01;03

Механизм возникновения неизотропного распределения при свободномолекулярном движении частиц в канале с шероховатыми стенками

© И.М. Курчатов, Н.И. Лагунцов, В.Н. Тронин

ОАО „Аквасервис“, Москва
Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва

Поступило в Редакцию 19 августа 2009 г.

Предложен механизм возникновения неизотропного распределения молекул по направлениям движения в каналах с шероховатыми стенками. На основе решения кинетического уравнения с модельным интегралом столкновений показано, что возникающий при перепаде давлений поток в случае многократного рассеяния молекул газа о шероховатости поверхности определяется законом Фика с эффективным коэффициентом диффузии, определяемым геометрической структурой системы неоднородностей канала.

Рассмотрение течения газа в нанопористых средах представляет значительный интерес, поскольку практически все используемые в настоящее время газоразделительные мембраны, как правило, имеют многослойную структуру, при этом один или несколько слоев являются нанопористыми. Композиционные нанопористые мембраны с каталитическими свойствами внутренней поверхности пор перспективны также для гетерогенного катализа [1]. Недавно открытые явления анизотропии газопереноса в нанопористых средах могут существенным образом изменить представления о течении газа в них. Величина анизотропии проницаемости нанопористых мембран, т. е. отношение проницаемости при одном направлении потока газа к проницаемости при обратном направлении потока, достигает нескольких раз [1–4].

Режим течения газа в нанопористых средах близок к свободномолекулярному, поэтому величина и характер течения определяются в основном взаимодействием молекул со стенками. Показано [1,2], что возможная причина возникновения эффекта анизотропии — шероховатость поверхности, приводящая к неизотропному распределению молекул по направлениям движения. Тогда для понимания возникновения эффектов анизотропии необходимо рассмотреть задачу о течении газа в канале с неоднородной поверхностью.

Течение газа в каналах с размерами до 100 nm и эффекты, возникающие в таких каналах, рассмотрены в работах [5–8]. Влияние поверхностных сил рассмотрено в [5], эффект увлечения молекул газа фононами твердого тела в [6]. В работе [7] рассмотрен эффект возникновения термомолекулярной разности давлений, в [8] — процесс разделения на мелкопористых мембранах с учетом влияния межфазных эффектов, возникающих при неизотермическом течении газа в порах. В указанных работах рассматривается течение газа в гладких каналах, а результаты обобщены на пористые мембраны. В работе [9] рассмотрены проблемы переноса в каналах с неоднородной поверхностью. Получено кинетическое уравнение с интегралом столкновений, полученным в рамках теории возмущений. Вместе с тем в этой работе не рассмотрен случай неизотропного распределения молекул по направлениям движения, обусловленного многократным рассеянием на шероховатостях, что вполне может реализоваться в случае шероховатых границ каналов [2].

В настоящей работе рассматривается решение задачи о течении газа в канале с неоднородной поверхностью с учетом многократного рассеяния в диффузионном приближении. Поскольку решение кинетического уравнения с граничными условиями для реальной пористой среды не представляется возможным, можно рассмотреть течение газа в некотором модельном представлении.

Рассмотрено свободномолекулярное двумерное течение газа в канале нанометрового размера с поверхностью, образованной параболическими лунками типа биллиарда Синая [10]. Глубина лунки b, ширина a, а диаметр канала l, будем считать, что $l > a \gg b$.

Введем координаты в канале $(x_n,\ \theta_n)$. Здесь x_n — координата частицы вдоль канала после n-го удара о стенку канала, θ_n — угол, на который отклонилась частица в канале после n-го удара, отсчитанный от оси канала. Предположим, что форма лунок, из которых состоит канал, описывается периодической зависимостью

$$X_n(x_n) = \chi(\xi), \qquad \xi = \left[\frac{x_n}{a}\right]. \tag{1}$$

Здесь [ ] обозначают целую часть числа.

В [9] показано, что стохастическое движение молекул в канале возникает тогда, когда критерий стохастичности K удовлетворяет условию

$$K = \max\left|\frac{d\xi_{n+1}}{d\xi_n} - 1\right| = \frac{2l}{a}\max\left(\frac{d^2\chi(\xi)}{d\xi^2}\right), \tag{2}$$

а для параболической дуги, когда

$$\chi = \frac{4b}{a}\xi(1-\xi); \tag{3}$$

условие стохастичности принимает вид

$$K = \frac{16bl}{a^2} > 1. \tag{4}$$

Таким образом, при выполнении условия (4), даже в случае зеркального отражения молекул от стенки канала, движение становится стохастическим, т. е. первоначально близкие траектории движения молекул после нескольких столкновений со стенками расходятся так, что угол между направлениями движения этих молекул может быть любым (рис. 1). Движение частицы при выполнении условия стохастичности можно описать с помощью уравнения Фоккера–Планка для плотности распределения вероятностей молекул по направлениям движения $w(\theta, t)$:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial\theta}\left[D(\theta)\frac{\partial w}{\partial\theta}\right], \tag{5}$$

$$D(\theta) = \frac{64b^2 v}{3a^2 l|\operatorname{tg}\theta|},$$

где $D(\theta)$ — коэффициент диффузии в пространстве углов.

Уравнение (5) определяет вероятность того, что частица, движущаяся в канале описанной формы, имеет скорость, направленную под углом θ к оси канала. Уравнение (5) позволяет определить функцию распределения частиц, проходящих через канал, при наложении на него внешнего градиента давления. Действительно, из сравнения уравнения (5) с кинетическим уравнением Больцмана следует, что левая часть (5) представляет собой интеграл столкновений, отвечающий релаксации частиц, т. е. диффузии частиц в пространстве углов, обусловленной столкновениями с поверхностью канала:

$$I_{st}[f] = \frac{\partial}{\partial\theta}\left[D(\theta)\frac{\partial f(v,\theta)}{\partial\theta}\right]. \tag{6}$$

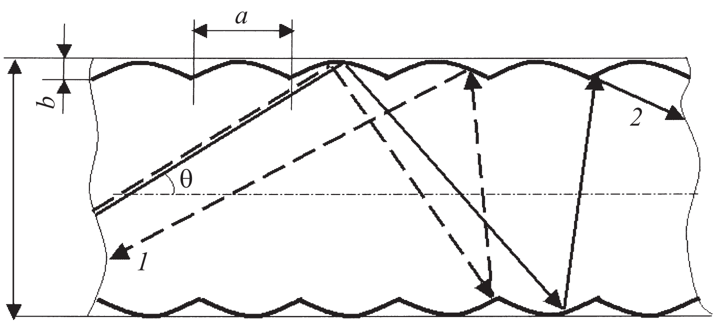

Рис. 1. Схема канала.

Из соотношений (1)–(4) следует, что интеграл столкновений (6) получен в случае большого числа упругих столкновений молекул со стенкой канала и, следовательно, учитывает эффекты многократного рассеяния молекул. Кинетическое уравнение, определяющее функцию распределения частиц в канале $f(\mathbf{v}, t)$, имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = I_{st}[f]. \tag{7}$$

Интеграл столкновений в правой части уравнения (7) обращается в ноль для любой функции распределения f, не зависящей от направления импульса $\mathbf{p}$, а не только для максвелловской функции распределения f_0. Это связано с предположением о неизменности величины импульса при рассеянии. Это соответствует нулевому приближению по величине m_1/m_2, m_1 — масса движущихся в канале частиц, m_2 — масса атомов поверхности канала. Таким образом, предполагается, что $m_1/m_2 \ll 1$. Релаксация по модулю импульса в этом случае появится, очевидно, в следующем порядке по параметру m_1/m_2.

Будем считать, что при отсутствии шероховатости стенок канала в нем устанавливается локально равновесное максвелловское распределение с плотностью $n(\mathbf{r})$, определяемой градиентом давления. Считая величину этого градиента малой, решение уравнения (7) будем искать в виде

$$f = f_0 + \delta f, \quad \delta f \ll f, \tag{8}$$

где f_0 — нормированное на плотность числа частиц распределение Максвелла по скоростям частиц.

Подставляя (8) в (7), в первом порядке по малому градиенту плотности числа частиц $n(\mathbf{r})$ получим уравнение, определяющее угловую зависимость функции распределения

$$\frac{\partial \delta f}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} f_0 = I_{st}[\delta f]. \qquad (9)$$

Рассматривая течения на временах, значительно превышающих время установления стационарного распределения, и предполагая, что

$$\delta f = f_0 w(\theta), \qquad (10)$$

т.е. считая распределение по углам и скоростям независимыми, можно получить

$$w(\theta) = \frac{3a^2 l}{64b^2} G \left| \ln\left(\frac{1}{\cos(\theta)} + \mathrm{tg}(\theta)\right) - \sin(\theta) \right|. \qquad (11)$$

Здесь G — величина градиента плостности газа $G = \Delta n/L$, L — длина канала. Найденное распределение есть поправка к симметричному распределению молекул по направлениям движения при наложении перепада давления ΔP в канале с биллиардной поверхностью длиной L. Симметричная часть распределения дает нулевой вклад в поток, и весь поток через канал определяется поправкой (11). Из рис. 2 видно, что $w(\theta)$ имеет максимум при углах, соответствующих перпендикуляру к оси канала; это означает, что шероховатость поверхности изменяет распределение вероятностей молекул по направлениям. А поскольку наиболее вероятны направления, перпендикулярные оси канала, шероховатость поверхности снижает поток, что находится в соответствии с экспериментом. Другим следствием подобного распределения является „запирание“ молекул внутри пористой среды; действительно, при большой вероятности молекулам иметь направления, перпендикулярные к оси канала, траектории доли молекул становятся почти замкнутыми в канале. Выражение для плотности потока газа в канале может быть найдено из уравнения

$$J = A \int\limits_{-\pi/2}^{\pi/2} w(\theta)\cos\theta d\theta = B(a, b, l)\frac{\Delta P}{L}, \qquad (12)$$

где A, B — константы.

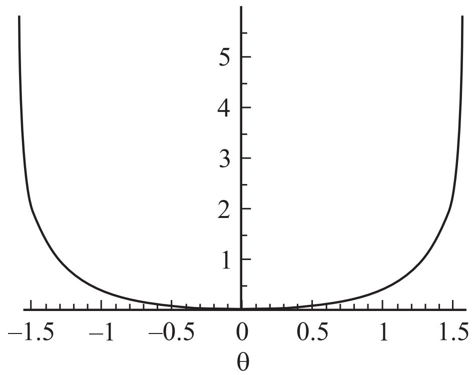

Рис. 2. Вид функции распределения молекул по направлениям $w(\theta)$.

Выражение (12) соответствует экспериментально наблюдаемой зависимости потока газа через капилляр и имеет вид уравнения фиковской диффузии. При решении задачи о свободномолекулярном течении газа в гладком канале с диффузной моделью взаимодействия молекул с поверхностью (коэффициент аккомодации равне единице) выражение для потока также имеет вид (12). Оба случая имеют одну общую черту — движение частиц в каналах стохастично. Это означает, что появление зависимости величины потока от длины канала есть следствие стохастического движения молекул.

Рассмотренный в настоящей работе механизм соответствует нулевому коэффициенту аккомодации. Это может реализоваться в случае упругого рассеяния на неоднородной повехности, т. е. когда время термализации много больше времени слета молекул с поверхности пористой среды.

Таким образом, в работе на примере рассмотрения модельной задачи о свободномолекулярном течении газа в канале с шероховатой границей показано, что зависимость величины потока от градиента давления возникает вследствие стохастического движения молекул газа в канале, а выражение для потока имеет вид первого уравнения Фика. Это, с одной стороны, доказывает эквивалентность подходов рассмотрения свободномолекулярного течения газа в канале методами стохастической динамики и кинетической теории газов, с другой стороны, это доказывает, что зависимость потока от давления есть следствие стохастического движения молекул.

Авторы благодарят В.Д. Бормана за обсуждение работы и ценные советы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 07-08-00461-а.

Список литературы

[1] *Курчатов И.М., Лагунцов Н.И., Цодиков М.В., Федотов А.С., Моисеев И.И.* // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 1.
[2] *Курчатов И.М., Лагунцов Н.И., Тронин В.Н., Уваров В.И., Боровинская И.П.* // Докл. АН. 2008. Т. 419. № 1.
[3] *Kamlendra Awasthi* et al. // Bull. Mater. Sci. 2006. V. 29. N 3. P. 261–264.
[4] *Магсумов М.И., Федотов А.С., Цодиков М.В.* и др. // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 142–152.
[5] *Ролдугин В.И., Жданов В.М.* // ЖТФ. 2006. Т. 76. В. 4. С. 45–52.
[6] *Борман В.Д., Крылов С.Ю., Просянов А.В., Харитонов А.М.* // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. С. 76–99.
[7] *Жданов В.М., Ролдугин В.И.* // Коллоидный журнал. 2002. Т. 64. № 1. С. 5–29.
[8] *Косых Е.В., Лагунцов Н.И., Николаев Б.И.* // ИФЖ. 1989. С. 437–441.
[9] *Meyerovich A.E., Stepaniants S.* // Physical Review B. 1995. V. 51. C. 23.
[10] *Заславский Г.М.* Стохастичность динамических систем. М.: Наука, 1984. 272 с.