mathbf{r}, t) \mathbf{V}_i(\mathbf{r}, t) \\ \bar{e}_i^k(\mathbf{r}, t) \end{bmatrix} = \int d\mathbf{v}_i f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) \begin{bmatrix} m_i \\ m_i \mathbf{v}_i \\ \frac{1}{2} m_i v_i^2 \end{bmatrix}. \quad (23)$$

Тоді для сумарних густин ρ , $\rho \mathbf{V}$, \bar{e}^k маємо:

$$\begin{bmatrix} \rho(\mathbf{r}, t) \\ \rho(\mathbf{r}, t) \mathbf{V}(\mathbf{r}, t) \\ \bar{e}^k(\mathbf{r}, t) \end{bmatrix} = \sum_{i=1}^M \begin{bmatrix} \rho_i(\mathbf{r}, t) \\ \rho_i(\mathbf{r}, t) \mathbf{V}_i(\mathbf{r}, t) \\ \bar{e}_i^k(\mathbf{r}, t) \end{bmatrix}. \quad (24)$$

Отримаємо рівняння переносу для введених параметрів. Домножуючи кінетичне рівняння (3) на масу, імпульс і кінетичну енергію частинки i , які об'єднано у вектор молекулярних властивостей

$$\psi_i = \{m_i, m_i \mathbf{v}_i, \frac{1}{2} m_i v_i^2\}, \quad (25)$$

і інтегруючи по $d\mathbf{v}_i$, одержимо рівняння переносу в загальній формі:

$$\partial_t [n_i \langle \psi_i \rangle^i] + \nabla \cdot [n_i \langle \mathbf{v}_i \psi_i \rangle^i] - n_i [\langle \partial_t \psi_i \rangle^i + \langle \nabla \cdot (\mathbf{v}_i \psi_i) \rangle^i] = \int d\mathbf{v}_i I_i^{\text{E+MSP}} [f_2^{ij}] \psi_i, \quad (26)$$

де ми ввели позначення для операції усереднення з одночастинковою функцією розподілу сорту i :

$$\langle A_i \rangle^i = \frac{1}{n_i(\mathbf{r}, t)} \int d\mathbf{v}_i f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) A_i. \quad (27)$$

Усереднення в лівій частині рівняння (26) для кожної компоненти вектора ψ_i можна провести відразу:

$$\begin{aligned} & \partial_t \rho_i + \nabla \cdot [\rho_i \mathbf{V}_i], \\ & \partial_t \mathbf{p}_i + \nabla \cdot [\mathbf{P}_i^k + \mathbf{p}_i \mathbf{V} + \mathbf{V} \mathbf{p}_i - \rho_i \mathbf{V} \mathbf{V}], \\ & \partial_t (e_i^k + \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{V} - \frac{1}{2} \rho_i V^2) + \\ & + \nabla \cdot [\mathbf{q}_i^k + \mathbf{P}_i^k \cdot \mathbf{V} + e_i^k \mathbf{V} + \frac{1}{2} V^2 \mathbf{p}_i + \mathbf{V} \mathbf{V} \cdot \mathbf{p}_i - \rho_i V^2 \mathbf{V}], \end{aligned} \quad (28)$$

де $\mathbf{V}_i = \langle \mathbf{v}_i \rangle^i$, $\mathbf{p}_i = \rho_i \mathbf{V}_i$ — парціальні середні масова швидкість і густина імпульсу; $e_i^k = \frac{1}{2} \rho_i \langle c_i^2 \rangle^i$ — густина кінетичної енергії в локальній системі координат, що рухається разом з малим елементом об'єму зі

середньою швидкістю \mathbf{V} ; $\mathbf{P}_i^k = \rho_i \langle \mathbf{c}_i \mathbf{c}_i \rangle^i$, $\mathbf{q}_i^k = \frac{1}{2} \rho_i \langle c_i^2 \mathbf{c}_i \rangle^i$ — парціальні тензор напружень і вектор теплового потоку, $\mathbf{c}_i = \mathbf{v}_i - \mathbf{V}$ — теплова швидкість частинки сорту i . Густина кінетичної енергії у звичайній \bar{e}_i^k і локальній e_i^k системах координат зв'язані співвідношенням: $\bar{e}_i^k = e_i^k + \frac{1}{2} \rho_i V^2$ і для сумарних величин $\bar{e}^k = e^k + \frac{1}{2} \rho V^2$.

Додавши внески від усіх сортів отримуємо ліві частини рівнянь переносу для сумарних величин:

$$\begin{aligned} & \partial_t \rho + \nabla \cdot [\rho \mathbf{V}], \\ & \partial_t (\rho \mathbf{V}) + \nabla \cdot [\rho \mathbf{V} \mathbf{V} + \mathbf{P}^k], \\ & \partial_t (e^k + \frac{1}{2} \rho V^2) + \nabla \cdot [(e^k + \frac{1}{2} \rho V^2) \mathbf{V} + \mathbf{q}^k + \mathbf{P}^k \cdot \mathbf{V}]. \end{aligned} \quad (29)$$

Для густин маси ρ_i маємо:

$$\partial_t \rho_i + \nabla \cdot [\rho_i \mathbf{V}] + \nabla \cdot [\rho_i \mathbf{V}_i^d] = \int d\mathbf{v}_i I_i^{E+\text{MSP}} [f_2^{ij}] m_i, \quad (30)$$

де введено дифузійну швидкість частинок даного сорту:

$$\mathbf{V}_i^d = \mathbf{V}_i - \mathbf{V}. \quad (31)$$

Отже, у явному вигляді, ми маємо лише ліві частини рівнянь переносу для ρ , $\rho \mathbf{V}$, \bar{e}^k , а також для ρ_i . Тепер розгляньмо відповідні праві частини рівняння (26) для кожної з компонент вектора ψ_i , які описують зміну гідродинамічних величин завдяки зіткненням.

5. Симетризація внесків від зіткнень

Додавши внески від усіх сортів, права частина рівняння (26) запишеться у вигляді:

$$\sum_{i=1}^M \int d\mathbf{v}_i I_i^{E+\text{MSP}} [f_2^{ij}] \psi_i = \sum_{i,j=1}^M \int d\mathbf{v}_i \left\{ I_{ij}^E [f_2^{ij}] + I_{ij}^{\text{MSP}} [f_2^{ij}] \right\} \begin{bmatrix} m_i \\ m_i \mathbf{v}_i \\ \frac{1}{2} m_i v_i^2 \end{bmatrix}, \quad (32)$$

де було використано вираз (4). Подальше перетворення виразу (32), який, наприклад, для внеску I^E має вигляд

$$\sum_{i,j=1}^M \sigma_{ij0}^2 \int d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} \dots [f_2^{ij'} - f_2^{ij}] \psi_i, \quad (33)$$

де $f_2^{ij'}$ позначає $f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_i, \mathbf{r} + \boldsymbol{\sigma}_{ij0}, \mathbf{v}'_j)^+$ (див. вираз (5)), полягає в тому, щоби представити його у вигляді дивергенції від деякого потоку:

$$\nabla \cdot \sum_{i,j=1}^M \sigma_{ij0}^2 \int d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} \dots \hat{\sigma} f_2^{ij} [\psi'_i - \psi_i]. \quad (34)$$

Тут ψ'_i — значення молекулярної властивості після зіткнення. Те саме нам потрібно зробити з внесками в (32), що походять від парних процесів на стінках. Під знаком дивергенції будуть стояти величини, пов'язані з потоками імпульсу та кінетичної енергії, які зумовлені миттєвим переносом при контакті твердих серцевин і при взаємодіях на стінках БС потенціала.

