

ТРАНСПОРТ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ В ОДНОМЕРНЫХ КАНАЛАХ

В. Д. Борман, В. Н. Тронин, И. В. Тронин, В. И. Троян*

*Московский инженерно-физический институт (государственный университет)
115409, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 25 июня 2003 г.

Транспорт двухкомпонентной смеси газов в субнанометровых каналах исследован теоретически для произвольного заполнения каналов. Особое внимание уделено последовательному учету эффектов плотности, связанных как с взаимодействием, так и с конечным размером частиц. Для этого была использована модель взаимодействия твердых сфер, в рамках которой взаимодействие проявляется как эффективное (динамическое) притяжение частиц, приводящее к их корреляции. Вычислена изотерма адсорбции и исследовано основное состояние смеси в одномерных каналах. С помощью метода функционала плотности показано, что с ростом степени заполнения двухкомпонентная смесь в каналах переходит в пространственно-неоднородное состояние. В результате появляются короткоживущие кластеры, размер и время жизни которых растут с ростом степени заполнения канала. При этом описание транспорта в субнанометровых каналах сводится к описанию диффузии в пространственно-неоднородной плотной одномерной системе. Транспорт частиц в среде с короткоживущими кластерами происходит как коллективный эффект безбарьерной передачи возбуждения плотности. Показано, что при повышенных степенях заполнения в двухкомпонентной смеси появляется новое свойство — кластеры определенных размеров в каналах стабилизируются вследствие возникающего эффективного притяжения между частицами. Время жизни образующихся кластеров экспоненциально увеличивается в соответствии с законом Аррениуса, и при достаточно низкой температуре каналы с этими кластерами могут быть заблокированы для транспорта частиц смеси. Полученные зависимости потоков от состава смеси (степени заполнения) и давления хорошо согласуются с экспериментально наблюдаемыми закономерностями.

PACS: 66.10.Cb, 61.46.+w

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование молекулярного транспорта в субнанометровых каналах пористых тел вызывает в настоящее время повышенный интерес как с фундаментальной точки зрения [1–8], так и в силу многочисленных приложений мембранных технологий и нанотехнологий [9–13]. Это связано, в частности, с наблюдаемыми аномально высокими коэффициентами разделения газов на синтезированных керамических мембранах из сложных оксидов — цеолитов, в атомной структуре которых формируются каналы диаметром от 0.3 до 1.4 нм [10]. На основе таких мембран интенсивно развиваются новые технологии разделения, переработки и утилизации веществ [13]. Транспорт молекул в субнанометровых каналах диа-

метром $d < 1$ нм (точнее, меньше удвоенного диаметра молекул) с непроницаемыми для молекул стенками возможен лишь вдоль оси канала и является одномерным [3].

Известно, что в одномерных ($1D$) системах при повышении плотности частиц (степени заполнения θ) в канале не происходит фазового перехода в конденсированное состояние [14], так что устойчивый зародыш новой фазы в системе не появляется. Вместе с тем особенностью состояния плотной $1D$ -системы частиц является возникновение сильных флуктуаций плотности, причем с повышением θ время жизни и размер образующихся короткоживущих кластеров возрастают. В соответствии с [3] транспорт частиц в среде с такими кластерами происходит как коллективный процесс безбарьерной передачи возбуждения плотности. Это приводит к ро-

*E-mail: ivt@rbcmail.ru

сту потока j и коэффициента диффузии D при увеличении степени заполнения. Такой механизм позволяет объяснить наблюдаемые для различных молекул зависимости величин D и j от степени заполнения каналов однокомпонентным газом. Однако оказалось, что в двухкомпонентной смеси зависимость селективности транспорта от давления газовой смеси немонотонна: при увеличении давления селективность достигает максимума и далее уменьшается, а не увеличивается. Таким образом, предложенный в [3] механизм ускорения диффузии в $1D$ -каналах в случае двухкомпонентной смеси неприменим.

Ранее транспорт двухкомпонентной смеси в субнанометровых каналах рассматривался в работах [15, 16] в рамках обобщенного феноменологического уравнения Стефана–Максвелла. Авторы использовали зависимость химического потенциала от степени заполнения, учитывающую конечный размер частиц без учета их взаимодействия. Полученные ими зависимости также дают монотонное увеличение коэффициентов диффузии, потоков и селективности при увеличении θ и, таким образом, не описывают экспериментальных данных для двухкомпонентной смеси.

В настоящей работе транспорт двухкомпонентной смеси газов в субнанометровых каналах исследован теоретически для произвольного заполнения каналов. Основной задачей здесь был последовательный учет эффектов плотности, связанных как с взаимодействием, так и с конечным размером частиц. Это выполнено для модели взаимодействия твердых сфер, в рамках которой взаимодействие проявляется как эффективное (динамическое) притяжение частиц, приводящее к их корреляции [17]. Известно [17, 18], что в этой модели в случае $3D$ -систем удается описать эффекты плотности качественно, а в некоторых случаях — количественно. Проведенное в разд. 4 сравнение экспериментальных данных с полученными теоретическими зависимостями показывает возможность количественного описания диффузии двухкомпонентной смеси в $1D$ -системе.

В разд. 2 вычислена изотерма адсорбции смеси в $1D$ -каналах, позволяющая связать степень заполнения и концентрацию частиц в каналах с температурой, давлением и составом смеси газов, диффузия которых изучается в экспериментах [15, 16, 19]. Для анализа основного состояния смеси частиц в $1D$ -каналах использован метод функционала плотности [20], обобщенный на случай двухкомпонентной смеси. Однако, в отличие от [20], свободная энергия получена путем прямого вычисления корреляци-

онной функции и функции отклика известным для $1D$ -систем методом [21]. В рамках метода функционала плотности из микроскопических соображений получено уравнение движения для параметра порядка системы, которым является фурье-компонента отклонения концентрации частиц от среднего значения. Анализ этого уравнения показал, что с увеличением θ двухкомпонентная смесь в каналах переходит в пространственно-неоднородное состояние. В результате появляются короткоживущие кластеры, размер и время жизни которых увеличиваются с ростом θ . Новым и неожиданным результатом здесь оказалось возникновение минимума в зависимости флуктуационной части свободной энергии от волнового вектора и фурье-компоненты параметра порядка. Таким образом, при повышенных степенях заполнения в двухкомпонентной смеси появляется новое свойство — вследствие возникающего эффективного притяжения частиц кластеры определенных размеров в каналах стабилизируются потенциальным барьером. Такая ситуация характерна для переходов системы в неоднородное состояние [22]. Время жизни образующихся кластеров экспоненциально увеличивается в соответствии с законом Аррениуса, и при достаточно низкой температуре каналы с этими кластерами могут быть заблокированы для транспорта частиц смеси. Отметим, что идея о стабилизации кластеров одного компонента другим в одномерных системах высказывалась в [7]. Таким образом, описание транспорта в субнанометровых каналах сводится к описанию диффузии в пространственно-неоднородной плотной одномерной системе.

Для слабонераспределенной системы задача вычисления потоков в одномерных каналах сведена к вычислению спектров частот релаксации флуктуаций плотности компонент смеси (разд. 3). Для определения спектров $\omega_i(k)$ использовались функции отклика, полученные в разд. 2. Анализ зависимостей ω_i от k и степени заполнения θ показал, что для кластеров ($\theta \sim 1$, конечные значения k) характерен гидродинамический (звуковой) спектр $\omega_i(k) = c_i k$, а для переноса возбуждений на расстояния много больше характерного размера кластеров ($k \ll 1$) спектр имеет диффузионный характер, $\omega_i(k) \propto D_i k^2$ при произвольном заполнении. В соответствии с полученными зависимостями спектров и потоков от степени заполнения можно выделить три режима транспорта частиц. При $\theta \ll 1$ это диффузия одиночных частиц. При увеличении θ поток и коэффициент диффузии увеличиваются за счет безбарьерного (гидродинамического) переноса частиц по увеличивающейся части длины $1D$ -канала, занятого образующимися ко-

роткоживущими кластерами. При дальнейшем росте θ и появлении потенциального барьера (E_i), стабилизирующего кластеры, потоки частиц экспоненциально уменьшаются, поскольку величина E_i растет при увеличении θ . Таким образом, при росте степени заполнения должно появляться новое свойство одномерных двухкомпонентных систем — блокировка транспорта образующимися кластерами.

Сравнение теории с экспериментальными данными и обсуждение результатов проведены в разд. 4. Полученные зависимости потоков от состава смеси (степени заполнения) и селективности от давления описывают известные авторам экспериментальные данные.

2. ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ В 1D-КАНАЛАХ

Рассмотрим поверхность пористого тела, находящуюся в контакте с двухкомпонентной смесью газов, имеющей температуру T и давление P . Пусть на поверхности имеется N адсорбционных центров. Предположим, что частицы, находящиеся на внешней поверхности, не взаимодействуют друг с другом. Будем считать также, что энергия молекулы газа, находящейся на поверхности, равна $\varepsilon_0^{(i)}$, $i = 1, 2$ в зависимости от сорта молекулы. Предположим также, что на поверхность выходит κ ($\kappa \gg 1$) цилиндрических каналов, имеющих диаметр d и длину L . Будем считать, что диаметр цилиндра сравним с максимальным диаметром молекулы газа. Предположим, что $\varepsilon_1^{(i)}$ — энергия связи i -й частицы в устье канала. Пусть $N_1^{(i)}$ — число частиц сорта i над мембраной, $q^{(i)}$ — полное число частиц сорта i в канале, $n^{(i)}$ — суммарное число i -х частиц в канале и на поверхности, N_0 — число «посадочных» мест в канале. Тогда статистическая сумма большого канонического ансамбля с учетом взаимодействия частиц газа в канале есть

$$\Theta = \sum_{i=1}^2 \sum_k \frac{(N-k)! \exp \left[\beta \varepsilon_0^{(i)} \left(N_1^{(i)} - n^{(i)} \right) \right]}{\left(N_1^{(i)} - n^{(i)} \right)! \left[N - k - \left(N_1^{(i)} - n^{(i)} \right) \right]!} \times \\ \times \frac{\kappa! \exp \left[\beta \varepsilon_1^{(i)} \left(n^{(1)} - q^{(1)} \right) \right]}{\left(n^{(1)} - q^{(1)} \right)! \left[\kappa - \left(n^{(1)} - q^{(1)} \right) \right]!} \times \\ \times \frac{N_0! \exp \left(\beta \varepsilon_2^{(i)} q^{(i)} \right)}{q^{(i)}! \left(N_0 - q^{(i)} \right)!} \exp \left(\beta \mu N_1^{(i)} \right) \times \\ \times Z_{int} \left(q^{(1)}, q^{(2)} \right), \quad N_1^{(i)} + q^{(i)} = n^{(i)}. \quad (2.1)$$

Здесь вторая сумма соответствует суммированию по конфигурациям, $\beta = T^{-1}$, $\varepsilon_2^{(i)}$ — энергия связи частиц компонента i в канале, μ — химический потенциал, $Z_{int} \left(q^{(1)}, q^{(2)} \right)$ — статистическая сумма, соответствующая учету взаимодействия частиц в канале. Принимая во внимание, что основной вклад в статистическую сумму вносят состояния с большим числом частиц ($q^{(i)} \gg 1$), можно заменить статистическую сумму $Z_{int} \left(q^{(1)}, q^{(2)} \right)$ на статистическую сумму взаимодействующих частиц в канале, вычисленную при среднем значении числа частиц каждого сорта в канале, $\bar{q}^{(i)}$. Физически это соответствует «усреднению по каналам», когда вместо большого количества каналов рассматривается один, состояние в котором вычисляется путем усреднения параметров частиц, находящихся в κ каналах. Заметим, что данное приближение имеет место, поскольку число каналов диаметром $d < 1$ нм, выходящих на квадратный сантиметр поверхности цеолитовой мембраны, велико: $\kappa_{(1)} \sim l_c^{-2} \sim 10^{14} \text{ см}^{-2} \gg 1$, где l_c — характерное расстояние между каналами на поверхности мембраны [23]. Тогда, используя (2.1) и следуя методу, изложенному в [3], для изотермы адсорбции получим

$$\frac{a}{\sigma_{av}} \theta = c \frac{p}{p + p_0^{(1)}} + (1 - c) \frac{p}{p + p_0^{(2)}}, \\ \frac{a}{\sigma_{av}} c_1 \theta = c \frac{p}{p + p_0^{(1)}}, \\ \frac{a}{\sigma_{av}} c_2 \theta = (1 - c) \frac{p}{p + p_0^{(2)}}, \quad (2.2) \\ p_0^{(i)} = \frac{1}{1 - c} \left(\frac{1 - c}{c} \right)^c \left(\frac{\alpha^{(2)}}{\alpha^{(1)}} \right)^c \times \\ \times \frac{1}{\alpha^{(2)}} \exp \left[-\beta \left(\varepsilon_2^{(i)} + F_{int} \right) \right], \quad i = 1, 2, \\ \alpha^{(i)} = \frac{1}{T} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m^{(i)}T} \right)^{3/2}, \quad i = 1, 2,$$

где $a = L/N_0$ — среднее расстояние между посадочными местами в канале, c — концентрация первого компонента в газовой фазе над мембраной; c_1 , c_2 — концентрации компонентов в канале; σ_1 и σ_2 — диаметры молекул соответственно первого и второго сортов, $\sigma_{av} \equiv (\sigma_1 + \sigma_2)/2$ — средний диаметр, θ — степень заполнения канала, а F_{int} имеет смысл свободной энергии взаимодействия, приходящейся на одну частицу газа в канале. Концентрации компонентов в канале выбраны так, чтобы удовлетворять соотношению

$$c_1 + c_2 = 1. \quad (2.3)$$

В соответствии с (2.2) вычисление изотермы адсорбции сводится к вычислению величины F_{int} :

$$F_{int}(\theta, T) = -T \ln(Q_N/L^N), \quad (2.4)$$

где

$$Q_N = \int \dots \int \exp \left[-\beta \sum_{\substack{i=1 \\ w=1,2}}^N U(x_i^w) \right] \prod_{i=1}^N dx_i^w, \quad (2.5)$$

$U(x_i^w)$ — потенциальная энергия взаимодействия частиц сорта w , находящихся на расстоянии x друг от друга.

