

УДК 541.12 + 536.7

Молекулярный транспорт в узких каналах

Ю. К. Товбин, Р. Я. Тугазаков, В. Н. Комаров

ЮРИЙ КОНСТАНТИНОВИЧ ТОВБИН — доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией теории физико-химических процессов ФГУП «НИФХИ им. Карпова». Область научных интересов: физическая химия. E-mail tovbin@cc.nifhi.ac.ru

РЕНАТ ЯМИЛОВИЧ ТУГАЗАКОВ — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории теории физико-химических процессов ФГУП «НИФХИ им. Карпова». Область научных интересов: динамика течений газа в нано- и макромасштабах, ударные волны, горение. E-mail renatsan@jandex.ru

ВЛАДИМИР НИКОЛАЕВИЧ КОМАРОВ — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории теории физико-химических процессов ФГУП «НИФХИ им. Карпова». Область научных интересов: физическая химия.

105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова.

Введение

Анализ динамики течения газообразных и жидких фаз в узких порах является ключевой задачей при исследовании процессов смачивания, пропитки и сушки дисперсных систем, а также процессов переноса веществ в различных грунтах. В последнее время современная технология, идя по пути миниатюризации, постоянно сталкивается с проблемой контроля и управления микротечениями газов и жидкостей (флюидов). Знание динамики течения газов и жидкостей в микроскопических системах важно для развития многих отраслей науки и техники, таких как нанотехнология, биофизика и микрохирургия, физикохимия поверхности и т.д.

В данной статье рассматриваются вопросы моделирования микроскопических течений флюидов и расчета процессов переноса молекул в пористых телах и вблизи поверхностей твердых тел.

Особенности переноса в узких порах

Прежде всего определим понятие «узкие поры». К узким порам принято относить поры шириной от 12 до 30 нм. (Размер узких пор указан относительно транспорта неполярных газов, по отношению к полярным молекулам размер будет больше.)

Во многих практических ситуациях плотность флюида в пористых системах может меняться в значительных пределах, в связи с чем необходим учет фазовых переходов, в том числе капиллярной конденсации, что представляет собой одну из сложнейших проблем теории переноса. Известно, что условия фазовых переходов расслаивания для веществ, адсорбированных в узких порах, существенно отличаются от условий сосуществования макроскопических фаз. Потенциал стенок пор меняет условия капиллярной конденсации, умень-

шая критическую температуру [1—5]. Эти условия сильно зависят от структуры пористой системы, и в первую очередь принципиальное значение имеет характерный размер пор. На условия конденсации адсорбата влияют также неоднородность стенок пор [6] и распределение пор по размерам. В свою очередь фазовые распределения адсорбата, как и структура пористой системы, влияют на все его динамические характеристики.

Анализ фазовых диаграмм расслаивания адсорбата в щелевидных и цилиндрических порах [7—10] показал, что размер пор влияет на критическую температуру при ширине поры менее 30—40 диаметров молекулы адсорбата в щелевидных порах и 70—80 диаметров молекулы адсорбата в цилиндрических порах. Характер фазовых диаграмм зависит от соотношения потенциалов взаимодействия молекул адсорбата со стенками пор и между собой [8, 11]. Скорость снижения критической температуры возрастает с усилением взаимодействия адсорбата со стенками пор.

На распределение молекул по сечению узких пор [5, 12] и на агрегатное состояние флюида и соответственно на механизм его транспорта сильное влияние оказывает потенциал поверхностных сил, действующих на стенки пор, что нарушает исходные положения стандартных гидродинамических уравнений. Уравнения гидродинамики не применимы к процессам переноса в узких порах из-за наличия резких градиентов плотности и скоростей как по нормали к поверхности, так и вдоль направления течения, если реализуется капиллярная конденсация. В таких порах все транспортные характеристики адсорбата отличаются от их значений в объемах паровой и жидкой фаз.

Моделирование динамики течения в узких порах

Теоретический расчет динамических характеристик потоков в узких порах в широком диапазоне заполнений

пор (от газообразного до жидкого состояний) и температур затруднен. Некоторый прогресс достигнут в отношении разреженных газов [13], но для плотных газов и жидкостей задача остается сложной.

Коэффициенты самодиффузии и сдвиговой вязкости адсорбата рассчитываются преимущественно методом молекулярной динамики [14—20]. С точки зрения возможности исследования переноса в молекулярных системах наноразмерного масштаба метод имеет недостаток, который заключается в значительном расхождении временной шкалы, допустимой современным методом молекулярной динамики, 10^{-12} — 10^{-9} с, и наилучшего времени разрешения в экспериментах по смачиванию, $>10^{-3}$ — 10^{-1} с. Кроме того, строгие молекулярные методы расчета недостаточно пригодны для описания динамики смачивания в реальных условиях, поскольку при моделировании процесса переноса в наномасштабных молекулярных системах в очень малых временных интервалах ($\sim 10^{-12}$ — 10^{-9} с) могут проявляться большие флуктуации давления и других физических величин. Обычно для практических расчетов используются традиционные уравнения гидродинамики, справедливые для временного интервала более 10^{-4} с, что явно не соответствует процессам переноса в наномасштабных системах. Расчет с использованием в методе молекулярной динамики трехчастичных потенциалов взаимодействия (которые к настоящему времени еще недостаточно изучены) также представляет собой сложную задачу, решение которой не обеспечивается быстродействием даже современных суперкомпьютеров и программ распараллеливания решений. Наиболее приемлемый путь исследования динамики транспорта молекул в порах и смачивания поверхностей в реальных условиях — моделирование поведения системы на временной шкале 10^{-9} — 10^{-4} с.