Описані перетворення реалізуються за допомогою певної процедури симетризації і використання законів збереження імпульсу та енергії при парних взаємодіях. Варто звернути увагу на те, що в рівнянні переносу для кінетичної енергії ми одержимо додатковий член типу “джерело”, який зумовлений лише обмінними процесами. Він описує обмін між кінетичною та потенціальною енергіями системи і не має аналогів ні у випадку кінетичного рівняння Енскога для системи твердих кульок, ні в кінетичній теорії середнього поля [6], ні тим більше у випадку кінетичного рівняння Больцмана.

5.1. Симетризація необмінних внесків

Розгляньмо симетризацію для внесків від необмінних процесів на прикладі внесків типу відбиття від стінки $q \otimes$. Результат для зіткнень на твердій серцевині отримується після цього в один крок.

Отже, права частина виразу (32) запишеться в розгорнутому вигляді так:

$$\begin{aligned} R^{q \otimes'} + R^{q \otimes 0} &= \sum_{ijl} (\sigma_{ijl}^q)^2 \int d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} H(v_{ji\sigma}) \times \\ &\times [f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_i, \mathbf{r} - q \boldsymbol{\sigma}_{ijl}^q \hat{\sigma}, \mathbf{v}'_j)^{-q} - f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} + q \boldsymbol{\sigma}_{ijl}^q \hat{\sigma}, \mathbf{v}_j)^{-q}] \psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i), \end{aligned} \quad (35)$$

де $H(v_{ji\sigma}) = v_{ji\sigma} \theta(v_{ijl}^q - v_{ji\sigma})$. Через $R^{q \otimes'}$ та $R^{q \otimes 0}$ позначено внески від зворотніх та прямих зіткнень, відповідно.

Подальші перетворення стосуються внеску від зворотніх зіткнень $R^{q \otimes'}$. Перейдімо в ньому від змінних інтегрування $\Gamma = (\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j, \hat{\sigma})$ до змінних зворотнього зіткнення $\Gamma' = (\mathbf{v}'_i, \mathbf{v}'_j, \hat{\sigma}')$, де $\hat{\sigma}' = -\hat{\sigma}$, від яких залежить перша функція f_2^{ij} . Нам треба мати якобіан переходу

$$J_{\Gamma \rightarrow \Gamma'} = \frac{\partial(\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j, \hat{\sigma})}{\partial(\mathbf{v}'_i, \mathbf{v}'_j, \hat{\sigma}')}, \quad (36)$$

що входить до виразу:

$$d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} = d\mathbf{v}'_i d\mathbf{v}'_j d\hat{\sigma}' |J_{\Gamma \rightarrow \Gamma'}|.$$

Розглядаючи геометрію необмінних процесів отримуємо, що скалярний добуток залишається інваріантним при переході $\Gamma \rightarrow \Gamma'$, тобто:

$$v_{ji\sigma} = \mathbf{v}_{ji} \cdot \hat{\sigma} = (\mathbf{v}'_j - \mathbf{v}'_i) \cdot \hat{\sigma}' = \mathbf{v}'_{ji} \cdot \hat{\sigma}'.$$

Тоді зі співвідношень для парних процесів (6) отримуємо зворотні співвідношення:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i &= \mathbf{v}'_i + 2M_{ji}\mathbf{v}'_{ji} \cdot \hat{\sigma}' \hat{\sigma}', \\ \mathbf{v}_j &= \mathbf{v}'_j - 2M_{ij}\mathbf{v}'_{ji} \cdot \hat{\sigma}' \hat{\sigma}', \\ \hat{\sigma} &= -\hat{\sigma}'. \end{aligned} \quad (37)$$

З формул (6) та (37) бачимо, що закони для процесів необмінного типу теж є інваріантні відносно переходу $\Gamma \rightarrow \Gamma'$, тому для якобіана переходу маємо $|J_{\Gamma \rightarrow \Gamma'}| = 1$. В цьому можна також пересвідчитися, якщо шукати вираз (36) за допомогою співвідношень (37).

Після переходу, позначивши німі змінні інтегрування Γ' через $(\mathbf{v}_a, \mathbf{v}_b, \hat{\sigma})$ доданок, що під сумою у виразі (35), отримаємо у вигляді:

$$\begin{aligned} R_{ijl}^{q\otimes'} + R_{ijl}^{q\otimes 0} &= (\sigma_{ijl}^q)^2 \int d\mathbf{v}_a d\mathbf{v}_b d\hat{\sigma} H(v_{ba\sigma}) \times \\ &\times f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_a, \mathbf{r} + q\sigma_{ijl}^q \hat{\sigma}, \mathbf{v}_b)^{-q} [\psi'_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_a) - \psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_a)]. \end{aligned} \quad (38)$$

Оскільки різниця в квадратних дужках для $\psi_i = m_i$ рівна нулю, то це означає, що процеси необмінного типу не дають внеску в рівняння переносу маси (30). Те саме має місце і для обмінних процесів (див. вираз (56)). В результаті, права частина рівнянь переносу для ρ_i та ρ рівна нулю, і ми отримуємо рівняння дифузії та рівняння неперервності, відповідно:

$$\partial_t \rho_i + \nabla \cdot [\rho_i \mathbf{V}] + \nabla \cdot \mathbf{J}_i^{\text{md}} = 0, \quad (39)$$

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot [\rho \mathbf{V}] = 0. \quad (40)$$

де $\mathbf{J}_i^{\text{md}} = \rho_i \mathbf{V}_i^{\text{d}}$ — дифузійний потік маси сорту i . З цих рівнянь випливає, що дифузійні потоки \mathbf{J}_i^{md} повинні задовольняти умову:

$$\sum_{i=1}^M \mathbf{J}_i^{\text{md}} = 0.$$

Тепер проведімо симетризацію виразу (38) по індексах i та j . Для цього в ньому проводимо такі дії:

а) перестановку індексів $i \rightleftharpoons j$ і перестановку аргументів функції f_2^{ji} ;

б) перепозначення швидкостей $\mathbf{v}_a \rightleftharpoons \mathbf{v}_b$;

в) перехід до змінної $\hat{\sigma}' = -\hat{\sigma}$, яку знову позначаємо через $\hat{\sigma}$.