Для дальнейших вычислений вместо координат отдельных частиц в канале x_i удобно ввести «парные» координаты $\zeta_i^{lm} \equiv |x_{i+1}^m - x_i^l|$, где $l = 1, m = 1$ соответствует нахождению рядом с точкой x_i двух частиц первого сорта, $l = 2, m = 2$ — частиц второго сорта и т. д. Очевидно, координаты связаны соотношениями

$$\sum_{i=1}^{N_{11}} \zeta_i^{11} = L_1, \quad \sum_{i=1}^{N_{12}} \zeta_i^{12} = L_2, \quad \sum_{i=1}^{N_{22}} \zeta_i^{22} = L_3. \quad (2.6)$$

Здесь N_{ij} имеет смысл общего числа пар частиц сортов i и j , находящихся рядом друг с другом, $L_1 (L_2, L_3)$ — эффективная длина, «занимаемая» всеми парами $N_{11} (N_{12}, N_{22})$ частиц. Учитывая, что $L_1 + L_2 + L_3 = L$, и, как следствие, невозможность взаимного «перепрыгивания» частиц друг через друга, интегрирование по координатам x_i можно свести к интегрированию по координатам ζ_i^{lm} , что соответствует суммированию по всем возможным конфигурациям пар частиц первого и второго сортов в канале. Учитывая это, из (2.5) для Q_N получим

$$Q_N = \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \delta \left(\sum_{i=1}^{N_{11}} \zeta_i^{11} - L_1 \right) \delta \left(\sum_{i=1}^{N_{12}} \zeta_i^{12} - L_2 \right) \times \\ \times \delta \left(\sum_{i=1}^{N_{22}} \zeta_i^{22} - L_3 \right) \delta(L_1 + L_2 + L_3 - L) \times \\ \times \exp \left[-\beta \sum_{k,m=1,2} U(\zeta_i^{km}) \right] \prod_i d\zeta_i^{11} d\zeta_i^{12} d\zeta_i^{22}. \quad (2.7)$$

Используя представление дельта-функции в виде контурного интеграла [21] и проводя интегрирова-

ние по $d\zeta_i^{lm}$ независимо для различных значений индексов l и m , получим

$$Q_N = \frac{1}{16\pi^4} \oint \dots \oint \exp(S_1 L_1) \times \\ \times \left[\int_0^\infty \exp[\beta U(\zeta_i^{11}) - S_1 \zeta_i^{11}] \prod_i d\zeta_i^{11} \right]^{N_{11}} \times \\ \times \exp(S_2 L_2) \left[\int_0^\infty \exp[\beta U(\zeta_i^{12}) - S_2 \zeta_i^{12}] \prod_i d\zeta_i^{12} \right]^{N_{12}} \times \\ \times \exp(S_3 L_3) \left[\int_0^\infty \exp[\beta U(\zeta_i^{22}) - S_3 \zeta_i^{22}] \prod_i d\zeta_i^{22} \right]^{N_{22}} \times \\ \times \exp\{S[L - (L_1 + L_2 + L_3)]\} dS_1 dS_2 dS_3 dS. \quad (2.8)$$

Проводя в (2.8) интегрирование по $d\zeta_i^{lm}$ для простейшего вида потенциала межмолекулярного взаимодействия типа твердых сфер,

$$U(\xi_i^{11}) = \begin{cases} 0, & \zeta_i^{11} > \sigma_1, \\ \infty, & \zeta_i^{11} \leq \sigma_1, \end{cases} \\ U(\xi_i^{12}) = \begin{cases} 0, & \zeta_i^{12} > \sigma_{av}, \\ \infty, & \zeta_i^{12} \leq \sigma_{av}, \end{cases} \\ U(\xi_i^{22}) = \begin{cases} 0, & \zeta_i^{22} > \sigma_2, \\ \infty, & \zeta_i^{22} \leq \sigma_2, \end{cases} \quad (2.9)$$

получим

$$Q_N = \frac{1}{4\pi N} \Gamma(Nc_1^2 + 1) \Gamma(Nc_1c_2 + 1) \Gamma(Nc_2^2 + 1) \times \\ \times [L - N(\sigma_1c_1^2 + \sigma_2c_2^2 + 2\sigma_{av}c_1c_2)]^N. \quad (2.10)$$

Здесь использовано определение $N_{ij} = Nc_i c_j$ (N — полное число частиц в канале) и представление факториала через гамма-функцию: $N! = \Gamma(N + 1)$. Исключая из выражения (2.10) сомножитель, соответствующий идеальному газу, и подставляя результат в (2.4), для величины F_{int} получим

$$F_{int} = -T \ln(1 - C\theta), \\ C \equiv \frac{1}{\sigma_{av}} (\sigma_1c_1^2 + \sigma_2c_2^2 + 2\sigma_{av}c_1c_2). \quad (2.11)$$

При $c_1 \rightarrow 0$ или $c_2 \rightarrow 0$ выражение (2.11) переходит в соответствующее выражение для свободной энергии однокомпонентного газа в $1D$ -канале [3].

Из соотношений (2.2), (2.11) для изотермы ад-

сорбции двухкомпонентного газа окончательно имеем

$$\begin{aligned} \frac{a}{\sigma_{av}}\theta &= c \frac{p(1-C\theta)}{p(1-C\theta) + \tilde{p}_0^{(1)}} + \\ &+ (1-c) \frac{p(1-C\theta)}{p(1-C\theta) + \tilde{p}_0^{(2)}}, \\ \tilde{p}_0^{(i)} &= \frac{1}{1-c} \left(\frac{1-c}{c}\right)^c \left(\frac{\alpha^{(2)}}{\alpha^{(1)}}\right)^c \times \\ &\times \frac{1}{\alpha^{(2)}} \exp[-\beta\varepsilon_2^{(i)}], \quad i = 1, 2. \end{aligned} \quad (2.12)$$

С помощью уравнений (2.12) путем задания внешних условий можно получить степень заполнения и концентрации компонентов в канале. При $c = 0$ и $c = 1$ изотерма (2.12) переходит в изотерму для однокомпонентного газа, полученную в работе [3].

Перейдем к анализу основного состояния смеси в $1D$ -каналах. Известно [3], что в случае однокомпонентного газа в $1D$ -каналах возможно образование короткоживущих кластеров. По-видимому, можно ожидать появления кластеров и в случае двухкомпонентного газа. Для описания возможного перехода в неоднородное кластеризованное состояние необходимо вычислить и проанализировать свободную энергию системы с учетом флуктуаций и уравнение, определяющее амплитуду этих флуктуаций в рассматриваемой системе (уравнение параметра порядка). Поскольку молекулярный транспорт зависит от времени жизни кластеров, целью анализа уравнения параметра порядка является определение зависимости характерного времени жизни кластеров от степени заполнения канала и, следовательно, от давления, температуры и состава смеси над мембраной. В соответствии с [20] с учетом флуктуационной составляющей свободная энергия частиц канале может быть записана в виде (везде ниже по повторяющимся индексам предполагается суммирование)

$$\begin{aligned} F_\Sigma &= F_0 + \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int dx_1 dx_2 u_{\alpha\beta}(x_1 - x_2) \times \\ &\times g_{\alpha\beta}^{(2)}(x_1, x_2, \lambda) \equiv F^{(0)} + F_1, \end{aligned} \quad (2.13)$$

где $F^{(0)}$ — отнесенная к температуре свободная энергия, вычисленная для пространственно-однородного состояния частиц в канале, F_1 имеет смысл флуктуационной добавки к свободной энергии, $g_{\alpha\beta}^{(2)}(x_1, x_2, \lambda)$ — парная функция распределения ($\alpha, \beta = 1, 2$ — сорт частиц), λ — константа взаимодействия. При $\lambda \rightarrow 0$ система сводится к

идеальной, случай $\lambda \rightarrow 1$ соответствует реальной системе. Для описания основного состояния системы и кинетики релаксации к этому состоянию необходимо от свободной энергии F перейти к ее среднему значению [20]:

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta} &= \Delta_0 + \Delta, \quad \Delta_0 = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \tau^{-1} \int_0^\tau F^{(0)}[n] dt, \\ \Delta &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \tau^{-1} \int_0^\tau F_1[n(t, x)] dt. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Здесь τ — характерное время «огрубления», $\tau_{mom} \ll \tau \ll \tau_{dens}$, τ_{mom} — характерное время релаксации системы по импульсам, τ_{dens} — характерное время релаксации системы по плотности. В соотношении (2.14) величина $\tilde{\Delta}$ является аналогом свободной энергии равновесной системы, а Δ — флуктуационной добавкой к среднему значению $\tilde{\Delta}$. Функционал $\tilde{\Delta}$ минимален для равновесного состояния системы.

Величина Δ может быть выражена через функцию отклика $\beta_{\alpha\beta}(x, x', t, t')$ системы, определяемую равенством

$$\delta n_\alpha(x, t) = \int \beta_{\alpha\beta}(x, x', t, t') eV_\beta^{ext}(x', t') dx' dt', \quad (2.15)$$

где $\delta n_\alpha(x, t)$ — величина флуктуации плотности частиц сорта α , $eV_\beta^{ext}(x, t)$ — слабое внешнее поле, зависящее от времени. Функция отклика $\beta_{\alpha\beta}(x, x', t, t')$ может быть получена непосредственным варьированием функционала Δ по $\delta n(x, t)$ [20]:

$$\begin{aligned} \beta_{\alpha\beta}(x, x', t, t') &= \\ &= -(\delta^2 \Delta / \delta n_\alpha(x, t) \delta n_\beta(x', t'))^{-1}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Используя (2.16), можно получить разложение функционала (2.13) в ряд по отклонениям плотности δn от ее среднего значения в случае многокомпонентной системы. Результат в фурье-представлении имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{k} d\omega \beta_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{k}, \omega) \delta n_\alpha(\mathbf{k}, \omega) \delta n_\beta^*(\mathbf{k}, \omega) + \\ &+ \frac{1}{3} \int d\mathbf{k} d\omega d\mathbf{k}' d\omega' \frac{\delta \beta_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{k}, \omega)}{\delta n_\gamma(\mathbf{k}', \omega')} \times \\ &\times \delta n_\alpha(\mathbf{k}, \omega) \delta n_\beta^*(\mathbf{k}, \omega) \delta n_\gamma(\mathbf{k}', \omega') + \\ &+ \frac{1}{4} \int d\mathbf{k} d\omega d\mathbf{k}' d\omega' d\mathbf{k}'' d\omega'' \frac{\delta^2 \beta_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{k}, \omega)}{\delta n_\gamma(\mathbf{k}', \omega') \delta n_\delta^*(\mathbf{k}'', \omega'')} \times \\ &\times \delta n_\alpha(\mathbf{k}, \omega) \delta n_\beta^*(\mathbf{k}, \omega) \delta n_\gamma(\mathbf{k}', \omega') \times \\ &\times \delta n_\delta^*(\mathbf{k}'', \omega'') + \dots \end{aligned} \quad (2.17)$$

Здесь $\beta_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega)$ — функция отклика многокомпонентной системы в фурье-представлении. Из флуктуационно-диссипативной теоремы [24] следует, что функция отклика $\beta_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega)$ прямо пропорциональна парному распределению, что позволяет вычислить $\beta_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega)$ для одномерной системы произвольной плотности, для которой парное распределение известно точно [21].

Для дальнейшего вычисления величины Δ воспользуемся локальным приближением, позволяющим заменить функциональные производные на обычные [20]:

$$\frac{\delta^2 \varphi}{\delta \rho(\mathbf{x}_1) \delta \rho(\mathbf{x}_2)} \approx \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_1) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_2) \frac{d^2 \varphi}{d \bar{\rho}^2}. \quad (2.18)$$

Используя (2.18), из (2.17) получим

$$\begin{aligned} \Delta = & \frac{1}{2} \int d\mathbf{k} d\omega \beta_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{k}, \omega) \delta n_{\alpha}(\mathbf{k}, \omega) \delta n_{\beta}^*(\mathbf{k}, \omega) + \\ & + \frac{1}{3} \int d\mathbf{k} d\omega d\mathbf{k}' d\omega' \frac{\partial \beta_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{k}, \omega)}{\partial n_{\gamma}(\mathbf{k}', \omega')} \times \\ & \times \delta n_{\alpha}(\mathbf{k}, \omega) \delta n_{\beta}^*(\mathbf{k}, \omega) \delta n_{\gamma}(\mathbf{k}', \omega') + \\ & + \frac{1}{4} \int d\mathbf{k} d\omega d\mathbf{k}' d\omega' d\mathbf{k}'' d\omega'' \frac{\partial^2 \beta_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{k}, \omega)}{\partial n_{\gamma}(\mathbf{k}', \omega') \partial n_{\delta}^*(\mathbf{k}'', \omega'')} \times \\ & \times \delta n_{\alpha}(\mathbf{k}, \omega) \delta n_{\beta}^*(\mathbf{k}, \omega) \delta n_{\gamma}(\mathbf{k}', \omega') \times \\ & \times \delta n_{\delta}^*(\mathbf{k}'', \omega'') + \dots \quad (2.19) \end{aligned}$$

Таким образом, вычисление функционала (2.19) в одномерном случае сводится к вычислению функций отклика. В случае двухкомпонентных систем уравнения для определения парциальных функций отклика β имеют вид [20]

$$\begin{aligned} \hat{\beta}(k, \omega) &= \hat{\beta}^{(0)}(k, \omega) + \hat{\beta}^{(0)}(k, \omega) \hat{R}(k, \omega) \hat{\beta}(k, \omega), \\ \hat{\beta}(k, \omega) &\equiv \beta_{ik}(k, \omega) = \\ &= \begin{pmatrix} \beta_{11}(k, \omega) & \beta_{12}(k, \omega) \\ \beta_{21}(k, \omega) & \beta_{22}(k, \omega) \end{pmatrix}, \\ \hat{R}(k, \omega) &\equiv R_{ik}(k, \omega) = \\ &= \begin{pmatrix} R_{11}(k, \omega) & R_{12}(k, \omega) \\ R_{21}(k, \omega) & R_{22}(k, \omega) \end{pmatrix}, \\ \hat{\beta}^{(0)}(k, \omega) &\equiv \beta_{ik}^{(0)}(k, \omega) = \\ &= \begin{pmatrix} \beta_{11}^{(0)}(k, \omega) & \beta_{12}^{(0)}(k, \omega) \\ \beta_{21}^{(0)}(k, \omega) & \beta_{22}^{(0)}(k, \omega) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Здесь $\beta_{ik}^{(0)}(k, \omega)$ и $\beta_{ik}(k, \omega)$ — парциальные функции отклика соответственно невзаимодействующих и взаимодействующих частиц. Величина $R_{ik}(k, \omega)$