В настоящее время для описания потоков газообразных и жидких фаз в пористых системах используются гомогенные модели, основанные на эмпирических зависимостях типа закона Дарси, а для исследования процессов переноса массы, импульса и энергии в отдельных порах применяются упрощенные варианты уравнений Навье—Стокса. Решение задачи контроля и управления микротечениями флюидов невозможно без детального исследования природы и особенностей механизмов транспорта. Общим подходом к решению таких задач является отказ от описания течения флюида как сплошной среды и переход к описанию течения на молекулярном уровне во всей рассматриваемой области течений, включая области около границ раздела фаз.

Считается, что в узких порах могут реализовываться те же режимы течений адсорбата, которые установлены для потоков паров и жидкостей в макроскопических каналах [21—25]: 1) кнудсеновской поток при большом разрежении газа, 2) вязкий поток в широком диапазоне плотностей, 3) переходный режим в промежуточной области, 4) поверхностный поток при наличии адсорбционной пленки, 5) объемный поток жидкого адсорбата, 6) течение под действием капиллярных сил, обуслов-

ленных различной кривизной менисков с разных сторон жидкой фазы. В зависимости от плотности флюида, потенциала взаимодействия адсорбат—адсорбент и соотношения между длиной свободного пробега молекул и характерного размера пор преобладает тот или иной механизм течения. Общий поток представляется в виде независимых друг от друга вкладов указанных механизмов. Для описания каждого механизма переноса используются свои молекулярные модели. Как правило, области их применимости не перекрываются. В рамках современной кинетической теории [26—30] не представляется возможным провести последовательно расчеты разных типов течений с единых позиций для условий широких областей температур и плотностей, поэтому расчеты проводятся отдельно для жидких и газовых потоков.

В узких порах шириной от 1 до 30 нм течение флюида происходит целиком в области, которая для обычных условий применения уравнений Навье—Стокса относится к «пограничному слою» (в этой области существенна роль межмолекулярных взаимодействий). События в пограничном слое разыгрываются на пространственном масштабе нанометрового диапазона и на временах 10^{-11} — 10^{-4} с. Это именно те области, в которых осуществляются процессы современных нанотехнологий различной ориентации. В первую очередь это процессы, протекающие на поверхностях раздела фаз и/или при формировании твердых фаз (пленок), а также транспорт в пористых телах и смачивание и растекание капель на открытых поверхностях.

Микрогидродинамический подход к описанию течения в узких порах

Для последовательного учета реальных физических факторов, присущих узким порам (ограниченность пространства шириной до нескольких десятков молекулярных диаметров и сильное влияние потенциала стенки пор, в результате чего коэффициенты переноса сильно зависят от локальных значений концентраций молекул и температуры), естественно использовать молекулярные модели и методы физической кинетики [26—30], которые одновременно обеспечили бы правильное описание динамики течения газовой и жидкой фаз и характер распределения молекул в каждой из фаз в условиях сильно энергетически неоднородного поля стенок пор. Простейшая молекулярная модель, удовлетворяющая таким требованиям, — модель решеточного газа [31, 32]. В этой модели объем рассматриваемой системы разбивается на ячейки, которые по размеру совпадают с атомами и молекулами сферической формы, из которых состоит газообразное или жидкое вещество. Модель учитывает собственный объем молекул и межмолекулярные взаимодействия. Она применима для расчетов процесса течения флюида в широких интервалах концентраций (от газа до жидкости) и температур, включая критическую область фазового перехода, и обеспечивает описание распределения молекул в узких порах как в отсутствие капиллярной конденсации, так и при ее наличии.

Элементарный процесс перемещения молекулы в соседние свободные узлы (вакансии) описывается обобщенной моделью переходного состояния Эйринга [33], которая трактует перескок молекулы как активационный процесс преодоления барьера [34], создаваемого соседними молекулами. Вероятностное описание перескоков предполагает наличие некоего термостата, окружающего молекулу, который передает ей импульс и энергию для движения. Такое представление соответствует процессам миграции частиц на поверхностях и в объемах твердых тел, атомы которых неподвижны в пространстве и представляют собой реальный термостат для движущихся частиц, но применительно к потокам газовых и жидких фаз эта модель недостаточна из-за необходимости учета движения термостата.

Для описания потоков молекул в узких порах предложен микрогидродинамический подход, который позволяет построить уравнения переноса молекулярных потоков в узких порах и вблизи открытых поверхностей. Соответствующая система кинетических уравнений [35, 36], несмотря на формальное совпадение записи локальных функций распределения концентраций с обычными гидродинамическими уравнениями, существенно отличается от них: 1) кинетическая система уравнений является разностной, а не дифференциальной; 2) система уравнений для каждой ячейки не ограничивается только концентрационными функциями распределения, а включает в себя уравнения для парных корреляционных функций (которые всегда нелокальны, так как относятся к разным ячейкам); 3) уравнения содержат нелокальные диссипативные коэффициенты, отражающие влияние многочастичных конфигураций соседних молекул; 4) исходной информацией для построения системы уравнений являются только параметры межчастичных потенциалов. Этот подход приводит к уравнениям типа Навье—Стокса [37], в которых коэффициенты переноса и уравнение состояния вещества рассчитываются в рамках модели решеточного газа. Согласно этому подходу коэффициенты переноса (диссипативные коэффициенты) и уравнение состояния зависят от локальных значений плотности флюида и от температуры.