Кроки б) і в) робляться для того, щоби вираз з переставленими індексами мав вигляд максимально близький до виразу (38). В результаті отримаємо для внеску з переставленими ji індексами:

$$\begin{aligned} R_{jil}^{q\otimes(+0)} &= (\sigma_{ijl}^q)^2 \int d\mathbf{v}_b d\mathbf{v}_a d\hat{\sigma} H(-\mathbf{v}_{ab} \cdot \hat{\sigma}) \times \\ &\times f_2^{ij}(\mathbf{r} - q\sigma_{ijl}^q, \mathbf{v}_a, \mathbf{r}, \mathbf{v}_b)^{-q} [\psi'_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_b) - \psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_b)]. \end{aligned} \quad (41)$$

Візьмімо півсуму виразів (38) і (41), використавши в останньому для різниці $\psi'_j - \psi_j$ закон збереження молекулярної властивості ψ для необмінних процесів у формі (див. рівняння (9), (10)):

$$\psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_b) + \psi_i(\mathbf{r} - q\sigma_{ijl}^q, \mathbf{v}_a) = \psi'_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_b) + \psi'_i(\mathbf{r} - q\sigma_{ijl}^q, \mathbf{v}'_a). \quad (42)$$

В аргументах ψ ми вказуємо точку розташування частинки сорту i у згоді з аргументами функції f_2^{ij} . Після підстановки закону збереження в загальній формі (42) у вираз (41), шукану півсуму одержимо у вигляді:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}[R_{ijl}^{q\otimes(+0)} + R_{jil}^{q\otimes(+0)}] &= \frac{1}{2}(\sigma_{ijl}^q)^2 \int d\mathbf{v}_a d\mathbf{v}_b d\hat{\sigma} H(v_{ba\sigma}) \times \\ &\times \left\{ [\psi'_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_a) - \psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_a)] f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_a, \mathbf{r} + q\sigma_{ijl}^q, \mathbf{v}_b)^{-q} - \right. \\ &\left. - [\psi'_i(\mathbf{r} - q\sigma_{ijl}^q, \mathbf{v}'_a) - \psi_i(\mathbf{r} - q\sigma_{ijl}^q, \mathbf{v}_a)] f_2^{ij}(\mathbf{r} - q\sigma_{ijl}^q, \mathbf{v}_a, \mathbf{r}, \mathbf{v}_b)^{-q} \right\}. \end{aligned} \quad (43)$$

Різницю добутоків у фігурних дужках можна подати як

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{x} \left\{ \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}) - \delta(\mathbf{x} - [\mathbf{r} - q\sigma_{ijl}^q]) \right\} \times \\ \times [\psi'_i(\mathbf{x}, \mathbf{v}'_a) - \psi_i(\mathbf{x}, \mathbf{v}_a)] f_2^{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{v}_a, \mathbf{x} + q\sigma_{ijl}^q, \mathbf{v}_b)^{-q}. \end{aligned}$$

Далі, використовуючи співвідношення

$$\delta(\mathbf{x} - [\mathbf{r} + \mathbf{y}]) - \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}) = \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{y} \int_0^1 d\lambda \delta(\mathbf{x} - [\mathbf{r} + \lambda \mathbf{y}]), \quad (44)$$

кінцевий результат для формули (43), а, отже, і для початкового виразу (35) можемо записати у вигляді дивергенції:

$$R^{q\otimes(\iota+0)} = -\nabla_{\mathbf{r}} \cdot \sum_{ijl} \frac{-q}{2} (\sigma_{ijl}^q)^3 \int d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} v_{ji\sigma} \theta(v_{ji\sigma}) \times \quad (45)$$

$$\times \theta(v_{ijl}^q - v_{ji\sigma}) \hat{\sigma} \int_0^1 d\lambda \left[\psi'_i(\mathbf{r} - \lambda q \boldsymbol{\sigma}_{ijl}^q, \mathbf{v}'_i) - \psi_i(\mathbf{r} - \lambda q \boldsymbol{\sigma}_{ijl}^q, \mathbf{v}_i) \right] \times$$

$$\times f_2^{ij}(\mathbf{r} - \lambda q \boldsymbol{\sigma}_{ijl}^q, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} - (\lambda - 1) q \boldsymbol{\sigma}_{ijl}^q, \mathbf{v}_j)^{-q}.$$

Звідси можна знайти енскогівський внесок, вибравши відповідну θ -функцію і поклавши $q = -1$ як для відштовхувальної стінки:

$$R^{E(\iota+0)} = -\nabla_{\mathbf{r}} \cdot \sum_{ij} \frac{1}{2} \sigma_{ij0}^3 \int d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} v_{ji\sigma} \theta(v_{ji\sigma}) \hat{\sigma} \times \quad (46)$$

$$\times \int_0^1 d\lambda \left[\psi'_i(\mathbf{r} + \lambda \boldsymbol{\sigma}_{ij0}, \mathbf{v}'_i) - \psi_i(\mathbf{r} + \lambda \boldsymbol{\sigma}_{ij0}, \mathbf{v}_i) \right] \times$$

$$\times f_2^{ij}(\mathbf{r} + \lambda \boldsymbol{\sigma}_{ij0}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} + (\lambda - 1) \boldsymbol{\sigma}_{ij0}, \mathbf{v}_j)^+.$$

Таким чином, ми в загальній формі отримали вирази для внесків до правої частини рівнянь переносу від парних молекулярних процесів, що не передбачають зміни кінетичної та потенціальної енергій.

Підставляючи замість ψ_i масу молекули, її імпульс та кінетичну енергію і знехтувавши залежністю різниці $\psi'_i - \psi_i$ від координат, отримаємо покомпонентно:

$$\psi'_i - \psi_i = \begin{bmatrix} 0 \\ m_i[\mathbf{c}'_i - \mathbf{c}_i] \\ \frac{1}{2} m_i[c_i'^2 - c_i^2] + m_i[\mathbf{c}'_i - \mathbf{c}_i] \cdot \mathbf{V} \end{bmatrix}. \quad (47)$$

Тоді кінцеві вирази (46), (45), набувають вигляду:

$$R^E = \begin{bmatrix} 0 \\ -\nabla \cdot \mathbf{P}^E \\ -\nabla \cdot (\mathbf{q}^E + \mathbf{P}^E \cdot \mathbf{V}) \end{bmatrix}, \quad R^{q\otimes} = \begin{bmatrix} 0 \\ -\nabla \cdot \mathbf{P}^{q\otimes} \\ -\nabla \cdot (\mathbf{q}^{q\otimes} + \mathbf{P}^{q\otimes} \cdot \mathbf{V}) \end{bmatrix}. \quad (48)$$

Вирази для відповідних внесків до тензора напружень \mathbf{P} і вектора теплового потоку \mathbf{q} , подано в кінці наступного параграфу (вирази (67), (68)).

5.2. Симетризація обмінних внесків

Проведімо тепер симетризацію внесків від тих процесів на стінках БС потенціала, у яких відбувається одночасна зміна як кінетичної, так і потенціальної енергій двох частинок. Загальна схема залишається такою самою, але тут маємо деякі особливості, пов'язані з появою доданка-джерела, про який ішлося вище.