описывает эффективное динамическое взаимодействие между частицами и определяется соотношением

$$\begin{aligned} R_{ik}(k, \omega) &= V_{ik}(k) - \frac{1}{2} \frac{\delta^2}{\delta n_i(k, \omega) \delta n_k(k, \omega)} \times \\ &\times \int V_{i'k'}(x - x') \beta_{i'k'}(x, x', t, t') dx dx' dt dt'. \quad (2.21) \end{aligned}$$

Домножая выражение (2.20) слева на $(\hat{\beta}^{(0)}(k, \omega))^{-1}$ и справа на $\hat{\beta}^{-1}(k, \omega)$, получим

$$\left(\hat{\beta}^{(0)}(k, \omega) \right)^{-1} = \hat{\beta}^{-1}(k, \omega) + \hat{R}(k, \omega). \quad (2.22)$$

На больших временах ($t \gg \tau_{mom}$) функцию $R_{ik}(k, \omega)$ можно представить в виде

$$\hat{R}(k, 0) = \left(\hat{\beta}^{(0)}(k, 0) \right)^{-1} - \hat{\beta}^{-1}(k, 0). \quad (2.23)$$

В силу однородности и отсутствия корреляций в системе невзаимодействующих частиц $\hat{\beta}^{(0)}(k, 0) = \hat{\beta}^{(0)}(0, 0) = b_{ij}$, где

$$b_{ij} \equiv - \frac{\partial^2 S}{\partial c_i \partial c_j}, \quad (2.24)$$

S — отнесенная к температуре энтропия двухкомпонентного газа без учета межмолекулярного взаимодействия. В этом случае из (2.28) для эффективного взаимодействия получим

$$\hat{R}(k, 0) = \left(\hat{\beta}^{(0)}(0, 0) \right)^{-1} - \hat{\beta}^{-1}(k, 0). \quad (2.25)$$

Подставляя (2.25) в (2.22), для функции отклика $\hat{\beta}(k, \omega)$ получим

$$\begin{aligned} \hat{\beta}^{-1}(k, \omega) &= \left(\hat{\beta}^{(0)}(k, \omega) \right)^{-1} + \\ &+ \hat{\beta}^{-1}(k, 0) - \left(\hat{\beta}^{(0)}(0, 0) \right)^{-1}. \quad (2.26) \end{aligned}$$

Для вычисления функции отклика $\hat{\beta}(k, 0)$ системы взаимодействующих частиц воспользуемся флуктуационно-диссипативной теоремой, связывающей функцию отклика $\hat{\beta}(k, 0)$ с парной корреляционной функцией системы взаимодействующих частиц:

$$\beta_{ij}(k, 0) = - [b_{ij}^{-1} + c_i c_j \theta^2 \nu_{ij}(k)]. \quad (2.27)$$

Здесь $\nu_{ij}(k)$ — отнесенная к температуре парная корреляционная функция [17]. Соотношение (2.27) является обобщением на двухкомпонентные системы известного соотношения для однокомпонентных систем, $\beta(k, 0) = -\theta[1 + \theta\nu(k)]$ [3, 20].

Таким образом, вычисление функции отклика сводится к вычислению парной корреляционной функции либо связанной с ней функции g_{ik} , называемой в [17] парным распределением, которая определяется через парную корреляционную функцию с помощью соотношения

$$\nu_{ij}(k) = g_{ij}(k) - \delta(k). \quad (2.28)$$

Для вычисления парного распределения воспользуемся методом, изложенным в работе [21], и вычислим величину $g_{11}(k)$. Функции $g_{12}(k)$, $g_{22}(k)$ вычис-

ляются аналогично. Парное распределение $g_{11}(x)$ можно записать в виде [21]

$$g_{11}(k) = \sum_{m=1}^{\infty} \Psi_m^{11}(k), \quad (2.29)$$

где функция $\Psi_m^{11}(k)$ — фурье-образ функции $\Psi_m^{11}(\zeta)$, представляющей собой вероятность обнаружить две частицы первого сорта, находящиеся на расстоянии ζ друг от друга и разделенные m другими частицами. Функция $\Psi_m^{11}(k)$ может быть записана в виде

$$\Psi_m^{11}(k) = \frac{\int d\zeta e^{ik\zeta} \sum_{n=0}^{N_{12}} \sum_{l=0}^{N_{22}} \overline{Q}_{m-n-l,n,l}(\zeta) \overline{Q}_{N_{11}-(m-n-l),N_{12}-n,N_{22}-l}(L-\zeta)}{\overline{Q}_{N_{11},N_{12},N_{22}}(L)}, \quad (2.30)$$

где $\overline{Q}_{m,n,l}(\zeta)$ — конфигурационный интеграл, соответствующий нахождению в канале m пар частиц первого сорта, n пар частиц первого и второго сортов и l пар частиц второго сорта. В случае $m = N_{11}$, $n = N_{12}$, $l = N_{22}$ выражение для конфигурационного интеграла $\overline{Q}_{m,n,l}(\zeta)$ совпадает с формулой (1.6) в работе [21]:

$$\overline{Q}_{m,n,l}(\zeta) = \oint dS [\phi_{11}(S)]^m [\phi_{12}(S)]^n \times [\phi_{22}(S)]^l e^{S\zeta}, \quad (2.31)$$

$$\phi_{ij}(S) = \int_0^{\infty} \exp(-Sx) \exp\left(-\frac{U_{ij}(x)}{T}\right) dx.$$

Здесь ζ имеет смысл координаты, $\phi_{ij}(S)$ — преобразование Лапласа функции $f_{ij}(x) \equiv \exp(-U_{ij}(x)/T)$. В случае потенциала межмолекулярного взаимодействия типа твердых сфер имеем

$$\begin{aligned} U_{11}(x) &= \begin{cases} 0, & x > \sigma_1, \\ \infty, & x \leq \sigma_1, \end{cases} \\ U_{12}(x) &= \begin{cases} 0, & x > \sigma_{av}, \\ \infty, & x \leq \sigma_{av}, \end{cases} \\ U_{22}(x) &= \begin{cases} 0, & x > \sigma_2, \\ \infty, & x \leq \sigma_2. \end{cases} \end{aligned} \quad (2.32)$$

Подставляя (2.32) в (2.31), для конфигурационного

интеграла получим

$$\begin{aligned} \overline{Q}_{m,n,l}(\xi) &= \exp\left(\frac{p\xi}{T}\right) \left[\varphi_{11}\left(\frac{p}{T}\right)\right]^m \times \\ &\quad \times \left[\varphi_{12}\left(\frac{p}{T}\right)\right]^n \left[\varphi_{22}\left(\frac{p}{T}\right)\right]^l, \\ \varphi_{11}\left(\frac{p}{T}\right) &= \frac{T}{p} \exp\left(-\frac{p\sigma_1}{T}\right), \\ \varphi_{12}\left(\frac{p}{T}\right) &= \frac{T}{p} \exp\left(-\frac{p\sigma_{av}}{T}\right), \\ \varphi_{22}\left(\frac{p}{T}\right) &= \frac{T}{p} \exp\left(-\frac{p\sigma_2}{T}\right). \end{aligned} \quad (2.33)$$

Здесь p имеет смысл одномерного «давления». Подставляя (2.33) в (2.30), для парного распределения $g_{11}(k)$ получим

$$\begin{aligned} g_{11}(k) &= \frac{p}{T} \exp(ik\sigma_1) \left[\frac{p}{T} - ik - \frac{p}{T} \exp(ik\sigma_1)\right]^{-1} \times \\ &\quad \times \{1 - \exp[ik(\sigma_{av} - \sigma_1)]\}^{-1} \times \\ &\quad \times \{1 - \exp[ik(\sigma_2 - \sigma_1)]\}^{-1}. \end{aligned} \quad (2.34)$$

В длинноволновом приближении ($0 \leq k \leq 2\pi/\max\{\sigma_1, \sigma_2\}$) выражение (2.34) не содержит полюсов и для $g_{11}(k)$ получим

$$\begin{aligned} g_{11}(x) &= \frac{1}{\theta_{eff}} \sum_{m,x-ma>0} \frac{\left(y - m \frac{\sigma_1}{a_{eff}}\right)^{m-1}}{(m-1)!(1/\theta_{eff}-1)^m} \times \\ &\quad \times \exp\left(-\frac{y-m}{1/\theta_{eff}-1}\right), \end{aligned} \quad (2.35)$$

$$y = \frac{x}{a_{eff}(c_1, c_2)}, \quad \theta_{eff} = \frac{Na_{eff}(c_1, c_2)}{L},$$

$$a_{eff}(c_1, c_2) = \sigma_1 c_1^2 + \sigma_2 c_2^2 + 2\sigma_{av} c_1 c_2.$$

Функции $g_{12}(x)$ и $g_{22}(x)$ вычисляются аналогично. Подставляя (2.35) и (2.27) в (2.26) и проводя процедуру перенормировки (см. ниже разд. 3), для функции отклика $\hat{\beta}(k, 0)$ окончательно получим

$$\frac{1}{\hat{\beta}(k, 0)} = \begin{pmatrix} -\frac{a_{11}}{1 + a_{11}\theta^2 c_1^2 \Delta\nu_{11}(k)} & -\frac{a_{12}}{1 + a_{12}\theta^2 c_1 c_2 \Delta\nu_{12}(k)} \\ -\frac{a_{21}}{1 + a_{21}\theta^2 c_1 c_2 \Delta\nu_{21}(k)} & -\frac{a_{22}}{1 + a_{22}\theta^2 c_2^2 \Delta\nu_{22}(k)} \end{pmatrix}. \quad (2.36)$$

Здесь

$$\Delta\nu_{ij}(k) \equiv \nu_{ij}(k) - \nu_{ij}(0), \quad a_{ij} \equiv -\frac{\partial^2 F}{\partial c_i \partial c_j}, \quad (2.37)$$

F — отнесенная к температуре свободная энергия двухкомпонентного газа с учетом взаимодействия, которая может быть вычислена дифференцированием конфигурационного интеграла \overline{Q}_N дважды по концентрации. Функция $\hat{\beta}^{(0)}(k, \omega)$ может быть получена обобщением функции отклика однокомпонентного газа,

$$\frac{1}{\beta_0(k, \omega)} = -\frac{1}{\theta} \left(1 + \frac{\omega}{\omega_0}\right) = \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \left(1 + \frac{\omega}{\omega_0}\right),$$

полученной в работе [3], на случай двухкомпонентной смеси:

$$\frac{1}{\hat{\beta}^{(0)}(k, \omega)} = \begin{pmatrix} \left(1 + \frac{\omega}{\omega_1}\right) b_{11} & \left(1 + \frac{\omega}{\omega_1}\right) b_{12} \\ \left(1 + \frac{\omega}{\omega_2}\right) b_{21} & \left(1 + \frac{\omega}{\omega_2}\right) b_{22} \end{pmatrix}, \quad (2.38)$$

$$\omega_1^{(p)} = -iD_1 k^2, \quad \omega_2^{(p)} = -iD_2 k^2.$$

Здесь $D_1, D_2, \omega_1^{(p)}, \omega_2^{(p)}$ — коэффициенты диффузии и спектры частоты релаксации чистых компонентов.

Подставляя (2.36) и (2.38) в (2.26), для функции отклика $\beta(k, \omega)$ получим

$$\frac{1}{\beta(k, \omega)} = \begin{pmatrix} \frac{\omega}{\omega_1^{(p)}} b_{11} - \frac{a_{11}}{1 + a_{11}\theta^2 c_1^2 \Delta\nu_{11}(k)} & \frac{\omega}{\omega_1^{(p)}} b_{12} - \frac{a_{12}}{1 + a_{12}\theta^2 c_1 c_2 \Delta\nu_{12}(k)} \\ \frac{\omega}{\omega_2^{(p)}} b_{21} - \frac{a_{21}}{1 + a_{21}\theta^2 c_1 c_2 \Delta\nu_{21}(k)} & \frac{\omega}{\omega_2^{(p)}} b_{22} - \frac{a_{22}}{1 + a_{22}\theta^2 c_2^2 \Delta\nu_{22}(k)} \end{pmatrix}. \quad (2.39)$$

Для дальнейшего анализа удобно перейти к новым переменным. Для двухкомпонентной системы справедливо соотношение $c_1 + c_2 = 1$ и величину δn можно представить в виде

$$\delta \mathbf{n}(\mathbf{k}, \omega) = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \xi(\mathbf{k}, \omega), \quad (2.40)$$

где ξ можно интерпретировать как параметр порядка. Подставляя (2.40) в (2.19), получим выражение для функционала Δ :

$$\Delta = \frac{1}{2} d\mathbf{k} d\omega \Omega |\xi_{k,\omega}|^2 + \frac{2}{3} d\mathbf{k} d\omega \frac{\partial \Omega}{\partial n} |\xi_{k,\omega}|^2 \xi_{k,\omega} + \int d\mathbf{k} d\omega \frac{\partial^2 \Omega}{\partial n^2} |\xi_{k,\omega}|^4 + \dots, \quad (2.41)$$

где

$$\Omega \equiv \beta_{11}^{-1}(\mathbf{k}, \omega) - \beta_{12}^{-1}(\mathbf{k}, \omega) - \beta_{21}^{-1}(\mathbf{k}, \omega) + \beta_{22}^{-1}(\mathbf{k}, \omega). \quad (2.42)$$

Ряд (2.41) можно просуммировать и представить в виде

$$\Delta = \frac{1}{2} \int dk d\omega |\xi|_{k,\omega}^2 \Omega(n, c + \xi_{k,\omega}, k, \omega). \quad (2.43)$$

Формальное доказательство тождественности представления величины Δ в виде (2.43) без анализа сходимости соответствующих рядов следует из разложения (2.43) в ряд по степеням параметра порядка ξ . Это разложение в точности воспроизводит ряд (2.41), по крайней мере, с точностью до членов ξ^5 .

С помощью соотношений (2.39), (2.42), (2.43) можно получить зависимость функционала Δ от волнового вектора и параметра порядка системы. Минимум функционала Δ определяет основное состояние системы. Подставляя (2.39) в (2.43), вычисляя производную Δ по параметру порядка и применяя к полученному соотношению обратное преобразование Фурье по частоте ω , получим

$$\frac{\partial \xi_k}{\partial t} = -\tilde{D}k^2 \frac{\partial (F_1(\xi_k, k))}{\partial \xi_k}, \quad (2.44)$$

где

$$\tilde{D} = \left(\frac{b_{11} - b_{12}}{D_1} + \frac{b_{22} - b_{21}}{D_2} \right)^{-1},$$

$$F_1(\xi_k, k) \equiv \frac{1}{2} \Omega(c + \xi_k, k) \xi_k^2,$$

$$\Omega(c, k) = -\frac{a_{11}}{1 + a_{11}\theta^2 c_1^2 \Delta\nu_{11}(k)} + \frac{2a_{12}}{1 + a_{12}\theta^2 c_1 c_2 \Delta\nu_{12}(k)} - \frac{a_{22}}{1 + a_{22}\theta^2 c_2^2 \Delta\nu_{22}(k)}.$$

Уравнение (2.44) по виду совпадает с обычно применяемым уравнением для параметра порядка. Роль параметра порядка в этом случае играет величина, определенная соотношением (2.40). Отметим, что в данном случае параметр порядка может быть как положительным, так и отрицательным. Случай $\xi > 0$ соответствует флуктуации плотности первого компонента, а случай $\xi < 0$ — флуктуации плотности второго компонента. Роль коэффициента диффузии играет величина \tilde{D} , зависящая через коэффициенты a_{ij} , b_{ij} , определенные соотношениями (2.24), (2.36), от степени заполнения и концентраций компонентов в канале. Отметим, что концентрации компонентов в канале (и степень заполнения канала) однозначно определяются из изотермы (2.12) исходя из давления, температуры и состава смеси газов.

Анализ функции $F_1(\xi_k, k)$ позволяет исследовать возможность перехода системы в неоднородное состояние. Так, в том случае, когда минимум функции F_1 достигается при $\xi \neq 0$, $k = 0$, реализуется обычный фазовый переход в однородное состояние [22]. Минимум при $\xi = 0$, $k \equiv k_c \neq 0$ соответствует распространению волны плотности на масштабах $r \sim k_c^{-1}$. В том случае, когда минимум достигается при $\xi \neq 0$, $k \neq 0$, реализуется переход в

неоднородное состояние с возникающими в системе кластерами [22]. При этом локальные минимумы определяют метастабильные состояния. Графики зависимости F_1 от параметра порядка ξ и волнового вектора k для смеси, в которой один из газов (первый) сильно сорбирующийся, а второй слабо сорбирующийся, представлены на рис. 1. Выбранные параметры ($a = 3.8 \text{ \AA}$, $\sigma_1 = 4.3 \text{ \AA}$, $\sigma_2 = 3.6 \text{ \AA}$, $\varepsilon_1 = 0.61 \text{ эВ}$, $\varepsilon_2 = 0.38 \text{ эВ}$, $P = 2000 \text{ кПа}$, $T = 300 \text{ К}$) соответствуют смеси молекул бутан–метан [15] и позволяют описать адсорбцию и потоки этих однокомпонентных газов в цеолитовых мембранах. Отметим, что выбор параметров P , T и c однозначно определяет степень заполнения θ и концентрации газов c_1 и c_2 в канале (см. (2.14)).

При малых концентрациях первого компонента в смеси газов и степенях заполнения $\theta \leq 0.7$ функция F_1 имеет единственный минимум при $\xi = 0$, $k = 0$ (рис. 1а, б). Это соответствует однородному состоянию системы. Увеличение концентрации первого компонента приводит к появлению в зависимости F_1 локальных минимумов. При этом глобальный минимум смещается в точку $\xi = \xi_c > 0$, $k = k_c$. В этом случае основное состояние системы становится пространственно-неоднородным, что соответствует появлению в системе кластеров. Подробнее это будет проанализировано ниже.

Уравнение (2.44) для параметра порядка позволяет также вычислить характерные времена релаксации возникшей флуктуации плотности в зависимости от внешних условий. Для этого разложим функцию $F_1(\xi_k, k)$ в ряд вблизи $\xi_k = 0$ с точностью до первого не исчезающего члена:

$$F_1(\xi_k, k) \sim \lambda(k) \xi_k^2. \quad (2.45)$$

Подставляя (2.48) в (2.47), получим

$$\frac{\partial \xi_k}{\partial t} = -\frac{\xi_k}{\tau}, \quad \tau = \frac{1}{2\lambda(k)\tilde{D}k^2}. \quad (2.46)$$

Величина τ представляет собой время жизни k -й моды возникающей флуктуации плотности вблизи $\xi_k = 0$. Графики зависимостей времени жизни возникающей флуктуации плотности от волнового вектора для различного состава смеси представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что при малой концентрации сильно сорбирующегося компонента время жизни монотонно убывает с ростом волнового вектора, в то время как свободная энергия имеет минимум при $\xi = 0$. Физически это означает, что при данном составе смеси состояние системы в канале однородно и

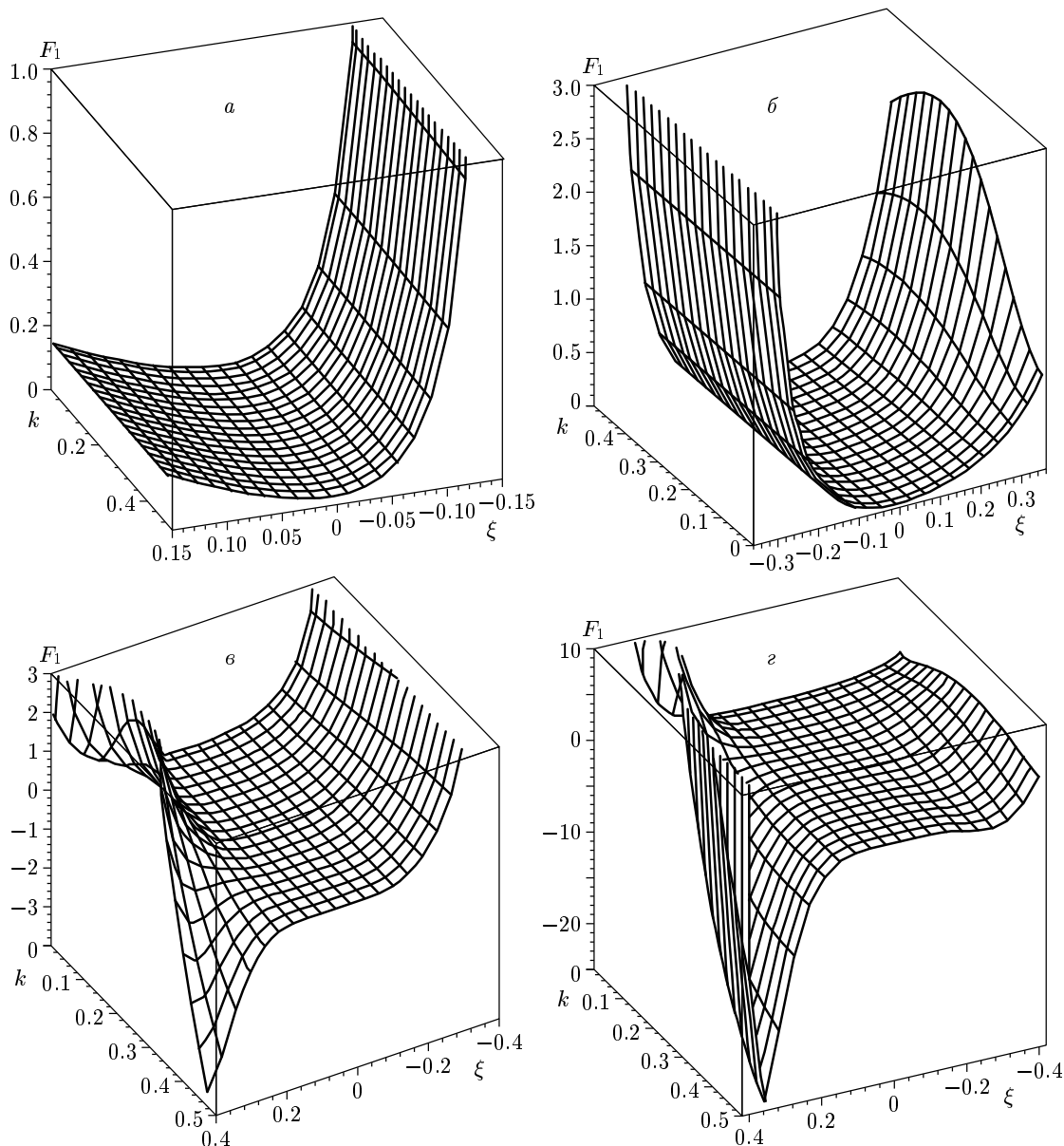


Рис. 1. Зависимость свободной энергии F_1 от параметра порядка и волнового вектора при различных концентрациях первого компонента в смеси: $a - c = 0.1$ ($\theta = 0.67$); $б - c = 0.25$ ($\theta = 0.71$); $в - c = 0.3$ ($\theta = 0.74$); $г - c = 0.45$ ($\theta = 0.75$)

рост кластеров энергетически невыгоден. Отметим, что в этом случае степень заполнения канала мала, но за счет флуктуаций плотности возможно образование короткоживущих кластеров с временем жизни

$$\tau \sim \frac{r^2}{D} = \frac{r^2}{D_0} \exp\left(\frac{E_a}{T}\right). \quad (2.47)$$

Здесь $D = D_0 \exp(-E_a/T)$ — коэффициент диффузии одиночных частиц, E_a — энергия активации диффузии, r — характерный размер флуктуации.

Характерный размер r определяется, как и в работе [3], исходя из положения экстремума отнесенной к квадрату волнового вектора мнимой части спектра. Отметим, что величина r растет с увеличением степени заполнения канала [3]. Выражение (2.48) можно получить разложением параметра порядка (2.44) в ряд вблизи $\xi = 0$. При низких концентрациях выражение (2.47) совпадает с характерным временем диффузионного распада флуктуации плотности.

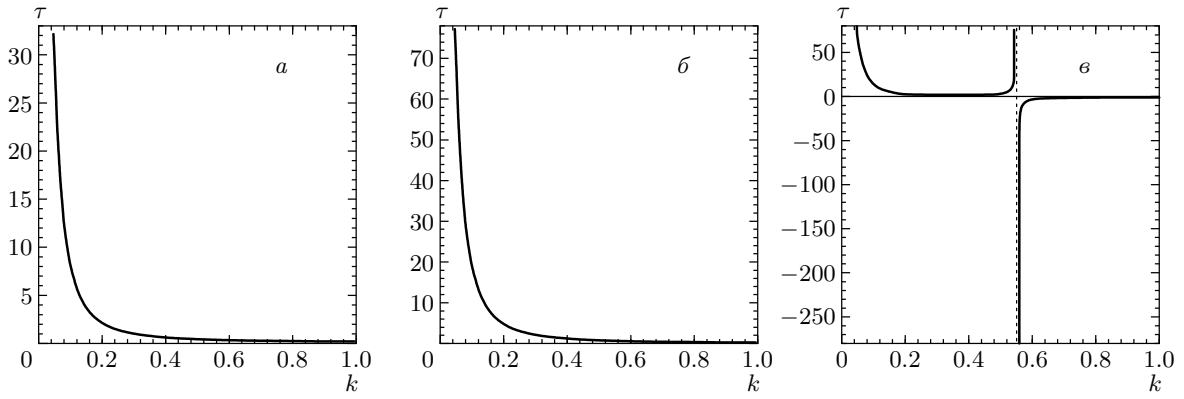


Рис. 2. Зависимость времени жизни τ от волнового вектора k : $a - c = 0.1$; $б - c = 0.3$; $в - c = 0.45$

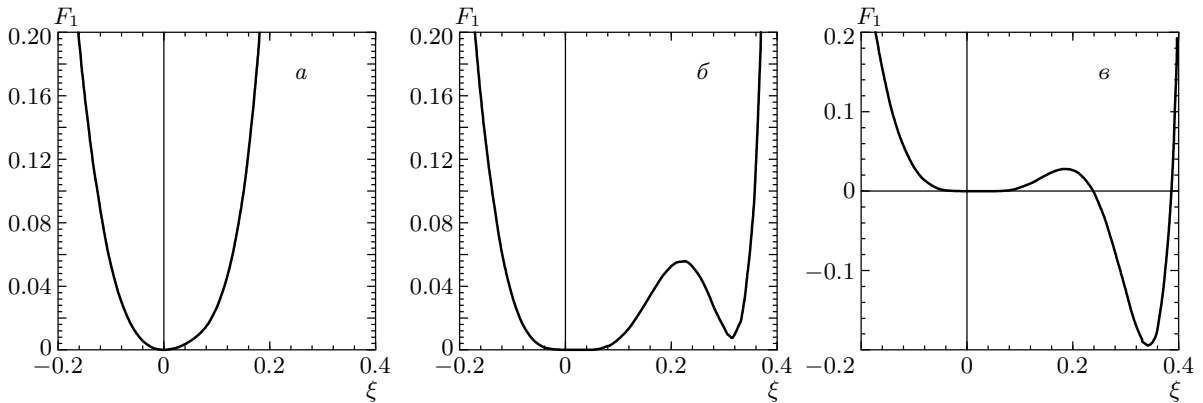


Рис. 3. Зависимость свободной энергии F_1 от параметра порядка для различных значений волнового вектора при $c = 0.3$: $a - k = 0.1$; $б - k = 0.3$; $в - k = 0.5$

Увеличение концентрации первого компонента в смеси до $c = 0.3$ приводит к тому, что степень заполнения канала увеличивается до $\theta = 0.74$ (рис. 1б), а у F_1 появляются еще два минимума при $k \sim 1$. На рис. 3 изображены графики зависимостей свободной энергии от параметра порядка при различных значениях волнового вектора при $c = 0.3$. Из рисунка видно, что при значениях волнового вектора $0 < k < 0.4$ минимум свободной энергии достигается в точке $\xi = 0$. При $k_c \approx 0.5$ функция F_1 имеет два минимума: при $\xi_c^{(0)} = 0$, $\xi_c^{(1)} = 0.35$, и состояние с $\xi_c^{(1)}$ отделено от состояния с $\xi_c^{(0)}$ потенциальным барьером. Поскольку глобальный минимум достигается при $\xi = \xi_c^{(1)}$, состояние с $\xi_c^{(0)}$ является метастабильным. Основное состояние системы достигается при $\xi = \xi_c^{(1)}$ и является кластеризованным. Отметим, что в соответствии с (2.40) в канале образуются кластеры первого компонента, поскольку $\xi_c^{(1)} > 0$. Время жизни кластеров можно полу-

чить, переходя путем введения аддитивного шума от уравнения (2.44) для параметра порядка к стохастическому дифференциальному уравнению (уравнению Ланжевена) и соответствующему ему уравнению Фоккера–Планка. Стационарные решения уравнения Фоккера–Планка определяют вероятность нахождения системы в состоянии, описываемом значением параметра порядка $\xi_c^{(1)}$. Для времени жизни имеем

$$\tau \sim \frac{r^2}{D_0} \exp\left(\frac{E_a}{T} - \delta F\right), \tag{2.48}$$

$$\delta F = F_1\left(c + \xi_c^{(1)}, k_c\right) T.$$

Распад образовавшегося кластера происходит путем преодоления энергетического барьера, равного δF . Физически это можно интерпретировать как эффективное увеличение энергии активации диффузии для частиц, находящихся в кластере. Однако при $c = 0.3$ величина барьера невелика ($\delta F \sim 0.2T$,

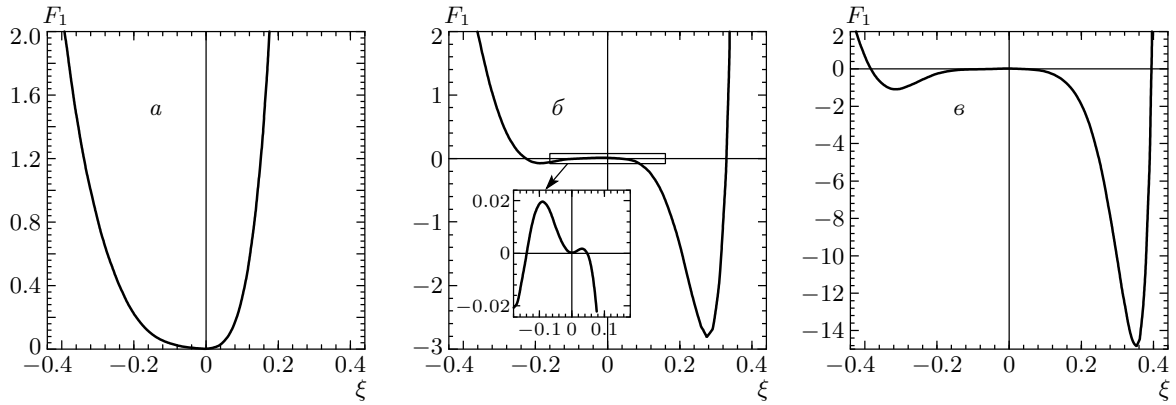


Рис. 4. Зависимость свободной энергии F_1 от параметра порядка для различных значений волнового вектора при $c = 0.45$: $a - k = 0.1$; $b - k = 0.3$; $v - k = 0.5$

рис. 1в) и время жизни (2.48) сравнимо с временем (2.47). Дальнейшее увеличение концентрации первого компонента в смеси приводит к тому, что время жизни становится отрицательным при определенном значении $k = k_c < 1$ (рис. 2в). При этом в канале образуются кластеры размером $r \sim k_c^{-1}$, при $k < k_c$ флуктуации распадаются за конечное время, а при $k > k_c$ возникшие флуктуации плотности развиваются. Эта ситуация характерна для переходов в неоднородное конденсатное состояние [22].

Графики зависимостей свободной энергии от параметра порядка при различных значениях волнового вектора изображены на рис. 4. Поскольку при $k \sim 0$ функция F_1 имеет один минимум при $\xi = 0$, состояние частиц в канале однородно. Однако при увеличении волнового вектора на кривой $F_1(\xi)$ появляются еще два минимума, отделенных от состояния с $\xi = 0$ потенциальными барьерами. Дальнейшее увеличение волнового вектора приводит к тому, что барьеры между состоянием с $\xi = 0$ и состояниями, соответствующими двум другим минимумам F_1 , исчезают и состояние с $\xi = 0$ становится неустойчивым.

Таким образом, при низкой концентрации сильно сорбирующегося компонента степень заполнения канала мала и состояние системы в канале однородно. При увеличении концентрации сильно сорбирующегося компонента степень заполнения канала растет и в канале возможно образование короткоживущих кластеров сильно сорбирующегося компонента. Дальнейшее увеличение концентрации (и степени заполнения канала) приводит к росту времени жизни возникающих кластеров. При определенной концентрации сильно сорбирующегося компонента кластеры в канале становятся долгоживущими, а основное

состояние системы — кластеризованным.

Появление кластеров одного из компонентов в канале может существенно влиять на транспорт газа через мембрану [3]. Вычисление парциальных потоков газов через мембрану, а также анализ влияния кластеров на механизмы транспорта будут проведены в следующем разделе.

3. ТРАНСПОРТ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО ГАЗА В ПЛОТНОЙ 1D-СИСТЕМЕ

Для вычисления парциальных потоков и исследования транспорта воспользуемся подходом, предложенным в работе [3]. Как будет показано ниже, вычисление потока можно свести к вычислению спектров частот релаксации $\omega(\mathbf{k})$ флуктуации плотности компонентов. При этом о механизме транспорта частиц в субнанометровом канале можно судить по характеру зависимости спектра от волнового вектора системы.

Запишем выражение, определяющее релаксацию фурье-компоненты $n(k, t)$ плотности числа частиц в канале в случае произвольной плотности $n(k, t)$ в условиях слабой неравновесности [3, 25]:

$$\dot{n}(k, t) = i\omega(k) n(k, t). \tag{3.1}$$

Из (3.1) следует, что уравнение для амплитуды флуктуации δn может быть записано в виде

$$\delta \dot{n}(k, t) = i\omega(k) \delta n(k, t), \tag{3.2}$$

где $\omega(k)$ — спектр частот релаксации рассматриваемой системы, который в случае диффузии не взаимодействующих друг с другом частиц имеет вид [24]

$$\omega = \omega_0(k) = -iDk^2. \tag{3.3}$$

Уравнение (3.2) описывает релаксацию k -й компоненты флуктуации плотности при произвольном значении волнового вектора. В частности, это уравнение при $k \neq 0$ позволяет описывать релаксацию флуктуаций плотности и распространение возмущения по кластеру конечного размера в случае образования такого кластера. При $k \rightarrow 0$ уравнение (3.2) описывает релаксацию флуктуации плотности на больших пространственных масштабах. Эта величина связана с макроскопическими потоками. Для вычисления потоков запишем уравнение непрерывности:

$$\dot{n} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0. \quad (3.4)$$

Применим к нему преобразование Фурье:

$$ikj(k, t) = -\dot{n}(k, t). \quad (3.5)$$

Подставляя (3.1) в (3.5), для потока $j(k)$ получим

$$j(k, t) = \frac{n(k, t)\omega(k)}{k}. \quad (3.6)$$

Для парциальных потоков имеем

$$j_i(k, t) = \frac{n_i(k, t)}{k} \omega_i(k), \quad (3.7)$$

где n_i — плотность компонента i , ω_i — соответствующий ему спектр. Полный поток газа определяется как сумма парциальных потоков компонентов:

$$\sum_{i=1}^2 j_i(k, t) = j(k, t). \quad (3.8)$$

Из (3.7) следует, что парциальные потоки определяются спектрами $\omega_i(k)$ частот релаксации. Таким образом, задача сводится к их вычислению. Спектры частот релаксации определяются из условия существования отличных от нуля флуктуаций плотности каждого из компонентов при сколь угодно малом внешнем поле. Поэтому, применяя к (2.15) преобразование Фурье, получим, что спектр частот релаксации определяется путем решения системы однородных уравнений

$$\beta^{-1}(k, \omega) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = 0. \quad (3.9)$$

Здесь матрица функций отклика $\beta^{-1}(k, \omega)$ определена соотношением (2.39). Вследствие δ -функциональных особенностей при $k \rightarrow 0$, возникающих в парных корреляционных функциях (2.28), входящих в

(2.39), необходимо вычислить спектры $\omega_i(k)$ и значения $\omega_i(k=0)$, после чего провести процедуру перенормировки. Используя (2.39) и переходя к пределу $k \rightarrow 0$, для спектров $\omega_i(k=0)$ получим

$$\beta^{-1}(0, \omega) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\omega}{\omega_1^{(p)}} b_{11} - \frac{\omega}{\omega_1^{(p)}} b_{12} + a_{11} - a_{12} \\ \frac{\omega}{\omega_2^{(p)}} b_{22} - \frac{\omega}{\omega_2^{(p)}} b_{21} + a_{22} - a_{21} \end{pmatrix} = 0, \quad (3.10)$$

где величины a_{ij} , b_{ij} , $\omega_1^{(0)}$ и $\omega_2^{(p)}$ определены соотношениями (2.24), (2.37) и (2.38). Из (3.10) для $\omega_i^{(0)} \equiv \omega_i(k=0)$ получим

$$\begin{aligned} \omega_1^{(0)} &= -\frac{\omega_1^{(p)}(a_{11} - a_{12})}{b_{11} - b_{12}}, \\ \omega_2^{(0)} &= -\frac{\omega_2^{(p)}(a_{22} - a_{21})}{b_{22} - b_{21}}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

С другой стороны, подставляя (2.39) в (3.10), для спектров частот $\omega_i(k)$ релаксаций рассматриваемой системы имеем

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}_1(k) &= \frac{iD_1 k^2}{b_{11} - b_{12}} \times \\ &\times \left[\frac{1}{\theta^2 c_1^2 \nu_{11}(k) + b_{11}^{-1}} - \frac{1}{\theta^2 c_1 c_2 \nu_{12}(k) + b_{12}^{-1}} \right], \\ \tilde{\omega}_2(k) &= \frac{iD_2 k^2}{b_{22} - b_{21}} \times \\ &\times \left[\frac{1}{\theta^2 c_2^2 \nu_{22}(k) + b_{22}^{-1}} - \frac{1}{\theta^2 c_1 c_2 \nu_{21}(k) + b_{21}^{-1}} \right]. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Тильды означают, что $\tilde{\omega}_i(k=0) \neq \omega_i^{(0)}$ (величины $\omega_i^{(0)}$ определены в (3.11)).

Проведем процедуру перенормировки спектров (3.12) с учетом (3.11), т.е. потребовав выполнения условий

$$\tilde{\omega}_i = \omega_i^{(0)}(k=0). \quad (3.13)$$

Тогда из (3.11), (3.12) с учетом выражений для $\omega_i^{(p)}$ следует, что

$$\begin{aligned} a_{11} - a_{12} &= \frac{b_{11}}{b_{11} \theta^2 c_1^2 \nu_{11}(k) + 1} - \frac{b_{12}}{b_{12} \theta^2 c_1 c_2 \nu_{12}(k) + 1}, \\ \text{или} \\ a_{11} &= \frac{b_{11}}{b_{11} \theta^2 c_1^2 \nu_{11}(k) + 1}, \quad a_{12} = \frac{b_{12}}{b_{12} \theta^2 c_1 c_2 \nu_{12}(k) + 1}, \\ \text{и аналогично для } a_{22}: \\ a_{22} &= \frac{b_{22}}{b_{22} \theta^2 c_2^2 \nu_{22}(k) + 1}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Для выделения особенностей парной корреляционной функции $\nu_{ij}(k)$ при $k \rightarrow 0$, разложим ее в ряд в окрестности $k = 0$ с точностью до членов первого порядка. Тогда из (3.12) получим

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}_1(k) &= \frac{iD_1 k^2}{b_{11} - b_{12}} \left[\frac{1}{\theta^2 c_1^2 [\nu_{11}(0) + k\nu'_{11}(k)] + b_{11}^{-1}} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{\theta^2 c_1 c_2 [\nu_{12}(0) + k\nu'_{12}(k)] + b_{12}^{-1}} \right] = \\ &= \frac{iD_1 k^2}{b_{11} - b_{12}} \left[\frac{a_{11}}{1 + ka_{11}\theta^2 c_1^2 \nu'_{11}(k)} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{a_{12}}{1 + ka_{12}\theta^2 c_1 c_2 \nu'_{12}(k)} \right]. \end{aligned} \quad (3.15)$$

С учетом длинноволнового приближения и малости k , заменяя в последнем выражении производную разностью $k\nu'_{ij}(k) \approx \nu_{ij}(k) - \nu_{ij}(0)$, опуская штрихи, и проводя аналогичные вычисления для ω_2 , окончательно получим

$$\begin{aligned} \omega_1(k) &= \frac{iD_1 k^2}{b_{11} - b_{12}} \times \\ &\quad \times \left[\frac{a_{11}}{1 + a_{11}\theta^2 c_1^2 [\nu_{11}(k) - \nu_{11}(0)]} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{a_{12}}{1 + a_{12}\theta^2 c_1 c_2 [\nu_{12}(k) - \nu_{12}(0)]} \right], \\ \omega_2(k) &= \frac{iD_2 k^2}{b_{22} - b_{21}} \times \\ &\quad \times \left[\frac{a_{22}}{1 + a_{22}\theta^2 c_2^2 [\nu_{22}(k) - \nu_{22}(0)]} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{a_{21}}{1 + a_{21}\theta^2 c_1 c_2 [\nu_{21}(k) - \nu_{21}(0)]} \right]. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Используя (2.12), (3.7), (3.16) и переходя к пределу при $k \rightarrow 0$, можно получить зависимость парциальных потоков компонентов от давления, температуры и состава смеси. При $k \neq 0$ выражения (3.2), (3.16) позволяют проанализировать механизм релаксации возникающей флуктуации плотности с характерным размером $r \approx 2\pi/k$.

Для анализа наблюдаемых в эксперименте парциальных потоков удобно перейти в координатное представление. Спектры (3.16) имеют действительную и мнимую части, поскольку парная корреляционная функция $\nu_{ij}(k)$ представляет собой, согласно (2.28), (2.33), комплексную величину. Выделяя действительную и мнимую части спектров и применяя обратное преобразование Фурье к выражению (3.7), получаем (суммирование по повторяющимся индексам не проводится)

$$\begin{aligned} j_i &= n_i \psi_i - D_i \frac{\partial n_i}{\partial x}, \\ \psi_i &= \operatorname{Re} \omega_i \left(k \rightarrow \frac{2\pi}{L} \right), \\ D_i &= \operatorname{Im} \frac{\omega_i(k)}{k^2} \Big|_{k \rightarrow 2\pi/L}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Здесь D_i — коэффициент диффузии компонента, L — длина канала, а ψ — слагаемое, возникающее за счет влияния компонентов смеси друг на друга в канале при высоких степенях заполнения. Отметим, что поскольку $L \gg r_c$, где r_c — характерный размер кластеров, переход к пределу $k \rightarrow 2\pi/L$ в соотношении (3.17) отвечает усреднению по характерным масштабам неоднородностей в том случае, когда основное состояние системы кластеризовано. Выделяя из действительной части спектра линейные по волновому вектору слагаемые, для ψ получим

$$\psi_i = -D_i \frac{1}{T} \frac{\partial U_i}{\partial x} + V_i. \quad (3.18)$$

Здесь первое слагаемое описывает перенос молекул i -го компонента, вызванный эффективным межмолекулярным взаимодействием, а второе имеет смысл известного в кинетике смесей эффекта «увлечения». Подставляя (3.18) в (3.17), окончательно для парциальных потоков получим

$$j_i = -D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} - D_i \frac{n_i}{T} \frac{\partial U_i}{\partial x} + V_i n_i. \quad (3.19)$$

Таким образом, из (3.19) следует, что парциальный поток состоит из трех слагаемых. Первое слагаемое отвечает диффузионному транспорту. Второе слагаемое возникает вследствие полевой диффузии. Эти два слагаемых в k -представлении можно объединить, введя эффективный коэффициент диффузии

$$D_i = D_i^{(0)} \left(1 + \frac{n_i}{T} U_i(k) \right). \quad (3.20)$$

В предыдущем разделе было показано, что при высоких степенях заполнения в системе образуются кластеры. Механизм релаксации плотности может быть различен для случая переноса на характерном масштабе L , когда $2\pi\sigma_{av}/L \ll 1$ и $k \rightarrow 0$, что соответствует макроскопическому переносу компонентов газа через канал, и для случая $k \neq 0$, соответствующего релаксации на размерах, сравнимых с характерным размером образовавшихся кластеров. Чтобы показать это, необходимо проанализировать зависимость $\Delta\nu_{ij}(k)$. Во избежание громоздких формул, рассмотрим этот вопрос более подробно в предельном

случае $c_1 = 1$, соответствующем однокомпонентной системе.

Переходя в (3.16) к пределу при $c_1 \rightarrow 1$, получим спектр частот релаксации в случае однокомпонентной системы:

$$\omega(k) = -\frac{iD_0k^2}{1 + \nu(k)}, \quad (3.21)$$

где $\nu(k)$ — парная корреляционная функция, которая связана с парным распределением соотношением

$$\nu(k) = g(k) - \delta(k). \quad (3.22)$$

Парное распределение $g(k)$ получается из (2.34) переходом к пределу при $c_1 \rightarrow 1$:

$$g(k) = \frac{1}{\theta} e^{ik\sigma} \left[1 - ik\sigma \left(\frac{1}{\theta} - 1 \right) - e^{ik\sigma} \right]^{-1}. \quad (3.23)$$

Отметим, что в соответствии с (3.21) парное распределение и, как следствие, связанная с ним парная корреляционная функция, зависят не от волнового вектора k , а от произведения ik :

$$\nu(k) \equiv \nu(ik). \quad (3.24)$$

Перепишем теперь соотношение (3.21) в виде

$$\begin{aligned} \omega(k) &= -\frac{iD_0k^2}{1 + \nu(0) + \nu(k) - \nu(0)} = \\ &= -\frac{iD_0k^2}{1 + \nu(0) + \Delta\nu} = \\ &= -\frac{iD_0k^2}{1 + \nu(0) + \text{Re } \Delta\nu + i \text{Im } \Delta\nu}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Выделяя из соотношения (3.25) действительную и мнимую части, получим

$$\begin{aligned} \omega(k) &= -\frac{iD_0k^2 [(1 - \theta)^2 + \text{Re } \Delta\nu]}{[(1 - \theta)^2 + \text{Re } \Delta\nu]^2 + (\text{Im } \Delta\nu)^2} - \\ &- \frac{D_0k^2 \text{Im } \Delta\nu}{[(1 - \theta)^2 + \text{Re } \Delta\nu]^2 + (\text{Im } \Delta\nu)^2}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Здесь было использовано то обстоятельство, что

$$1 + \nu(0) \approx (1 - \theta)^2. \quad (3.27)$$

Соотношение (3.27) следует из известного [17] соотношения

$$\frac{\partial p}{\partial \theta} \sim \frac{1}{1 + \nu(0)},$$

описывающего рост сжимаемости с увеличением плотности. Разложим теперь $\Delta\nu$, используя (3.24). С точностью до членов первого порядка получим

$$\Delta\nu = \left. \frac{\partial \nu(k)}{\partial(ik)} \right|_{k=0} \quad ik \equiv i\nu'(0)k. \quad (3.28)$$

Величина $\nu'(0)$ конечна при $\theta \neq 0$. Так, из (3.22), (3.23) непосредственным разложением в ряд Тейлора можно получить

$$\nu'(0) = -\theta + \frac{4}{3}\theta^2 - \frac{1}{2}\theta^3. \quad (3.29)$$

Подставляя (3.28) в (3.26), имеем

$$\begin{aligned} \omega(k) \approx & -\frac{iD_0k^2(1 - \theta)^2}{(1 - \theta)^4 + \nu'^2(0)k^2} - \\ & - \frac{D_0k^3\nu'(0)}{(1 - \theta)^4 + \nu'^2(0)k^2}. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Для получения потоков в случае высоких плотностей ($\theta \sim 1$) необходимо в (3.30) рассмотреть два предельных перехода: при $\theta \rightarrow 1$ и $k \rightarrow 0$. Физически переход при $\theta \rightarrow 1$ и $k \neq 0$ соответствует рассмотрению переноса в плотном кластере. Переход при $k \rightarrow 0$ и произвольном θ эквивалентен рассмотрению диффузии в канале длиной $L \gg r_c$, где r_c — характерный размер кластеров. При $\theta \rightarrow 1$ вместо (3.30) получим

$$\omega(k) = -\frac{D_0k}{\nu'(0)}. \quad (3.31)$$

Из соотношения (3.31) видно, что спектр $\omega(k)$ соответствует гидродинамической моде [17], где величина $D_0/\nu'(0)$ представляет собой эффективную скорость звука.

Перейдя в соотношении (3.30) к пределу при $k \rightarrow 0$ и сохраняя низший порядок по волновому вектору k , получим

$$\omega(k) = -\frac{iD_0k^2}{(1 - \theta)^2}. \quad (3.32)$$

Из (3.32) следует, что в данном случае спектр является диффузионным с коэффициентом диффузии

$$D \approx \frac{D_0}{(1 - \theta)^2}, \quad (3.33)$$

неограниченно возрастающим при $\theta \rightarrow 1$.

Отметим, что в случае $k \neq 0$, $\theta \neq 1$ в соответствии с (3.30) в системе присутствуют оба механизма релаксации: как гидродинамический, так и диффузионный. Физически это соответствует диффузионному транспорту между кластерами (диффузионная мода), по которым распространяются возмущения плотности (гидродинамическая мода). Несмотря на различную физическую интерпретацию последовательности совершаемых предельных переходов, вычисленные зависимости потоков от внешних условий оказываются физически эквивалентными. Это объясняется тем, что гидродинамическая составляющая проявляется во втором случае

в увеличении эффективного коэффициента диффузии $D \approx D_0/(1 - \theta)^2$ при высоких степенях заполнения θ .

В двухкомпонентном случае переход при $k \rightarrow 0$ соответствует переходу от соотношения (3.16) к (3.11). Из (3.11) видно, что получившиеся спектры являются диффузионными, поскольку $\omega_j^{(p)} = -iD_j k^2$, $j = 1, 2$, а величины a_{ij} , b_{ij} не зависят от k . Выполнение предельного перехода при $\theta \rightarrow 1$ в двухкомпонентном случае сопряжено со значительными вычислительными трудностями. Однако проведенный анализ показывает, что вследствие зависимости парной корреляционной функции (2.28) от множителя ik при $\theta \rightarrow 1$ в спектрах частот релаксации компонентов также возникает гидродинамическая мода.

В соотношении (3.19) в зависимости от последовательности предельных переходов определяющим будет либо слагаемое, отвечающее диффузии, либо неградиентная (гидродинамическая) часть потока. Поскольку в экспериментах по проницаемости мембраны на больших масштабах ($L \gg r_c$, $k \rightarrow 0$) измеряется поток газа при произвольных степенях заполнения, первым необходимо выполнять предельный переход при $k \rightarrow 0$. При этом эффекты, связанные с появлением кластеров, учитываются в зависимости коэффициента диффузии от концентрации и степени заполнения канала. В этом случае, как показывает численный расчет, последнее слагаемое в (3.16) несущественно во всем диапазоне концентраций и степеней заполнения канала. Таким образом, спектр частот релаксации двухкомпонентной системы можно считать диффузионным во всем интервале концентраций и степеней заполнения, где роль коэффициента диффузии играет величина, учитывающая кластеризацию компонентов в канале.

Необходимо отметить, что при вычислении функции отклика (2.39), спектров частот релаксации (3.16) и, как следствие, парциальных потоков (3.19) была использована флуктуационно-диссипативная теорема (2.27), которая предполагает однородное основное состояние системы. В случае, когда основное состояние системы кластеризовано (рис. 1г), необходимо применять кинетический вариант флуктуационно-диссипативной теоремы [24]:

$$\begin{aligned} \langle \delta n(x, t) \delta n(x', t) \rangle &= \\ &= -T \int_0^\infty \beta(x, x', t, \tau) [f(x, \tau) - f'(x', \tau)] d\tau, \end{aligned} \quad (3.34)$$

где $f(x, \tau)$ — вероятность нахождения частицы в точке x . Согласно принципу детального баланса в

случае, когда состояния x и x' не сильно отличаются от равновесного, имеем

$$f(x', t) \propto f(x, t) \exp\left(\frac{\Delta E}{T}\right), \quad (3.35)$$

где ΔE — разность энергий между состояниями x и x' . Используя (3.35), для флуктуационно-диссипативной теоремы получим

$$\begin{aligned} \langle \delta n(k, \omega) \delta n(k', \omega) \rangle &= \\ &= -T \int dx dx' dt \exp(ikx) \exp(ik'x') \exp(i\omega t) \times \\ &\quad \times \int_0^\infty \beta(x, x', t, \tau) \exp\left(\frac{\Delta E}{T}\right) d\tau. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Применяя к соотношению (3.36) преобразование Фурье и используя (3.9), для спектра частот релаксации получим

$$\omega^{(new)}(k) = \omega(k) \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right). \quad (3.37)$$

Таким образом, применение соотношения (3.34) вместо (2.39) приводит к появлению дополнительной экспоненты в соотношении (3.19):

$$j_i(k, t) = \frac{n_i(k, t)}{k} \omega_i(k) \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right), \quad (3.38)$$

где ΔE — величина потенциальной ямы, в которой находится система. В случае малых степеней заполнения канала состояние системы однородно и $\Delta E = 0$ (см. рис. 1а). В этом случае соотношение (3.38) переходит в (3.19). С увеличением степени заполнения канала состояние системы становится кластеризованным. При $\Delta E \ll T$ экспонентой в соотношении (3.38) можно пренебречь и поток будет практически совпадать с потоком, вычисленным для однородного состояния. Это объясняется тем, что, несмотря на смену основного состояния, выражение (2.48) для времени жизни кластеров практически совпадает с выражением (2.47) для времени жизни кластеров в однородном состоянии. В этом случае, как уже отмечалось выше, по кластеру распространяется возбуждение плотности, что приводит к росту эффективного коэффициента диффузии. Дальнейшее увеличение степени заполнения канала приводит к росту величины ΔE . При этом поток уменьшается, что физически можно объяснить ростом времени жизни образовавшихся кластеров. Это приводит к тому, что механизм передачи возбуждения по кластеру не реализуется.

Таким образом, при малых степенях заполнения канала транспорт в системе происходит диффузионным путем. Это можно показать, переходя к пределу малых степеней заполнения θ в соотношении (3.16). Тогда вторые слагаемые в знаменателях становятся несущественными и спектры сводятся к диффузионным (3.11). При увеличении степени заполнения в канале образуются кластеры. Как показано в предыдущем разделе, в зависимости от степени заполнения канала образующиеся кластеры могут быть как короткоживущими, так и стабильными в случае, когда основное состояние системы кластеризовано. Для короткоживущих кластеров (см. рис. 1б) транспорт между кластерами происходит диффузионным путем, в то время как транспорт по кластерам происходит путем быстрой безбарьерной передачи возбуждения плотности и приход частицы с одной стороны кластера приводит к выходу частицы с другой стороны [3]. При этом в спектрах будут присутствовать диффузионная и гидродинамическая моды. Эффективный коэффициент диффузии в этом случае, согласно (3.33), возрастает. Увеличение степени заполнения канала приводит к уменьшению расстояния между кластерами и увеличению размера кластеров. Поскольку транспорт по кластеру происходит быстрее диффузионного, эффективный коэффициент диффузии и парциальный поток возрастают. Однако увеличение степени заполнения приводит также к росту времени жизни образующихся кластеров, вследствие чего скорость передачи возбуждения по кластеру уменьшается. В случае, когда кластер оказывается стабильным (см. рис. 1г), передача возбуждения по кластеру становится невозможной, и наличие такого кластера в канале приводит к блокировке транспорта в системе.