Построение диссипативных коэффициентов

Коэффициенты переноса, построенные на базе обобщенной модели переходного состояния [33], обеспечивают самосогласованное описание потоков частиц, импульса и энергии в широком интервале концентраций и температур, включая область фазовых переходов, в том числе и критическую область, что позволяет использовать их для расчетов потоков в условиях капиллярной конденсации частиц в узких порах. Выражения этих коэффициентов согласуются с известными уравнениями молекулярно-кинетической теории газов в случае предельно малой области концентраций, $\theta \approx 10^{-4}—10^{-3}$, и концентрации жидкостей $\theta \approx 1,0$ (здесь θ — безразмерная плотность — вероятность заполнения ячейки), а также обеспечивают получение температурных зависимостей кинетических коэффициентов, характерных для

разреженных газов и жидкостей [29]. Принципиально важным является самосогласованность используемых уравнений, полученных на базе модели решеточного газа, с описанием равновесного состояния [31, 38].

В работах [39—41] было показано, что модель решеточного газа хорошо воспроизводит молекулярно-динамические расчеты диссипативных коэффициентов и позволяет проводить исследования процесса переноса газов и жидкостей для условий низких температур и в случае сильного притяжения адсорбата стенками поры по сравнению с методом молекулярной динамики.

Способ расчета концентрационных характеристик диссипативных коэффициентов плотных флюидов в узких порах с использованием модели решеточного газа основан на представлении о достижении локального равновесия по скоростям молекул. Такое приближение оправдано в случае достаточно высоких плотностей молекул: оно применимо к жидкоподобным системам [26—30] в интервале $(0,01—0,03) < \theta < 1,0$. При $\theta < 0,01$ данная модель требует уточнения. Согласно оценкам в узких порах плотность разреженной системы на два порядка больше, чем в объеме газа, соответственно в узких порах быстрее устанавливается равновесие в результате столкновений молекул. Модель решеточного газа позволяет получить оценки динамических характеристик, хотя в ней не учитываются эффекты, связанные с дисперсией скорости молекул. Эффективность модели была продемонстрирована расчетами коэффициентов самодиффузии и сдвиговой вязкости в сравнении с расчетами по методу молекулярной динамики [39—41].

Исследование динамических режимов течения (пример численного анализа динамики транспорта молекул)

Микрогидродинамические уравнения были использованы для численного анализа динамики импульсного возмущения областей в узких порах с газообразными и жидкими фазами, которое сопровождается дроблением границ раздела фаз, и динамики нестационарных течений плотного флюида при наличии микронеоднородностей стенок поры [42—47]. Этот подход особенно удобен для изучения начальных этапов нестационарных процессов транспорта плотного флюида вдоль оси канала и пор во временном диапазоне от пико- до миллисекунд. Были исследованы динамические режимы течения одноатомного газа (аргона) в щелевидных порах разной ширины при заданном перепаде давления на концах поры. Ниже приведен расчет процесса течения флюидов аргона в узких углеродных каналах.

И с х о д н ы е д а н н ы е. Щелевидные поры шириной H ($4—16\lambda$) и длиной L (от 10 до $10^2\lambda$) (λ — линейный размер расчетной ячейки размером порядка диаметра молекулы) при средних численных концентрациях $0,03—0,99$. Начальные поля концентраций и скоростей в случае отсутствия фазового перехода одинаковы для всего расчетного поля; начальная скорость течения u принималась либо постоянной по сечению поры ($u \approx 10^{-3}$ м/с) или же в виде профиля Пуазейля. Профиль

концентраций для сечения x определялся при условии постоянства давления в этом сечении. Задавались приращения давления по длине поры $\Delta p/p_0 \approx 10^{-5} - 10^{-2}$, где $p_0 = 1$ атм, или вводилось возмущение со скоростью движения флюида в центральном сечении поры порядка $10^{-3} - 10^{-4}$ м/с. Данное течение представляет движение молекул в сильно неоднородной среде.

Значения параметров течения на левой и правой границах поры со временем корректировались с учетом их значений в центральной части до получения стационарной картины течения. Исследовались разные варианты фазового состояния флюида.

Для случая реализации фазовых переходов начальные значения параметров течения задавались по длине поры в виде областей с кусочно-постоянными значениями, соответствующих жидкой или газообразной фазе.

В расчетах использованы параметр межатомного взаимодействия аргона в углеродной поре $\varepsilon = 1,0$ кДж/моль, $Q_1 = 9,2\varepsilon$, $Q_2 = Q_1/8$, где Q_1 и Q_2 — удельная энергия взаимодействия со стенкой молекул, находящихся в 1-ом и 2-ом слое, соответственно [59]. Принималось, что в переходном состоянии взаимодействие атомов аргона отличается от взаимодействия в основном состоянии, $\varepsilon^* = \varepsilon/2$.