Відповідний обмінний внесок до правої частини запишемо у вигляді:

$$R^{\text{ex}} = \tilde{R}^* + \tilde{R}^0 = \sum_{ij} \sum_{ql} \sum_{p=\pm 1} [R_{ijl}^{qp*} + R_{ijl}^{qp0}], \quad (49)$$

де

$$R_{ijl}^{qp*} + R_{ijl}^{qp0} = (\sigma_{ijl}^q)^2 \int d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} v_{ji\sigma} \theta(v_{ji\sigma} + \frac{p-1}{2} v_{ijl}^q) \times \quad (50)$$

$$\times [f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_{il}^{qp}, \mathbf{r} + qp \boldsymbol{\sigma}_{ijl}^q \hat{\sigma}, \mathbf{v}_{jl}^{qp})^{-qp} - f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} - qp \boldsymbol{\sigma}_{ijl}^q \hat{\sigma}, \mathbf{v}_j)^{qp}] \times$$

$$\times \psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i).$$

У внеску від зворотніх зіткнень R_{ijl}^{qp*} переходимо від змінних інтегрування $\Gamma = (\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j, \hat{\sigma})$ до $\Gamma^* = (\mathbf{v}_{il}^{qp}, \mathbf{v}_{jl}^{qp}, \hat{\sigma})$. Рівняння переходу:

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_{il}^{qp} + M_{ji} \left[\mathbf{v}_{jl}^{qp} \cdot \hat{\sigma} - \sqrt{(\mathbf{v}_{jl}^{qp} \cdot \hat{\sigma})^2 + \tilde{p} \nu_{ijl}^q} \right] \hat{\sigma}, \quad (51)$$

$$\mathbf{v}_j = \mathbf{v}_{jl}^{qp} - M_{ij} \left[\mathbf{v}_{il}^{qp} \cdot \hat{\sigma} - \sqrt{(\mathbf{v}_{il}^{qp} \cdot \hat{\sigma})^2 + \tilde{p} \nu_{ijl}^q} \right] \hat{\sigma},$$

де $\mathbf{v}_{jil}^{qp} = \mathbf{v}_{jl}^{qp} - \mathbf{v}_{il}^{qp}$ — відносна швидкість після процесу $\{qlp\}$, $\tilde{p} = -p$, $\nu_{ijl}^q = (v_{ijl}^q)^2$. Ці рівняння переходу можна отримати з рівнянь (17), керуючись міркуваннями симетрії та рівноправності процесів p і \tilde{p} .

Для якобіана переходу і скалярного добутку знаходимо:

$$J_{\Gamma \rightarrow \Gamma^*} = \frac{|\mathbf{v}_{jil}^{qp} \cdot \hat{\sigma}|}{\sqrt{(\mathbf{v}_{jil}^{qp} \cdot \hat{\sigma})^2 - p \nu_{ijl}^q}}, \quad (52)$$

$$\mathbf{v}_{ji} \cdot \hat{\sigma} = \sqrt{(\mathbf{v}_{jil}^{qp} \cdot \hat{\sigma})^2 - p \nu_{ijl}^q}. \quad (53)$$

Підставляючи їх у вираз (50) одержуємо для зворотніх зіткнень:

$$R_{ijl}^{qp*} = (\sigma_{ijl}^q)^2 \int d\mathbf{v}_{il}^{qp} d\mathbf{v}_{jl}^{qp} d\hat{\sigma} (\mathbf{v}_{jil}^{qp} \cdot \hat{\sigma}) \theta\left(\sqrt{(\mathbf{v}_{jil}^{qp} \cdot \hat{\sigma})^2 - p \nu_{ijl}^q} + \frac{p-1}{2} v_{ijl}^q\right) f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_{il}^{qp}, \mathbf{r} + qp \boldsymbol{\sigma}_{ijl}^q \hat{\sigma}, \mathbf{v}_{jl}^{qp})^{-qp} \psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i). \quad (54)$$

Аргумент θ -функції в останньому виразі зводиться для $p = \pm 1$ до простішої форми:

$$\mathbf{v}_{jl}^{qp} \cdot \hat{\sigma} + \frac{\tilde{p}-1}{2} v_{ijl}^q.$$

Перепозначмо тепер “німі” змінні $\mathbf{v}_{il}^{qp}, \mathbf{v}_{jl}^{qp}$ через $\mathbf{v}_a, \mathbf{v}_b$. Тоді $\psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i)$, яке має зміст “значення молекулярної властивості частинки i до процесу $\{qlp\}$ ” (напр. до опускання на сходинці: $p = +1$), тепер, після перепозначення в термінах нових змінних, має зміст протилежний — “значення ψ_i після процесу $\{ql\tilde{p}\}$ ” (відповідно, після підйому на цю ж сходинку: $\tilde{p} = -1$). І ми позначимо це так:

$$\psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i) \rightarrow \psi_{il}^{q\tilde{p}}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_{al}^{\tilde{p}}).$$

В цих позначеннях вираз (54) набуде наступного вигляду:

$$R_{ijl}^{qp*} = (\sigma_{ijl}^q)^2 \int d\mathbf{v}_a d\mathbf{v}_b d\hat{\sigma} (\mathbf{v}_{ba} \cdot \hat{\sigma}) \theta(v_{ba\sigma} + \frac{\tilde{p}-1}{2} v_{ijl}^q) \times \quad (55)$$

$$\times f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_a, \mathbf{r} - q\tilde{p}\sigma_{ijl}^q \hat{\sigma}, \mathbf{v}_b)^{qp} \psi_{il}^{q\tilde{p}}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_{al}^{\tilde{p}}).$$

Отриманий внесок суттєво відрізняється аргументами функцій θ і f_2^{ij} від R_{ijl}^{qp0} в (50). Можна побачити, що його потрібно об’єднувати з внеском від процесу типу \tilde{p} на тій самій стінці, тобто з $R_{ijl}^{q\tilde{p}0}$. Саме цей момент відрізняється від того, як ми проводили об’єднання при симетризації необмінних процесів. І ця відмінність зумовлена різними їхніми симетрійними властивостями. А саме, в ході необмінного процесу (типу E чи $q\otimes$) відбувається інверсія нормальної складової відносної швидкості, в той час як в ході обмінного процесу нормальна складова зберігає свій напрям.

Таким чином, маємо:

$$R_{ijl}^{qp*} + R_{ijl}^{q\tilde{p}0} = (\sigma_{ijl}^q)^2 \int d\mathbf{v}_a d\mathbf{v}_b d\hat{\sigma} v_{ba\sigma} \theta(v_{ba\sigma} + \frac{\tilde{p}-1}{2} v_{ijl}^q) \times \quad (56)$$

$$\times f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_a, \mathbf{r} - q\tilde{p}\sigma_{ijl}^q \hat{\sigma}, \mathbf{v}_b)^{q\tilde{p}} [\psi_{il}^{q\tilde{p}}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_{al}^{\tilde{p}}) - \psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_a)].$$

В світлі сказаного, при об’єднанні, треба перегрупувати прямі (0) і зворотні (*) внески від процесів $p = \pm 1$ на даній сходинці $\{q, l\}$:

$$\sum_{p=\pm 1} [R_{ijl}^{qp*} + R_{ijl}^{qp0}] = \sum_{p=\pm 1} [R_{ijl}^{q\tilde{p}*} + R_{ijl}^{q\tilde{p}0}] = \sum_{p=\pm 1} R_{ijl}^{q[\tilde{p}*+p0]}. \quad (57)$$

І це відповідає переходу від одного способу об’єднання (як у виразі (50)) до іншого (як у виразі (56)).