Используя (3.16), (3.38), можно вычислить парциальные потоки газов исходя из данных по проницаемости чистых компонентов. На рис. 5а, б приведена зависимость парциальных потоков от состава смеси в случае, когда оба газа являются слабосорбируемыми. Энергии взаимодействия и диаметры частиц соответствуют смеси метан–аргон ($a = 3.8 \text{ \AA}$, $\sigma_1 = 3.6 \text{ \AA}$, $\sigma_2 = 3.0 \text{ \AA}$, $\varepsilon_1 = 0.38 \text{ эВ}$, $\varepsilon_2 = 0.25 \text{ эВ}$ [15], $P = 100 \text{ кПа}$, $T = 300 \text{ К}$).

Из рис. 5а видно, что при фиксированных давлении и температуре смеси увеличение концентрации первого компонента приводит к уменьшению степени заполнения канала вторым компонентом при одновременном росте степени заполнения канала первым компонентом. При этом уменьшение полной степени заполнения канала в области концентраций первого компонента $0 < c < 0.4$ происходит

вследствие обеднения канала вторым компонентом (рис. 5б). Рост полной степени заполнения канала при $c > 0.4$ связан с преимущественным обогащением канала первым компонентом (рис. 5б). При этом парциальный поток первого компонента монотонно возрастает из-за роста степени заполнения канала первым компонентом (рис. 5а), в то время как парциальный поток второго компонента убывает вследствие уменьшения степени заполнения канала вторым компонентом. Транспорт в таком случае является диффузионным и образования кластеров внутри канала не происходит вследствие малых степеней заполнения канала ($\theta \leq 0.25$ при любом составе смеси).

На рис. 5в, г приведена зависимость парциальных потоков от состава смеси в случае, когда один из газов (первый) сильносорбирующийся, а второй — слабосорбирующийся. Энергии взаимодействия и диаметры частиц соответствуют смеси бутан–метан ($a = 3.8 \text{ \AA}$, $\sigma_1 = 4.3 \text{ \AA}$, $\sigma_2 = 3.6 \text{ \AA}$, $\varepsilon_1 = 0.61 \text{ эВ}$, $\varepsilon_2 = 0.38 \text{ эВ}$ [15], $P = 2000 \text{ кПа}$, $T = 300 \text{ К}$). Поведение полной и парциальных степеней заполнения канала при увеличении концентрации первого (сильносорбирующегося) компонента в этом случае качественно совпадает с описанным выше случаем слабосорбирующихся газов — парциальная степень заполнения канала первым (сильносорбирующимся) компонентом монотонно возрастает на фоне монотонного уменьшения степени заполнения канала вторым (слабосорбирующимся) компонентом (рис. 5в). Поведение парциальных потоков в этом случае менее тривиально. Как видно из рисунка, парциальный поток первого компонента растет в интервале концентраций $0 < c < 0.2$. Это связано с тем, что при этих концентрациях и степенях заполнения в канале, согласно (2.47), образуются короткоживущие кластеры (см. рис. 1а), размер которых растет с увеличением концентрации. Транспорт по кластерам происходит путем безбарьерной передачи возбуждения плотности, что приводит к росту эффективного коэффициента диффузии. Этот процесс аналогичен транспорту в однокомпонентных системах при высоких степенях заполнения [3]. Отметим, однако, что в случае двухкомпонентной смеси образование кластеров и механизм передачи возбуждения плотности по кластеру могут реализовываться для меньших степеней заполнения ($\theta = 0.71$, см. рис. 1б, 5в, г), чем в однокомпонентном случае ($\theta \geq 0.8$). Увеличение концентрации первого компонента приводит к росту времени жизни образующихся кластеров (см. рис. 2б, 3в). Вследствие роста времени жизни транспорт по кластерам замедляется и по-

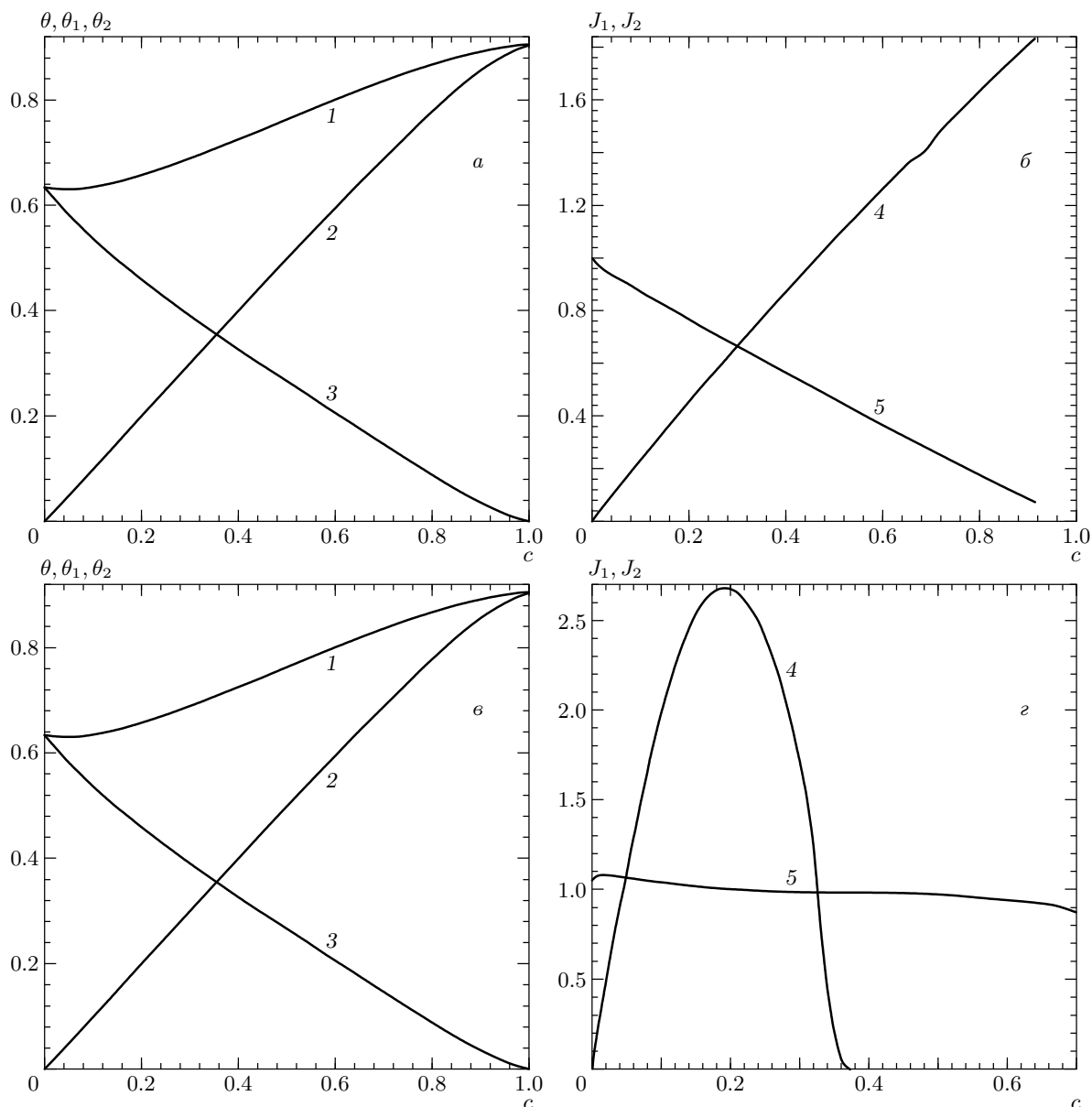


Рис. 5. Зависимости полной и парциальных степеней заполнения канала (*a, в*) и парциальных потоков (*б, г*) от состава смесей метан–аргон (*a, б*) и бутан–этан (*в, г*): 1 — полная степень заполнения канала; 2, 3 — степени заполнения канала соответственно первым и вторым компонентами; 4, 5 — парциальные потоки соответственно первого и второго компонентов; *c* — концентрация первого компонента в смеси

ток падает. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к образованию в канале стабильных кластеров (см. рис. 2в, 4в), время жизни которых в соответствии с (2.48) значительно превышает время жизни (2.47) короткоживущих кластеров, поскольку $\delta F \gg T$. В этом случае передача возбуждения плотности по кластерам становится невозможной и парциальный поток обращается в нуль.

Таким образом, существуют три возможных ме-

ханизма транспорта частиц внутри канала в двухкомпонентном случае. При малых степенях заполнения транспорт происходит диффузионным путем. Увеличение степени заполнения приводит к тому, что в канале образуются короткоживущие кластеры. Как и в однокомпонентном случае, это приводит к росту эффективного коэффициента диффузии за счет безбарьерной передачи возбуждения плотности по кластеру. С дальнейшим ростом степени

заполнения увеличивается характерное время жизни кластеров, что приводит к уменьшению потока. Дальнейший рост степени заполнения приводит к тому, что кластеры становятся стабильными и реализуется так называемый эффект блокировки, при котором парциальный поток одного из компонентов обращается в нуль.

Уменьшение давления не приводит к качественному изменению поведения зависимостей парциальных потоков от состава смеси.

4. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Для исследования транспорта двухкомпонентных смесей газов в цеолитовых мембранах MFI (Silicalite, ZSM-5) с диаметром пор около 0.6 нм использовалась методика, широко применяемая в случае однокомпонентных газов [15]. Однако, в отличие от широкого набора экспериментов с однокомпонентными газами, последовательное исследование для какой-либо двухкомпонентной смеси в настоящее время в литературе отсутствует. Наиболее полные данные по проницаемости двухкомпонентных смесей приведены в работах [15, 16].

Эксперименты [15, 16] по исследованию проницаемости двухкомпонентных смесей выполнялись с использованием камеры, в которой находилась пористая подложка из нержавеющей стали толщиной около 3 мм. На поверхность подложки был нанесен поликристаллический слой цеолита ZSM-5 толщиной около 50 мкм со случайной ориентацией кристаллов. Цеолиты имеют сложную кристаллическую структуру. Их основой является оксид кремния с добавлением натрия и алюминия [15]. Кристаллическая структура цеолита ZSM-5 содержит прямые каналы эллиптического сечения (0.57×0.52 нм²), пересекающиеся с синусоидальными каналами круглого сечения диаметром 0.54 нм [23]. Измеренная адсорбционная емкость и установленная доля молекул, находящихся на пересечении каналов, позволяют для исследуемых смесей молекул рассматривать каналы как одномерные [23]. Эксперименты [15, 16] выполнялись при температурах от 300 до 700 К и давлениях на внешней стороне мембраны от 25 до 500 кПа. Чистота компонентов смесей исследуемых газов составляла более 99.95%. Состав смеси на выходе из мембраны измерялся с помощью квадрупольного масс-спектрометра, чувствительность которого при регистрации с помощью ячейки Фарадея составляла примерно 25 ррш.

В опытах измерялась величина селективности,

определяемая как относительное изменение концентрации c молекул n -бутана и концентрации $1 - c$ молекул метана на входе (F) и выходе (P) из мембраны:

$$\alpha = \left(\frac{c}{1-c} \right)_F / \left(\frac{c}{1-c} \right)_P. \quad (4.1)$$

Отметим, что при постоянном составе смеси на входе в мембрану селективность пропорциональна отношению парциальных потоков компонентов смеси на выходе из мембраны:

$$\alpha \propto J_1/J_2. \quad (4.2)$$

Экспериментально было установлено [15], что при $T = 300$ К и суммарном давлении $P = 100$ кПа парциальный поток сильносорбирующегося газа n -C₄H₁₀ меняется в несколько раз по сравнению с потоком чистого газа в присутствии слабосорбирующегося компонента CH₄, в то время как парциальный поток слабосорбирующегося газа меняется на два порядка в присутствии сильносорбирующегося. В зависимости от состава смеси селективность α меняется и достигает максимального значения $\alpha_{max} = 380$ при отношении концентраций на входе 5 : 95.

В работе [16] показано, что зависимости парциальных потоков от состава смеси и внешнего давления для исследованных в работе смесей (C₂H₆-CH₄ и C₃H₈-CH₄) имеют монотонный характер в области исследованных давлений. Парциальный поток метана убывает в присутствии второго компонента (этана или пропана), в то время как парциальный поток второго компонента растет с увеличением его концентрации в смеси. При этом для обеих смесей селективность монотонно возрастает с ростом концентрации более сорбирующегося компонента в смеси. Зависимости парциальных потоков от суммарного давления смеси также монотонны, однако для смеси C₂H₆-CH₄ в зависимости селективности по этану от давления наблюдается максимум при давлении $P \approx 300$ кПа [16]. Такие же зависимости парциальных потоков экспериментально наблюдались для другой смеси слабосорбирующихся газов, CO₂-N₂ [19] (рис. 6).

Развитая в предыдущих разделах теория позволяет описать особенности транспорта бинарных газовых смесей в цеолитовых мембранах. В случае смеси слабосорбирующихся газов, когда при любом составе смеси степень заполнения канала мала ($\theta \ll 1$), система релаксирует по диффузионному механизму, отвечающему диффузии одиночных частиц, без образования кластеров в канале. В этом случае в со-

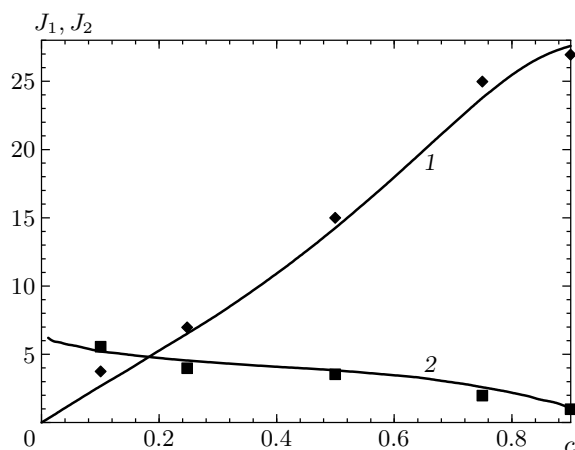


Рис. 6. Зависимости парциальных потоков от состава смеси для слабосорбирующихся газов: 1, 2 — теоретические зависимости соответственно для потоков CO_2 и N_2 ; c — концентрация CO_2 над мембраной, точки — экспериментальные данные из работы [19]; $a = 3.8 \text{ \AA}$, $\sigma_1 = 3.8 \text{ \AA}$, $\sigma_2 = 3.6 \text{ \AA}$ [15]; $P = 100 \text{ кПа}$, $T = 300 \text{ К}$

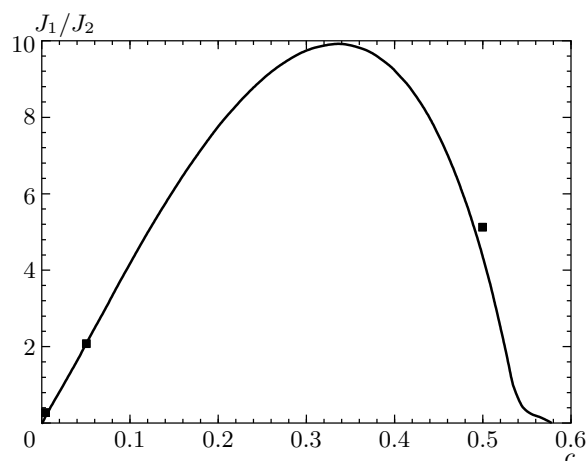


Рис. 7. Зависимости отношения парциального потока бутана к парциальному потоку метана от концентрации бутана; c — концентрация $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ над мембраной, точки — экспериментальные данные из работы [15]; $a = 3.8 \text{ \AA}$, $\sigma_1 = 4.3 \text{ \AA}$, $\sigma_2 = 3.6 \text{ \AA}$ [15]; $P = 100 \text{ кПа}$, $T = 300 \text{ К}$

ответствии с (2.12), (3.16), (3.38) парциальный поток первого компонента монотонно убывает по мере увеличения концентрации второго компонента, в то время как парциальный поток второго компонента растет с увеличением его концентрации в смеси.

Из рис. 6 видно удовлетворительное согласие теоретических зависимостей, рассчитанных по формулам (2.12), (3.16), (3.38), с экспериментальными данными, взятыми из работы [19]. Величина среднего расстояния a между посадочными местами в канале была оценена исходя из значения плотной упаковки элементарной ячейки мембраны ZSM-5 азотом [23].

В случае смесей с одним сильносорбирующимся компонентом степень заполнения канала зависит от состава смеси, не мала и может достигать значения $\theta \sim 1$. В этом случае, как показано в разд. 3, зависимость потоков от состава смеси носит немонотонный характер вследствие образования в канале кластеров. На рис. 7 представлена зависимость отношения парциальных потоков газов для смеси $n\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{-CH}_4$ от концентрации бутана в смеси при давлении $P = 100 \text{ кПа}$ и температуре $T = 300 \text{ К}$. Как видно из рисунка, отношение парциальных потоков растет с ростом концентрации сильносорбирующегося компонента (бутана) в интервале концентраций $0 < c < 0.35$. Анализ экспериментальных данных [15] и расчет по формулам (2.12), (3.16), (3.38) показывают, что при концентрации бутана

$c > 0.05$ поток метана мало меняется с увеличением концентрации бутана в смеси. В этом случае поведение отношения потоков полностью определяется поведением потока бутана. Рост потока бутана связан с тем, что при концентрациях $0 < c < 0.35$ и соответствующих им степенях заполнения канала, согласно (2.47), образуются короткоживущие кластеры бутана (см. рис. 1а), размер которых растет с увеличением концентрации сильносорбирующегося компонента. Транспорт по кластерам (см. рис. 1б) происходит путем безбарьерной передачи возбуждения плотности, что приводит к росту эффективного коэффициента диффузии бутана, наблюдаемому при $c < 0.35$. Увеличение концентрации бутана в смеси приводит к росту времени жизни образующихся кластеров (см. рис. 2б, 3в). Вследствие роста времени жизни транспорт по кластерам замедляется, и поток бутана убывает при концентрациях $c > 0.35$. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к образованию в канале стабильных кластеров (см. рис. 2в, 4в), что приводит к быстрому (экспоненциальному) убыванию потока бутана по мере увеличения его концентрации в смеси.

Таким образом, из теории следует, что при концентрации бутана в смеси $c > 0.6$ поток бутана становится экспоненциально малым и транспорт частиц должен блокироваться. Отметим, что в интервале концентраций бутана $0 < c < 0.05$ расчеты по формулам (2.12), (3.16), (3.38) показывают, что поток

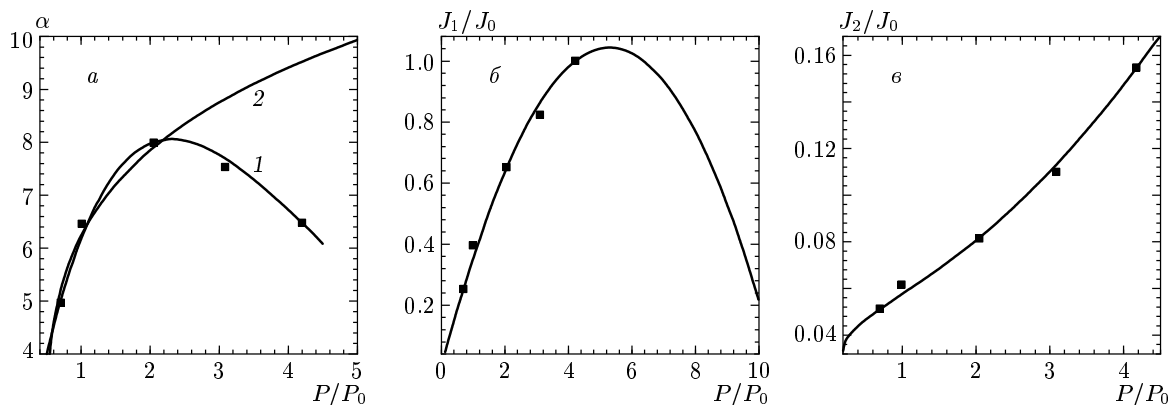


Рис. 8. Зависимости селективности (а) по этану и парциальных потоков C_2H_6 (б) и CH_4 (в) для смеси $C_2H_6-CH_4$ от суммарного давления смеси: 1 — расчет из соотношений (2.12), (3.16), (3.38), (4.1); 2 — расчет с помощью обобщенного уравнения Максвелла–Стефана [16]; точки — экспериментальные данные из работы [16]; $a = 3.8 \text{ \AA}$, $\sigma_1 = 3.8 \text{ \AA}$, $\sigma_2 = 3.6 \text{ \AA}$ [15], $J_0 = 63 \text{ ммоль/м}^2 \cdot \text{с}$, $P_0 = 100 \text{ кПа}$

метана уменьшается примерно в десять раз по мере роста концентрации бутана, что качественно также согласуется с экспериментальными данными [15]. Численное различие предсказаний развитой выше теории и экспериментальных данных в этой области концентраций бутана связано с тем, что соотношения (2.12), (3.16), (3.38) получены для модельного потенциала межмолекулярного взаимодействия типа твердых сфер (2.9). Известно, что при высоких плотностях потенциалы твердых сфер хорошо описывают поведение реальных систем [17, 18]. При описании поведения системы во всем интервале степеней заполнения следует пользоваться потенциалами типа Ленарда–Джонса, учитывающими притяжение между частицами уже в нулевом порядке по плотности. Использование таких потенциалов межмолекулярного взаимодействия, качественно не меняя полученных выше результатов, приведет, однако, к возникновению кластеров бутана при более низких степенях заполнения канала и, следовательно, к более резкому уменьшению потока метана по мере роста концентрации бутана в рассматриваемом интервале концентраций.

Соотношения (2.12), (3.16), (3.38) и (4.1) позволяют также получить зависимость селективности от давления, температуры и состава смеси. На рис. 8а представлена зависимость селективности по этану для смеси $C_2H_6-CH_4$ с отношением концентраций на входе 50 : 50 от суммарного давления смеси [16]. Видно, что эта зависимость имеет немонокотный характер. Это связано с тем, что вначале за счет увеличения давления и степени заполнения канала коэффициент диффузии увеличивается из-за образо-

вания короткоживущих кластеров и парциальный поток этана растет (рис. 8б). Рост полной степени заполнения канала определяется ростом парциальных степеней заполнения обоих компонентов. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока заполнение канала этаном не замедлится. В этом случае рост степени заполнения канала происходит в основном за счет заполнения канала метаном. При таких давлениях рост потока этана замедляется (рис. 8б), а поток метана продолжает расти (рис. 8в). Из построенных теоретических зависимостей следует, что дальнейшее увеличение давления из-за роста времени жизни образующихся кластеров этана должно приводить к убыванию потока этана (рис. 8б). Таким образом, проведенный анализ экспериментальных данных показал, что построенная в настоящей работе теория удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Одним из главных результатов предлагаемой теории является предсказание немонотонных зависимостей парциальных потоков и селективностей от состава смесей и давления (рис. 7, 8), в то время как обычно используемые модели [15, 16, 19], в частности, обобщенное уравнение Максвелла–Стефана [15, 16], приводят к монотонным зависимостям этих величин от тех же параметров (рис. 8а). Качественное расхождение обсуждаемых зависимостей связано с тем, что в обычно используемых моделях [15, 16, 19] учитывается лишь конечный размер частиц, в то время как взаимодействием между частицами внутри канала пренебрегается. Между тем известно [17, 18, 26], что в случае плотных систем взаимодействие между

частицами играет определяющую роль как при построении уравнений состояния системы, так и при описании транспорта. Так, учет межчастичного взаимодействия типа твердых сфер приводит к появлению в парной корреляционной функции пиков на расстояниях, равных одному, двум, трем и так далее диаметрам частиц [17, 18, 27]. Этот факт указывает на наличие «эффективного» притяжения между частицами и приводит к тому, что при высоких плотностях система переходит в пространственно-неоднородное состояние, и при описании ее поведения необходимо учитывать образование кластеров. Как показано выше, это приводит к возникновению немонотонных зависимостей потоков и селективностей от внешних параметров.

Отметим, что исследованная в данной работе стабилизация кластеров в $1D$ -системах вторым компонентом при высоких степенях заполнения была численным методом получена в недавней работе [7]. Следует иметь в виду, однако, что, как показано в [3], уже в однокомпонентной системе возможно образование кластеров с большим, но конечным временем жизни при высоких степенях заполнения. Именно такого сорта $1D$ -кластеры золота, по-видимому, и наблюдались в недавно проведенных экспериментах в условиях сверхвысокого вакуума [9].

Авторы выражают благодарность Л. А. Максимова, Н. И. Лагунцову, В. В. Волкову, М. В. Цодикову, В. В. Теплякову, Ф. Каптейну (F. Kapteijn), Л. Гора (L. Gora) за обсуждение полученных в работе результатов. Один из авторов (И. В. Т.) выражает благодарность NWO (грант № 03-03-89002) за частичную финансовую поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Yu. Krylov, A. V. Prosyakov, and J. J. M. Beenakker, *J. Chem. Phys.* **107**, 6970 (1997).
2. J. J. M. Beenakker, V. D. Borman, and S. Yu. Krylov, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 4622 (1995).
3. В. Д. Борман, В. В. Тепляков, В. Н. Тронин, И. В. Тронин, В. И. Троян, *ЖЭТФ* **117**, 1094 (2000).
4. S. Vasenkov and J. Karger, *Phys. Rev. E* **66**, 052601 (2002).
5. K. Hahn, H. Jobic, and J. Karger, *Phys. Rev. E* **59**, 6662 (1999).
6. C. Rodenbeck, J. Karger, and K. Hahn, *Phys. Rev. E* **57**, 4382 (1998).
7. N. V. Skorodumova and S. I. Semak, *Phys. Rev. B* **67**, 121404 (2003).
8. В. Д. Борман, С. Ю. Крылов, А. В. Просянов, *ЖЭТФ* **97**, 1795 (1990).
9. V. Rodrigues and D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **63**, 073405 (2001).
10. K. K. Sirkar, *Chem. Eng. Comm.* **157**, 145 (1997).
11. C. L. Flanders, V. A. Tuan, R. D. Noble, and J. L. Falconer, *J. Membrane Sci.* **176**, 43 (2000).
12. T. C. Bowen, H. Kalipcilar, J. L. Falconer, and R. D. Noble, *J. Membrane Sci.* **215**, 235 (2003).
13. С. Т. Хванг, К. Каммермейер, *Мембранные процессы разделения*, Химия, Москва (1981).
14. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч. 1, Наука, Москва (1980).
15. W. J. W. Bakker, G. Zheng, F. Kapteijn, M. Makkee, and J. A. Moulijn, in *Precision Process Technology*, ed. by M. P. C. Weijnen and A. A. H. Drinkenburgh, Kluwer Acad. Publ., Netherlands (1993), p. 425.
16. J. M. Van de Graaf, F. Kapteijn, and J. A. Moulijn, *AIChE J.* **45**, 497 (1999).
17. Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, Мир, Москва (1978).
18. Г. Н. Саркисов, *УФН* **169**, 625 (1999).
19. L. J. P. Van den Broeke, W. J. W. Bakker, F. Kapteijn, and J. A. Moulijn, *AIChE J.* **45**, 976 (1999).
20. Ю. Н. Девятко, В. Н. Тронин, *ЖЭТФ* **98**, 1570 (1990).
21. И. З. Фишер, *Статистическая теория жидкостей*, Физматлит, Москва (1961).
22. Д. Н. Воскресенский, в сб. *Многочастичные эффекты в твердых телах*, Энергоатомиздат, Москва (1983), с. 25.
23. R. E. Richards and L. V. C. Rees, *Langmuir* **3**, 335 (1987).
24. Ю. Л. Климонтович, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1982).
25. О. Г. Бакунин, *УФН* **173**, 317 (2003).
26. П. Резибуа, М. Де Лернер, *Классическая кинетическая теория жидкостей и газов*, Мир, Москва (1980).
27. Дж. Займан, *Модели беспорядка*, Мир, Москва (1984).