Результаты расчета. На рис. 1 показаны профили плотности и скорости течения флюида вдоль оси щелевидной поры шириной в 10 монослоев атомов

аргона при средних плотностях флюида вдоль сечения поры ($\theta = 0,15$ и $0,9$) при двух температурах (100,8 и 393,3 К). При высокой температуре атомы аргона почти равномерно распределены в центре поры как в состоянии пара (рис. 1а), так и в плотной фазе (рис. 1б). Однако во всех случаях расчеты показывают повышение плотности аргона вблизи стенок пор.

При низких температурах выявляется резкая анизотропия плотности по нормали к поверхности стенки поры (рис. 1а). Первый слой атомов аргона практически заполнен, тогда как в газовой фазе (рис. 1) атомы аргона находятся в разреженном состоянии. Распределение плотности атомов Ag симметрично относительно центра поры. Плотности жидкой фазы при обеих температурах соизмеримы между собой (рис. 1б), но наблюдаются большие различия в распределении: при высокой температуре плотность атомов аргона вблизи стенок меньше, и при высокой температуре плотность выше, чем при низкой температуре.

Профили скорости гидродинамических потоков зависят от температуры и от общей плотности флюида. Для паровой фазы наблюдается пристеночное торможение потока, а в центральной части поры поток относительно слабо зависит от расстояния от стенки поры (рис. 1в). В жидкой фазе при низкой температуре поток практически заморожен в трех монослоях от каждой из стенок поры (скорость очень мала), а в центральной части скорость потока слабо зависит от температуры

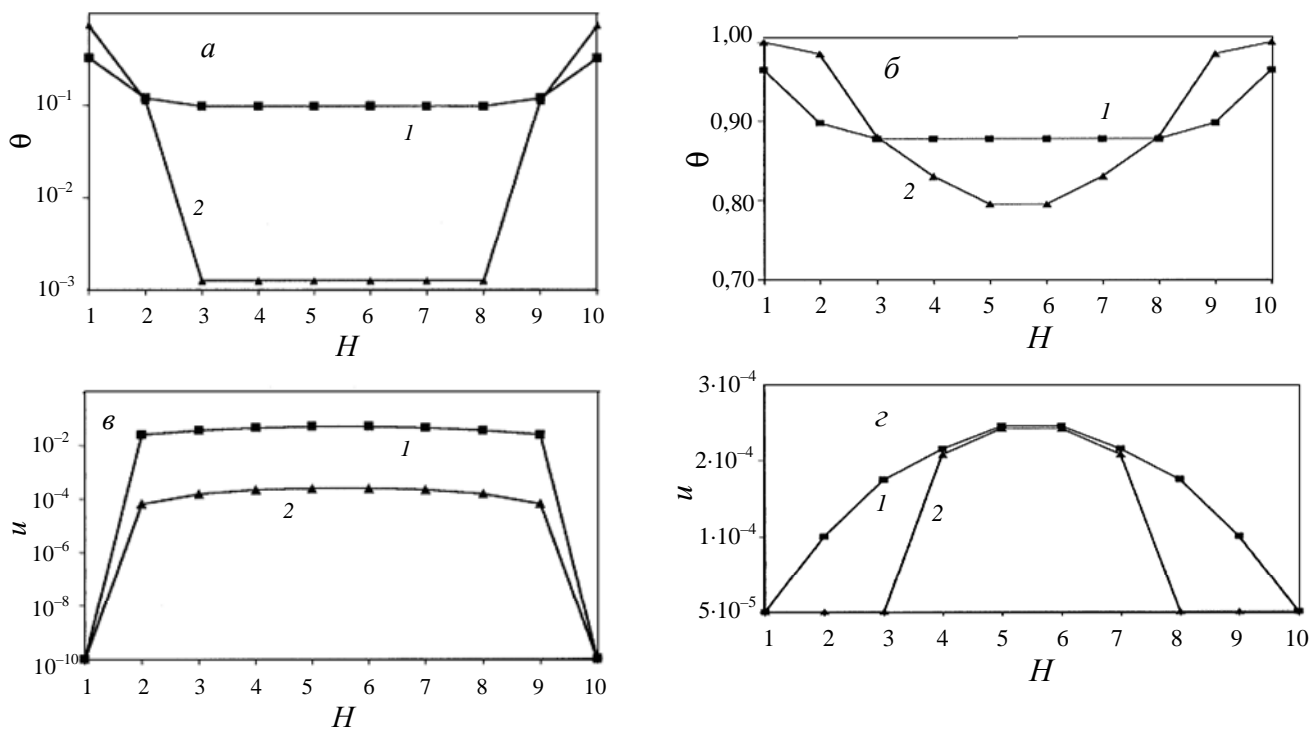


Рис. 1. Профили распределения атомов аргона при его средней плотности 0,15 (а) и 0,9 (б) и профили локальных микрогидродинамических скоростей для состояния плотного пара (в) и разреженной жидкости (г) в углеродной поре шириной в 10 монослоев аргона Ag для двух значений температуры:

1 — 393,3 К; 2 — 100,8 К

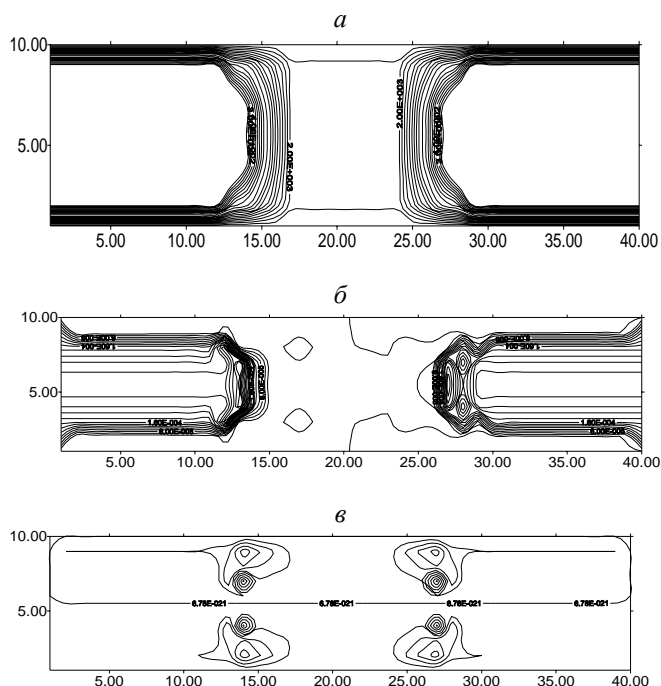


Рис. 2. Квазистационарное движение атомов аргона в состоянии разреженной жидкости в щелевидной поре:

a — распределение концентрации атомов аргона; *b* — поле продольной скорости u вдоль оси щелевидной поре; *v* — поле поперечной скорости v по нормали к стенке в щелевидной поре

(рис. 1г, кривая 2). Профиль скорости атомов аргона в состоянии жидкости при высоких температурах можно условно аппроксимировать параболической зависимостью от номера слоя (рис. 1г, кривая 1), что отвечает традиционным представлениям о потоке Пуазейля [21—25].

На рис. 2 представлены поля плотности (*a*) и компонент газодинамической скорости u (*b*) и v (*v*) на оси x и y , соответственно, для течения флюида аргона в режиме фазового перехода при развитии капиллярной конденсации (температура 100 К, параметр латерального взаимодействия $\beta\epsilon = 1,18$, средняя по сечению концентрация $\theta_{Ar} = 0,6$). Первоначально (в момент $t = 0$) аргон в состоянии разреженной жидкости находится в центральной части поры, а слева и справа ее окружает газ. Дальнейшее движение флюида аргона рассчитывается по уравнениям типа Навье — Стокса, что приводит к установлению на концах поры одномерного слоистого течения. Рис. 2б иллюстрирует, насколько меняется первоначальный профиль скорости потока, соответствующей уравнению Пуазейля, на стенке при $x = 1$ по сравнению с профилем скорости при $x = 5$. При подходе к границе области фазового перехода ($x = 15$) реализуется сложное двумерное течение. Видно, что помимо первоначальной завихренности потока в равновесии находятся еще дополнительные зоны завихренности и зоны отрицательных значений компонент скорости. Скорости в разных половинах поры направлены навстречу друг другу (рис. 2в). Анализ ситуаций, представленных на рис. 2б и

2в, показывает, что газ слева от центра поры, втекая в жидкую среду, сильно тормозится. Сама жидкая среда медленно движется вдоль оси x слева направо.

Влияние на течение флюида аргона энергетических неоднородностей стенок поры, обусловленных наличием ступенек, уменьшающих ширину поры, иллюстрируют рис. 3 — поля концентрации атомов аргона, и рис. 4 — поля продольной компоненты скорости флюида, движущегося слева направо (в плоскости чертежа). В начальный момент времени флюиду сообщается скорость $u = 0,5$ м/с вдоль оси x . (На рис. 4 положительные значения компоненты скорости вдоль оси x показаны сплошными линиями, отрицательные — пунктирными) и в начальный момент флюид распределен равномерно в поре со ступеньками. Влияние ступеньки распространяется на три монослоя вдоль оси x .

При малых временах движения $t_1 = 1$ нс равновесное распределение концентрации сильно нарушается вблизи ступеньки ($45 < x < 60$). Слева ($0 < x < 45$) и справа ($60 < x < 92$) от ступеньки начальное равновесное состояние изменяется в результате движения в поре всего флюида. Видно, что при обтекании флюидом ступенек за ними появляются две области, где сильная волна разрежения

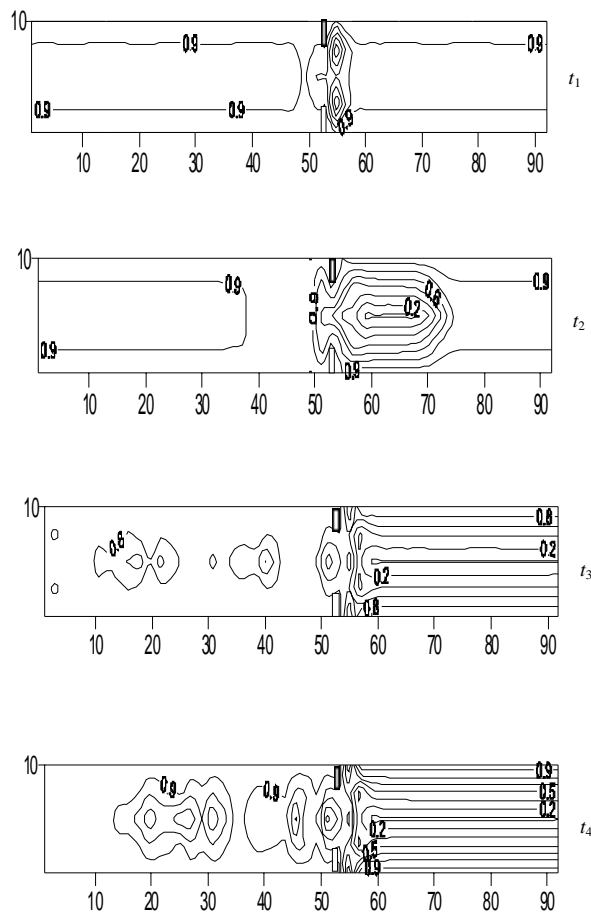


Рис. 3. Изолинии плотности атомов аргона при протекании жидкости через сужение щелевидной поры углерода шириной в 10 монослоев атомов аргона для четырех временных моментов $t_1—t_4$

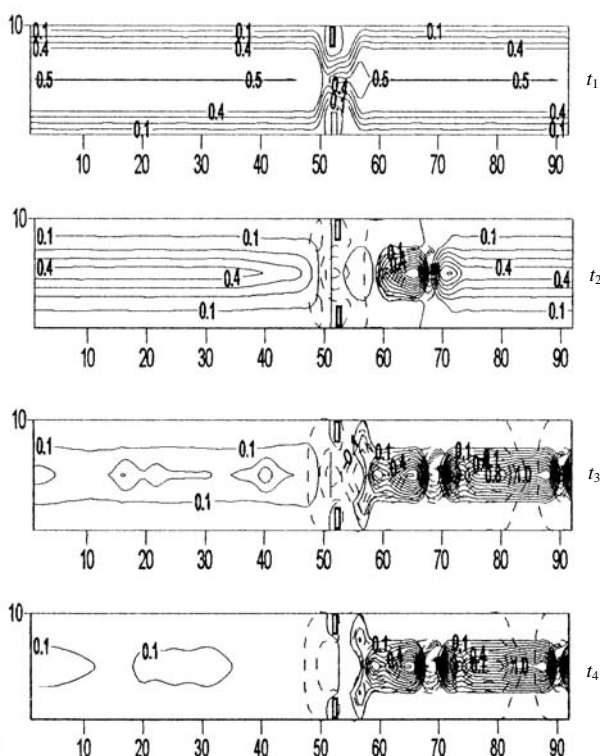


Рис. 4. Изолинии продольной скорости $u = 0, -0,03, -0,01, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7$ м/с в поре со ступеньками для четырех интервалов времени от начала процесса

переводит жидкую фазу в парообразную из-за значительного снижения концентрации в волне разрежения. При $x = 54$ на противоположных стенках поры образуются два микропузырька с концентрацией $\theta \approx 0,4$ в центре поры. Таким образом, при прохождении ступеньки плотность флюида понижается более чем в два раза (эффект дросселирования потока на микронеоднородностях стенок поры), поэтому можно говорить об изменении фазового состояния флюида при механическом воздействии. Затем эти области с низкой концентрацией сливаются в единую область, которая располагается в центре поры.

В момент $t_2 = 20$ нс возмущение, генерируемое ступенькой, распространяется на область $35 < x < 75$. При этом слева ($x < 34$) и справа ($x > 75$) от этой области наблюдается изменение начального равновесного состояния под влиянием вязких сил, действующих на движущийся флюид со стороны стенки. Видно, что паровая фаза, образующаяся за ступенькой по центру поры, начинает проникать влево от ступеньки ($50 < x < 53$), что изменяет характер течения флюида при $1 < x < 52$. Справа от ступеньки происходит слияние двух пузырей в один большой, концентрация в нем атомов аргона изменяется от значения, отвечающего почти разреженному газу, до $\theta = 0,8$.

При дальнейшей эволюции течения в моменты времени $t_3 = 50$ нс и $t_4 = 100$ нс вязкие силы разрывают

флюид слева от ступеньки на отдельные пузырьки с концентрацией $\theta = 0,55$ в центре поры (отметим, что у стенок концентрация флюида во все моменты времени практически равна единице). Справа от ступеньки устанавливается слоистое течение (пленочный режим) при относительно малой концентрации атомов аргона в центре поры ($\theta < 0,1$); у стенки поры создается высокая концентрация и возникает резкий градиент концентрации ($\theta = 0,9999$ для поверхностного слоя и $\theta = 0,7$ для следующего слоя).

Иначе, чем поле концентрации, ведет себя поле продольной компоненты скорости u . В момент времени t_1 в центральной части поры флюид движется со скоростью $0,4$ м/с, а около стенок из-за действия притягивающего потенциала стенки и фактора пристеночной вязкости скорость снижается до $0,1$ м/с.