Тепер проведемо симетризацію по індексах ij у виразі

$$R_{ijl}^{q[\tilde{p}*+p0]} = (\sigma_{ijl}^q)^2 \int d\mathbf{v}_a d\mathbf{v}_b d\hat{\sigma} v_{ba\sigma} \theta(v_{ba\sigma} + \frac{p-1}{2} v_{ijl}^q) \times \quad (58)$$

$$\times f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_a, \mathbf{r} - qp\sigma_{ijl}^q \hat{\sigma}, \mathbf{v}_b)^{qp} [\psi_{il}^{qp}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_{al}^{qp}) - \psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_a)],$$

який отримується з (56) за допомогою заміни \tilde{p} на p . Проведемо ті самі дії (перестановку індексів $i \rightleftharpoons j$ і т.д.), що й раніше, у випадку внесків типу E та $q\otimes$ (див. після виразу (38)). Тоді одержимо з виразу (58) внесок зі зворотнім порядком індексів ji :

$$R_{jil}^{q[\tilde{p}*+p0]} = (\sigma_{jil}^q)^2 \int d\mathbf{v}_a d\mathbf{v}_b d\hat{\sigma} v_{ba\sigma} \theta(v_{ba\sigma} + \frac{p-1}{2} v_{ijl}^q) \times \quad (59)$$

$$\times f_2^{ij}(\mathbf{r} + qp\sigma_{ijl}^q \hat{\sigma}, \mathbf{v}_a, \mathbf{r}, \mathbf{v}_b)^{qp} [\psi_{jl}^{qp}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_{bl}^{qp}) - \psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_b)].$$

Тут f_2^{ij} описує конфігурацію, в якій в точці \mathbf{r} перебуває частинка j зі швидкістю \mathbf{v}_b , а частинка i зі швидкістю \mathbf{v}_a знаходиться в точці $\mathbf{r} + qp\sigma_{ijl}^q \hat{\sigma}$. Закони збереження з відзначенням координат цієї просторової конфігурації запишуться у вигляді:

$$\psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_b) + \psi_i(\mathbf{r} + qp\sigma_{ijl}^q \hat{\sigma}, \mathbf{v}_a) = \psi_{jl}^{qp}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_{bl}^{qp}) + \psi_{il}^{qp}(\mathbf{r} + qp\sigma_{ijl}^q \hat{\sigma}, \mathbf{v}_{al}^{qp}) + \Delta\psi_{ijl}^{qp}, \quad (60)$$

де

$$\Delta\psi_{ijl}^{qp} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -p\Delta\epsilon_{ijl}^q \end{bmatrix} \quad (61)$$

відповідно для законів збереження маси, імпульсу та енергії (див. вирази (11), (12)). Підставивши цей закон збереження в загальній формі у рівність (59) і взявши півсуму одержаного результату і виразу (58) отримаємо:

$$\frac{1}{2} [R_{ijl}^{q[\tilde{p}*+p0]} + R_{jil}^{q[\tilde{p}*+p0]}] =$$

$$= \frac{1}{2} (\sigma_{ijl}^q)^2 \int d\mathbf{v}_a d\mathbf{v}_b d\hat{\sigma} v_{ba\sigma} \theta(v_{ba\sigma} + \frac{p-1}{2} v_{ijl}^q) \times$$

$$\times \left\{ [\psi_{il}^{qp}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_{al}^{qp}) - \psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_a)] f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_a, \mathbf{r} - qp\sigma_{ijl}^q \hat{\sigma}, \mathbf{v}_b)^{qp} - \right.$$

$$\left. - [\psi_{il}^{qp}(\mathbf{r} + qp\sigma_{ijl}^q \hat{\sigma}, \mathbf{v}_{al}^{qp}) - \psi_i(\mathbf{r} + qp\sigma_{ijl}^q \hat{\sigma}, \mathbf{v}_a)] \times \right.$$

$$\left. \times f_2^{ij}(\mathbf{r} + qp\sigma_{ijl}^q \hat{\sigma}, \mathbf{v}_a, \mathbf{r}, \mathbf{v}_b)^{qp} \right\} + \quad (62)$$

$$+ \frac{1}{2} (-\Delta\psi_{ijl}^{qp}) (\sigma_{ijl}^q)^2 \int d\mathbf{v}_a d\mathbf{v}_b d\hat{\sigma} v_{ba\sigma} \theta(v_{ba\sigma} + \frac{p-1}{2} v_{ijl}^q) \times$$

$$\times f_2^{ij}(\mathbf{r} + qp\sigma_{ijl}^q \hat{\sigma}, \mathbf{v}_a, \mathbf{r}, \mathbf{v}_b)^{qp}.$$

Перший з доданків у правій частині можна подати у вигляді дивергенції, подібно до того, як це було зроблено для необхідних внесків. В результаті отримуємо праву частину для процесів з обміном енергії в остаточному вигляді:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}R_{[ij+ijl]}^{q[\bar{p}^*+p0]} &= -\nabla \cdot \frac{1}{2}qp(\sigma_{ijl}^q)^3 \int d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} v_{ji\sigma} \theta(v_{ji\sigma} + \frac{p-1}{2}v_{ijl}^q) \hat{\sigma} \times \\ &\times \int_0^1 d\lambda [\psi_{il}^{qp}(\mathbf{r} + \lambda qp\sigma_{ijl}^q, \mathbf{v}_{il}^{qp}) - \psi_i(\mathbf{r} + \lambda qp\sigma_{ijl}^q, \mathbf{v}_i)] \times \\ &\times f_2^{ij}(\mathbf{r} + \lambda qp\sigma_{ijl}^q, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} + (\lambda - 1)qp\sigma_{ijl}^q, \mathbf{v}_j)^{qp} \quad (63) \\ &+ \frac{1}{2}(-\Delta\psi_{ijl}^{qp})(\sigma_{ijl}^q)^2 \int d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} v_{ji\sigma} \theta(v_{ji\sigma} + \frac{p-1}{2}v_{ijl}^q) \times \\ &\times f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} - qp\sigma_{ijl}^q, \mathbf{v}_j)^{qp}, \end{aligned}$$

де у другому доданку ми повернутися до попереднього представлення функції f_2^{ij} (як у виразі (58)), провівши зворотню перестановку індексів, перепозначення швидкостей і заміну змінної $\hat{\sigma}$. Саме він становить джерело в рівнянні переносу для густини кінетичної енергії.

Результат для компонент ψ_i отримуємо, якщо підставимо для різниці $\psi_{il}^{qp} - \psi_i$ вирази, аналогічні до (47), а для $\Delta\psi_{ijl}^{qp}$ — згідно виразу (61) і проведемо сумування $\sum_{ij} \sum_{ql} \sum_{p=\pm 1}$. Тоді

$$R^{\text{ex}} = \begin{bmatrix} 0 \\ -\nabla \cdot \mathbf{P}^{\text{ex}} \\ -\nabla \cdot (\mathbf{q}^{\text{ex}} + \mathbf{P}^{\text{ex}} \cdot \mathbf{V}) + s^k \end{bmatrix}, \quad (64)$$

де вираз для джерела s^k має вигляд:

$$\begin{aligned} s^k(\mathbf{r}, t) &= \sum_{i,j=1}^M \sum_{q=a,r} \sum_{l=1}^{K_{ij}^q} \sum_{p=\pm 1} \frac{1}{2}p \Delta\epsilon_{ijl}^q (\sigma_{ijl}^q)^2 \times \\ &\times \int d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} v_{ji\sigma} \theta(v_{ji\sigma} + \frac{p-1}{2}v_{ijl}^q) f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} - qp\sigma_{ijl}^q, \mathbf{v}_j)^{qp}. \quad (65) \end{aligned}$$

Збираючи разом внески до правих частин, подані у виразах (48) та (64), отримуємо шукану систему рівнянь переносу:

$$\begin{aligned} \partial_t \rho_i + \nabla \cdot [\rho_i \mathbf{V}] + \nabla \cdot \mathbf{J}_i^{\text{md}} &= 0, \\ \partial_t [\rho \mathbf{V}] + \nabla \cdot [\rho \mathbf{V} \mathbf{V}] + \nabla \cdot \mathbf{P}^{\text{k+E+MSP}} &= 0, \\ \partial_t [e^k + \frac{1}{2}\rho V^2] + \nabla \cdot [(e^k + \frac{1}{2}\rho V^2) \mathbf{V}] + \\ + \nabla \cdot [\mathbf{q}^{\text{k+E+MSP}} + \mathbf{P}^{\text{k+E+MSP}} \cdot \mathbf{V}] &= s^k(\mathbf{r}, t), \quad (66) \end{aligned}$$

де $\mathbf{P}^{\text{MSP}} = \mathbf{P}^{\otimes} + \mathbf{P}^{\text{ex}}$, $\mathbf{q}^{\text{MSP}} = \mathbf{q}^{\otimes} + \mathbf{q}^{\text{ex}}$.

