

01;03

## Кинетические явления при течении газовой смеси в наноразмерных капиллярах. Влияние поверхностных сил

© В.И. Ролдугин,<sup>1</sup> В.М. Жданов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии РАН,  
119991 Москва, Россия  
e-mail: roldugin@phycha.ac.ru

<sup>2</sup> Московский инженерно-физический институт,  
115409 Москва, Россия  
e-mail: svetlova@istc.ru

(Поступило в Редакцию 16 марта 2005 г.)

Исследовано течение газовой смеси в ультратонких капиллярах, размер которых сопоставим с радиусом действия поверхностных сил. Учтено влияние поверхностных сил на перенос компонентов смеси в капиллярах. Показано, что влияние поверхностных сил носит двоякий характер. С одной стороны, необходимо учитывать больцмановское распределение плотности молекул в капилляре: этот фактор, как оказалось, может изменить примерно 20% от величины транспортных коэффициентов. С другой стороны, при наличии температурной неоднородности в газе появляется дополнительный кинетический вклад в транспортные коэффициенты. В этом случае коэффициенты переноса компонентов смеси под действием градиента температуры могут изменяться в несколько раз. При этом открывается новый механизм разделения компонентов смеси, связанный с различием потенциалов взаимодействия компонентов со стенками капилляра. Поверхностные силы изменяют и структуру феноменологических уравнений переноса компонентов, построенную на основе производства энтропии в неоднородном газе. Онзагеровская симметрия между перекрестными коэффициентами при этом сохраняется.

PACS: 51.10.+y, 61.46.Fg

### Введение

Хорошо известно [1–3], что при течении газовых смесей в тонких капиллярах под действием градиентов температуры или парциального давления компонентов смеси имеет место ряд физических эффектов: возникновение термомолекулярной разности давлений (ТРД) на концах капилляров, диффузионный бароэффект, разделение компонентов смеси, молекулы которых характеризуются различными массами, сечениями или коэффициентами аккомодации на стенке канала и т.д. Для каналов микронного и субмикронного размеров эти эффекты были успешно описаны в рамках классического уравнения Больцмана, причем было достигнуто хорошее согласие между теорией и экспериментом.

В последние годы сильно возрос интерес к изучению течения газов и газовых смесей в наноразмерных каналах. Это связано, с одной стороны, с созданием мембран нового поколения с нанометровыми каналами определенной геометрии, а с другой — с обнаружением необычного поведения газов в этих каналах. В частности, в ряде работ [4–7] отмечалось заметное повышение скорости переноса газа через капилляры и степени разделения компонентов смеси, особенно при пониженных температурах. Это увеличение транспортных коэффициентов кажется тем более удивительным, что течение газов в наноразмерных каналах происходит в свободно-молекулярном режиме, для которого существенно только взаимодействие молекул со стенками каналов.

Для объяснения наблюдаемых эффектов были предложены разные модели. Рассматривались вклады от поверхностной диффузии [5], увлечение газовых молекул фонами твердого тела на границе раздела газ-стенка [8,9], эффекты, связанные с квазиодномерностью наноразмерных каналов [10]. Этими эффектами, однако, не исчерпываются все возможные изменения характера переноса газа в нанометровых каналах.

В работе [11] было показано, что при свободно-молекулярном течении газов в наноразмерных капиллярах под действием перепадов температуры необходимо учитывать влияние поверхностных сил, действующих на молекулы в непосредственной близости от стенки. При течении жидкостей в ультратонких капиллярах эти силы определяют скорости термо- и диффузионного осмоса, величину механокалорического эффекта и скорость разделения компонентов смеси [12]. В случае неоднородного по температуре газа они естественным образом входят в левую часть линеаризованного кинетического уравнения Больцмана. Их учет сказывается на определении величины расхода газа через капилляр за счет градиента температуры и на величине возникающей в стационарном состоянии термомолекулярной разности давлений в объемах, соединенных пакетом наноразмерных капилляров [2,11].

Молекулы разных сортов, очевидно, по-разному взаимодействуют с поверхностью капилляра, поэтому поверхностные силы могут оказать влияние и на процесс разделения газовой смеси при ее течении в ультратонком капилляре. В настоящей работе рассматривается

влияние поверхностных сил на изотермическое и неизотермическое течение газовых смесей в наноразмерных капиллярах. Показаны существенное увеличение эффекта ТРД и возможность разделения газовых смесей за счет разности в потенциалах взаимодействия со стенкой капилляра молекул компонентов смеси. Особенно сильно этот эффект проявляется при течении газов под действием градиента температуры. Получены явные выражения для величины эффектов ТРД и разделения смеси в стационарном режиме, соответствующем обращению в нуль потоков компонентов через сечение капилляра. Обсуждается возможность определения параметров поверхностного взаимодействия молекула-стенка из совместных измерений эффектов ТРД и разделения смеси.

## Кинетическое уравнение

Рассмотрим течение многокомпонентной смеси в цилиндрическом капилляре при наличии градиентов давления  $\nabla p$ , температуры  $\nabla T$  и относительных концентраций  $\nabla y_\alpha$ , направленных вдоль оси  $z$  капилляра ( $y_\alpha = n_\alpha/n$ ,  $n_\alpha$  — число молекул компонента  $\alpha$  в единице объема,  $n = \sum_\alpha n_\alpha$ , греческими индексами обозначены номера компонентов смеси). Примем, что молекулы газа взаимодействуют с поверхностью стенок капилляра, находясь в поле с потенциалом  $U_\alpha(r)$ , где  $r$  — расстояние от центра капилляра. Потенциалы  $U_\alpha(r)$  отличны от нуля в непосредственной близости от стенок, т.е. при  $r \approx R$ , где  $R$  — радиус капилляра. Состояние газа опишем с помощью функций распределения  $f_\alpha(r, z, \mathbf{v}_\alpha)$  молекул компонентов смеси по скоростям  $\mathbf{v}_\alpha$ .

Будем считать, как это обычно делается [13,14], что функцию распределения  $f_\alpha(r, z, \mathbf{v}_\alpha)$  можно представить в виде

$$f_\alpha(r, z, \mathbf{v}) = f_\alpha^{(0)}(1 + \varphi_\alpha), \quad (1)$$

где  $\varphi_\alpha$  — поправки к локальным максвелл-больцмановским распределениям  $f_\alpha^{(0)}$ , имеющим в нашем случае вид

$$f_\alpha^{(0)} = n_\alpha(z) \left( \frac{m_\alpha}{2\pi kT(z)} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{mv_\alpha^2}{2kT(z)} - \frac{U_\alpha(r)}{kT(z)} \right]. \quad (2)$$

Здесь  $m_\alpha$  — масса молекул компонента  $\alpha$  смеси,  $k$  — постоянная Больцмана.

Для стационарного течения газа под действием малых градиентов давления, температуры и концентраций поправки  $\varphi_\alpha$  находятся из решения линейризованного кинетического уравнения Больцмана, которое можно представить в виде

$$v_{az} \left( \frac{mv_\alpha^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) \tau + v_{az} k_\alpha + v_{az} \frac{U_\alpha(r)}{kT} \tau + \mathbf{v}_{ar} \frac{d\varphi_\alpha}{d\mathbf{r}} = \sum_\beta I_{\alpha\beta}(\varphi_\alpha, \varphi_\beta), \quad (3)$$

где  $I_{\alpha\beta}(\varphi_\alpha, \varphi_\beta)$  — линейризованный интеграл столкновений Больцмана,  $\tau = \nabla T/T$ ,  $k_\alpha = \nabla p_\alpha/p_\alpha$ ,  $p_\alpha$  — парциальное давление компонента  $\alpha$ . Заметим, что  $k_\alpha = \nabla p/p + \nabla y_\alpha/y_\alpha$ .

Отличие уравнения (3) от рассматривавшихся ранее [13,14] при описании течения газа в капилляре под действием градиентов давления, температуры и концентраций состоит в наличии в левой части слагаемого, связанного с потенциалом поверхностных сил.

Как следует из результатов работы [11], влияние поверхностных сил заметно только для достаточно тонких капилляров, размер которых существенно меньше длины свободного пробега молекул газа в нормальных условиях. Это соответствует свободномолекулярному течению газовой смеси в капилляре. В указанных условиях интегралом столкновений в правой части можно пренебречь, и кинетическое уравнение существенно упрощается:

$$v_{ar} \frac{d\varphi_\alpha}{d\mathbf{r}} = -v_{az} \left( \frac{mv_\alpha^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) \tau - v_{az} k_\alpha - v_{az} \frac{U_\alpha(r)}{kT} \tau. \quad (4)$$

Проинтегрируем уравнение (4) вдоль характеристики [13]:

$$\varphi_\alpha(l) = - \int_{l_B}^l \left[ v_{az} \left( \frac{mv_\alpha^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) \tau + v_{az} k_\alpha + v_{az} \frac{U_\alpha(r)}{kT} \tau \right] \frac{dl}{v_\alpha} + \varphi_{\alpha B}, \quad (5)$$

где  $\varphi_{\alpha B}$  — значение  $\varphi_\alpha$  на поверхности стенок капилляра для вылетающих молекул сорта  $\alpha$ . Для полной аккомодации импульса падающих молекул, рассмотрением которого мы ограничим дальнейший анализ, можно положить  $\varphi_{\alpha B} = 0$ .

## Средние скорости компонентов смеси в капилляре

Макроскопические скорости течения компонентов смеси в капилляре, по определению, равны

$$q_\alpha(r) = \int v_{az} \varphi_\alpha \exp \left( -\frac{m_\alpha v_\alpha^2}{kT} \right) d\mathbf{v}_\alpha = \left( \frac{2kT}{m_\alpha} \right)^{1/2} \frac{1}{\pi^{3/2}} \int c_{az}^2 \exp(-c_{az}^2) dc_{az} \times \int \exp(-c_{ar}^2) c_{ar} dc_{ar} d\theta, \quad (6)$$

$$\int_{l_B}^l \left[ (c_{az}^2 + c_\alpha^2 - 5/2) \tau + k_\alpha + \frac{U_\alpha(r)}{kT} \tau \right] \frac{dl}{c_\alpha},$$

где  $\mathbf{c}_\alpha = (m_\alpha/2kT)^{1/2}\mathbf{v}_\alpha$  — безразмерная скорость компонента  $\alpha$ ,  $c_{\alpha r}^2 = c_{\alpha x}^2 + c_{\alpha y}^2$ ,  $\theta$  — азимутальный угол, определяющий ориентацию двумерного вектора  $\mathbf{c}_{\alpha r}$ . Интегрирование по  $c_z$  выполняется элементарно. Интегрирование по  $\theta$  и  $l$  стандартным образом [13] заменяется на интегрирование по сечению канала  $\Sigma$ :

$$q_\alpha(r) = - \left( \frac{2kT}{m_\alpha} \right)^{1/2} \frac{1}{2\pi} \int \exp(-c_{\alpha r}^2) dc_{\alpha r} \times \int_{\Sigma} \left[ (c_{\alpha r}^2 - 1)\tau + k_\alpha + \frac{U_\alpha(\mathbf{r}')}{kT}\tau \right] \frac{d\Sigma}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (7)$$

Интегрируя по  $c_\alpha$ , окончательно получаем:

$$q_\alpha(r) = - \left( \frac{2kT}{m_\alpha} \right)^{1/2} \frac{1}{4\pi} \times \int_{\Sigma} \left[ k_\alpha - \frac{1}{2}\tau + \frac{U_\alpha(\mathbf{r}')}{kT}\tau \right] \frac{d\Sigma}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (8)$$

В первых двух слагаемых под интегралом можно провести частичное интегрирование:

$$q_\alpha(r) = - \left( \frac{2kT}{m_\alpha} \right)^{1/2} \frac{1}{4\pi} \left\{ \left( k_\alpha - \frac{1}{2}\tau \right) \times \int_0^{2\pi} \sqrt{(R^2 - r^2 \sin^2 \vartheta)} d\vartheta + \tau \int_{\Sigma} \frac{U_\alpha(\mathbf{r}')}{kT} \frac{d\Sigma}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right\}. \quad (9)$$

При расчете средних по сечению скоростей течения компонентов следует принять во внимание, что при наличии потенциала взаимодействия молекул со стенкой имеется определенное (больцмановское) распределение концентраций молекул по сечению канала. Это вносит дополнительную зависимость в скорость течения компонентов под действием градиентов парциального давления и температуры. В результате средние по сечению скорости компонентов принимают вид:

$$\langle q_\alpha \rangle = - \left( \frac{2kT}{m_\alpha} \right)^{1/2} \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{(k_\alpha - \frac{1}{2}\tau)}{\int_0^R \exp\left(-\frac{U_\alpha(r)}{kT}\right) r dr} \times \int_0^R \exp\left(-\frac{U_\alpha(r)}{kT}\right) r \int_0^{2\pi} \sqrt{(R^2 - r^2 \sin^2 \vartheta)} d\vartheta dr + \frac{\tau}{\int_0^R \exp\left(-\frac{U_\alpha(r)}{kT}\right) r dr} \times \int_0^R \exp\left(-\frac{U_\alpha(r)}{kT}\right) r \int_{\Sigma} \frac{U_\alpha(\mathbf{r}')}{kT} \frac{d\Sigma}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dr \right\}. \quad (10)$$

Если влияние поверхностных сил не учитывается,  $U_\alpha(r) = 0$ , приходим к известному результату [2,3]:

$$\langle q_\alpha \rangle = - \left( \frac{2kT}{m_\alpha} \right)^{1/2} \frac{1}{2\pi R} \times \int_0^{2\pi} \sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2} \sin^2 \vartheta} d\theta r dr \left( k_\alpha - \frac{1}{2}\tau \right) = - \frac{2}{3} R \bar{v}_{\alpha t} \left( k_\alpha - \frac{1}{2}\tau \right). \quad (11)$$

Здесь  $\bar{v}_{\alpha t} = (8kT/\pi m_\alpha)^{1/2}$  — средняя тепловая скорость молекул сорта  $\alpha$ .

Как видно из (10), скорость течения компонентов смеси в капилляре определяется не только их массой (множитель  $\sim \sqrt{1/m_\alpha}$ ), но и потенциалом взаимодействия молекул со стенкой. Поэтому каждый компонент смеси характеризуется собственным потенциалом поверхностных сил, последние будут вносить разный вклад в скорость переноса компонентов под действием градиентов парциального давления и температуры. Конкретный расчет величины  $\langle q_\alpha \rangle$  при известном  $U_\alpha(r)$  в общем случае может быть приведен лишь численными методами.

Как следует из (10), влияние поверхностных сил на скорости компонентов смеси в капилляре определяется слагаемыми двух типов. В слагаемых первого типа поверхностные силы влияют на перенос компонентов термодинамически — через изменение плотности числа молекул в капилляре. В слагаемых второго типа помимо термодинамического вклада проявляется и чисто кинетический эффект, обсуждавшийся ранее [11]. Поскольку молекулы обычно притягиваются к поверхностям твердых тел ( $U_\alpha < 0$ ), кинетический эффект увеличивает перенос компонентов в капилляре, вызываемый наличием градиента температуры.

Изменение плотности числа молекул за счет больцмановского распределения в поле поверхностных сил сказывается лишь в узком пристеночном слое. Как будет видно далее, этот фактор достаточно слабо сказывается на переносе компонентов через капилляр. В широком диапазоне изменения параметров взаимодействия молекул со стенками канала влияние больцмановского фактора не превышает 20%. Это позволяет для дальнейших оценок предположить, что первый член в выражении (10) можно приближенно заменить выражением (11), которое соответствует основному вкладу, возникающему при интегрировании по сечению капилляра. Вместе с тем мы полностью сохраняем выражение для второго члена, с наличием которого, главным образом, и связаны основные кинетические эффекты, рассматриваемые ниже. Выражение для скорости  $\langle q_\alpha \rangle$  принимает

в этом случае вид

$$\begin{aligned} \langle q_\alpha \rangle = & -\frac{2}{3}R\bar{v}_{\alpha t} \left( k_\alpha - \frac{1}{2}\tau \right) \\ & - \frac{1}{4\pi} \left( \frac{2kT}{m_\alpha} \right)^{1/2} \frac{\tau}{\int_0^R \exp\left(-\frac{U_\alpha(r)}{kT}\right) r dr} \\ & \times \int_0^R \exp\left(-\frac{U_\alpha(r)}{kT}\right) r \int_\Sigma \frac{U_\alpha(\mathbf{r}')}{kT} \frac{d\Sigma}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dr. \quad (12) \end{aligned}$$

## Термомолекулярная разность давлений и эффект разделения смеси

Определим полный поток  $\alpha$ -компонента смеси через сечение капилляра. Используя (12), получим

$$G_\alpha = n_\alpha \langle q_\alpha \rangle \pi R^2 = -\frac{2}{3kT} \bar{v}_{\alpha t} \pi R^3 \left[ \nabla p_\alpha - \frac{1}{2} \frac{p_\alpha}{T} \nabla T (1 + b_\alpha) \right], \quad (13)$$

$$b_\alpha = -\frac{3}{8\sqrt{\pi}} \frac{1}{R} \frac{\tau}{\int_0^R \exp\left(-\frac{U_\alpha(r)}{kT}\right) r dr} \times \int_0^R \exp\left(-\frac{U_\alpha(r)}{kT}\right) r \int_\Sigma \frac{U_\alpha(\mathbf{r}')}{kT} \frac{d\Sigma}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dr.$$

Для потенциала сил притяжения  $b_\alpha > 0$ .

Рассмотрим случай, когда между объемами I и II, соединенными пакетом наноразмерных капилляров, поддерживается фиксированная разность температур. Перенос массы компонентов, вызываемый градиентом температуры в капилляре, приводит к возникновению изменяющейся во времени разности давлений между объемами. Установление стационарного перепада давлений между объемами происходит после достижения некоторого равновесного состояния, соответствующего обращению в нуль полных потоков компонентов смеси  $G_\alpha$  (13) через сечение капилляра. Из этого условия имеем

$$\nabla p_\alpha - \frac{1}{2} \frac{p_\alpha}{T} (1 + b_\alpha) \nabla T = 0. \quad (14)$$

Из уравнения (14) следует

$$\nabla p_\alpha = \frac{1}{2} \frac{p}{T} \left( 1 + \sum_\alpha y_\alpha b_\alpha \right). \quad (15)$$

Интегрирование этого выражения приводит к результату, связывающему отношение давлений и температур в объемах

$$\frac{p_I}{p_{II}} = \left( \frac{T_I}{T_{II}} \right)^{\beta_T / 2}, \quad \beta_T = 1 + \sum_\alpha y_\alpha b_\alpha. \quad (16)$$

Из полученного соотношения видно, что учет поверхностных сил изменяет величину термомолекулярной разности давлений.

Рассмотрим теперь эффект установления стационарной разности концентраций компонентов между объемами для случая бинарной газовой смеси (эффект разделения). Известно, что без учета поверхностных сил термодиффузионное разделение при кнуденовском течении смеси в капилляре отсутствует [2,3]. В нашем случае, полагая  $p_1 = y_1 p$ , где индекс 1 относится к легкой компоненте смеси, с помощью (15) и (16) находим

$$\nabla y_1 = \frac{1}{2} (b_1 - b_2) y_1 y_2 \frac{1}{T} \nabla T. \quad (17)$$

Как следует из (17), эффект разделения определяется исключительно разностью коэффициентов  $b_\alpha$ , прямо связанных с величиной потенциала поверхностных сил, действующих на молекулы компонентов смеси.

Выражения (16) и (17) создают реальную основу для количественного определения параметров этого потенциала из совместных измерений эффекта ТРД и эффекта разделения.

## Примеры влияния поверхностных сил на перенос компонентов смеси

Проведем оценки вклада, связанного с действием поверхностных сил в обсуждаемые эффекты. Ограничимся наиболее характерным случаем дисперсионного взаимодействия молекул со стенками. Поверхностные силы ван-дер-ваальсового притяжения убывают степенным образом с расстоянием  $x = R - r$  от поверхности стенок канала, для них обычно используется следующее выражение [15]:

$$U_\alpha(x) = -\frac{\hbar\omega_0\alpha_\alpha\alpha_s N_s}{x^3}, \quad (18)$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка,  $\omega_0$  — характеристическая частота электронных переходов ( $\hbar\omega_0$  примерно равно потенциалу ионизации),  $\alpha_\alpha\alpha_s$  — поляризуемости молекул газа сорта  $\alpha$  и вещества стенок канала соответственно,  $N_s$  — число атомов в единице объема твердого тела.

Заменяя  $x$  в (18) некоторым средним значением  $\langle x \rangle \approx 0.5$  nm, принимая радиус капилляра  $R$ , равным 10 nm, и используя для поляризуемостей соответствующие величины для аргона и стекла [15], имеем для коэффициента  $b_\alpha$  при комнатной температуре следующую оценку:

$$b_\alpha = \frac{\langle x \rangle}{R} \frac{\hbar\omega_0\alpha_\alpha\alpha_s N_s}{\langle x \rangle^3 kT} \approx 0.1. \quad (19)$$

Даже имея в виду некоторую неопределенность параметра  $\langle x \rangle$ , легко видеть, что учет поверхностных сил может приводить к заметному вкладу в рассмотренные выше эффекты. При понижении температуры эффект

от действия поверхностных сил усиливается. Следует также отметить, что соотношение (19) дает нижнюю оценку поправки.

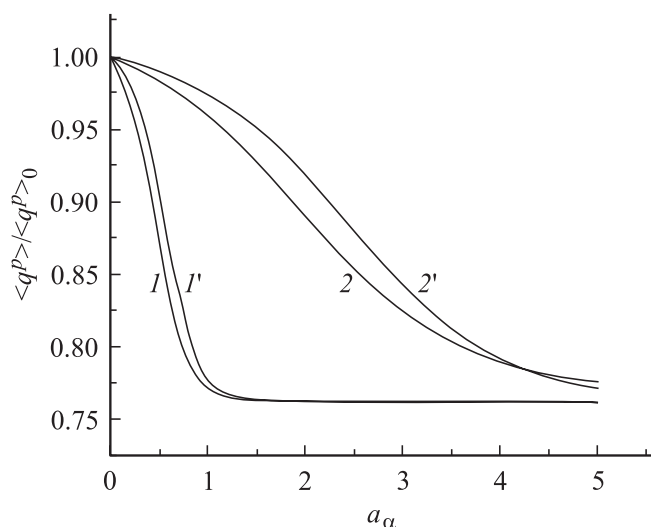
Для более точной оценки вклада поверхностных сил необходимо провести расчет по формулам (10), (13), (16) и (17) с потенциалом, не имеющим особенности при  $x = 0$ . Аппроксимируем потенциал следующей зависимостью:

$$U_\alpha(r)/kT = -\frac{a_\alpha}{4[(R-r)^2 + \Delta_\alpha]^{3/2}} \frac{T_0}{T}, \quad (20)$$

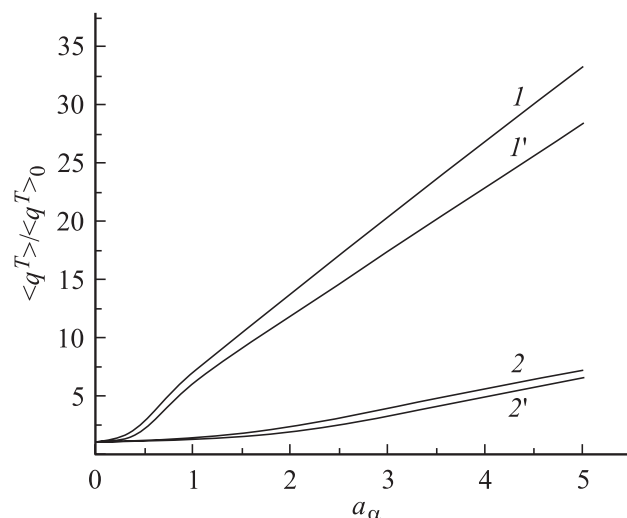
где  $T_0$  — комнатная температура, расстояние измеряется в нанометрах, параметр  $a_\alpha$  нормирован так, что он равен 1 для системы аргон–стекло, а  $\Delta_\alpha$  обеспечивает конечное значение потенциала при  $r = R$ . Результаты расчетов для комнатной температуры приведены на рис. 1–3 и рис. 4–6.

На рисунках 1–3 представлены зависимости средних скоростей течения компонентов под действием градиентов температуры и давления в капилляре, нормированных на значения скорости в отсутствие поверхностных сил, от параметра  $a_\alpha$ , а также зависимость величины  $b_\alpha$  от того же параметра. Видно, что наличие поверхностных сил существенно влияет на перенос газа в наноразмерных каналах, причем с уменьшением радиуса капилляра эффект усиливается. Эффект также возрастает при уменьшении  $\Delta_\alpha$ , поскольку это соответствует увеличению эффективного значения  $a_\alpha$ .

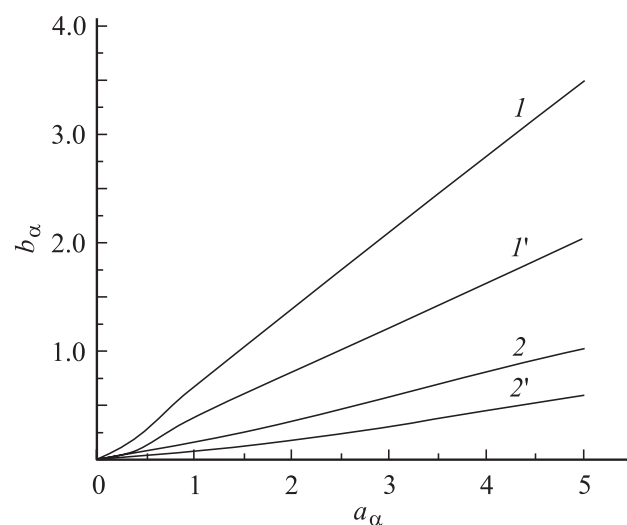
Рисунок 3 демонстрирует влияние поверхностных сил на эффект разделения компонентов смеси под действием градиента температуры. Как видно из (17), эффект разделения определяется разностью параметров  $b_\alpha$ , относящихся к различным компонентам смеси. Как видно



**Рис. 1.** Зависимости относительной скорости течения компонентов, вызванного градиентом давления, от параметра  $a_\alpha$  потенциала взаимодействия молекул с поверхностью капилляров различного радиуса: 1, 1' —  $\Delta_\alpha = 0.1$ , 2, 2' —  $\Delta_\alpha = 0.3$ ; 1, 2 —  $R = 10$ , 1', 2' — 20 nm.



**Рис. 2.** Зависимости относительной скорости течения компонентов, вызванного градиентом температуры, от параметра  $a_\alpha$  потенциала взаимодействия молекул с поверхностью капилляров различного радиуса: 1, 1' —  $\Delta_\alpha = 0.1$ , 2, 2' —  $\Delta_\alpha = 0.3$ ; 1, 2 —  $R = 10$ , 1', 2' — 20 nm.



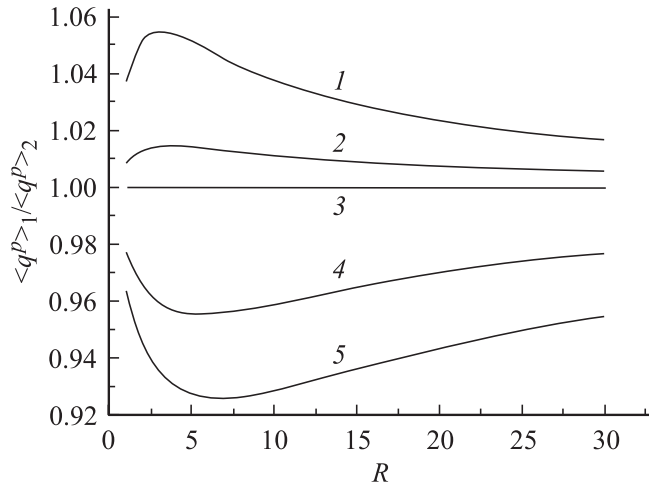
**Рис. 3.** Зависимости коэффициентов  $b_\alpha$  от параметра  $a_\alpha$  потенциала взаимодействия молекул с поверхностью капилляров различного радиуса: 1, 1' —  $\Delta_\alpha = 0.1$ ; 2, 2' —  $\Delta_\alpha = 0.3$ ; 1, 2 —  $R = 10$ ; 1', 2' — 20 nm.

из рис. 3, поверхностные силы могут обеспечить достаточно высокое значение разности коэффициентов  $b_\alpha$ : поляризуемость молекул могут различаться в несколько раз, соответственно в несколько раз может измениться и величина  $a_\alpha$ , так что достижение разности  $b_1 - b_2 \sim 1$  вполне реально.

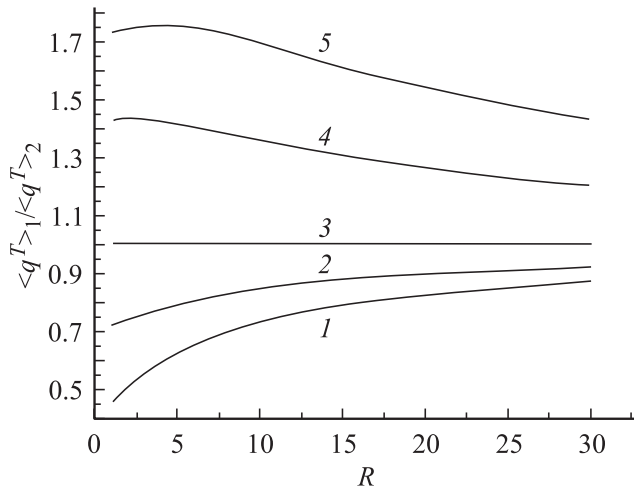
Рисунки 4, 5 характеризуют зависимость отношения скоростей переноса компонентов смеси, для которых различны лишь параметры взаимодействия молекул со стенками, от радиуса капилляра. Видно, что различие по-

верхностных сил позволяет провести разделение компонентов не только под действием градиента температуры, но при изотермическом течении смеси под действием градиента давления, правда, в этом случае вклад от поверхностных сил оказывается существенно меньшим, чем при течении смеси под действием градиента температуры.

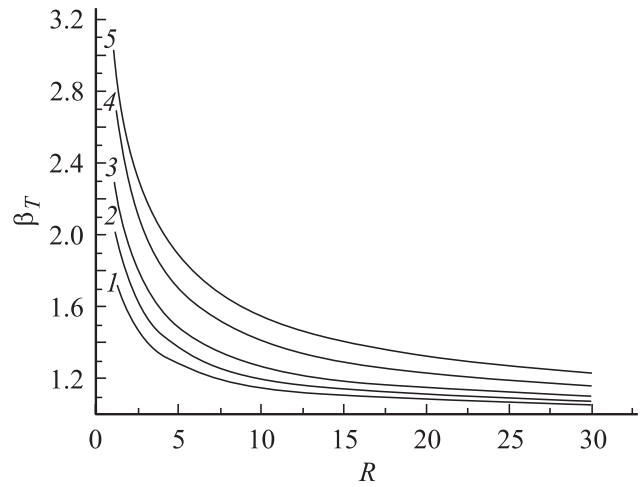
Зависимость коэффициента  $\beta_T$ , определяющего термомолекулярную разность давлений для эквимольной смеси, от радиуса капилляра представлена на рис. 6. Видно, что этот коэффициент может заметно отличаться



**Рис. 4.** Зависимости отношения скоростей течения, вызванного градиентом давления, для компонентов, характеризующихся различными значениями параметра  $a_\alpha$  взаимодействия с поверхностью капилляра, от его радиуса: 1 —  $a_1 = 0.2$ , 2 — 0.6, 3 — 1, 4 — 1.6, 5 — 2;  $a_2 = 1$ ,  $\Delta_1 = \Delta_2 = 0.3$ .



**Рис. 5.** Зависимости отношения скоростей течения, вызванного градиентом температуры, для компонентов, характеризующихся различными значениями параметра  $a_\alpha$  взаимодействия с поверхностью капилляра, от его радиуса: 1 —  $a_1 = 0.2$ , 2 — 0.6, 3 — 1, 4 — 1.6, 5 — 2;  $a_2 = 1$ ,  $\Delta_1 = \Delta_2 = 0.3$ .



**Рис. 6.** Зависимости параметра  $\beta_T$  для эквимольной смеси компонентов, характеризующихся различными значениями параметра  $a_\alpha$  взаимодействия с поверхностью капилляра, от его радиуса: 1 —  $a_1 = 0.2$ , 2 — 0.6, 3 — 1, 4 — 1.6, 5 — 2;  $a_2 = 1$ ,  $\Delta_1 = \Delta_2 = 0.3$ .

от единицы при учете действия поверхностных сил. Заметим, что отклонение  $\beta_T$  от единицы наблюдалось в большом числе экспериментов, однако однозначной интерпретации эти отклонения ранее не получили. Вышеприведенные результаты дают одно из возможных объяснений.

## Неравновесная термодинамика течения газа в поле поверхностных сил

Интересно отметить, что наличие поверхностных сил несколько видоизменяет выражение для производства энтропии в неоднородном газе, текущем через капилляр под действием градиентов давления и температуры.

В [14,16] отмечалось, что производство энтропии при течении неравновесного газа в канале представляет собой два слагаемых: первое связано со столкновениями молекул между собой, а второе — молекул со стенкой.

Рассмотрим теперь отдельные составляющие производства энтропии, полученного на основе системы кинетических уравнений (3). Производство энтропии, обусловленное межмолекулярными столкновениями, дается выражением

$$\Delta S_m = -k \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \int \varphi_{\alpha} I_{\alpha\beta}(\varphi_{\alpha}, \varphi_{\beta}) f_{\alpha}^{(0)} dv_{\alpha}.$$

Подставляя вместо  $I_{\alpha\beta}(\varphi_{\alpha}, \varphi_{\beta})$  левую часть кинетического уравнения (3), интегрируя по скоростям и усредняя по сечению канала, получаем для бинарной

смеси

$$\langle \Delta S_m \rangle = -\langle q \rangle \frac{\nabla p}{T} - \left[ \langle J'_q \rangle + \sum_{\alpha} \langle J_{\alpha} U_{\alpha} \rangle \right] \frac{\nabla T}{T^2} - \frac{p}{T} \sum_{\alpha} \langle q_{\alpha z} \rangle d_{\alpha} - \frac{k}{R} \sum_{\alpha} \int f_{\alpha}^{(0)} v_{\alpha r} \varphi_{\alpha}^2(r) d\mathbf{v}_{\alpha}, \quad (21)$$

где  $\langle q \rangle$  — среднemasсовая скорость смеси,  $\langle J'_q \rangle = \langle J_q \rangle - \frac{5}{2} \sum_{\alpha} p_{\alpha} \langle q_{\alpha} \rangle$  — приведенная плотность потока тепла,  $J_q$  — плотность потока тепла,  $J_{\alpha}$  — плотность потока частиц компонента  $\alpha$ ,  $d_{\alpha} = \nabla y_{\alpha} + (y_{\alpha} - \frac{p_{\alpha}}{p}) \nabla \ln p$ ,  $p_{\alpha}$  — плотность компонента  $\alpha$ ,  $\rho = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}$ . Производство энтропии при столкновениях молекул со стенками канала равно [2,16] потоку энтропии на стенку с обратным знаком

$$\langle \Delta S_{\sigma} \rangle = \frac{k}{R} \sum_{\alpha} \int f_{\alpha}^{(0)} v_{\alpha r} \varphi_{\alpha}^2(r) d\mathbf{v}_{\alpha}. \quad (22)$$

В результате для полного производства энтропии  $\langle \Delta S \rangle = \langle \Delta S_m \rangle + \langle \Delta S_{\sigma} \rangle$  имеем

$$\langle \Delta S \rangle = -\langle q \rangle \frac{\nabla p}{T} - \left[ \langle J'_q \rangle + \sum_{\alpha} \langle J_{\alpha} U_{\alpha} \rangle \right] \frac{\nabla T}{T^2} - \frac{p}{T} \sum_{\alpha} (\langle q_{\alpha} \rangle - \langle q_N \rangle) d_{\alpha}. \quad (23)$$

Здесь мы учли, что  $\sum_{\alpha} d_{\alpha} = 0$ .

Для бинарной смеси выражение (23) сводится к комбинации

$$\Delta S = -\langle q_m \rangle \frac{\nabla p}{T} + \left[ \langle J'_q \rangle + \langle J_1 U_1 \rangle + \langle J_2 U_2 \rangle \right] \frac{\nabla T}{T^2} - \frac{p}{T} (\langle q_1 \rangle - \langle q_2 \rangle) \nabla y_1, \quad (24)$$

где  $\langle q_m \rangle$  — средняя молярная скорость смеси. Феноменологические уравнения неравновесной термодинамики приобретают вид

$$\langle q_m \rangle = \lambda_{11} \frac{\nabla p}{T} + \lambda_{12} \frac{\nabla T}{T^2} + \lambda_{13} \frac{p}{T} \nabla y_1,$$

$$\langle J'_q \rangle + \langle J_1 U_1 \rangle + \langle J_2 U_2 \rangle = \lambda_{21} \frac{\nabla p}{T} + \lambda_{22} \frac{\nabla T}{T^2} + \lambda_{23} \frac{p}{T} \nabla y_1,$$

$$\langle q_1 \rangle - \langle q_2 \rangle = \lambda_{31} \frac{\nabla p}{T} + \lambda_{32} \frac{\nabla T}{T^2} + \lambda_{33} \frac{p}{T} \nabla y_1, \quad (25)$$

где кинетические коэффициенты  $\lambda_{ij}$  должны удовлетворять соотношениям симметрии Онзагера  $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ , они легко могут быть доказаны в рамках методов кинетической теории, например, как это было сделано в [14]. Мы не будем этого делать в данной работе, чтобы не усложнять ее математическими выкладками, а рассмотрим выполнимость этого соотношения на качественном уровне.

Наличие поверхностных сил, как видно из полученных выше результатов, приводит к появлению дополнительных вкладов в потоки массы компонентов, т.е. в кинетические коэффициенты  $\lambda_{12}$  и  $\lambda_{32}$ . Эти вклады пропорциональны потенциалам взаимодействия молекул со стенкой капилляра. При течении смеси под действием градиентов давления или концентраций компонентов таких вкладов нет. Однако, как видно из (25), в левой части второй строки появились дополнительные к классическому выражению слагаемые, пропорциональные соответствующим потенциалам. Эти дополнительные слагаемые и определяют зависимость коэффициентов  $\lambda_{21}$  и  $\lambda_{23}$  от потенциалов взаимодействия молекул со стенкой. В результате мы получаем одинаковую структуру коэффициентов  $\lambda_{12}$  и  $\lambda_{32}$  и  $\lambda_{21}$  и  $\lambda_{23}$  и соответствующую онзагеровскую симметрию.

## Заключение

Как видно из проведенного выше рассмотрения, поверхностные силы могут существенным образом изменить закономерности переноса смеси в наноразмерных каналах. Отметим одно важное обстоятельство, которое мы опустили при анализе процессов переноса. Выше неявно предполагалось, что газовые молекулы не связываются поверхностью. Вместе с тем более корректно было бы учесть возможность формирования связанных состояний. Ясно, однако, что учет связанных состояний не приведет к радикальному изменению полученных соотношений, но заметно усложнит анализ процессов переноса. Вклад от связанных состояний авторы надеются учесть в дальнейших публикациях.

Следует также указать, что полученные результаты ставят проблему корректного определения размера капилляров по измерениям величины расхода газа. Видно, что поверхностные силы существенно (через больцмановский фактор) изменяют скорость расхода газа. Поэтому данные по размерам капилляров, полученные в экспериментах с различными газами, могут заметно различаться. Отметим также, что все рассмотренные эффекты существенно возрастают с понижением температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-01-00424).

## Список литературы

- [1] Жданов В.М. // ЖТФ. 1967. Т. 37. Вып. 1. С. 192–197.
- [2] Zhdanov V.M. // Adv. Colloid Interface Sci. 1996. Vol. 66. P. 1–21.
- [3] Жданов В.М., Ралдугин В.И. // Коллоидн. журн. 2002. Т. 64. № 1. С. 5–29.
- [4] Haul R.A.W. // Naturwiss. 1954. Vol. 41. P. 255–259.
- [5] Hwang S.-T., Kammermeyer K. // Separation Sci. 1967. Vol. 2. P. 555–557.
- [6] Косых Е.В., Лагуницов Н.И., Николаев Б.И. // ИФЖ. 1989. С. 437–441.

- [7] *Ovchinnikov V.V., Seleznev V.D., Surguchev V.V., Tokmantsev V.I.* // J. Membrane Sci. 1991. Vol. 55. P. 311–323.
- [8] *Борман В.Д., Крылов С.Ю., Просянов А.В., Харитонов А.М.* // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. С. 76–99.
- [9] *Veepakker J.J.M., Bortman V.D., Krylov S.Yu.* // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 72. P. 514–517.
- [10] *Борман В.Д., Тепляков В.В., Тронин В.Н., Тронин И.В., Троян В.И.* // ЖЭТФ. 2000. Т. 117. С. 1094–1109.
- [11] *Ролдугин В.И., Жданов В.М.* // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. № 5. С. 652–656.
- [12] *Чураев Н.В.* Физикохимия процессов переноса в пористых телах. М.: Химия, 1990.
- [13] *Черчиньяни К.* Теория и приложения уравнения Больцмана. М.: Мир, 1978.
- [14] *Жданов В.М., Ролдугин В.И.* // ЖЭТФ. 1996. Т. 109. № 2. С. 1267.
- [15] *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
- [16] *Баканов С.П., Ролдугин В.И.* // Прикл. матем. мех. 1977. Т. 41. № 4. С. 651–659.