В области ступеньки происходит сложная перестройка течения. В момент t_2 скорость флюида, обтекающего ступеньку, в волне разрежения возрастает до $1,1$ м/с (область $58 < x < 68$). В то же время слева от ступеньки по длине поры распространяются возмущения (волна сжатия), которые тормозят первоначально движущийся флюид в области $0 < x < 47$. При $48 < x < 54$ эти возмущения увлекают поток флюида влево.

На временах порядка t_3, t_4 слева от ступеньки ($0 < x < 45$) скорость флюида положительная, т.е. в плоскости чертежа флюид движется слева направо и проникает через горловину, образованную ступеньками. Справа от ступеньки ($55 < x < 92$) продольная скорость знакопеременная, причем знакопеременность проявляется в центральной части поры, ширина которой равна размеру горловины, образованной ступеньками.

Сопоставление полей скоростей (рис. 4) и концентраций (рис. 3) показывает, что если справа от ступеньки поле концентрации выходит на новое квазистационарное состояние, то скорость в соответствующих точках поры продолжает меняться, т.е. поле концентрации более консервативно, чем поле скорости, и основной силой, формирующей его, в рассматриваемом случае являются поверхностные силы. Слева же от ступенек устанавливается более равномерный поток флюида, хотя концентрация по ширине поры претерпевает колебания. Иначе говоря, отдельные пузырьки, существующие при $0 < x < 50$, взаимодействуют между собой, вызывая тем самым колебания скорости справа от ступеньки. В результате слева и справа от ступеньки под действием вязких поверхностных сил и сил инерции возникает сложное взаимосвязанное течение, далекое от стационарного состояния. Отметим, что слоистый характер течений, отчетливо видимый для момента времени t_2 , сохраняется около стенок и при следующих двух моментах времени (они не представлены здесь, чтобы сконцентрировать внимание на эволюции центральной части, отражающей релаксацию процесса на примере изолинии $\theta = 0,1$ — с течением времени область, охватываемая ею, существенно уменьшается).

На полях скоростей в области, где модуль скорости приближается к нулю, наблюдаются пересечения изоли-

ний с отрицательными и положительными значениями. Этот физически некорректный факт объясняется погрешностями процедуры сглаживания в использованных стандартных программах графопостроителя.

Течение флюида в узких порах имеет ряд особенностей.

В случае сильного притяжения молекул к стенкам формируется плотная пленка адсорбированных молекул, которые удерживаются на стенке и практически не участвуют в потоке флюида. В ограниченном пространстве поры скорость скачкообразно меняется от слоя к слою, что можно трактовать как наличие тангенциальных разрывов в профиле скорости.

Профиль скоростей течения плотной фазы при высоких температурах можно аппроксимировать искаженной параболой. При тех же условиях в разреженной фазе возникает эффект скольжения молекул поверхностного слоя.

В узких порах отсутствует вязкий поток газообразной фазы, если стенки поры притягивают молекулы. Вместо этого осуществляется только пленочное течение, и вклад поверхностного потока велик по сравнению с потоком, проходящим через среднюю часть поры. Переходный режим между пленочным и объемным жидкофазным течением сильно зависит от начальных условий и требует более детального исследования в виду сложного характера перераспределения скоростей вдоль и по нормали к стенкам поры в переходном режиме.

Метод численного анализа динамики течения использован для исследования влияния потенциала стенки поры на характеристики молекулярных потоков [48].

Заключение

Предложенный метод численного анализа позволяет детально контролировать потоки молекул в узких порах, в том числе в сложных пористых системах, исследовать взаимосвязь поверхностного и объемного потоков; смену режимов течений от пленочного до сплошного при объемном заполнении поры в случае капиллярной конденсации; устойчивость течения вблизи фазовых переходов и характеристики потоков в разных режимах [49]. С развитием данного направления появится возможность исследовать детали процессов поверхностного растекания жидких пленок и связанные с этим динамические характеристики вязкости, поверхностного натяжения и переноса тепла на открытых (непористых) поверхностях.

Из полученных результатов следует, что традиционные допущения о постоянстве диссипативных коэффициентов при переносе в узких порах в общем случае не верны. При анализе экспериментальных данных необходимо учитывать достаточно сильную концентрационную зависимость динамических характеристик адсорбата в узких порах, обусловленную влиянием потенциалов взаимодействия молекул со стенками пор и друг с другом.

Проведенные исследования показали, что при описании транспорта плотных флюидов в узких порах нельзя пренебрегать эффектом их скольжения вдоль стенок

пор. Ранее этот эффект рассматривался только применительно к разреженным газам, в которых определяющую роль играет зеркальное отражение молекул от стенки. В плотном флюиде эффект скольжения обусловлен поверхностной подвижностью молекул вдоль стенки. Напомним, что обычно в газо- и гидродинамических задачах при постановке граничных условий на стенках поры приравнивают нулю значения продольной и вертикальной компонент скорости флюида, исходя из предположения, что частицы вещества так сильно притягиваются стенками, что они неподвижны [48], однако такое условие не согласуется с понятиями «поверхностная подвижность» и «поверхностный поток» молекул [21, 24, 25].

Предложенный подход применим для описания течения как в узких порах, так и в широких, вплоть до объемных фаз. При этом система уравнений автоматически переходит в традиционные уравнения гидродинамики типа уравнений Навье—Стокса с переменными диссипативными коэффициентами, зависящими от текущих значений концентрации и температуры флюида.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 06-03-32031а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Fisher M.E., Nakanishi H. J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 5857—5871.
2. Nakanishi H., Fisher M.E. Ibid., 1983, v. 78, p. 3279—3293.
3. Tarasona P., Marconi U.M.B., Evans R. Molec. Phys., 1987, v. 60, p. 573—602.
4. de Kreizer A., Michalski T., Findenegg G.H. Pure Appl. Chem., 1991, v. 63, p. 1495—1507.
5. Tovbin Yu. K., Votyakov E.V. Langmuir, 1993, v. 9, p. 2652—2660.
6. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. Ж. физ. химии, 1994, т. 68, № 2, с. 287—295.
7. Gelb L.D., Gubbins K.E., Radhakrishnan R., Sliwinski-Bartkowiak M. Rep. Prog. Phys., 1999, v. 62, p. 1573—1662.
8. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. Изв. АН. Сер. хим. 2001, № 1, с. 48—56.
9. Votyakov E.V., Tovbin Yu.K., MacElroy J.M.D., Roche A. Langmuir, 1999, v. 15, p. 5713—5721.
10. Вишняков А.М., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н., Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. Ж. физ. химии, 2000, т. 74, № 3, с. 501—506.
11. Товбин Ю.К. Тр. IX международной конф. по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии «Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции». М.: ИФХ РАН, 2001, с. 27—31.
12. Товбин Ю.К. Там же, с. 11—17.
13. Борисов С.Ф., Балахонов Н.Ф., Губанов В.А. Взаимодействие газов с поверхностью твердого тела. М.: Наука, 1988, 200 с.
14. Todd B.D., Evans D.J. J. Chem. Phys., 1995, v. 103, p. 9804—9815.

15. MacElroy J.M.D. J. Chem. Phys., 1994, v. 101, p. 5274—5281.
16. Todd B.D., Daviss P.J., Evans D.J. Phys. Rev. E, 1995, v. 51, p. 4362—4373.
17. Travis K.P., Evans D.J. Ibid., 1996, v. 55, p. 1566—1576.
18. Travis K.P., Todd B.D., Evans D.J. Physica A, 1997, v. 240, p. 315—327.
19. Akhmatkaya E., Todd B.D., Davis P.J., Evans D.J., Gubbins K.E., Pozhar L.A. J. Chem. Phys., 1997, v. 106, p. 4684—4699.
20. Mansour M.M., Baras F., Garsia A.L. Physica A, 1997, v. 240, p. 255—270.
21. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: изд-во АН СССР, 1962, 252 с.
22. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964, 134 с.
23. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982, 320 с.
24. Самтерфильд Ч.Н. Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976, 240 с.
25. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. N.Y.: J. Willey & Sons, 1984.
26. Лившиц Е.М., Пятаевский Л.П. Теоретическая физика. Т. X. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979, 527 с.
27. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1968, 520 с.
28. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976, 554 с.
29. Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Издательство ИЛ, 1961, 929 с.
30. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979, 400 с.
31. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ—твердое тело. М.: Наука, 1990, 288 с.
32. Хилл Т.Л. Статистическая механика. М.: Издательство ИЛ, 1960, 485 с.
33. Liu Y., Wang Q., Wu T., Zhang L. J. Chem. Phys., 2005, v. 123, № 23, p. 234701—711.
34. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Издательство ИЛ, 1948, 583 с.
35. Товбин Ю.К. Хим. физика, 2002, т. 21, № 1, с. 83—93.
36. Товбин Ю.К. Ж. физ. химии, 2002, т. 76, № 1, с. 76—83.
37. Айзеншиц Р. Статистическая теория необратимых процессов. М.: Издательство ИЛ, 1963.
38. Tovbin Yu.K. Progr. Surface Sci., 1990, v.34, № 1—4, p. 1—236.
39. Товбин Ю.К., Гвоздева Е.Е., Еремич Д.В. Там же, 2003, т. 77, № 5, с. 878—883.
40. Товбин Ю.К., Васюткин Н.Ф. Ж. физ. химии, 2002, т. 76, № 2, с. 319—324.
41. Товбин Ю.К., Жидкова Л.К., Комаров В.Н. Там же, 2003, т. 77, № 8, с. 1367—1374.
42. Товбин Ю.К., Тугазаков Р.Я. Теор. основы хим. технол., 2000, т. 34, № 2, с. 117—125.
43. Товбин Ю.К., Тугазаков Р.Я., Комаров В.Н. Там же, 2002, т. 36, № 2, с. 115—123.
44. Товбин Ю.К., Тугазаков Р.Я. Там же, 2002, т. 36, № 6, с. 563—576.
45. Tovbin Yu.K., Tugazakov R.Ya., Komarov N.V. Colloids and Surface. A, 2002, v. 206, № 1—3, p. 377—392.
46. Товбин Ю.К., Тугазаков Р.Я., Комаров В.Н. Математическое моделирование, 2001, № 7, с. 73—77.
47. Tovbin Yu.K., Tugazakov R.Ya., Komarov N.V. Fundamentals of Adsorption-7, IК International, Chiba-City, 2001, p. 1007—1014.
48. Берд Р., Стюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса. М.: Химия, 1974, 687 с.