Внески до потоків:

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{c} \mathbf{P} \\ \mathbf{q} \end{array} \right)^{\text{E}} &= \sum_{ij} \frac{\sigma_{ij0}^3}{2} \int d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} \mathbf{v}_{ji} \cdot \hat{\sigma} \theta(\mathbf{v}_{ji} \cdot \hat{\sigma}) \hat{\sigma} \int_0^1 d\lambda \times \\ &\times \left(\begin{array}{c} m_i [\mathbf{c}'_i - \mathbf{c}_i] \\ \frac{m_i}{2} [(c_i^{\prime 2} - c_i^2)] \end{array} \right) f_2^{ij}(\mathbf{r} + \lambda \sigma_{ij0} \hat{\sigma}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} + (\lambda - 1) \sigma_{ij0} \hat{\sigma}, \mathbf{v}_j)^+, \quad (67) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{c} \mathbf{P} \\ \mathbf{q} \end{array} \right)^{\otimes} &= \sum_{ij} \sum_{q=a,r} (-q) \sum_l \frac{(\sigma_{ijl}^q)^3}{2} \int d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} \mathbf{v}_{ji} \cdot \hat{\sigma} \times \\ &\times \theta(\mathbf{v}_{ji} \cdot \hat{\sigma}) \theta(v_{ijl}^q - \mathbf{v}_{ji} \cdot \hat{\sigma}) \hat{\sigma} \int_0^1 d\lambda \left(\begin{array}{c} m_i [\mathbf{c}_i^{q\otimes} - \mathbf{c}_i] \\ \frac{m_i}{2} [(c_{il}^{q\otimes})^2 - c_i^2] \end{array} \right) \times \\ &\times f_2^{ij}(\mathbf{r} - \lambda q \sigma_{ijl}^q \hat{\sigma}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} - (\lambda - 1) q \sigma_{ijl}^q \hat{\sigma}, \mathbf{v}_j)^{-q}, \quad (68) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{c} \mathbf{P} \\ \mathbf{q} \end{array} \right)^{\text{ex}} &= \sum_{ij} \sum_{q=a,r} \sum_l \sum_{p=\pm 1} qp \frac{(\sigma_{ijl}^q)^3}{2} \int d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} \mathbf{v}_{ji} \cdot \hat{\sigma} \times \\ &\times \theta(\mathbf{v}_{ji} \cdot \hat{\sigma} + \frac{p-1}{2}v_{ijl}^q) \hat{\sigma} \int_0^1 d\lambda \left(\begin{array}{c} m_i [\mathbf{c}_{il}^{qp} - \mathbf{c}_i] \\ \frac{m_i}{2} [(c_{il}^{qp})^2 - c_i^2] \end{array} \right) \times \\ &\times f_2^{ij}(\mathbf{r} + \lambda qp \sigma_{ijl}^q \hat{\sigma}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} + (\lambda - 1) qp \sigma_{ijl}^q \hat{\sigma}, \mathbf{v}_j)^{qp}. \quad (69) \end{aligned}$$

Отже, виходячи з кінетичного рівняння для одночастинкової функції розподілу, ми отримали рівняння переносу лише для одночастинкових макроскопічних величин — парціальних густин маси, густини імпульсу і густини кінетичної енергії. Рівняння переносу для густини потенціальної енергії — характерно двочастинкової величини — розглядається в наступному параграфі.

6. Рівняння для густини енергії взаємодії

Густина потенціальної енергії взаємодії $e^{\text{P}}(\mathbf{r}, t)$ виражається через двочастинкові функції розподілу f_2^{ij} :

$$e^{\text{P}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M \int dx_i dx_j f_2^{ij}(x_i, x_j, t) \phi_{ij}^{\text{MSP}}(r_{ij}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (70)$$

Рівняння переносу для неї можна вивести з другого рівняння ланцюжка ББГКІ з належним вибором операторів еволюції, що відповідають БС потенціалу. Воно має вигляд:

$$\partial_t e^p(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M \int d\mathbf{v}_i d\mathbf{x}_j \mathbf{v}_i f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, x_j, t) \phi_{ij}^{\text{MSP}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|) = s^p(\mathbf{r}, t), \quad (71)$$

де

$$s^p(\mathbf{r}, t) = - \sum_{i,j=1}^M \sum_{q=a,r} \sum_{l=1}^{K_q^i} \sum_{p=\pm 1} \frac{1}{2} p \Delta \epsilon_{ijl}^q (\sigma_{ijl}^q)^2 \times \int d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma} v_{ji\sigma} \theta(v_{ji\sigma} + \frac{p-1}{2} v_{ijl}^q) f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} - qp\sigma_{ijl}^q, \mathbf{v}_j)^{qp}. \quad (72)$$

Це рівняння з поточковим членом в лівій частині подібне за своєю структурою до кінетичного рівняння (3) для f_i . У правій його частині присутнє джерело $s^p(\mathbf{r}, t)$, яке описує зміну густини енергії взаємодії завдяки зіткненням. Як видно з виразу для s^p , лише обмінні процеси на стінках $p = \oplus, \ominus$ дають ненульовий внесок.

Нижче ми, не звертаючись до строгого виведення, подаємо евристичні міркування, які приводять саме до такої формули (72) для джерела. Вони подібні до тих, що наводяться при класичному виведенні рівняння Больцмана.

Отже, розгляньмо конфігурації двох частинок, які дають внесок в джерело. Нехай в точці \mathbf{r} перебуває частинка сорту i зі швидкістю \mathbf{v}_i , і вона взаємодіє з частинкою сорту j зі швидкістю \mathbf{v}_j . Їхнє взаємне розташування визначається одиничним вектором $\hat{\sigma}$, який має напрям від центра частинки i до центра частинки j . Після того, як ми визначимо густину імовірності зміни e^p , необхідно буде провести інтегрування по змінних: $\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j, \hat{\sigma}$.

Розгляньмо все на прикладі стінки g -типу з номером l ($q = r = -1$) і висотою $\Delta \epsilon_{ijl}^r$. За одиницю часу до неї встигнуть долетіти i , отже, провзаємодіють ті частинки j , які перебували перед сходиною в півсферичному шарі з висотою $(\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) \cdot \hat{\sigma}$. Диференціальний внесок для даних значень полярного та азимутального кутів ϑ, ϕ становить $(\sigma_{ijl}^r)^2 v_{ji\sigma} \sin \vartheta d\vartheta d\phi$.

Можливі два процеси: опускання $p = \oplus$ і підйом $p = \ominus$ на g -стінці. Випадок $p = \oplus$ реалізується при умові взаємного віддалення: $v_{ji\sigma} > 0$, частинка j при цьому перетинає півсферу $\mathbf{r}_j = \mathbf{r} + \sigma_{ijl}^r$. Підйом $p = \ominus$ на g -стінці реалізується при зближенні: $v_{ji\sigma} > 0$, частинка j під час руху перетинає півсферу $\mathbf{r}_j = \mathbf{r} - \sigma_{ijl}^r$ і ще накладається умова

подолання стінки $v_{ji\sigma} > v_{ijl}^r$, де $v_{ijl}^r = (2\Delta \epsilon_{ijl}^r / \mu_{ij})^{1/2}$. При опусканні потенціальна енергія частинок міняється на $-\Delta \epsilon_{ijl}^r$ (зменшується), а при підйомі — зростає на $\Delta \epsilon_{ijl}^r$. Разом, це можна подати як зміну енергії взаємодії на величину $-p \Delta \epsilon_{ijl}^r$.

Густина імовірності взаємного розташування двох частинок i, j дається двочастинковою функцією розподілу f_2^{ij} , тому внесок від $p = \oplus = +1$ виглядає так:

$$-p \Delta \epsilon_{ijl}^r (\sigma_{ijl}^r)^2 v_{ji\sigma} \theta(v_{ji\sigma}) f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} + \sigma_{ijl}^r, \mathbf{v}_j)^-,$$

а внесок від $p = \ominus = -1$ — так:

$$-p \Delta \epsilon_{ijl}^r (\sigma_{ijl}^r)^2 v_{ji\sigma} \theta(v_{ji\sigma} - v_{ijl}^r) f_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, \mathbf{r} - \sigma_{ijl}^r, \mathbf{v}_j)^+,$$

де вказано правильні граничні значення: $f_2^{ij}(\dots)^-$ — коли частинка j перетинає півсферу радіуса σ_{ijl}^r в напрямку від центра частинки i , і $f_2^{ij}(\dots)^+$ — навпаки, до центра. Далі залишається провести інтегрування $\int d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j d\hat{\sigma}$ і сумування $\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \sum_q \sum_l$, домноживши отриманий вираз на $\frac{1}{2}$, оскільки ми кожен (ij) пару врахували двічі завдяки $\sum_{i,j=1}^M$.

Аналогічні міркування можна провести і для стінок a -типу. Тоді можна пересвідчитися, що внески від різних процесів p і типів сходінок q правильно описуються за допомогою саме тих комбінацій параметрів p і q , які використано у виразі (72).

Далі ми виділимо під градієнтом у виразі (71) конвективну складову потоку потенціальної енергії за допомогою підстановки $\mathbf{v}_i = \mathbf{V} + \mathbf{c}_i$:

$$\partial_t e^p(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot [e^p(\mathbf{r}, t) \mathbf{V}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{q}^p(\mathbf{r}, t)] = s^p(\mathbf{r}, t), \quad (73)$$

де

$$\mathbf{q}^p(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M \int dx_i dx_j \mathbf{c}_i f_2^{ij}(x_i, x_j, t) \phi_{ij}^{\text{MSP}}(r_{ij}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (74)$$

— потік потенціальної енергії.

Подальший аналіз стосується цього рівняння і виразу для \mathbf{q}^p . Лівою частиною це рівняння подібне до рівняння переносу (66) для парціальної густини маси ρ_i чи для густини імпульсу $\rho \mathbf{V}$. Більше того, з виразу для \mathbf{q}^p видно, що як і вектор потоку маси \mathbf{J}_i^{md} , він є \mathbf{c}_i -моментом, але функції f_2^{ij} . В наближенні, коли нехтуються парні кореляції між частинками i та j в просторі швидкостей,

$$f_2^{ij}(x_i, x_j, t) = f_i(x_i, t) f_j(x_j, t) g_2^{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, t), \quad (75)$$

тобто, коли функція g_2^{ij} залежить лише від просторових координат $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$, вираз для потоку \mathbf{q}^P набирає форми:

$$\mathbf{q}^P(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \mathbf{J}_i^{\text{nd}}(\mathbf{r}, t) \sum_{j=1}^M \int d\mathbf{r}_j n_j(\mathbf{r}_j, t) g_2^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j, t) \phi_{ij}^{\text{MSP}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|), \quad (76)$$

де $\mathbf{J}_i^{\text{nd}} = n_i \mathbf{V}_i^{\text{d}} = \mathbf{J}_i^{\text{nd}}/m_i$ — вектор потоку числа частинок сорту i . Бачимо, що в наближенні (75) вираз для \mathbf{q}^P має суто дифузійну природу і тому для односортих систем

$$\mathbf{q}^P|_{M=1} = 0.$$

Можливо, цю обставину можна було би використати як ще один спосіб для визначення меж застосовності припущення (75), зокрема в системах з БС потенціалом взаємодії, порівнюючи результати теорії з даними комп'ютерних моделювань.

Джерело $s^P(\mathbf{r}, t)$ тотожне (з точністю до знаку) до відповідного джерела в рівнянні переносу густини кінетичної енергії e^k :

$$s^P(\mathbf{r}, t) = -s^k(\mathbf{r}, t),$$

хоч отримано їх різними шляхами. s^k — з кінетичного рівняння для одночастинкової функції розподілу f_i з використанням процедури симетризації і закону збереження енергії, а s^P — на основі евристичних міркувань про число зіткнень (хоч принципово можливим є виведення стартуючи з рівняння еволюції для f_2^{ij}).

Таким чином, додавши рівняння переносу для \bar{e}^k і e^P — вирази (66) і (73), відповідно — отримуємо звичне в гідродинаміці рівняння для повної енергії:

$$\partial_t \bar{e}^{\text{tot}} + \nabla \cdot [\bar{e}^{\text{tot}} \mathbf{V}] + \nabla \cdot [\mathbf{q}^{\text{tot}} + \mathbf{P}^{\text{tot}} \cdot \mathbf{V}] = 0, \quad (77)$$

де

$$\begin{aligned} \bar{e}^{\text{tot}} &= e^k + \frac{1}{2} \rho V^2 + e^P, \\ \mathbf{P}^{\text{tot}} &= \mathbf{P}^{\text{k+E+MSP}}, \\ \mathbf{q}^{\text{tot}} &= \mathbf{q}^{\text{k+E+MSP+P}}. \end{aligned}$$

Рівняння гідродинаміки (66) для густин $\rho_i, \rho \mathbf{V}$ і (77) для \bar{e}^{tot} можна записати для величин $\rho_i, \mathbf{V}, e = e^k + e^P$, виключивши з останнього конвективний член $\frac{1}{2} \rho V^2$:

$$\begin{aligned} d_t \rho_i + \rho_i \nabla \cdot \mathbf{V} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i^{\text{nd}} &= 0, \\ d_t \mathbf{V} + \rho^{-1} \nabla \cdot \mathbf{P}^{\text{tot}} &= 0, \\ d_t e + e \nabla \cdot \mathbf{V} + \nabla \cdot \mathbf{q}^{\text{tot}} + \mathbf{P}^{\text{tot}} : [\nabla \mathbf{V}]^T &= 0, \end{aligned} \quad (78)$$

де $d_t = \partial_t + \mathbf{V} \cdot \nabla$.

На особливу увагу заслуговує рівняння для внутрішньої енергії, яке є сумою двох рівнянь переносу для e^k та e^P , відповідно. Також, варто звернути увагу на те, що повний тепловий потік \mathbf{q}^{tot} , порівняно з тензором потоку імпульсу \mathbf{P}^{tot} , має додатковий внесок \mathbf{q}^P від потенціальної енергії.

7. Підсумки

В даній роботі розглянуто кінетичне рівняння для густих газових сумішей з багатосходинковим потенціалом взаємодії між частинками. Воно є узагальненням відповідного односортиного випадку, а також кінетичного рівняння для системи частинок з потенціалом прямокутної ями.

Виходячи з нього виведено рівняння переносу для параметрів гідродинамічного рівня опису: густини маси, імпульсу та кінетичної енергії. Отримано вирази для тензора напружень і вектора теплового потоку з відповідними внесками від парних процесів, зумовлених потенціальними стінками різного типу. Також, на основі евристичних міркувань, отримано рівняння переносу для густини потенціальної енергії.

У кожному з рівнянь для густин енергій e^k та e^P є доданок типу “джерело”: s^k та s^P . Ці джерела тотожні між собою, але відрізняються знаком. Вони описують процеси енергетичного обміну в системі у нерівноважному стані, а в рівновазі мають перетворюватися в нуль. Крім того, отримано додатковий внесок від переносу потенціальної енергії у вектор потоку тепла, який в наближенні (75) має суто дифузійну природу і зникає в однокомпонентній системі.

Отже, ситуація з рівняннями переносу енергії суттєво відрізняється від тієї, яку ми маємо для моделі твердих кульок, і яка, на наш погляд, характерна для систем із суттєвою часткою енергії взаємодії в повній енергії. Як відомо, для густих систем притаманне те, що при наближенні до рівноваги на швидкі кінетичні процеси накладаються повільні (гідродинамічні) процеси, пов'язані з локальними законами збереження: кажуть, що кінетика та гідродинаміка стають тісно зв'язані між собою [17, 18]. В даному випадку зв'язкова ланка реалізується через густину енергії взаємодії, яка входить доданком в повільну (гідродинамічну) змінну — густину повної енергії — і, одночасно, виявляє негідродинамічну (кінетичну) поведінку завдяки наявності джерела в своєму рівнянні переносу, яке зумовлене певним підкласом мікроскопічних парних процесів — обмінними процесами.

Внаслідок цього сценарій релаксації ускладнюється: крім релаксації одночастинкових функцій розподілу f_i , присутній ще інший тип релаксації, що пов'язаний з процесами перерозподілу енергії між кінетичним і потенціальним внесками. Саме він зумовлює появу додаткової — обмінної — моди, дослідженої в роботі [11] за допомогою лінеаризованого кінетичного рівняння для односортової системи з потенціалом прямокутної ями. Зрозуміло, що така картина поведінки системи мусить краще проявитися себе при низьких температурах, коли відносна частка енергії взаємодії є більшою.

Література

1. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. Москва, Мир, 1976, 554 с.
2. Hanley H.J.M., McCarty R.D., Cohen E.G.D. Analysis of the transport coefficients for simple dense fluids: Application of the modified Enskog theory. // *Physica A*, 1972, vol. 60, No 2, p. 322–356.
3. Kincaid J.M., Perez S., Cohen E.G.D. Modified Enskog theory for fluid mixtures. // *Phys. Rev. A*, 1988, vol. 38, No 7, p. 3628–3633.
4. van Beijeren H., Ernst M.H. The modified Enskog equation. // *Physica (Utrecht)*, 1973, vol. 68, No 3, p. 437–456.
5. van Beijeren H., Ernst M.H. The modified Enskog equation for mixtures. // *Physica (Utrecht)*, 1973, vol. 70, p. 225–242.
6. Karkheck J., Stell G. Kinetic mean-field theories. // *J. Chem. Phys.*, 1981, vol. 75, No 3, p. 1475–1787.
7. Stell G., Karkheck J., van Beijeren H. Kinetic mean-field theories: Results of energy constraint in maximizing entropy. // *J. Chem. Phys.*, 1983, vol. 79, No 6, p. 3166–3167.
8. Davis H.T., Rice S.A., Sengers J.V. On the kinetic theory of dense fluids. IX. The fluid of rigid spheres with a square-well attraction. // *J. Chem. Phys.*, 1961, vol. 35, No 6, p. 2210–2233.
9. Karkheck J., van Beijeren H., de Schepper I., Stell G. Kinetic theory and H theorem for a dense square-well fluid. // *Phys. Rev. A*, 1985, vol. 32, No 4, p. 2517–2520.
10. van Beijeren H., Karkheck J., Sengers J.V. Nonequilibrium temperature and bulk viscosity for a dense fluid of square-well molecules. // *Phys. Rev. A*, 1988, vol. 37, No 6, p. 2247–2250.
11. Leegwater J.A., van Beijeren H., Michels P.J. Linear kinetic theory of the square-well fluid. // *J. Phys.: Condens. Matter*, 1989, vol. 1, No 1, p. 237–255.
12. Omelyan I.P., Tokarchuk M.V. Kinetic equation for liquids with a multistep potential of interaction. H -theorem. // *Physica A*, 1996, vol. 234, p. 89–107.
13. Токарчук М.В., Омелян І.П. Кинетическое уравнение для плотных систем с многоступенчатым межчастичным потенциалом. H -теорема. Препринт Ин-та теор. физики АН УССР, ИТФ-89-49Р, Киев, 1989, 40 с.
14. Токарчук М.В., Омелян І.П. Модельні кінетичні рівняння для густих газів і рідин. // *Укр. фіз. журн.*, 1990, т. 35, No 8, с. 1255–1261.
15. Tokarchuk M.V., Omelyan I.P., Kobryn A.E. Kinetic equation for liquids with a multistep potential of interaction: Calculation of transport coefficients. // *Phys. Rev. E*, 2000, vol. 62, No 6, p. 8021–8036.
16. Токарчук М.В., Омелян І.П. К кинетической теории процессов переноса в плотных газах. Препринт Ин-та теор. физики АН УССР, ИТФ-87-152Р, Киев, 1987, 36 с.
17. Зубарев Д.Н., Морозов В.Г. Формулировка граничных условий к цепочке Боголюбова с учетом локальных законов сохранения. // *Теор. мат. физ.*, 1984, т. 60, No 2, с. 270–279.
18. Зубарев Д.Н., Морозов В.Г., Омелян І.П., Токарчук М.В. Объединение кинетического и гидродинамического подходов в теории плотных газов и жидкостей. Препринт Ин-та теор. физики АН УССР, ИТФ-88-102Р, Киев, 1988, 25 с.
19. Dufty J.W., Mo K.C., Gubbins K.E. Models for self-diffusion in the square well fluid. // *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 94, No 4, p. 3132–3140.
20. Garland G.E., Dufty J.W. Bound state contributions to transport coefficients. // *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 95, No 4, p. 2702–2716.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Михайло Васильович Токарчук
Йосип Андрійович Гуменюк

Виведення рівнянь гідродинаміки для густих сумішей
газів зі сходинковою взаємодією між частинками

Роботу отримано 19 серпня 2004 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені