Uniwersytet Warszawski Wydział Fizyki



Czynnik hydrodynamiczny i efektywne współczynniki transportu zawiesin cząstek sferycznych

Karol Makuch

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Bogdana Cichockiego

Instytut Fizyki Teoretycznej Katedra Fizyki Materii Skondensowanej

Podziękowania

W pierwszej kolejności chcę wyrazić wdzięczność mojemu promotorowi profesorowi Bogdanowi Cichockiemu za wieloletnią opiekę. Profesor Cichocki zaproponował mi intrygujący mnie temat pracy doktorskiej. Ponadto zawsze był gotowy na dyskusje, które z jego strony wymagały zaangażowania oraz cierpliwości.

Dziękuję dr hab. Marii Ekiel-Jeżewskiej za fragment książki o metodzie multipolowej. Tekst ten został szeroko wykorzystany w niniejszej rozprawie, ponadto znacznie ułatwił mi zrozumienie tego aspektu opisu zawiesin.

Dziękuję również Maćkowi, obu Pawłom, Jackowi, Filipowi, Krzyśkowi, Adamowi, którzy wspólnie dzielą ze mną fragment Wydziału Fizyki w kamienicy profesora Rubinowicza. Zawsze mogłem liczyć na ich koleżeństwo oraz pomoc w wielu kwestiach związanych nie tylko ze sprawami naukowymi.

Osobą dzięki której praca ta mogła powstać w takim kształcie oraz w takim czasie jest moja żona Katarzyna. Dla niej również doktorat ten stał się pod pewnym względem wyzwaniem.

Praca nad problemem niniejszej rozprawy okazała się wspaniałą przygodą. Dziękuję Temu, który dał mi tę możliwość. Przygoda ta czasem wymagała to ode mnie wytrwałości i uporu. Myśląc o tych momentach chcę podziękować Tej, której opieki, jak wierzę, doświadczałem.

Spis treści

1	$\mathbf{W}\mathbf{p}$	rowadzenie	7
	1.1	Zawiesina sztywnych kul	9
	1.2	Efektywne współczynniki transportu. Eksperyment	10
	1.3	Układ rozważany w rozprawie. Opis mikroskopowy	12
		1.3.1 Zaniedbanie efektów bezwładności	13
	1.4	Oddziaływania hydrodynamiczne	15
	1.5	Czynnik hydrodynamiczny i ruchy Browna	17
	1.6	Metody wyznaczania współczynników transportu	19
	1.7	Motywacja i cel rozprawy doktorskiej	22
	1.8	Szkic rozprawy doktorskiej	22
2	Uogólniony problem ruchliwości - opis mikroskopowy 2		
	2.1	Wstęp	24
	2.2	Równania podstawowe	24
	2.3	Problem oporu dla pojedyńczej cząstki	25
		2.3.1 Baza multipolowa	26
		2.3.2 Przykłady multipoli	27
		2.3.3 Rozwiązanie problemu oporu dla pojedyńczej cząstki przedstawione w	
		bazie multipolowej	28
	2.4	Uogólniony problem ruchliwości - pojedyńcza cząstka	29
		2.4.1 Przepływ w całej przestrzeni wokół pojedyńczej cząstki	32
	2.5	Uogólniony problem ruchliwości - zawiesina	32
	2.6	Sekwencje rozproszeniowe - diagramy	34
	2.7	Podsumowanie	35
3	Uogólniony problem ruchliwości - opis makroskopowy		
	3.1	Wstęp	36
	3.2	Opis makroskopowy w ramach fizyki statystycznej	36
	3.3	Sekwencje diagonalne	39
	3.4	Podsumowanie	39

4	Ope	erator T^{irr} - wyrażenie mikroskopowe	41
	4.1	Wstęp	41
	4.2	Rozwinięcie grupowe operatora T	41
		4.2.1 Granica termodynamiczna	42
		4.2.2 Jednorodność	43
		4.2.3 Sekwencje uporządkowane	43
	4.3	Wyznaczenie operatora T^{irr}	44
		4.3.1 Linia mostowa	44
		4.3.2 Redukowalność sekwencji	44
		4.3.3 Blok	45
		4.3.4 Struktura blokowa sekwencji rozproszeniowej	45
		4.3.5 Sekwencje o zadanej strukturze blokowej	45
	4.4	Podsumowanie	48
5	Ws	półczynniki transportu	49
	5.1	$Wstep \ldots \ldots$	49
	5.2	Sedymentacja	49
	5.3	Przepływ ścinający	51
	5.4	Czynnik hydrodynamiczny	52
	5.5	Podsumowanie	54
6	Ope	erator T^{irr} - renormalizacja propagatora	56
	6.1	Wstęp	56
	6.2	Blokowa funkcja rozkładu - związek z funkcjami korelacji	56
		6.2.1 Funkcje korelacji	57
		6.2.2 Reprezentacja graficzna funkcji rozkładu	57
	6.3	Pogrupowanie grafów w blokowej funkcji rozkładu	61
	6.4	Blokowe funkcje korelacji	66
	6.5	Renormalizacja	67
		6.5.1 Nazewnictwo - pierścienie	68
	6.6	Podsumowanie	70
7	Ope	erator T^{irr} - dalsza analiza	71
	7.1	Wstęp	71
	7.2	Przybliżenie Clausiusa-Mossottiego	71
		7.2.1 Równoważne sformułowanie przybliżenia Clausiusa-Mossottiego \ldots .	73
		7.2.2 Mikroskopowa postać operatora Clausiusa-Mossottiego	73
	7.3	Zrenormalizowany operator Clausiusa-Mossottiego	74
		7.3.1 Sztywne kule	76
	7.4	Podsumowanie	78

8	Prz	ybliżenie jednopierścieniowe - sformułowanie	79
	8.1	Wstęp	79
	8.2	Analiza rozwinięcia wirialnego współczynników transportu	79
		8.2.1 Współczynnik sedymentacji	80
		8.2.2 Współczynnik lepkości efektywnej	82
		8.2.3 Wnioski płynące z wyników rozwinięcia wirialnego	84
	8.3	Sformułowanie przybliżenia jednopierścieniowego	85
		8.3.1 Korelacje	86
		8.3.2 Renormalizacja sekwencji nieredukowalnych	87
	8.4	Podsumowanie	89
9	Prz	ybliżenie jednopierścieniowe - wyniki obliczeń	90
	9.1	Wstęp	90
	9.2	Opis rozwiązania równań w przybliżeniu jednopierścieniowym	90
		9.2.1 Struktura układu równań	90
		9.2.2 Obcięcie macierzy hydrodynamicznych	91
		9.2.3 Dyskretyzacja	91
		9.2.4 Iteracyjna metoda rozwiązywania układu	91
	9.3	Rezultaty przybliżenia jednopierścieniowego	92
10	Oce	ena teorii $\delta\gamma$ Beenakkera-Mazura	97
	10.1	Wstęp	97
	10.2	Metoda Beenakkera-Mazura	97
	10.3	Sformułowanie teorii $\delta\gamma$	98
		10.3.1 Zrenormalizowane rozwinięcie we fluktuacjach	99
	10.4	Przybliżenia w pracach Beenakkera i Mazura	100
	10.5	Wyniki teorii $\delta\gamma$	101
	10.6	Odpowiednik przybliżenia Beenakkera-Mazura na bazie rozwinięcia pierścieniowe	go104
	10.7	Ocena teorii $\delta\gamma$	107
11	Zak	ończenie	110
\mathbf{A}	Opi	s multipolowy	112
		A.0.1 Tensory kartezjańskie \mathbf{y}_{lm}	112
		A.0.2 Jawna postać wybranych tensorów \mathbf{y}_{lm}	113
		A.0.3 Rozwiązania jednorodnego równania Stokesa	113
		A.0.4 Wyprowadzanie niektórych wyrażeń z rozprawy	114
в	Ma	cierze hydrodynamiczne	116
	B.1	Macierz jednocząstkowa M	116
	B 2	Macierz G	117

		B.2.1 Wyznaczenie $\hat{\boldsymbol{\omega}}_{lm\sigma}(\mathbf{k})$	118
	B.3	Tensor Oseena G_{dd} w przestrzeni położeniowej	119
\mathbf{C}	Tra	nsformata Fouriera macierzy hydrodynamicznych	121
	C.1	Symetrie macierzy multipolowych	121
	C.2	Transformata Fouriera	123
D	Roz	wiązanie równań - przybliżenie jednopierścieniowe	126
	D.1	Obcięcie macierzy hydrodynamicznych	126
	D.2	Dyskretyzacja	129
	D.3	Iteracyjna metoda rozwiązywania układu	133
\mathbf{E}	Teo	ria $\delta \gamma$ Beenakkera-Mazura	134
	E.1	Sformułowanie teorii $\delta\gamma$	134
	E.2	Współczynniki transportu i czynnik hydrodynamiczny - drugi rząd	134
		E.2.1 Lepkość efektywna	134
		E.2.2 Współczynnik samodyfuzji	135
		E.2.3 Czynnik hydrodynamiczny	136
	E.3	Przybliżenia w obliczeniach Beenakkera i Mazura	136
	E.4	Opis rozwiązania równań w teori i $\delta\gamma$	137
		E.4.1 Struktura układu równań	137
		E.4.2 Obcięcie macierzy hydrodynamicznych	137
		E.4.3 Dyskretyzacja	139
		E.4.4 Iteracyjna metoda rozwiązywania układu	142
	E.5	Wyniki przybliżenia rozwinięcia w zrenormalizowanych fluktuacjach do drugiego	
		rzędu	142
\mathbf{F}	Roz	wiązanie równań - uogólnione przybliżenie Clausiusa-Mossottiego	144
\mathbf{G}	Wy	brane oznaczenia	148

Rozdział 1 Wprowadzenie

Niektóre płyny w przyrodzie sprawiają wrażenie układów, które w budowie na poziomie atomowym podobne są do wody. W rzeczywistości jednak układy te składają się z kilku faz. Przykładem takiego płynu jest mleko.

Mleko jest jednorodną substancją, przypominającą w swoim przepływie - na przykład przy



Rysunek 1.1: Szklanka mleka

mieszaniu łyżką - wodę. Powiększenie przywołanej tu substancji pod mikroskopem (rysunek 1.2) w pierwszej kolejności uwidacznia sferyczne cząstki tłuszczu, o promieniu rzędu mikrometrów - zatem dużo większym niż rozmiar atomów.

W tym miejscu mamy do czynienia z trzema charakterystycznymi skalami długości. Największa - to skala charakteryzująca rozmiar rozważanego układu, jest to około $10^{-1}m$ dla szklanki mleka, następnie - skala charakteryzująca średnicę cząstek tłuszczu rzędu $10^{-6}m$ oraz skala atomowa, rzędu $10^{-10}m$. Możliwe jest też wyróżnienie innych skal długości, które na tym etapie pomijam. Istotnym elementem jest tu natomiast fakt rozdzielenia skal długości:

$$10^{-10}m \ll 10^{-6}m \ll 10^{-1}m. \tag{1.1}$$



Rysunek 1.2: Zdjęcie nieprzetworzonego mleka [48]. Skala: 5 μm .

Znaczącą klasą układów, w których występuje takie rozdzielenie skal są między innymi zawiesiny.

Zawiesina to układ złożony z cząstek o rozmiarach rzędu co najmniej 1*nm* znajdujących się w cieczy [75]. Układy te występują w przyrodzie bardzo często oraz mają szerokie zastosowanie w przemyśle. Przykładem takiego układu jest czekolada [66], natomiast amortyzatory samochodowe ilustrują przemysłowe zastosowanie zawiesin¹.

W przypadku wymienionych układów istotne są procesy zachodzące na największej skali długości. Przykładowo producentom czekolady, ze względów estetycznych i smakowych, zależy na tym, aby czekolada stawała się płynna dopiero w temperaturze jamy ustnej, a nie w temperaturze pokojowej [47]. Konstruktorzy amortyzatorów dążą natomiast do kontrolowania lepkości zawiesiny (cieczy magnetycznej) poprzez działanie pola magnetycznego². Pojawia się więc naturalne pytanie - jak zależą własności zawiesin na największej skali długości od jej struktury na skali pośredniej? Wyjaśnieniem tego zagadnienia zajmuje się fizyka statystyczna, której zadaniem jest przewidzenie zachowania dużych skupisk na podstawie zachowania poszczególnych składników wchodzących w skład tychże skupisk [5].

W przypadku zawiesin, fizykę statystyczną można zastosować na dwóch poziomach. Po

¹Niektóre koncerny samochodowe od kilku lat oferują amortyzatory, których konstrukcja oparta jest na zawiesinie cząstek magnetycznych. Informacje dostępne są na stronach internetowych takich koncernów jak Audi czy General Motors.

 $^{^2{\}rm W}$ internecie dostępne są filmy obrazujące pracę tych amortyzatorów. Przykładowo "http://www.youtube.com/watch?v=48m1_otpD9c"



Rysunek 1.3: Przejście od opisu mikroskopowego do makroskopowego.

pierwsze, przechodząc od opisu atomowego do opisu ośrodka na skali pośredniej - gdzie, w przypadku mleka, widoczne są cząstki tłuszczu zawieszone w płynie. Po drugie, przechodząc z opisu na skali pośredniej do opisu na skali eksperymentu. Przy przejściu do opisu na wyższej skali długości zazwyczaj pojawiają się współczynniki charakteryzujące własności transportu układu na tej skali. Współczynniki te określane są mianem **współczynników transportu** (np.: lepkość), jeśli przejście następuje od skali atomowej do pośredniej [74], oraz mianem **efektywnych współczynników transportu** (np.: lepkość efektywna), jeśli przejście następuje od skali pośredniej do skali eksperymentu [78]. Zarówno w jednym jak i drugim przypadku będziemy mówić, że przejście następuje z poziomu mikroskopowego [8], [89] do makroskopowego [88], tak też będziemy określać równania rządzące zachowaniem układu na danym poziomie opisu. Schematycznie przedstawia to rysunek (1.3).

1.1 Zawiesina sztywnych kul

Wracając do problemu związku własności zawiesiny na największej skali długości z jej budową na skali pośredniej, czyli pytania - w jaki sposób takie cechy, jak rozmiar cząstek, ich kształt, oddziaływania między nimi (e.g. elektrostatyczne, magnetyczne), rozkład tych cząstek etc. wpływają na makroskopowe zachowanie zawiesiny. Jeśli zagadnienie to nie zostanie rozstrzygnięte dla układu możliwie najprostszego, niemożliwe stanie się zrozumienie bardziej skomplikowanych układów. Możliwie najprostszym układem w tym przypadku jest monodyspersyjna zawiesina sztywnych kul. Jest to zawiesina, w której sferyczne cząstki na pośredniej skali mają jednakową wielkość i oddziaływują ze sobą tak, jak sztywne kule [51].



Rysunek 1.4: Pojemnik z sedymentującą zawiesiną w polu grawitacyjnym.

1.2 Efektywne współczynniki transportu. Eksperyment

Zawiesina sztywnych kul jest przedmiotem wielu badań eksperymentalnych i teoretycznych, nie wykluczając obliczeń numerycznych. W badaniach tych główną uwagę przyciągają między innymi współczynniki sedymentacji K oraz lepkości efektywnej η_{eff} . Są to jednocześnie efektywne współczynniki transportu występujące w równaniach makroskopowych [41], [87] opisujących zawiesinę na największej skali długości.

Wprowadzając wyżej wymienione współczynniki, należy zaznaczyć, że **współczynnik** sedymentacji charakteryzuje reakcję zawiesiny na działanie zewnętrznej siły (np. siły grawitacji) i wyraża się poprzez średnią prędkość opadania cząstek mierzoną względem prędkości zawiesiny. Zjawisko sedymentacji od dawna stosowane jest w medycynie jako narzędzie diagnostyczne [69]. Jeśli jednorodna zawiesina, złożona z N cząstek, znajduje się w zamkniętym pojemniku, to średnia prędkość zawiesiny $\langle \mathbf{v} \rangle = 0$, a współczynnik sedymentacji można wyrazić poniższym wzorem

$$K = \frac{1}{V_0} \left| \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i} \mathbf{V}_i \right\rangle \right|, \qquad (1.2)$$

gdzie \mathbf{V}_i to prędkości poszczególnych cząstek, a stała V_0 oznacza prędkość opadania pojedyńczej cząstki w nieskończonym płynie pod działaniem rozważanej tu zewnętrznej siły. Symbol $\langle \rangle$ oznacza procedurę uśredniania, która omawiana będzie w dalszej części niniejszej rozprawy. Eksperymentalny układ, wykorzystywany do wyznaczania współczynnika sedymentacji, poglądowo przedstawia rysunek (1.4). Typową zależność współczynnika sedymentacji od ułamka objętościowego ϕ , który zdefiniowany jest jako stosunek objętości cząstek $\frac{4}{3}\pi a^3 N$ do objętości całego układu V,

$$\phi = \frac{4}{3}\pi a^3 \frac{N}{V},\tag{1.3}$$

obrazuje rysunek (1.5).



Rysunek 1.5: Zależność współczynnika sedymentacji K od ułamka objętościowego ϕ zawiesiny [99],[70]



Rysunek 1.6: Przepływ ścinający przy pomiarze lepkości. Wektory charakteryzują pole prędkości zawiesiny.

Ułamek objętościowy ϕ nie jest jedynym czynnikiem mającym wpływ na wartość współczynnika sedymentacji. Ważną rolę odgrywa tu również struktura samej zawiesiny - przez co rozumie się tutaj sposób rozłożenia cząstek względem siebie - opisywana funkcjami korelacji [93]. W eksperymentach Xue i współautorów, przytoczonych na rysunku (1.5), współczynnik sedymentacji mierzony jest w sytuacji, gdy rozkład cząstek jest stacjonarnym rozkładem nierównowagowym.

Współczynnik lepkości efektywnej pojawia się w problemie ścinania zawiesiny poglądowo przedstawionym na rysunku (1.6), gdzie zaznaczony został układ współrzędnych oraz pole prędkości zawiesiny $\langle \mathbf{v} \rangle$. Współczynnik ten ma takie same znaczenie, jak współczynnik lepkości w przypadku ruchu cieczy umieszczonej między dwiema płaszczyznami. Dla zadanego przepływu ścinającego o gradiencie $\partial_z \langle \mathbf{v}_x \rangle$, określa on siłę na jednostkę powierzchni



Rysunek 1.7: Wyniki pomiarów lepkości efektywnej (high shear viscosity [75]) dla dwóch monodyspersyjnych zawiesin różniących się rozmiarem cząstek [91].

 σ_{xz} potrzebną do utrzymania tego przepływu, według poniższego wzoru

$$\sigma_{xz} = \eta_{eff} \partial_z \left\langle \mathbf{v}_x \right\rangle. \tag{1.4}$$

Podobnie jak w przypadku współczynnika sedymentacji, współczynnik lepkości efektywnej zależy nie tylko od ułamka objętościowego, ale również od struktury zawiesiny [75]. Wyniki pomiarów lepkości efektywnej zawiesiny sztywnych kul dla rozkładu nierównowagowego, przedstawione są na rysunku (1.7)

Znamiennym jest, że lepkość efektywna zawiesiny rośnie wraz ze wzrostem ułamka objętościowego i dla pewnej wartości bliskiej maksymalnemu upakowaniu kul, staje się osobliwa [23].

1.3 Układ rozważany w rozprawie. Opis mikroskopowy

Opis układu na skali pośredniej, dalej nazywany opisem mikroskopowym [8], należy zacząć od zdefiniowania układu rozpatrywanego w niniejszej rozprawie doktorskiej. Rozważany tu układ to zawiesina składająca się z N sztywnych kul o promieniu a, umieszczonych w położeniach kolejno oznaczanych wektorami $\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_N$, otoczonych nieskończonym niutonowskim płynem o lepkości kinematycznej η [9]. Cząstki spełniają równania kulistej bryły sztywnej, natomiast płyn opisywany jest równaniem Naviera-Stokesa [9]:

$$\rho(\mathbf{r},t) \frac{d\mathbf{v}(\mathbf{r},t)}{dt} = -\nabla p(\mathbf{r},t) + \eta \Delta \mathbf{v}(\mathbf{r},t) + \mathbf{F}_0(\mathbf{r},t), \qquad (1.5a)$$

uzupełnionym równaniem ciągłości - prawem zachowania masy

$$\frac{d\rho\left(\mathbf{r},t\right)}{dt} = -\rho\left(\mathbf{r},t\right)\nabla\cdot\mathbf{v}\left(\mathbf{r},t\right),\tag{1.5b}$$

gdzie zastosowane oznaczenia to: $\mathbf{v}(\mathbf{r},t)$ na prędkość cieczy, $\rho(\mathbf{r},t)$ na jej gęstość oraz $\mathbf{F}_0(\mathbf{r},t)$ na rozkład siły działającej na jednostkę objętości płynu w punkcie \mathbf{r} [50]. Równania te są słuszne dla położenia \mathbf{r} trafiającego na płyn i muszą być uzupełnione odpowiednimi warunkami brzegowymi zachodzącymi na powierzchni kontaktu cząstka - ciecz. Dla uproszczenia przyjęte zostały warunki przylegania (stick boundary conditions), w których ciecz na brzegu kul porusza się tak jak ich powierzchnia

$$\mathbf{v}(\mathbf{r},t) = \mathbf{V}_{i}(t) + \mathbf{\Omega}_{i}(t) \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i}) \qquad \text{dla } |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i}| = a, \qquad (1.6)$$

gdzie $\mathbf{V}_{i}(t)$ oraz $\Omega_{i}(t)$ oznaczają odpowiednio prędkość translacyjną i kątową *i*-tej kuli [22].

1.3.1 Zaniedbanie efektów bezwładności

W przypadku przepływów powolnych, efekty bezwładności w równaniach (1.5) odgrywają marginalną rolę, a ciecz płynie jakby była nieściśliwa (aspekt ten omówiony będzie szerzej w następnym akapicie). W konsekwencji wyrazy zawierające pochodne substancjalne $\frac{d}{dt}$ są zaniedbywalne: równanie Naviera-Stokesa przechodzi w (stacjonarne) równanie Stokesa [54]

$$0 = -\boldsymbol{\nabla}p + \eta \Delta \mathbf{v} + \mathbf{F}_0, \tag{1.7a}$$

a prawo zachowania masy (przy przyjęciu dodatkowego założenia o jednorodnej gęstości płynu) wyraża się przez warunek na przepływ bezźródłowy

$$0 = \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{v}. \tag{1.7b}$$

Zaniedbanie efektów bezwładności w powyższych równaniach ma daleko idące konsekwencje, gdyż wówczas płyn natychmiastowo 'dopasowuje się' do ruchu cząstek. Ponadto zaniedbanie efektów bezwładności cząstek powoduje, że zewnętrzne siły działające w układzie oraz położenia kul jednoznacznie determinują ruch całej zawiesiny. Obrazuje to poniższy schemat:

$$\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$$
, zewnętrzne siły $\implies \frac{\operatorname{rozwiązanie stacjonarnych}}{\operatorname{równań Stokesa}}$. (1.8)

Wspomnianą wyżej redukcję równania Naviera-Stokesa oraz redukcję równania ciągłości można przedstawić w następujący sposób. Należy zacząć od zapisania tych równań w jawnej postaci, rozpisując pochodne substancjalne:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho \left(\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\nabla} \right) \mathbf{v} = -\boldsymbol{\nabla} p + \eta \Delta \mathbf{v} + \mathbf{F}_0, \tag{1.9}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \,. \tag{1.10}$$

Zaniedbanie efektów bezwładności opisane w poprzednim paragrafie oznacza, że wyrazy $\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}$, $(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}$ oraz $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ dążą do zera w porównaniu z resztą wyrazów w danym równaniu. Zanikanie tych wyrazów można prześledzić rozważając ruch pojedyńczej kuli w płynie pod działaniem siły. Efekty bezwładności mogą być mierzone przy pomocy trzech parametrów, które naturalnie pojawiają się przy rozpatrywaniu tego zagadnienia. Są to parametry określające jednocześnie charakterystyczne skale czasu dla zawiesiny:

• czas propagacji dźwięku na odległość promienia cząstki

$$\tau_c = \frac{a}{c},\tag{1.11}$$

gdzie c to prędkość dźwięku,

• czas charakteryzujący dyfuzyjne rozchodzenie się zaburzenia pola prędkości

$$\tau_{\eta} = \frac{a^2 \rho}{\eta},\tag{1.12}$$

• czas Stokesa, czyli czas przebycia drogi równej promieniowi cząstki poruszającej się z charakterystyczną prędkością V_0 ,

$$\tau_S = \frac{a}{V_0}.\tag{1.13}$$

Pewne aspekty omawianej tu redukcji równań przyspożyły wiele kontrowersji, o których nie będzie tutaj mowy [49]. Tym niemniej, w przypadku ruchu pojedyńczej kuli, do redukcji równań dochodzi, jeśli następuje rozdzielenie wyżej wymienionych skal czasu, mianowicie

$$\tau_c \ll \tau_\eta \ll \tau_S. \tag{1.14}$$

Przykładem takiego układu jest cząstka o promieniu $10\mu m$ sedymentująca w wodzie, gdyż wymienione skale rozdzielają się według poniższego wzoru [76]

$$0.3 \times 10^{-8} s \ll 0.25 \times 10^{-4} s \ll 1.8 \times 10^{-1} s.$$
(1.15)

W tej sytuacji, zaburzenie w układzie (np. na skutek ruchu cząstki) w pierwszej kolejności wywołuje propagację szybko rozchodzących się fal dźwiękowych [42]. Następnie propagacja zaburzenia ma charakter dyfuzyjny i jest opisywana skalą czasu τ_{η} [43]. Skala ta musi być rozdzielona od czasu Stokesa τ_{S} , gdyż w przeciwnym wypadku wyraz nieliniowy w równaniu Naviera-Stokesa zaczyna odgrywać ważną rolę. Efekt ten częściej w literaturze mierzony jest

liczbą Reynoldsa Re [96], która wyraża się przez stosunek skali czasu Stokesa τ_S i dyfuzyjnego rozchodzenia się pola prędkości τ_{η} ,

$$\operatorname{Re} = \frac{\tau_{\eta}}{\tau_{S}} = \frac{aV_{0}\rho}{\eta}.$$
(1.16)

W niniejszej rozprawie przyjmujemy założenie, że podobna redukcja zachodzi w przypadku zawiesiny, a nie tylko dla pojedyńczej cząstki.

Reakcja układu w danym mikrostanie, opisana powyżej, stanowi podstawowy element opisu mikroskopowego. Drugim składnikiem tego opisu jest rozkład prawdopodobieństwa wystąpienia mikrostanów

$$p\left(\mathbf{R}_{1},\ldots,\mathbf{R}_{N}\right). \tag{1.17}$$

W ogólności rozkład ten może zależeć od czasu, ale w niniejszej pracy za rozkład prawdopodobieństwa $p(\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_N)$ przyjmiemy rozkład równowagowy. Warto jednak wspomnieć, że wyznaczenie własności tego rozkładu (np. dwuciałowej funkcji korelacji) w sytuacji nierównowagowej, np. w problemie sedymentacji, jest zagadnieniem skomplikowanym i dopiero w ostatnich latach został rozwiązany problem nierównowagowy dla zawiesiny o małym ułamku objętościowym [77]. Wynik istotnie różni się od sytuacji równowagowej.

1.4 Oddziaływania hydrodynamiczne

Reakcja układu na zewnętrzne pole, gdy znajduje się on w danym stanie mikroskopowym, stanowi ważny element opisu mikroskopowego. Wyznaczenie tej reakcji sprowadza się do rozwiązania równań (1.7).

Jednym z pierwszych problemów rozwiązanych w ramach tych równań jest obliczenie prędkości sztywnej kuli o promieniu a w lepkiej cieczy, będącej pod działaniem siły grawitacyjnej. Zagadnienie to zostało rozwiązane przez Stokesa [86] - ustalił on, że kula opada pionowo, ze stałą prędkością \mathbf{V}_1 związaną z działającą na nią siłą oporu cieczy $-\mathbf{F}_1$, według poniższego wzoru

$$\mathbf{V}_1 = \mu_0 \mathbf{F}_1 = \frac{1}{6\pi\eta a} \mathbf{F}_1, \qquad (1.18)$$

natomiast przepływ wokół kuli ma następującą postać

$$\mathbf{v}\left(\mathbf{r}\right) = \left[\frac{3}{4}\left(\frac{a}{r} + \frac{a^{3}}{3r^{3}}\right)\mathbf{1} + \frac{3}{4}\left(\frac{a}{r} - \frac{a^{3}}{r^{3}}\right)\mathbf{\hat{r}}\mathbf{\hat{r}}\right]\mathbf{V}_{1}.$$
(1.19)

Znamienne, że przy takim ruchu pole prędkości płynu daleko od cząstki zanika odwrotnie proporcjonalnie do odległości od kuli.

gravitacyjne

Analogiczne zagadnienie opadania w polu grawitacyjnym, z udziałem dwóch kul, ma zaskakujące rozwiązanie. W konfiguracji pokazanej na rysunku obok, kule opadają ukośnie w lewą stronę tak, jak to obrazują wektory. Przyczyna tego ukośnego ruchu staje się jasna, jeśli, za Smoluchowskim [85], zastosujemy metodę odbić: cząstka dolna znajduje się w przepływie indukowanym przez cząstkę górną i na odwrót. Ten indukowany przepływ dany jest - w przybliżeniu - równaniem (1.19), a zastosowanie metody odbić prowadzi do dwóch wniosków. Pierwszy z nich, że ruch kul będzie postępował

ukośnie, a drugi, że dwie cząstki opadają szybciej niż jedna. Przykład ten dobitnie pokazuje, że obecność jednej cząstki może znacznie zmienić ruch drugiej, pomimo, że cząstki te nie działają na siebie żadną bezpośrednią siłą (np. elektorstatyczną), a oddziałują ze sobą tylko przez płyn. Oddziaływania te noszą nazwę **oddziaływań hydrodynamicznych**.

W rozważanym problemie opadania grawitacyjnego oddziaływania hydrodynamiczne określone są poprzez macierz ruchliwości μ , która wiąże ze sobą prędkości cząstek $\mathbf{V}_1, \mathbf{V}_2$ z działającymi na nie siłami zewnętrznymi $\mathbf{F}_1, \mathbf{F}_2$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{V}_1 \\ \mathbf{V}_2 \end{bmatrix} = \boldsymbol{\mu} \left(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2 \right) \begin{bmatrix} \boldsymbol{F}_1 \\ \boldsymbol{F}_2 \end{bmatrix}.$$
(1.20)

Macierz ta zależy jedynie od położenia cząstek $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2$, nie zależy natomiast od prędkości kul, co jest konsekwencją zaniedbania efektów bezwładności cząstek i płynu. Oddziaływania hydrodynamiczne komplikują dynamikę układu złożonego z większej ilości cząstek [52]. Podobnie jak w przypadku jednej i dwóch kul, także w układzie złożonym z N kul, prędkości cząstek $\mathbf{V}_1, \ldots, \mathbf{V}_N$ związane są z działającymi na nie siłami $\mathbf{F}_1, \ldots, \mathbf{F}_N$ poprzez macierz ruchliwości $\boldsymbol{\mu}$ [32]:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{V}_{1} \\ \vdots \\ \mathbf{V}_{N} \end{bmatrix} = \boldsymbol{\mu} \left(\mathbf{R}_{1}, \dots, \mathbf{R}_{N} \right) \begin{bmatrix} \boldsymbol{F}_{1} \\ \vdots \\ \boldsymbol{F}_{N} \end{bmatrix}.$$
(1.21)

Macierz ruchliwości występująca w powyższym wzorze ma **trzy charakterystyczne** cechy (są to także cechy oddziaływań hydrodynamicznych):

• długozasięgowość,

oznacza to, że zachowanie układu w danym punkcie przestrzeni zależy od jego kształtu, bez względu na odległość tego punktu od brzegów układu [85];

• wielociałowość,

na poziomie macierzy ruchliwości znaczy to, że dla trzech i więcej cząstek, macierz ta nie może być wyrażona jako suma obiektów co najwyżej dwuciałowych:

$$egin{aligned} oldsymbol{\mu}\left(\mathbf{R}_{1},\mathbf{R}_{2},\mathbf{R}_{3}
ight) &
eq & oldsymbol{\mu}^{(1)1}\left(\mathbf{R}_{1}
ight) + oldsymbol{\mu}^{(1)2}\left(\mathbf{R}_{2}
ight) + oldsymbol{\mu}^{(1)3}\left(\mathbf{R}_{3}
ight) + & oldsymbol{\mu}^{(2)12}\left(\mathbf{R}_{1},\mathbf{R}_{2}
ight) + oldsymbol{\mu}^{(2)13}\left(\mathbf{R}_{1},\mathbf{R}_{3}
ight) + oldsymbol{\mu}^{(2)23}\left(\mathbf{R}_{2},\mathbf{R}_{3}
ight), \end{aligned}$$

• silne oddziaływanie bliskich cząstek (lubrykacja),

ma to swoje odbicie przy próbie zetknięcia ze sobą dwóch bliskich kul, zbliżanie ich do siebie ze stałą prędkością wymaga siły rosnącej nieograniczenie wraz ze zmniejszaniem odległości między powierzchniami tychże kul [53].

1.5 Czynnik hydrodynamiczny i ruchy Browna

Ważną wielkością związaną z omawianym wyżej zjawiskiem sedymentacji jest czynnik hydrodynamiczny, który zdefiniowano poniższym wyrażeniem [68]

$$H(\mathbf{q}) = \frac{1}{N\mu_0} \left\langle \sum_{l,j=1}^{N} \hat{\mathbf{q}} \cdot \boldsymbol{\mu}_{lj} \left(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N \right) \cdot \hat{\mathbf{q}} \exp\left[i \mathbf{q} \left(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_j \right) \right] \right\rangle.$$
(1.22)

Czynnik ten równy jest średniej prędkości cząstek w zawiesinie w sytuacji, kiedy ich ruch wywołany jest działającą na cząstki siłą

$$F\hat{\mathbf{q}}\exp\left(\mathbf{q}\mathbf{r}\right),$$
 (1.23)

przy czym prędkość ta podzielona jest przez prędkość Stokes
a $\mu_0 F$. Czynnik hydrodynamiczny zawiera zależność od wektora faloweg
oq. Szczególnie ważne są tu dwa przypadki graniczne dla małych i dużych długości tego wektora. W pierwszym przypadku czynnik hydrodynamiczny przechodzi w omawiany wyżej współczynnik sedymentacji K

$$H\left(0\right) = K,\tag{1.24}$$

co wynika z faktu, że siła działająca w układzie staje się jednorodna. W drugim przypadku dla dużych wartości wektora falowego - czynnik hydrodynamiczny określa średnią ruchliwość jednej cząstki w obecności cząstek otaczających.

W dotychczasowych rozważaniach zaniedbana została kwestia brownowskich ruchów cząstek. Jest to przypadkowy ruch kul będący efektem wielokrotnych termicznych zderzeń z cząsteczkami otaczającego je płynu [93]. Zjawisko to, zwane dyfuzją, nasila się wraz ze zbliżaniem się długości promienia cząstki do rozmiarów atomowych. Dla małych cząstek jest ono zasadniczym czynnikiem kształtującym efektywne współczynniki transportu. Miarą wpływu ruchów Browna na zachowanie zawiesiny jest skala czasu τ_B , która charakteryzuje średni czas przemieszczenia się cząstki na odległość jej promienia

$$\tau_B = \frac{a^2}{D_0},\tag{1.25}$$

gdzie D_0 jest stałą dyfuzji pojedyńczej cząstki w płynie. Stała ta w rozważanej sytuacji związana jest z temperaturą cieczy T oraz ruchliwością pojedyńczej cząstki μ_0 relacją

$$D_0 = \mu_0 k_B T, \tag{1.26}$$

w której użyto stałej Boltzmanna k_B o wartości $1.38 \times 10^{-23} J/K$.

Wprowadzony wyżej czynnik hydrodynamiczny $H(\mathbf{q})$ zajmuje ważne miejsce w opisie zawiesin brownowskich, gdyż charakteryzuje on ich zachowanie w reżimie krótkich czasów. Widoczne to jest wyraźnie na przykładzie takiej wielkości fizycznej, jak dynamiczny czynnik struktury $S_c(\mathbf{q}, t)$, którego definicję zamieszczono poniżej

$$S_{c}(\mathbf{q},t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{l,j=1}^{N} \exp\left[i\mathbf{q} \cdot \left(\mathbf{R}_{l}(t) - \mathbf{R}_{j}(0)\right)\right] \right\rangle.$$
(1.27)

W powyższym wyrażeniu $\mathbf{R}_{l}(t)$ oznacza położenie danej cząstki w chwili czasu t. Dla czasu t = 0 dynamiczny czynnik struktury nazywa się statycznym czynnikiem struktury, a oznaczany będzie dalej $S_{c}(\mathbf{q})$.

Odpowiednim opisem zawiesin cząstek brownowskich jest opis na poziomie dynamiki Smoluchowskiego, który nie będzie omawiany szerzej na stronach niniejszej rozprawy. Przywołane tutaj zostaną te elementy dynamiki Smoluchowskiego, które unaocznią związek dynamicznego czynnika struktuy $S_c(\mathbf{q}, t)$ z wprowadzonym wyżej czynnikiem hydrodynamicznym $H(\mathbf{q})$.

Otóż dynamiczny czynnik struktury $S_c(\mathbf{q}, t)$ dla odpowiednio krótkich czasów zanika według następującego wzoru [36], [68], [82]:

$$S_c(\mathbf{q},t) = S_c(\mathbf{q}) e^{-q^2 D_c^s(\mathbf{q})t}.$$
(1.28)

Zanik ten scharakteryzowany jest współczynnikiem dyfuzji kolektywnej $D_c^s(\mathbf{q})$, który w ramach omawianej tu dynamiki związany jest z czynnikiem hydrodynamicznym $H(\mathbf{q})$:

$$D_c^s\left(\mathbf{q}\right) = D_0 \frac{H\left(\mathbf{q}\right)}{S_c\left(\mathbf{q}\right)}.\tag{1.29}$$

Równanie to jest konsekwencją faktu, że dla rozważanych czasów słuszne jest rozwinięcie w kumulantach czasowych wzoru (1.27), a zgodnie z dynamiką Smoluchowskiego, pierwszy kumulant zawiera między innymi macierz ruchliwości, dającą dalej czynnik hydrodynamiczny [68].

Dla zerowej długości wektora falowego \mathbf{q} , ostatnie równanie wyraża związek współczynnika dyfuzji kolektywnej ze współczynnikiem sedymentacji K (patrz równanie (1.24))

$$D_c^s = D_0 \frac{K}{S_c(0)}.$$
 (1.30)

Dla dużych długości wektora falowego \mathbf{q} w równaniu (1.29) pojawia się zaś współczynnik samodyfuzji cząstki D_s^s :

$$D_s^s = D_0 H\left(q \to +\infty\right),\tag{1.31}$$

przy czym wykorzystano fakt, że czynnik struktu
y $S_c (q \to +\infty) \to 1$. Współczynnik samodyfuzji charakteryzuje dyfuzję jednej cząstki w obecności cząstek otaczających.

Wymienione tu wielkości - statyczny i dynamiczny czynnik struktury - są mierzalne w eksperymentach z rozpraszaniem światła. Okazuje się bowiem, że funkcja autokorelacji intesywności rozproszonego światła związana jest z dynamicznym czynnikiem struktury $S_c(\mathbf{q}, t)$ [36]. Daje to więc możliwość, zgodnie z powyższym opisem, eksperymentalnego wyznaczenia czynnika hydrodynamicznego. Z drugiej strony czynnik hydrodynamiczny określa wpływ oddziaływań hydrodynamicznych na ewolucję układu - zaniedbanie tychże oddziaływań prowadzi do wyrażenia $H(\mathbf{q}) = 1$. Eksperymenty z dynamicznym rozpraszeniem światła stwarzają zatem możliwość oceny - jaką rolę pełnią oddziaływania hydrodynamiczne w badanej zawiesinie brownowskiej.

Omawianą tutaj kwestię współczynników transportu w zawiesinie brownowskiej zakończy przytoczenie faktu, że lepkość efektywna zawiesiny brownowskiej wyznaczana w granicy dużych częstości przepływu ścinającego (kiedy rozkład cząstek jest rozkładem równowagowym) odpowiada lepkości zawiesiny niebrownowskiej o tym samym ułamku objętościowym i również rozkładzie równowagowym [92], [28]. Między innymi taka sytuacja rozpatrywana będzie w niniejszej rozprawie.

1.6 Metody wyznaczania współczynników transportu

Wyznaczanie efektywnych współczynników transportu zawiesin ma trwającą ponad sto lat historię, w trakcie której pojawiło się wiele przybliżonych metod. Metody te skoncentrowane były na wyznaczeniu rozkładu cząstek, bądź oddziaływań hydrodynamicznych, ponieważ oba te elementy determinują współczynniki transportu. Poniższe rozważania stanowią ograniczony przegląd metod, ze względu na przyjęte w niniejszej rozprawie założenie, że cząstki opisywane są rozkładem równowagowym. Pominięte natomiast zostały te prace, w których wyznaczany jest rozkład cząstek w różnych sytuacjach.

Lepkość efektywna zawiesiny sztywnych kul dla małych ułamków objętościowych wyznaczona została po raz pierwszy przez Einsteina [38]. Wyraża się ona następującym wzorem

$$\frac{\eta_{\text{eff}}}{\eta} = 1 + \frac{5}{2}\phi + \dots \tag{1.32}$$

W najniższym rzędzie rozwinięcia wirialnego występującym w powyższym wzorze (współczynnik $\frac{5}{2}$), istotna jest reakcja jedynie pojedyńczej cząstki. Wyznaczenie współczynnika rzędu ϕ^2 , przy którym należy uwzględnić dwuciałowe oddziaływania hydrodynamiczne, okazało się znacznie trudniejszym zadaniem ze względu na dwie cechy oddziaływań hydrodynamicznych: długozasięgowość i lubrykację. Z tego powodu wyznaczenie rozwinięcia wiralnego lepkości efektywnej w drugim rzędzie zajęło kilkadziesiąt lat [72],[10]

$$\frac{\eta_{\text{eff}}}{\eta} = 1 + \frac{5}{2}\phi + 5.2\phi^2 + \dots$$
(1.33)

W tym samym czasie Batchelor obliczył rozwinięcie wirialne dla współczynnika sedymentacji [7]

$$K = 1 - 6.55\phi + \dots \tag{1.34}$$

W powyższych obliczeniach szczególny problem stanowiła długozasięgowość oddziaływań hydrodynamicznych. Rozwiązaniem tego problemu na poziomie dwóch kul okazało się zastosowanie pewnej procedury renormalizacji - przez Michelsa określaną przydomkiem 'ad hoc' [65]. Procedura ta jednak eliminuje problem tylko na poziomie dwuciałowych oddziaływań hydrodynamicznych [67]. Trudności z długozasięgowymi oddziaływaniami hydrodynamicznymi zostały w pełni rozwiązane dopiero przez Felderhofa i współautorów [44], przy wykorzystaniu metody rozkładu grupowego. Obecnie w literaturze dostępne są też wyniki rozwinięcia wirialnego zawierające wyrazy trójciałowe, które dla współczynników lepkości efektywnej [33] oraz sedymentracji [25] mają odpowiednio postać

$$\frac{\eta_{\text{eff}}}{\eta} = 1 + \frac{5}{2}\phi + 5.0023\phi^2 + 9.09\phi^3 + \dots, \qquad (1.35)$$

oraz

$$K = 1 - 6.546\phi + 21.918\phi^2 + \dots$$
 (1.36)

Dotychczas wymienione zostały dwie metody wyznaczania współczynników transportu stosowane w zawiesinach, są to: rozkład grupowy i rozwinięcie wirialne. Metody te słuszne są jednak tylko dla zawiesin o małych i pośrednich ułamkach objętościowych (do około 10% w przypadku współczynnika sedymentacji). W połowie dwudziestego wieku w fizyce zawiesin Saito wprowadził teorię pola średniego. Uzyskał on wyrażenie na lepkość efektywną poniższej postaci [79]

$$\frac{\eta_{\rm eff}}{\eta} = \frac{1 + \frac{3}{2}\phi}{1 - \phi}.$$
(1.37)

Następnie wynik Saito stał się podstawą kolejnej metody wyznaczania lepkości efektywnej [13], [12] polegającej na obliczeniu tzw. funkcji Saito $S(\phi)$ zdefiniowanej wzorem

$$\frac{\eta_{\text{eff}} - \eta}{\eta_{\text{eff}} + \frac{3}{2}\eta} = \phi \left[1 + S(\phi) \right], \qquad (1.38)$$

który przechodzi w wyrażenie (1.37) dla $S(\phi) \approx 0$. Autorzy wyżej wymienionych prac podali mikroskopowe wyrażenie na tę funkcję, jednocześnie wyznaczając ją w sposób przybliżony uwzględniając przy tym dwuciałowe wyrazy w funkcji Saito.

Kolejna metoda, którą należy tu przybliżyć to metoda Beenakkera-Mazura, zwana również teorią $\delta\gamma$ (czyt. 'delta gamma'). Jest ona oparta na rozwinięciu w zrenormalizowanych fluktuacjach gęstości [17], [14]. Idea rozwinięcia we fluktuacjach gęstości została przeniesiona z teorii dielektryków i rozwinięta na polu zawiesin. Polegało to na przesumowaniu tzw. samokorelacji - stąd słowo 'zrenormalizowane' w opisie tej metody. W ramach tej teorii wyznaczone zostały wszystkie wielkości charakteryzujące zawiesinę, relewantne z punktu widzenia

niniejszej rozprawy - współczynnik lepkości efektywnej oraz czynnik hydrodynamiczny, który zawiera w sobie współczynnik sedymentacji i samodyfuzji. Teoria $\delta\gamma$ ma poważny mankament, pomimo, że wyniki otrzymane na jej podstawie w pewnym stopniu zgodne są z doświadczeniem w szerokim zakresie ułamków objetościowych. Metoda ta nie zawiera poprawek lubrykacyjnych, o których wiadomo, że odgrywają istotną rolę. Rola ta widoczna jest na poziomie rozwinięcia wirialnego wyznaczonego z dużą precyzją przez Cichockiego i współpracowników [4], [33], [25] opisanego w dalszych rozdziałach. Fakt zaniedbania poprawek lubrykacyjnych w teorii $\delta\gamma$ budzi zatem wątpliwości.

Cichocki i Felderhof przeprowadzili z kolei analizę wyrażenia na współczynniki transportu, w którym to wyrażeniu wyodrębnione zostały powtarzające się struktury [26], [98] - analogiczna sytuacja pojawia się również w równowagowej teorii funkcji korelacji, gdzie, zgodnie z równaniem Ornsteina-Zernikego, funkcja korelacji złożona jest z powtarzających się elementów [51]. Autorzy wspomnianej analizy ograniczyli się do przybliżenia dwuciałowego w ramach wprowadzonej teorii, wyznaczając lepkość efektywną oraz współczynniki sedymentacji i samodyfuzji [27], [31]. Obliczona tak lepkość efektywna rozbiega dla ułamków objętościowych $\phi \approx 0.36$, natomiast współczynnik sedymentacji staje się zerowy już dla koncentacji $\phi \approx 0.15$. Autorzy słusznie wskazują możliwą przyczynę niezgodności wspomnianych wyników z wynikami doświadczeń. Przyczyną tą jest według nich - między innymi - zaniedbanie wyrazów trójciałowych w ramach zastosowanego przybliżenia. Znaczenie tych wyrazów staje się wyraźne na poziomie rozwinięcia wirialnego, niedostępnego w czasie powstawania wyżej wymienionych prac.

Wymienione dotychczas metody nie wyczerpują całego dorobku naukowego obejmującego efektywne własności zawiesin sztywnych kul. Główny nacisk został tutaj położony na przybliżone metody systematyczne, czyli takie, w których określono kroki prowadzące do ścisłego wyznaczenia współczynników transportu, a przybliżenie polega na poprzestaniu na pewnym zadanym kroku.

Warto jednak wymienić chociaż kilka przykładów metod niesystematycznych, gdyż zajmują one obszerną część literatury dotyczącej rozważanego zagadnienia i stanowią inspirację dla metod systematycznych. Począwszy od podejścia fenomenologicznego - w literaturze istnieje wiele wzorów na lepkość efektywną zawiesiny na tym gruncie [56]. Do metod fenomenologicznych zalicza się również tzw. różniczkowe teorie ośrodka efektywnego (differential effective medium theory) [64], [90]. Ponadto istnieją także teorie pola średniego [79], [3] oraz teorie ośrodka efektywnego (effective medium theory) [11], [24], [88].

Oprócz metod teoretycznych, niezwykle istotnym narzędziem służącym badaniu charakterystyk zawiesin są symulacje numeryczne [58], [1], [84], [6] które w pełni uwzględniają dynamikę układu. Wyniki symulacji numerycznych odzwierciedlają wyniki eksperymentów, stwarzając tym samym kryterium porównawcze dla teorii zwłaszcza w przypadku wielkości, które eksperymentalnie nie są osiągalne z porządaną dokładnością.

1.7 Motywacja i cel rozprawy doktorskiej

Motywacją niniejszej rozprawy są wyniki rozwinięcia wirialnego współczynników transportu, zaprezentowane w trzech publikacjach [4], [33], [25]. W przywołanych pracach zasadnicze znaczenie mają obliczenia w najwyższym rzędzie rozwinięcia wirialnego, gdzie występują dwu i trójciałowe oddziaływania hydrodynamiczne. Współczynniki transportu wyrażone są tam poprzez sumę kilku wyrazów - diagramów. Przy czym w obliczeniach tych dominują klasy diagramów, w których pierwsza i ostatnia cząstka są skorelowane (w szczególności przekrywają się). Istnienie tej dominującej klasy diagramów stanowi główny motyw podjęcia badań, których owocem jest niniejsza praca. Dominująca klasa diagramów w omawianym rzędzie rozwinięcia wirialnego może także wskazywać diagramy dominujące w wyższych rzędach, a tym samym wskazywać - w jaki sposób konstruować przybliżoną metodę wyznaczania charakterystyk zawiesin dla większych ułamków objętościowych.

Celem rozprawy doktorskiej jest zatem stworzenie systematycznej metody wyznaczania krótkoczasowych charakterystyk zawiesin o dużych ułamkach objętościowych. Do tych charakterystyk zaliczają się krótkoczasowe współczynniki transportu (sedymentacji i samodyfuzji), współczynnik lepkości efektywnej (high frequency viscosity) oraz czynnik hydrodynamiczny. Ponadto metoda ta powinna w prosty sposób uogólniać się na cząstki inne niż sztywne kule - na przykład krople bądź sferyczne polimery.

1.8 Szkic rozprawy doktorskiej

W rozdziale drugim niniejszej rozprawy doktorskiej przedstawiony zostanie uogólniony problem ruchliwości, który polega na wyznaczeniu ruchu cząstek zawiesiny oraz działających na powierzchni tychże cząstek sił pojawiających się w konsekwencji działających w zawiesinie sił zewnętrznych. W rozważaniach tych położenia cząstek zostaną zadane. W trzecim rozdziale problem ruchliwości zostanie rozwiązany na poziomie makroskopowym - dla zadanego rozkładu położeń cząstek. Wprowadzone zostaną również ważne wielkości opisujące zawiesinę oraz związki zachodzące między nimi - kluczową rolę odgrywać będzie tzw. operator T^{irr} .

W następnym - czwartym rozdziale wyznaczona będzie mikroskopowa postać operatora T^{irr} (przez co należy rozumieć jego związek z rozkładem cząstek oraz z oddziaływaniami hydrodynamicznymi), a kolejny rozdział zawierać będzie związek T^{irr} z makroskopowymi charakterystykami zawiesiny (współczynniki transportu, czynnik hydrodynamiczny).

Dotychczas wymienione rozdziały zawierać będą wyniki w większości dostępne w literaturze. Począwszy od szóstego rozdziału rozprawa zawiera głównie wyniki uzyskane przez jej autora - wprowadzone zostanie tzw. rozwinięcie pierścieniowe operatora T^{irr} w rozdziałe szóstym, a w siódmym przesumowane zostaną powtarzające się struktury tego operatora T^{irr} . Oba te rozdziały mają charakter rozważań ścisłych.

Przybliżona metoda wyznaczania charakterystyk zawiesin sformułowana zostanie w rozdziale ósmym. Rozdział dziewiąty zawiera wyniki sformułowanej metody, natomiast następny rozdział

zawiera porównanie tych wyników z rezultatami teori
i $\delta\gamma.$

Ostatni, jedenasty rozdział zawiera podsumowanie niniejszej rozprawy doktorskiej.

Rozprawa zawiera dalej dodatki, w których umieszczone zostały poboczne przekształcenia, pomocnicze rezultaty oraz spis ważniejszych oznaczeń.

Rozdział 2

Uogólniony problem ruchliwości - opis mikroskopowy

2.1 Wstęp

W niniejszym rozdziale przedstawiony zostaje tzw. **uogólniony problem ruchliwości**. Polega on na wyznaczeniu prędkości cząstek zawiesiny oraz gęstości sił działających na ich powierzchi w sytuacji, kiedy działają na nie znane siły zewnętrzne i momenty tych sił, a ponadto zadany jest przepływ cieczy.

2.2 Równania podstawowe

Równania Stokesa (1.7), jak pokazali Mazur i Bedeaux [62],[40], mogą być rozszerzone na całą przestrzeń następująco:

$$\boldsymbol{\nabla}p\left(\mathbf{r}\right) - \eta\Delta\mathbf{v}\left(\mathbf{r}\right) = \mathbf{F}_{0}\left(\mathbf{r}\right) + \sum_{i=1}^{N}\mathbf{F}_{i}\left(\mathbf{r}\right), \qquad (2.1a)$$

 $\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{v} \left(\mathbf{r} \right) = 0, \tag{2.1b}$

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \mathbf{U}_i(\mathbf{r}) = \mathbf{V}_i + \mathbf{\Omega}_i \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \qquad \text{dla } |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| \le a, \qquad (2.1c)$$

$$p(\mathbf{r}) = 0$$
 dla $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| \le a$, (2.1d)

gdzie $\mathbf{F}_{i}(\mathbf{r})$ oznacza rozkład siły indukowanej na powierzchni *i*-tej cząstki. W powyższych równaniach wektor \mathbf{r} może wskazywać dowolne miejsce w przestrzeni.

Rozwiązanie tych równań można uzyskać stosując metodę funkcji Greena [59]. Wówczas pole prędkości zawiesiny $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ wyznaczone jest przez działające na nią siły

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \int d^{3}\mathbf{r}'\mathbf{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \left[\mathbf{F}_{0}(\mathbf{r}') + \sum_{i=1}^{N} \mathbf{F}_{i}(\mathbf{r}')\right]$$
(2.2)

za pomocą tensora Oseena-Burgersa G [73] o postaci:

$$\mathbf{G}\left(\mathbf{r}\right) = \frac{1}{8\pi\eta} \frac{1+\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}}{|\mathbf{r}|}, \qquad \qquad \hat{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|}.$$
(2.3)

Jeśli w układzie nie ma cząstek, to pole prędkości określone jest przez działającą na płyn siłę o rozkładzie \mathbf{F}_0 , mianowicie

$$\mathbf{v}_{0}(\mathbf{r}) = \int d^{3}\mathbf{r}'\mathbf{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{F}_{0}(\mathbf{r}'). \qquad (2.4)$$

Przepływ $\mathbf{v}_0(\mathbf{r})$ będzie nazywany przepływem otaczającym cząstki zawiesiny lub przepływem zewnętrznym.

2.3 Problem oporu dla pojedyńczej cząstki

Zagadnienie oporu dla jednej cząstki jest dogodnym punktem wyjściowym dla rozwiązania problemu ruchliwości zawiesiny. Zagadnienie to dotyczy sytuacji, w której ruch kuli scharakteryzowany jest prędkością translacyjną \mathbf{V}_1 i kątową $\mathbf{\Omega}_1$, a ona sama znajduje się w przepływie zewnętrznym $\mathbf{v}_0(\mathbf{r})$. Centralne miejsce zajmuje tu wyznaczenie rozkładu siły $\mathbf{F}_1(\mathbf{r})$ indukowanej na powierzchni cząstki.

Rozwiązanie problemu oporu dla jednej cząstki dostępne jest w literaturze [60], [80]. Znajdujemy tam, że szukany rozkład sił $\mathbf{F}_1(\mathbf{r})$ związany jest z polem prędkości przepływu zewnętrznego $\mathbf{v}_0(\mathbf{r})$ mierzonym względem pola $\mathbf{U}_1(\mathbf{r})$ charakteryzującego pole prędkości cząstki w punkcie \mathbf{r} , mianowicie

$$\mathbf{U}_{1}(\mathbf{r}) = \mathbf{V}_{1} + \mathbf{\Omega}_{1} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_{1}), \quad \text{dla} \ |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{1}| \le a,$$
(2.5)

relacją

$$\mathbf{F}_{1}(\mathbf{r}) = \int d^{3}\mathbf{r}' \mathbf{Z}_{0}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{1}, \mathbf{r}' - \mathbf{R}_{1}) \cdot \left(\mathbf{U}_{1}(\mathbf{r}') - \mathbf{v}_{0}(\mathbf{r}')\right), \qquad (2.6)$$

gdzie operator całkowy \mathbf{Z}_0 zlokalizowany jest na powierzchni cząstki. Oznacza to, że zarówno rozkład sił \mathbf{F}_1 jest zlokalizowany na powierzchni cząstki, jak również, że jego wartość zależy jedynie od pola prędkości $\mathbf{U}_1(\mathbf{r}) - \mathbf{v}_0(\mathbf{r})$ dla $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1| = a$. Powyższa własność umożliwia wprowadzenie opisu multipolowego, który wygodny jest przy opisie zawiesin i z tego powodu będzie szeroko wykorzystywany w dalszej części rozprawy.

Warto w tym miejscu podkreślić fakt, że w niniejszej rozprawie rozważane są warunki brzegowe przylegania, dane równaniem (1.6), a w podanych wyżej referencjach można znaleźć operator \mathbf{Z}_0 odnoszący się do tej właśnie sytuacji. Niemniej jednak możliwe byłoby rozważenie innych warunków brzegowych, na przykład poślizgu, albo nawet szerzej - rozważanie innych cząstek, np. kropli. W tej sytuacji jedyną potrzebną modyfikacją rozumowania przeprowadzonego w rozprawie, byłaby modyfikacja wynikająca ze zmiany operatora \mathbf{Z}_0 - to w tym właśnie operatorze zawarta jest informacja o rodzaju cząstek i przyjętych warunkach brzegowych. Z tego powodu, uzyskane w dalszej części wyniki dla sztywnych kul z warunkami brzegowymi przylegania, łatwo mogłyby zostać uogólnione na inne wspomniane tu sytuacje. Ograniczymy się tu jednak do podania odnośników [20], [30] oraz [29], w których można znaleźć operator \mathbf{Z}_0 dla różnych przypadków.

2.3.1 Baza multipolowa

W problemie oporu przedstawionym w poprzednim paragrafie wystąpił rozkład sił powierzchniowych $\mathbf{F}_1(\mathbf{r})$. Wielkość tą wygodnie jest przedstawiać jako nieskończenie wymiarowy wektor, a nie jako funkcję zlokalizowaną na powierzchni cząstki. Z taką właśnie reprezentacją mamy do czynienia w formalizmie multipolowym, którego wyczerpujący i zwięzły opis znajduje się w referencji [39].

Formalizm multipolowy opiera się na wektorowych funkcjach zespolonych $\mathbf{w}_{lm\sigma}^+(\mathbf{r})$ oraz $\mathbf{v}_{lm\sigma}^+(\mathbf{r})$. Indeksy l, m, σ przyjmują całkowite wartości $l = 1, \ldots, \infty; m = -l, \ldots, l; \sigma = 0, 1, 2$. Multipole tworzą ortonormalny zbiór funkcji wektorowych na sferze:

$$\left\langle \delta_a \mathbf{w}_{lm\sigma}^+ | \mathbf{v}_{l'm'\sigma'}^+ \right\rangle = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{\sigma\sigma'}, \qquad (2.7)$$

gdzie użyto notacji Diraca [34] na iloczyn skalarny dwóch pól wektorowych $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ oraz $\mathbf{B}(\mathbf{r})$:

$$\langle \mathbf{A} | \mathbf{B} \rangle = \int d^3 \mathbf{r} \mathbf{A}^* \left(\mathbf{r} \right) \cdot \mathbf{B} \left(\mathbf{r} \right),$$
 (2.8)

a skalarna funkcja $\delta_a(\mathbf{r})$ o postaci

$$\delta_a\left(\mathbf{r}\right) = a^{-1}\delta\left(|\mathbf{r}| - a\right)$$

ogranicza obszar całkowania do powierzchni sfery o promieniu *a*. Nadto $\mathbf{v}_{lm\sigma}^+(\mathbf{r})$ stanowi zupełny zbiór rozwiązań jednorodnych równań podstawowych, tzn. równań (2.1a, 2.1b) przy zerowych siłach. W związku z powyższym każde pole prędkości spełniające te równania posiada następujące rozwinięcie multipolowe

$$\mathbf{v}_{0}(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \sum_{\sigma=0}^{2} [v_{0}(1)]_{lm\sigma} \mathbf{v}_{lm\sigma}^{+}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{1}), \qquad (2.9)$$

gdzie multipole prędkości $[v_0(1)]_{lm\sigma}$ zdefiniowane są wzorem

$$[v_0(1)]_{lm\sigma} = \left\langle \mathbf{w}^+_{lm\sigma}(1) \,\delta_a(1) \,| \mathbf{v}_0 \right\rangle. \tag{2.10}$$

Powyżej $|\mathbf{A}\rangle$ odpowiada polu wektorowemu $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, natomiast $|\mathbf{A}(i)\rangle$ odpowiada polu wektorowemu $\mathbf{A}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$. Analogiczne rozwinięcie multipolowe pola prędkości cząstki [39] ma postać:

$$\mathbf{U}_{1}(\mathbf{r}) = \sum_{m=-1}^{1} \sum_{\sigma=0}^{1} [U(1)]_{1m\sigma} \mathbf{v}_{1m\sigma}^{+}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{1}), \qquad \text{dla} \ |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{1}| \le a,$$
(2.11)

przy czym multipole $[U(1)]_{1m\sigma}$ zdefiniowane są w sposób analogiczny do równania (2.10)

$$[U(1)]_{lm\sigma} = \left\langle \mathbf{w}_{lm\sigma}^{+}(1) \,\delta_{a}(1) \,| \mathbf{U}_{1} \right\rangle.$$
(2.12)

Znamienne, że w powyższym równaniu (2.11) występują tylko najniższe liczby multipolowe. Jest to konsekwencją faktu, że ruch cząstek jest tu bardzo prosty - to ruch bryły sztywnej.

Oprócz rozwinięcia multipolowego prędkości można wprowadzić rozwinięcie multipolowe rozkładu siły [39]:

$$\mathbf{F}_{1}(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \sum_{\sigma=0}^{2} [F(1)]_{lm\sigma} \,\delta_{a}\left(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{1}\right) \mathbf{w}_{lm\sigma}^{+}\left(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{1}\right), \qquad (2.13)$$

(siła zlokalizowana jest na powierzchni cząstki, co odzwierciedla użyta w powyższej definicji funkcja δ_a) i wówczas składowa multipolowa rozkładu siły $[F(1)]_{lm\sigma}$ wyraża się równaniem [39]

$$\left[F\left(1\right)\right]_{lm\sigma} = \left\langle \mathbf{v}_{lm\sigma}^{+}\left(1\right) | \mathbf{F}_{1} \right\rangle.$$
(2.14)

2.3.2 Przykłady multipoli

Zważywszy na efektywne współczynniki transportu zawiesin, ważną rolę odgrywają: wypadkowa siła działająca na cząstkę, wypadkowy moment siły działającej na cząstkę oraz jej symetryczny bezśladowy moment dipolowy zdefiniowane odpowiednio

$$\mathbf{F}_{1} = \int d^{3}\mathbf{r} \, \mathbf{F}_{1}(\mathbf{r}) \,, \qquad (2.15)$$

$$\mathbf{T}_{1} = \int d^{3}\mathbf{r} \ (\mathbf{r} - \mathbf{R}_{1}) \times \mathbf{F}_{1} (\mathbf{r}), \qquad (2.16)$$

$$\mathbf{D}_{1} = \int d^{3}\mathbf{r} \ \overline{(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{1}) \mathbf{F}_{1}(\mathbf{r})}, \qquad (2.17)$$

(kreska w ostatnim wzorze oznacza część symetryczną i bezśladową tensora). W związku z tym warto powyższe wielkości powiązać ze składowymi multipolowymi wektora rozkładu siły

zdefiniowanymi równaniem (2.14). Relacje te dane są następującymi wyrażeniami

$$[F(1)]_{1m0} = \Gamma_1 \mathbf{y}_{1m}^* \cdot \mathbf{F}_1, \qquad m = 0, \pm 1, \qquad (2.18)$$

$$[F(1)]_{1m1} = \Gamma_1 \mathbf{y}_{1m}^* \cdot \mathbf{T}_1, \qquad m = 0, \pm 1,$$
(2.19)

$$[F(1)]_{2m0} = \Gamma_2 \mathbf{y}_{2m}^*: \mathbf{D}_1, \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \qquad (2.20)$$

w których liczby Γ_l oraz stałe tensory \mathbf{y}_{lm} dla l = 1, 2 podane są w dodatku A. W dodatku tym mieszczą się również niektóre szczegóły dotyczące wyprowadzenia powyższych wyrażeń. Dodajmy, że symbol : użyty w tych relacjach oznacza podwójne zwężenie tensorów. Przedstawione wyżej równania można odwrócić otrzymując postać

$$\mathbf{F}_{1} = \frac{1}{\Gamma_{1}} \sum_{m=-1}^{1} \mathbf{y}_{1m} [F(1)]_{1m0}, \qquad (2.21)$$

$$\mathbf{T}_{1} = \frac{1}{\Gamma_{1}} \sum_{m=-1}^{1} \mathbf{y}_{1m} [F(1)]_{1m1}, \qquad (2.22)$$

$$\mathbf{D}_{1} = \frac{1}{\Gamma_{2}} \sum_{m=-2}^{2} \mathbf{y}_{2m} [F(1)]_{2m0}, \qquad (2.23)$$

co wykazuje się przy wykorzystaniu własności ortornormalności tensorów \mathbf{y}_{lm} danej wzorem (A.5).

Analogiczne związki dla prędkości i prędkości kątowej (patrz dodatek A) mają postać

$$[U(1)]_{1m0} = \frac{1}{\Gamma_1} \mathbf{y}_{1m}^* \cdot \mathbf{V}_1, \qquad m = 0, \pm 1, \qquad (2.24)$$

$$[U(1)]_{1m1} = \frac{1}{\Gamma_1} \mathbf{y}_{1m}^* \cdot \mathbf{\Omega}_1, \qquad m = 0, \pm 1,$$
(2.25)

a relacje odwrotne

$$\mathbf{V}_{1} = \Gamma_{1} \sum_{m=-1}^{1} \mathbf{y}_{1m} \left[U(1) \right]_{1m0}, \qquad (2.26)$$

$$\Omega_{1} = \Gamma_{1} \sum_{m=-1}^{1} \mathbf{y}_{1m} [U(1)]_{1m1}. \qquad (2.27)$$

2.3.3 Rozwiązanie problemu oporu dla pojedyńczej cząstki przedstawione w bazie multipolowej

Równanie (2.6) przedstawione w bazie multipolowej ma następującą postać

$$[F(1)]_{lm\sigma} = \sum_{l'=1}^{\infty} \sum_{m'=-l}^{l} \sum_{\sigma'=0}^{2} [Z_0(1)]_{lm\sigma,l'm'\sigma'} ([U(1)]_{l'm'\sigma'} - [v_0(1)]_{l'm'\sigma'}), \qquad (2.28)$$

gdzie występują wprowadzone wyżej wektory multipolowe F oraz U i v_0 , a nadto macierz multipolowa Z_0 zdefiniowana została poniższym wyrażeniem

$$\left[Z_0\left(1\right)\right]_{lm\sigma,l'm'\sigma'} = \left\langle \mathbf{v}_{lm\sigma}^+ \middle| \mathbf{Z}_0 \left| \mathbf{v}_{l'm'\sigma'}^+ \right\rangle.$$
(2.29)

Wyznaczenie tej postaci rozkładu siły dokonuje się przykładając z lewej strony równania (2.6) wektor $\langle \mathbf{v}_{lm\sigma}^+(1) |$ i wykorzystując wzory (2.9), (2.11) oraz (2.14).

Rozwiązanie problemu oporu jednej cząstki skrótowo zapisywane będzie równaniem

$$F(1) = Z_0(1) \left(U(1) - v_0(1) \right).$$
(2.30)

Ze względu na fakt, że macierz multipolowa $Z_0(1)$ nie zależy od położenia cząstki [39], w dalszej części używany będzie również skrót Z_0 .

2.4 Uogólniony problem ruchliwości - pojedyńcza cząstka

Uogólniony problem ruchliwości jest zagadnieniem częściowo odwrotnym do problemu oporu, gdyż jego celem jest m.in. wyznaczenie prędkości cząstki U (składowe $[U(1)]_{1m0}$ oraz $[U(1)]_{1m1}$) przy zadanych siłach i momentach sił (składowe $[F(1)]_{1m0}$ oraz $[F(1)]_{1m1}$). Problem ten można rozwiązać odwracając częściowo równanie (2.30).

Dokonanie tego przekształcenia usprawni wprowadzenie czterech wielkości. Pierwsza z nich to macierz rzutowania na dwie wymienione wyżej składowe multipolowe oznaczana symbolem P. Kolejna to macierz μ_0 , która wyraża się jako macierz odwrotna do macierzy multipolowej PZ_0P^T , mianowicie

$$\mu_0 = \left(P Z_0 P^T \right)^{-1}, \tag{2.31}$$

gdzie operacja odwrotności wykonywana jest w przestrzeni rzutowej operatora P, a indeks górny ^T oznacza transpozycję. Następna wielkość to dwa najniższe multipole rozkładu siły, oznaczane \tilde{F} , wyrażające się przy pomocy operatora P według poniższej formuły

$$\tilde{F} = PF, \tag{2.32}$$

a ostatnia wielkość to dwa najniższe multipole prędkości U:

$$\tilde{U} = PU. \tag{2.33}$$

Rozwiązanie omawianego tu zagadnienia ruchliwości dla pojedyńczej cząstki przeprowadzone zostanie w dwóch etapach. W pierwszym - dwa najniższe multipole prędkości \tilde{U} wyznacza się korzystając z rozwiązania problemu oporu, danego równaniem (2.30). Do wyniku prowadzi pomnożenie tego równania przez $\mu_0 P$: i wykorzystanie faktu, że U ma nieznikające tylko najniższe multipole $U = P^T \tilde{U}$ (równanie (2.11)). Szukany wynik ma następująca postać:

$$\tilde{U} = \mu_0 \tilde{F} + \mu_0 P Z_0 v_0. \tag{2.34}$$

W drugim etapie wstawia się powyższe wyrażenie do równania (2.30). Proste przekształcenie prowadzi do związku multipolowego rozkładu sił F z zewnętrznym polem prędkości płynu v_0 oraz siłą i momentem sił \tilde{F} działającymi na cząstkę:

$$F = Z_0 P^T \mu_0 \tilde{F} - \hat{Z}_0 v_0.$$
 (2.35)

W wyrażeniu tym wprowadzona została macierz odpowiedzi jednocząstkowej dla cząstki swobodnej \hat{Z}_0 zdefiniowana wzorem:

$$\hat{Z}_0 = Z_0 - Z_0 P^T \boldsymbol{\mu}_0 P Z_0.$$
(2.36)

Równania (2.34) oraz (2.35) stanowią rozwiązanie uogólnionego problemu ruchliwości dla pojedyńczej cząstki. W celu uproszczenia dalszych rozważań te dwa równania warto przedstawić w zwartej postaci:

$$S = M\psi_0, \tag{2.37}$$

gdzie reakcja cząstki Soraz pol
e ψ_0 działające na cząstkę zdefiniowane są wzorami

$$S = \begin{bmatrix} \tilde{U} \\ F \end{bmatrix}, \tag{2.38}$$

$$\psi_0 = \begin{bmatrix} \tilde{F} \\ v_0 \end{bmatrix}, \qquad (2.39)$$

natomiast uogólniony operator jednocząstkowej odpowiedzi ${\cal M}$ zdefiniowany jest wyrażeniem

$$M = \begin{bmatrix} \mu_0 & \mu_0 P Z_0 \\ Z_0 P^T \mu_0 & -\hat{Z}_0 \end{bmatrix}.$$
 (2.40)

Należy mocno podkreślić, że - według wiedzy autora niniejszej rozprawy - zwarta notacja wprowadzona powyżej nie ma swojego odpowiednika w literaturze. Warto więc objaśnić dosadnie to, co wyrażają równania (2.38), (2.39) oraz (2.40).

W pierwszym z tych wzorów reakcja cząstki S równa jest sumie prostej pola prędkości cząstki \tilde{U} w bazie multipolowej oraz multipolowego rozkładu sił indukowanych na tej cząstce F. Pierwszy ze składników tej sumy - multipolowy wektor \tilde{U} - zgodnie ze wzorem (2.33) może przyjmować składowe l = 1, m = -1, 0, 1, oraz $\sigma = 0, 1$. Drugi zaś składnik - wektor F - przyjmuje wszystkie możliwe liczby multipolowe, a są to liczby $l = 1, \ldots, \infty, m = -l, \ldots, l$ oraz $\sigma = 0, 1, 2$. Elementy wektora S odpowiadające pierwszemu składnikowi będą nazywane składowymi górnymi, a elementy wektora S odpowiadające drugiemu składnikowi - składowymi dolnymi. Do rozróżnienia składowych górnych i dolnych wprowadzony będzie

dodatkowy indeks h przyjmujący wartości u oraz d odpowiednio dla górnych i dolnych składowych. Zgodnie z niniejszym opisem równanie (2.38) wyraża się w następujący sposób na składowych:

$$[S(1)]_{hlm\sigma} = \begin{cases} \left[\tilde{U}(1) \right]_{lm\sigma} & \text{dla } l = 1; \quad m = -1, 0, 1; \quad \sigma = 0, 1 \text{ oraz } h = u \\ [F(1)]_{lm\sigma} & \text{dla } l = 1, \dots, \infty; \quad m = -l, \dots, l; \quad \sigma = 0, 1 \text{ oraz } h = d \end{cases}$$
(2.41)

W analogiczny sposób wyraża się również pole $\psi_{0}\left(1\right)$ wprowadzone równaniem (2.39):

$$\left[\psi_{0}(1)\right]_{hlm\sigma} = \begin{cases} \left[\tilde{F}(1)\right]_{lm\sigma} & \text{dla } l = 1; \ m = -1, 0, 1; \ \sigma = 0, 1 \text{ oraz } h = u \\ \left[v_{0}(1)\right]_{lm\sigma} & \text{dla } l = 1, \dots, \infty; \ m = -l, \dots, l; \ \sigma = 0, 1 \text{ oraz } h = d \end{cases}$$
(2.42)

W dalszej części przydatne będą macierze rzutujące na górne i dolne składowe oznaczane odpowiednio symbolami P_u oraz P_d . W działaniu na wektor S dają one oczywisty wynik

$$P_u S = \tilde{U},$$

$$P_d S = F.$$
(2.43)

Objaśnienie dotyczące macierzy M danej wzorem (2.40) zakończy opis zwartej notacji. Odpowiednie elementy tej macierzy

$$M_{hlm\sigma,h'l'm'\sigma'},\tag{2.44}$$

indeksują liczby takie jak w równaniach (2.41) i (2.42), natomiast formuły

$$P_u M P_u = \mu_0, \qquad (2.45)$$

$$P_u M P_d = \mu_0 P Z_0, \qquad (2.46)$$

$$P_d M P_u = Z_0 P^T \mu_0, (2.47)$$

$$P_d M P_d = -\hat{Z}_0, \qquad (2.48)$$

wszystkie razem definiują każdy z elementów $M_{hlm\sigma,h'l'm'\sigma'}$. Poszczególne składowe multipolowe macierzy M podane są w dodatku B.

Należy jeszcze przedstawić powody wdrożenia powyższej zwartej notacji.

Nieodzownym jest w tym celu przywołanie pojęcia szeregu rozproszeniowego. Pojęcie to zalicza się do grona podstawowych pojęć w fizyce zawiesin i nie sposób uniknąć go na kartach niniejszej rozprawy - pojawi się ono w dalszej części. Znanym jest faktem, że w szeregu rozproszeniowym pojawiają się macierze jednocząstkowe, a w zależności od rozważanego problemu, macierze jednocząstkowe występujące w środku szeregu rozproszeniowego mogą różnić się do macierzy występujących na jego brzegach.

Konsekwencje wprowadzenia powyższej zwartej notacji są zaś takie, że wszystkie macierze jednocząstkowe w szeregu rozproszeniowym - w środku i na brzegach sekwencji - są takie same. Zabieg ten uprości i wzory, i omówienie rozumowania prowadzącego do wyników niniejszej rozprawy.

2.4.1 Przepływ w całej przestrzeni wokół pojedyńczej cząstki

W poprzednim paragrafie przedstawione zostało rozwiązanie uogólnionego problemu ruchliwości dla pojedyńczej cząstki. Z uwagi na dalsze rozważania warto uzupełnić ten wynik odpowiedzią na pytanie o przepływ płynu w całej przestrzeni. Odpowiednim narzędziem służącym do uzyskania odpowiedzi na to pytanie jest wprowadzona wcześniej funkcja Greena, która wiąże przepływ zawiesiny z gęstością działających w niej sił, jak zostało to przedstawione w równaniu (2.2). Mamy zatem

$$\mathbf{v}\left(\mathbf{r}\right) = \mathbf{v}_{0}\left(\mathbf{r}\right) + \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \sum_{\sigma=0}^{2} \left[F\left(1\right)\right]_{lm\sigma} \int d^{3}\mathbf{r}' \mathbf{G}\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right) \cdot \mathbf{w}_{lm\sigma}^{+}\left(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_{1}\right) \delta_{a}\left(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_{1}\right), \quad (2.49)$$

gdzie wykorzystano siły w bazie multipolowej, których związek z postacią całkową dany jest wzorem (2.13).

Dla dalszych rozważań warto powyższe równanie przedstawić w bazie multipolowej. W tym celu obłożymy je z lewej strony wektorem $\langle \mathbf{w}_{lm\sigma}^{+}(\mathbf{R}) \delta_{a}(\mathbf{R}) |$, co po uwzględnieniu definicji (2.10), prowadzi do szukanej relacji

$$[v(\mathbf{R})]_{lm\sigma} = [v_0(\mathbf{R})]_{lm\sigma} + \sum_{l'=1}^{\infty} \sum_{m'=-l}^{l} \sum_{\sigma'=0}^{2} [G_{dd}(\mathbf{R},1)]_{lm\sigma,l'm'\sigma'} [F(1)]_{l'm'\sigma'}, \qquad (2.50)$$

gdzie macierz multipolowa $[G_{dd}(i,j)]_{lm\sigma,l'm'\sigma'}$ zdefiniowana jest poniższym wyrażeniem [46]

$$\left[G_{dd}\left(i,j\right)\right]_{lm\sigma,l'm'\sigma'} = \left\langle \mathbf{w}_{lm\sigma}^{+}\left(i\right)\delta_{a}\left(i\right)\right| \mathbf{G} \left|\mathbf{w}_{l'm'\sigma'}^{+}\left(j\right)\delta_{a}\left(j\right)\right\rangle,\tag{2.51}$$

natomiast pole prędkości zawiesiny w bazie multipolowej zdefiniowane jest wzorem

$$[v(\mathbf{R})]_{lm\sigma} = \left\langle \mathbf{w}_{lm\sigma}^{+}(\mathbf{R}) \,\delta_{a}\left(\mathbf{R}\right) | \mathbf{v} \right\rangle.$$
(2.52)

Skrótowo dyskutowane pole prędkości w bazie multipolowej będzie wyrażane w następujący sposób:

$$v(\mathbf{R}) = v_0(\mathbf{R}) + G_{dd}(\mathbf{R}1) F(1).$$
 (2.53)

2.5 Uogólniony problem ruchliwości - zawiesina

Poruszane dotychczas zagadnienia dotyczące jednej cząstki w płynie okazują się pomocne do wyznaczenia reakcji zawiesiny. Problem ruchliwości dla pojedyńczej cząstki można bowiem wykorzystać do rozwiązania problemu ruchliwości dla zawiesiny. Staje się to widoczne, jeśli w zawiesinie wyróżnimy cząstkę *i*-tą. Na tę cząstkę działa siła

$$\tilde{F}(i)$$
, (2.54)

a znajduje się ona w zewnętrznym polu prędkości

$$v_0(i) + \sum_{j \neq i} G_{dd}(ij) F(j),$$
 (2.55)

które to pole wyraża się jako suma przepływu zewnętrznego i przepływu generowanego przez pozostałe cząstki. W powyższym równaniu posłużono się notacją użytą uprzednio we wzorze (2.53). Omawiana sytuacja jest sytuacją analogiczną do problemu jednocząstkowego, a odmienna jest tutaj jedynie postać przepływu otaczającego.

Podstawiając zatem działające na i-tą cząstkę wspomniane wyżej pola do wzorów (2.34) oraz (2.35) obowiązujących dla pojedyńczej cząstki otrzymujemy następujące równania na multipole prędkości

$$\tilde{U}(i) = \mu_0(i) \tilde{F}(i) + \mu_0(i) PZ_0(i) \left(v_0(i) + \sum_{j \neq i} G_{dd}(ij) F(j) \right)$$
(2.56)

oraz na odpowiadające jej multipole siły

$$F(i) = Z_0(i) P^T \mu_0(i) \tilde{F}(i) - \hat{Z}_0(i) \left(v_0(i) + \sum_{j \neq i} G_{dd}(ij) F(j) \right).$$
(2.57)

Wykorzystanie uproszczenia wprowadzonego uprzednio przy okazji wzoru (2.37) prowadzi do zwartej postaci powyższych równań

$$S(i) = M(i) \left(\psi_0(i) + \sum_{j \neq i} G(ij) S(j) \right),$$
(2.58)

gdzie macierz multipolowa G jest zdefiniowana wzorem

$$G(ij) = \begin{bmatrix} 0 & 0\\ 0 & G_{dd}(ij) \end{bmatrix}.$$
(2.59)

W dalszej części istotną wielkością będzie pole zawiesiny w dowolnym położeniu ${\bf R},$ które wyraża się następująco

$$\psi\left(\mathbf{R}\right) = \psi_{0}\left(\mathbf{R}\right) + \sum_{j=1}^{N} G\left(\mathbf{R}j\right) S\left(j\right).$$
(2.60)

Rozpisanie notacji zwartej prowadzi do wyrażenia

$$\psi\left(\mathbf{R}\right) = \begin{bmatrix} \tilde{F}\left(\mathbf{R}\right) \\ v\left(\mathbf{R}\right) \end{bmatrix},\tag{2.61}$$

zawierającym pole siły $\tilde{F}(\mathbf{R})$ działające na cząstki w zawiesinie oraz pole prędkości zawiesiny $v(\mathbf{R})$, postaci

$$v(\mathbf{R}) = v_0(\mathbf{R}) + \sum_{i=1}^{N} G_{dd}(\mathbf{R}i) F(i).$$
 (2.62)

Iteracyjna metoda zastosowana do równania (2.58) prowadzi do formalnego rozwiązania uogólnionego problemu ruchliwości. Związek reakcji zawiesiny S z działającym w niej polem ψ_0 ma następującą postać

$$S(i) = \sum_{j=1}^{N} S_{ij}^{a}(1...N) \psi_{0}(j), \qquad (2.63)$$

gdzie macierz $S_{ij}^{a}(1...N)$, zależna od położenia wszystkich cząstek, dana jest wyrażeniem:

$$S_{ij}^{a}(1...N) = M(i) \,\delta_{ij} + (1 - \delta_{ij}) \,M(i) \,G(ij) \,M(j) + \sum_{k \neq j, k \neq i} M(i) \,G(ik) \,M(k) \,G(kj) \,M(j) + \dots$$
(2.64)

Suma występująca po prawej stronie powyższego równania nazywana jest szeregiem rozproszeniowym. Oznacza to, że macierz $S^a_{ij}(1...N)$ składa się z sekwencji rozproszeniowych - tak określane są poszczególne wyrazy tej sumy. Z kolei każda sekwencja zawiera naprzemiennie macierze M oraz G odpowiadające różnym cząstkom. Macierze G propagują pole prędkości w przestrzeni, toteż nazywane będą propagatorami.

2.6 Sekwencje rozproszeniowe - diagramy

Wprowadzone wyżej sekwencje rozproszeniowe warto jest reprezentować z użyciem techniki diagramowej. Technika ta pozwala na łatwe dokonywanie różnych operacji na szeregu rozproszeniowym, ponadto struktura sekwencji rozproszeniowej naturalnie odzwierciedla się w topologii diagramu. Diagramy będą zawierać następujące elementy [87]:

- przerywana pozioma linia ---- reprezentuje daną cząstkę,
- symbol koła umieszczony na linii \bigcirc oznacza operator M(i), odpowiadający danej cząstce,
- pionowa linia | łącząca poziome linie przerywane oznacza macierz G(ij).

W celu utworzenia diagramu dla danej sekwencji postępuje się następująco:

1. Rysujemy tyle linii przerywanych poziomych, ile jest cząstek w sekwencji. Każda linia odpowiada cząstce.
2. Czytając od lewej strony sekwencję rozproszeniową umieszczamy kolejno odpowiednie symbole na odpowiednich liniach diagramu również idąc od lewej strony.

Przykładowo sekwencja rozproszeniowa

$$M(1) G(13) M(3) G(32) M(2) G(23) M(3)$$
(2.65)

jest reprezentowana diagramem



Znamiene, że w sekwencjach rozproszeniowych ważna jest kolejność występowania propagatorów G(ij). Dzięki temu, że we wprowadzonym języku diagramowym cząstki reprezentowane są liniami, kolejność propagatorów na każdym diagramie jest wyraźnie zaznaczona, podobnie jak struktura nawet bardziej skomplikowanych sekwencji.

2.7 Podsumowanie

Niniejszy rozdział zawiera rozwiązanie uogólnionego problemu ruchliwości zawiesiny złożonej z N cząstek umieszczonych w znanych położeniach. W tym problemie wyznacza się reakcję układu S, przez co rozumie się ruch cząstek \tilde{U} oraz siły działające na ich powierzchni F, powstającą na skutek działania pola ψ_0 oznaczającego zewnętrzny przepływ cieczy v_0 oraz siły i moment sił \tilde{F} działających na cząstki. Reakcja zawiesiny w tym zagadnieniu dana jest równaniem (2.63), mianowicie

$$S(i) = \sum_{j=1}^{N} S_{ij}^{a} (1...N) \psi_{0}(j), \qquad (2.66)$$

wraz ze wzorem (2.64) określającym macierz S_{ij}^a . Macierz ta ma strukturę szeregu rozproszeniowego - dana jest jako suma sekwencji rozproszeniowych. Każda sekwencja natomiast wyraża się przez złożenie propagatorów G(ij) z uogólnionymi macierzami jednocząstkowej odpowiedzi M(i). Do wizualizacji sekwencji rozproszeniowych został wprowadzony język diagramów.

Rozdział 3

Uogólniony problem ruchliwości - opis makroskopowy

3.1 Wstęp

W mikroskopowym opisie uogólnionego problemu ruchliwości główną rolę odgrywały prędkości \mathbf{V}_i i prędkości kątowe cząstek Ω_i oraz rozkład sił $\mathbf{F}_i(\mathbf{r})$ indukowanych na ich powierzchni. W rozdziale tym pojawi się natomiast opis tego zagadnienia na poziomie makroskopowym, gdzie wiodące znaczenie uzyskują średnie wartości wielkości mikroskopowych - średnie pole prędkości cząstek oraz uśredniony powierzchniowy rozkład sił na ich powierzchni. Zamiast zadanych położeń kul, będziemy mieć tu do czynienia z ich rozkładem prawdopodobieństwa, po którym obliczane są powyższe średnie.

3.2 Opis makroskopowy w ramach fizyki statystycznej

W fizyce statystycznej gęstości mikroskopowe są dogodnym narzędziem służącym przejściu od opisu mikroskopowego do opisu makroskopowego. Gęstości mikroskopowe to wielkości, dzięki którym wyznacza się średnie wielkości fizyczne charakteryzujące cząstki w zawiesinie. Dla przykładu przywołać można rozpatrzenie całkowitej siły \mathbf{F}_i działającej na poszczególne cząstki. Na poziomie makroskopowym - sile tej odpowiada średnia gęstość siły $\langle \mathbf{f}(\mathbf{R}) \rangle$ skonstruowana według poniższego wzoru

$$\boldsymbol{f}(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{F}_{i} \delta(\mathbf{R} - i) \,. \tag{3.1}$$

Symbol $\langle \rangle$ oznacza całkę po wszystkich położeniach cząstek z rozkładem prawdopodobieństwa $p(1 \dots N)$:

$$\langle \boldsymbol{f}(\mathbf{R}) \rangle = \int d1 \dots \int dN \ p(1\dots N) \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{F}_{i} \delta(\mathbf{R}-i) .$$
 (3.2)

Uogólnienie powyższej procedury na inne wielkości fizyczne charakteryzujące cząstki jest naturalne. W przypadku translacyjnej prędkości cząstek \mathbf{V}_i gęstość prędkości translacyjnej oznaczana będzie symbolem

$$\mathbf{j}(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{V}_{i} \delta(\mathbf{R} - i) \,. \tag{3.3}$$

Wprowadzone średnie gęstości $\langle \boldsymbol{f}(\mathbf{R}) \rangle$ oraz $\langle \mathbf{j}(\mathbf{R}) \rangle$ mają następującą interpretację: w wybranej objętości V_0 wielkość $\int_{V_0} d^3 \mathbf{R} \langle \boldsymbol{f}(\mathbf{R}) \rangle$ równa jest całkowitej sile działającej na cząstki w tej objętości - na poziomie średniej, natomiast $\int_{V_0} d^3 \mathbf{R} \langle \mathbf{j}(\mathbf{R}) \rangle$ oznacza sumę prędkości poszczególnych cząstek w objętości V_0 . Nie należy wielkości $\langle \mathbf{j}(\mathbf{R}) \rangle$ mylić z polem średniej prędkości cząstek, odgrywającym kluczową rolę na przykład w problemie sedymentacji - $\langle \mathbf{j}(\mathbf{R}) \rangle$ to gęstość tej prędkości, a zatem jest to de facto prąd cząstek.

Powyższa definicja gęstości mikroskopowej, w zastosowaniu do wcześniej wprowadzonej reakcji zawiesiny S(i) zdefiniowanej równaniem (2.38), daje w wyniku

$$\langle s(\mathbf{R}) \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N} S(i) \,\delta(\mathbf{R}-i) \right\rangle,$$
(3.4)

przy czym warto wprowadzić oznaczenia oddzielnie dla zdefiniowanych wzorem (2.43) górnych składowych

$$\langle u(\mathbf{R}) \rangle = P_u \langle s(\mathbf{R}) \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N U(i) \,\delta(\mathbf{R}-i) \right\rangle$$
 (3.5)

oraz dolnych składowych gęstości reakcji zawiesiny s:

$$\langle f(\mathbf{R}) \rangle = P_d \langle s(\mathbf{R}) \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N F(i) \,\delta\left(\mathbf{R}-i\right) \right\rangle.$$
 (3.6)

Składowe multipolowe wyrażenia $\langle u(\mathbf{R}) \rangle$ to, kolejno, średnia gęstość prędkości translacyjnej cząstek (prąd cząstek) i ich prędkości kątowej, natomiast najniższa składowa multipolowa $\langle f(\mathbf{R}) \rangle$ wyraża wprowadzoną wcześniej gęstość całkowitej siły działającej na cząstki $\langle \mathbf{f}(\mathbf{R}) \rangle$ w bazie multipolowej. Warto dodać, że z uwagi na równanie (2.26), związek prądu cząstek $\langle \mathbf{j} \rangle$ z wymienioną tutaj gęstością prędkości multipolowej $\langle u(\mathbf{R}) \rangle$ jest następującej postaci

$$\langle \mathbf{j}(\mathbf{R}) \rangle = \Gamma_1 \sum_{m=-1}^{1} \mathbf{y}_{1m} \left[\langle u(\mathbf{R}) \rangle \right]_{1m0}, \qquad (3.7)$$

a prąd ten z kolei związany jest ze średnią prędkością cząstek $\langle \mathbf{V}(\mathbf{R}) \rangle$ wzorem

$$n(\mathbf{R}) \langle \mathbf{V}(\mathbf{R}) \rangle = \langle \mathbf{j}(\mathbf{R}) \rangle.$$
 (3.8)

Podstawiając do wzoru (3.4) równanie (2.63) uzyskuje się wyrażenie

$$\langle s(\mathbf{R}) \rangle = \int d^{3}\mathbf{R}' T(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \psi_{0}(\mathbf{R}'), \qquad (3.9)$$

gdzie operator T zdefiniowany jest poniżej

$$T\left(\mathbf{R},\mathbf{R}'\right) = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \delta\left(\mathbf{R}-i\right) S_{ij}^{a}\left(1\dots N\right) \delta\left(\mathbf{R}'-j\right) \right\rangle.$$
(3.10)

W skróconej notacji stosowanej dalej pominięte zostaną całki i zmienne splotowe. Zatem równanie (3.9) otrzyma postać

$$\langle s \rangle = T\psi_0. \tag{3.11}$$

Pełna informacja o reakcji zawiesiny na działanie zewnętrznego pola, zawarta jest w operatorze T. Z punktu widzenia współczynników transportu, o których będzie mowa w kolejnym rozdziale, ważną rolę odgrywa związek reakcji zawiesiny $\langle s \rangle$ z polem średnim zawiesiny $\langle \psi \rangle$. Pole to wyznacza się uśredniając równanie (2.60), co prowadzi do rezultatu

$$\langle \psi \rangle = \psi_0 + G \langle s \rangle \,. \tag{3.12}$$

Reakcja zawiesiny w powiązaniu z powyższym polem średnim dana jest za pomocą operatora T^{irr} zdefiniowanego następująco

$$\langle s \rangle = T^{irr} \langle \psi \rangle \,. \tag{3.13}$$

Trzy ostatnie równania prowadzą do formalnego związku operatorów T oraz T^{irr} postaci:

$$T^{irr} = T \left(1 + GT\right)^{-1}.$$
 (3.14)

Przy okazji wprowadzanych w tym rozdziale makroskopowych wielkości charakteryzujących zawiesinę, warto wymienić jeszcze propagator efektywny G_{eff} zdefiniowany równaniem

$$G_{eff} = G + GTG. \tag{3.15}$$

Zwrócić należy przy tym uwagę, że w powyższym wzorze jedynie dolne składowe propagatora G_{eff} są niezerowe, co wynika z definicji (2.59). Te właśnie dolne składowe w bazie całkowej będą oznaczane symbolem \mathbf{G}_{eff} . Mają one następującą interpretację: w działaniu na rozkład sił zewnętrznych \mathbf{F}_0 działających na płyn, propagator efektywny zwraca średnie pole prędkości zawiesiny $\langle \mathbf{v} (\mathbf{r}) \rangle$:

$$\langle \mathbf{v} \left(\mathbf{r} \right) \rangle = \int d^{3} \mathbf{r}' \mathbf{G}_{eff} \left(\mathbf{r}, \mathbf{r}' \right) \cdot \mathbf{F}_{0} \left(\mathbf{r}' \right)$$
(3.16)

3.3 Sekwencje diagonalne

W poprzednim rozdziale wprowadzony został język diagramów służący reprezentacji poszczególnych wyrażeń w macierzy $S^a_{ij}(1...N)$, która to macierz występuje też w równaniu (3.10) na operator T. Sekwencje rozproszeniowe występujące w tym wyrażeniu można podzielić ze względu na to, czy zaczynają i kończą się na tej samej cząstce, czy też nie. Diagramy odpowiadające pierwszemu rodzajowi sekwencji nosić będą nazwę 'diagonalnych', a odpowiadające drugiemu rodzajowi - nazwę 'pozadiagonalnych'. W konsekwencji tego podziału operator T rozdziela się następująco

$$T = nB + A, (3.17)$$

gdzie macier
z ${\cal B}$ zawiera tylko sekwencje diagonalne, gdyż zdefiniowana zostaje według wzoru

$$n(\mathbf{R}) B(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{R} - i) S_{ii}^{a}(1 \dots N) \delta(\mathbf{R}' - i) \right\rangle, \qquad (3.18)$$

w przeciwieństwie do macierzy A, która składa się z sekwencji pozadiagonalnych:

$$A(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1, j \neq i}^{N} \delta(\mathbf{R} - i) S_{ij}^{a}(1 \dots N) \delta(\mathbf{R}' - j) \right\rangle.$$
(3.19)

Wielkość $n(\mathbf{R})$ oznacza jednocząstkową funkcję rozkładu

$$n\left(\mathbf{R}\right) = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta\left(\mathbf{R} - i\right) \right\rangle.$$
(3.20)

Wprowadzone wyżej operatory B i A powiązane są ze sobą ścisłą relacją: z równania (2.64) wynika związek sekwencji diagonalnych z sekwencjami pozadiagonalnymi będący następującej postaci

$$S_{ii}^{a} = M + \sum_{j \neq i} S_{ij}^{a} G\left(ji\right) M.$$

Wstawienie powyższego wyrażenia do definicji (3.18) prowadzi do relacji między omawianymi operatorami, danej wzorem [98]

$$n(\mathbf{R}) B(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = n(\mathbf{R}) \,\delta\left(\mathbf{R} - \mathbf{R}'\right) M + \delta\left(\mathbf{R} - \mathbf{R}'\right) \int d^3 \mathbf{R}'' A(\mathbf{R}, \mathbf{R}'') \,G\left(\mathbf{R}'', \mathbf{R}\right) M. \quad (3.21)$$

3.4 Podsumowanie

Niniejszy rozdział poświęcony jest makroskopowemu zachowaniu zawiesiny. Makroskopowa reakcja w postaci średniego pola prędkości zawiesiny $\langle v \rangle$ oraz średniej gęstości sił w bazie

multipolowej $\langle f \rangle$ powiązana jest z zewnętrznym polem prędkości v_0 oraz polem sił \tilde{F} działającym w zawiesinie. Związek ten w zwartej postaci dany jest równaniem (3.11) wraz z definicją występującego w nim operatora T - wzór (3.10). We wzorze tym, operator T dany jest jako uśredniony szereg rozproszeniowy. Makroskopowa reakcja zawiesiny powiązana jest również ze średnim polem prędkości zawiesiny $\langle v \rangle$ oraz polem sił zewnętrznych \tilde{F} poprzez operator T^{irr} , co wyraża równanie (3.13). Związek powyższych operatorów T oraz T^{irr} ma postać wyrażenia (3.14). Nadto macierz T została podzielona ze względu na wyrazy diagonalne B i wyrazy pozadiagonalne A, między którymi zachodzi relacja wyrażająca się wzorem (3.21).

Rozdział 4

Operator T^{irr} - wyrażenie mikroskopowe

4.1 Wstęp

Operator T^{irr} wprowadzony w poprzednim rozdziale wiąże ze sobą uśrednione po rozkładzie pola makroskopowe opisujące siły działające w zawiesinie i jej przepływ. Operator ten zależy od charakterystyk mikroskopowych, którymi są funkcje rozkładu oraz oddziaływania hydrodynamiczne cząstek. Zależność ta dana jest w sposób niejawny dzięki równaniom (3.14) oraz (3.10). Celem tego rozdziału jest wyprowadzenie jawnej postaci operatora T^{irr} . Przedstawiona tutaj analiza opiera się w dużej mierze na rozumowaniu zawartym w artykule Felderhofa i współautorów [44].

4.2 Rozwinięcie grupowe operatora T

W celu wyprowadzenia wyrażenia na operator T^{irr} należy najpierw przedstawić operator T, dany wzorem (3.10), w postaci rozwinięcia grupowego. Przechodząc do wspomnianego rozwinięcia, przyjmijmy, że C oznacza pewną grupę cząstek (np.: $C = \{1, 2, 5\}$), a |C| to ilość cząstek wchodzących w skład tejże grupy. Ponadto wszystkie sekwencje spośród $S^a_{ij}(1, \ldots, N)$ w wyrażeniu (2.64), zawierające dokładnie *s*-cząstek z grupy *s*-cząstkowej C, oznaczane będą przez

$$S_{ij}^{a(s)}\left(C\right).\tag{4.1}$$

Powyższe definicje pozwalają na wprowadzenie rozkładu grupowego szeregu rozproszeniowego $S_{ii}^a(1,\ldots,N)$, który dany jest następującym wyrażeniem

$$S_{ij}^{a}(1...N) = \sum_{s=1}^{N} \sum_{|C|=s} S_{ij}^{a(s)}(C).$$
(4.2)

W wyrażeniu tym, zgodnie z notacją wprowadzoną wyżej, symbol $\sum_{|C|=s}$ oznacza sumę po wszystkich s-cząstkowych grupach spośród cząstek 1, ..., N. Po wykorzystaniu powyższego rozkładu grupowego macierzy $S_{ij}^a(1...N)$ w równaniu (3.10), otrzymuje się następujące wyrażenie:

$$T\left(\mathbf{R},\mathbf{R}'\right) = \left\langle \sum_{s=1}^{N} \binom{N}{s} \sum_{i=1}^{s} \sum_{j=1}^{s} \delta\left(\mathbf{R}-i\right) S_{ij}^{a(s)}\left(1\dots s\right) \delta\left(\mathbf{R}'-j\right) \right\rangle.$$
(4.3)

Czynnik równy liczbie s-cząstkowych grup (dany symbolem Newtona $\binom{N}{s}$) pojawia się tu na skutek symetrii rozkładu prawdopodobieństwa - po zamianie nazw cząstek w taki sposób, aby przyjmowały numery od 1 do s w przypadku s-cząstkowych wyrazów. Przy pomocy powyższej definicji operator T można wyrazić następująco

$$T(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \sum_{s=1}^{N} \frac{1}{s!} \sum_{d=1}^{s} \int d1 \dots ds \ \delta(\mathbf{R} - 1) \, n \, (1 \dots s) \, S_{1d}^{a(s)}(1 \dots s) \, \delta(\mathbf{R}' - d) \,, \tag{4.4}$$

gdzie s-cząstkowa funkcja rozkładu n(1...s) zdefiniowana jest wzorem

$$n(1...s) = \int d(1+s) \dots \int dN \ \frac{N!}{(N-s)!} p(1...N) \,. \tag{4.5}$$

Funkcje te mogą być równoważnie zapisane w postaci

$$n\left(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2},\ldots,\mathbf{r}_{s}\right) = \left\langle \sum_{i_{1},i_{2},\ldots,i_{s}}^{\prime} \delta\left(\mathbf{r}_{1}-\mathbf{R}_{i_{1}}\right) \delta\left(\mathbf{r}_{2}-\mathbf{R}_{i_{2}}\right) \ldots \delta\left(\mathbf{r}_{s}-\mathbf{R}_{i_{s}}\right) \right\rangle, \qquad (4.6)$$

co skrótowo będzie oznaczane $\langle 1 \ 2 \ \dots \ s \rangle$. Zawarty w sumie znak prim wskazuje, że wszystkie indeksy sumowania są od siebie różne.

4.2.1 Granica termodynamiczna

W równaniu (4.4) operator T wyraża się poprzez sumę *s*-cząstkowych sekwencji rozproszeniowych dla coraz liczniejszych grup. Ponadto, w wyrażeniu tym przywołane sekwencje uśrednione są z *s*-cząstkowymi funkcjami rozkładu. W związku z tym, że dla wszystkich wymienionych w tym wzorze wielkości istnieje granica termodynamiczna [5] - granica ta istnieje również dla operatora $T(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ przy ustalonych położeniach \mathbf{R} oraz \mathbf{R}' . W tym przypadku wspomniany operator przyjmuje formę

$$T(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s!} \sum_{d=1}^{s} \int d1 \dots ds \,\,\delta(\mathbf{R}-1) \,n(1\dots s) \,S_{1d}^{a(s)}(1\dots s) \,\delta(\mathbf{R}'-d) \,. \tag{4.7}$$

Dalsze rozważania dotyczyć będą zawiesiny w granicy termodynamicznej, chyba, że zostanie to zaznaczone inaczej.

4.2.2 Jednorodność

Rozważana w niniejszej rozprawie nieograniczona zawiesina sztywnych kul o rozkładzie równowagowym jest zawiesiną jednorodną. Oznacza to, że operator $T(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ zależy jedynie od różnicy wektorów $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$. Jest to konsekwencją jednorodności wielkości fizycznych występujących w tym operatorze - szereg rozproszeniowy $S_{1d}^{a(s)}(1...s)$ oraz funkcje rozkładu w granicy termodynamicznej zależą od względnych położeń cząstek. Z tego powodu symbol operatora $T(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ - jako wielkości zależnej od jednej zmiennej - używany będzie również w sposób zdefiniowany poniżej

$$T\left(\mathbf{R} - \mathbf{R}'\right) = T\left(\mathbf{R}, \mathbf{R}'\right). \tag{4.8}$$

4.2.3 Sekwencje uporządkowane

Wiele sekwencji rozproszeniowych występujących w równaniu (4.7) daje ten sam wkład do operatora T. Przykładem wyrazów dających ten sam wkład, są wyrażenia postaci

$$\int d1 \int d2 \int d3\delta \left(\mathbf{R} - i\right) \Lambda_{ij} (123) \,\delta \left(\mathbf{R} - j\right) n (123) \tag{4.9}$$

dla sekwencji Λ_{ij} odpowiadających kolejno następującym diagramom

Znamienne, że liczba tych wyrazów równa jest liczbie permutacji cząstek - 3! (w ogólności, dla sekwencji *s*-cząstkowej, takich wyrazów będzie *s*!).

Dalsza analiza uproszczona zostanie poprzez używanie **sekwencji uporządkowanych** $S_{1d}^{(s)}(1,\ldots,s)$, zdefiniowanych jako wszystkie sekwencje spośród $S_{1d}^{a(s)}(1,\ldots,s)$, które:

- zawierają dokładnie s cząstek,
- ponumerowane są w taki sposób, że idąc od lewej strony, każda nowa cząstka pojawiająca się w sekwencji ma numer wyższy od poprzednich uporządkowanie,
- kończą się na cząstce d.

Przy pomocy sekwencji uporządkowanych wzór (4.7) przechodzi w następujące wyrażenie

$$T(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \sum_{s=1}^{\infty} \sum_{d=1}^{s} \int d1 \dots ds \,\,\delta(\mathbf{R}-1) \,n(1\dots s) \,S_{1d}^{(s)}(1\dots s) \,\delta(\mathbf{R}'-d) \,, \tag{4.10}$$

które nie zawiera czynnika określającego ilość permutacji s! zgodnie z tym, co zostało wyżej przedstawione.

4.3 Wyznaczenie operatora T^{irr}

Do wyznaczenia mikroskopowej postaci operatora T^{irr} słuszną drogą jest wykorzystanie wzoru (3.14)w następującej postaci

$$T^{irr} = T - TGT + TGTGT - \dots, (4.11)$$

uzupełnionego o mikroskopowe wyrażenie na operator T - wzór (4.10). We wzorze tym występują s-cząstkowe sekwencje rozproszeniowe z odpowiednimi funkcjami rozkładu, co zobrazowane symbolicznie, ma formę

$$T \longleftarrow n (1 \dots s) S_{1d}^{(s)} (1 \dots s)$$

W związku z powyższym, wyrazy $TG \ldots T$ w ostatnim równaniu, wprowadzą do macierzy T^{irr} sekwencje rozproszeniowe, w których wystąpi macierz G łącząca nieskorelowane grupy cząstek. Macierz ta w dalszej części niniejszej analizy odegra kluczową rolę, dlatego warto w tym miejscu zdefiniować kilka pomocniczych pojęć.

4.3.1 Linia mostowa

Macierz G(ij) w sekwencji rozproszeniowej nazywamy linią mostową, jeśli cząstki występujące na lewo i na prawo od tej macierzy należą do rozłącznych grup.

Linię mostową łatwo dostrzec na diagramie, gdyż po jej usunięciu diagram ten rozpada się na dwie rozłączne części. Dla przykładu, poniżej wskazane zostały diagramy zawierające odpowiednio jedną oraz dwie linie mostowe:



4.3.2 Redukowalność sekwencji

Sekwencję rozproszeniową nazywamy **redukowalną**, gdy zawiera conajmniej jedną linię mostową. W przeciwnym razie sekwencja jest **nieredukowalna**.

4.3.3 Blok

Po usunięciu linii mostowych sekwencja ulega podziałowi na dwie lub więcej rozłącznych części zwanych **blokami**. Bloki te stanowią zatem możliwie największe nieredukowalne fragmenty sekwencji.

4.3.4 Struktura blokowa sekwencji rozproszeniowej

Jest to sposób usytuowania linii mostowych - a tym samym bloków - w sekwencji. Struktura blokowa sekwencji zawierającej b bloków będzie dalej reprezentowana następująco

$$C_1|\dots|C_b,\tag{4.12}$$

gdzie C_i to zbiór cząstek w bloku *i*. Dla przykładu, struktura blokowa sekwencji na ostatnich dwóch diagramach ma odpowiednio postać

$$1|23, 12|34|5.$$
 (4.13)

4.3.5 Sekwencje o zadanej strukturze blokowej

Dysponując pojęciem struktury blokowej, można wprowadzić niezbędny w dalszych rozważaniach podział sekwencji rozproszeniowych $S_{1d}^{(s)}(1\ldots s)$ według poniższego wzoru

$$S_{1d}^{(s)}(1\dots s) = \sum_{b=1}^{s} \sum_{\substack{C_1|\dots|C_b,\\|C_1|+\dots+|C_b|=s}} S_{1d}(C_1|\dots|C_b), \qquad (4.14)$$

gdzie z definicji $S_{1d}(C_1|\ldots|C_b)$ oznacza wszystkie sekwencje rozproszeniowe spośród $S_{1d}^{(s)}(C_1\ldots C_b)$, które mają strukturę blokową $C_1|\ldots|C_b$. Przykładowo $S_{12}(12)$ wyraża poniższe dwuciałowe sekwencje nieredukowalne:

$$S_{12}(12) = \int_{-\infty}^{-\infty} \int_{-\infty}^{-\infty} + \int_{-\infty}^{-\infty} \int_{-\infty}^{-\infty} + \dots$$
 (4.15)

Struktura blokowa uporządkowanych sekwencji rozproszeniowych $S_{1d}(C_1|...|C_b)$ jest bardziej czytelna, gdy jawnie wypisze się występujące w niej linie mostowe:

$$\sum_{d \in C_b} \delta\left(\mathbf{R} - 1\right) S_{1d}(C_1 | \dots | C_b) \delta\left(\mathbf{R}' - d\right) =$$

$$\int d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_{2b} \, \delta\left(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1\right) S_I(C_1; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) G(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) S_I(C_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) \times$$

$$\dots G(\mathbf{r}_{2b-2}, \mathbf{r}_{2b-1}) S_I(C_b, \mathbf{r}_{2b-1}, \mathbf{r}_{2b}) \delta\left(\mathbf{R}' - \mathbf{r}_{2b}\right), \qquad (4.16)$$

gdzie wielkość $S_I(C; \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ zdefiniowana będzie wzorem

$$S_I(C; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{d \in C} S_{1d}(C)\delta(\mathbf{r} - 1)\delta(\mathbf{r}' - d).$$
(4.17)

Dla celów niniejszej pracy operator T z wyrażenia (4.10) także warto przedstawić w postaci uwidaczniającej linie mostowe. Postać ta otrzymana zostanie przy wykorzystaniu definiji (4.14) oraz równania (4.16):

$$T = \sum_{b=1}^{\infty} \sum_{C_1 \dots C_b} \int dC_1 \dots dC_b \ n \left(C_1 \dots C_b \right) S_I(C_1) G \dots GS_I(C_b).$$
(4.18)

W powyższym wzorze pominięte zostały zmienne splotowe.

Dotychczasowe rozważania przygotowały podstawy do wyprowadzenia wyrażenia na operator T^{irr} . Szukane wyrażenie uzyskane zostanie poprzez analizę prawej strony równania (4.11) pod kątem sekwencji rozproszeniowej o zadanej strukturze blokowej. Dla przykładu sekwencja rozproszeniowa Λ , o strukturze blokowej $C_1|C_2|C_3$ występuje tylko w trzech pierwszych wyrazach, gdyż pozostałe wyrazy zawierają conajmniej trzy linie mostowe. Funkcje rozkładu n, występujące przy sekwencji rozproszeniowej Λ , sumować się będą zatem do postaci

$$b(C_1|C_2|C_3),$$
 (4.19)

gdzie funkcja b, nazywana blokową funkcją rozkładu, wyraża się następująco

$$b(C_1|C_2|C_3) = n(C_1C_2C_3) - n(C_1C_2)n(C_3) + n(C_1)n(C_2)n(C_3).$$
(4.20)

Powyższy wzór warto zapisać za pomocą operatora rozkorelowania P_{unc} zdefiniowanego równością

$$P_{unc} => <. \tag{4.21}$$

Blokowa funkcja rozkładu otrzyma wówczas postać

$$b(C_1|C_2|C_3) = \langle C_1(1 - P_{unc}) C_2(1 - P_{unc}) C_3 \rangle =$$

= $\langle C_1 C_2 C_3 \rangle - \langle C_1 \rangle \langle C_2 C_3 \rangle - \langle C_1 C_2 \rangle \langle C_3 \rangle + \langle C_1 \rangle \langle C_2 \rangle \langle C_3 \rangle, \qquad (4.22)$

w której użyto notacji wprowadzonej przy okazji wzoru (4.6).

Powyższe rozumowanie w zastosowaniu do dowolnej struktury blokowej, prowadzi do następującego równania na blokową funkcję rozkładu

$$b(C_1|C_2|\dots|C_b) = \langle C_1 Q_{unc} C_2 Q_{unc} \dots Q_{unc} C_b \rangle, \qquad (4.23)$$

gdzie $Q_{unc} = 1 - P_{unc}$, a w konsekwencji operator T^{irr} wyraża się następująco:

$$T^{irr} = \sum_{b=1}^{\infty} \sum_{C_1 \dots C_b} \int dC_1 \dots dC_b b(C_1 | \dots | C_b) S_I(C_1) G \dots GS_I(C_b).$$
(4.24)

Uwidoczniona powyżej struktura operatora T^{irr} , podobna jest do struktury operatora T danego wzorem (4.18) - w obu tych wielkościach występują te same sekwencje rozproszeniowe $S_I(C_1)G\ldots GS_I(C_b)$. Jednakże wzory te cechuje istotna różnica - w operatorze T sekwencje uśrednione są z cząstkowymi funkcjami rozkładu $n(C_1 \ldots C_b)$, natomiast w operatorze T^{irr} w miejscu tych funkcji występują blokowe funkcje rozkładu $b(C_1|\ldots|C_b)$. Ma to ogromne znaczenie, gdyż blokowe funkcje b mają własności podobne do własności funkcji korelacji. Podobieństwo to widoczne jest wyraźnie w przypadku dwóch jednocząstkowych grup. Wzór (4.23) przyjmuje wówczas postać

$$b(1|2) = n(12) - n(1)n(2) = n(1)n(2)h(12), \qquad (4.25)$$

w której omawiana blokowa funkcja rozkładu b(1|2) jest proporcjonalna do dwuciałowej funkcji korelacji h(12). Powyższe równanie odzwierciedla krótkozasięgowy charakter blokowej funkcji rozkładu. W ogólności, jeśli grupa C_1 oddala się od pozostałych grup, to w omawianym tu przypadku rozkładu równowagowego, blokowa funkcja rozkładu szybko maleje do zera [44]

$$b(C_1|\dots|C_b) \longrightarrow 0. \tag{4.26}$$

Podobne zachowanie stwierdza się przy oddalaniu grupy C_b . Własność ta powoduje, że całka operatora T^{irr}

$$\int d^3 \mathbf{R} T^{irr} \left(\mathbf{R} \right) \tag{4.27}$$

w granicy termodynamicznej jest bezwzględnie zbieżna. Z tego powodu operator T^{irr} określany jest mianem operatora o krótkim zasięgu. Przeciwnie natomiast przedstawia się sytuacja operatora T, który ma długi zasięg, innymi słowy - wielkość $\int d\mathbf{R}T(\mathbf{R})$ nie ma dobrze określonej wartości. Jest to widoczne na przykład dla rozwinięcia wirialnego T zawierającego dwuciałowe wyrazy, gdzie asymptotyka składowych multipolowych odpowiadających macierzy ruchliwości, dla dużych odległości ma postać $T(\mathbf{R}) \sim R^{-1}$ [25]. Komentowany tu aspekt zasięgowości operatora T^{irr} będzie miał istotne znaczenie dla współczynników transportu omawianych w rozdziałe 5.

Znamienne, że operator T^{irr} , podobnie jak operator T, zawiera zarówno sekwencje diagonalne, jak również pozadiagonalne. W analogii do równania (3.17) można zatem przeprowadzić podział operatora T^{irr} ze względu na wyszczególnione sekwencje. W efekcie tego podziału otrzymamy następujące wyrażenie:

$$T^{irr} = nB + X, (4.28)$$

gdzie operator X zdefiniowany jest równaniem

$$X = \sum_{C_1} \int dC_1 n(C_1) S_I^{off}(C_1) + \sum_{b=2}^{\infty} \sum_{C_1...C_b} \int dC_1 \dots dC_b b(C_1|\dots|C_b) S_I(C_1) G \dots GS_I(C_b), \quad (4.29)$$

natomiast $S_I^{off}(C)$ zawiera wszystkie pozadiagonalne sekwencje spośród $S_I(C)$ zdefiniowanych wzorem (4.17).

Dla celów niniejszej rozprawy warto uzupełnić używany tutaj język diagramów o następujący element:

• sekwencje nieredukowalne $S_{1d}(C_1)$ zostaną oznaczone na diagramie kwadratem \Box obejmującym linie cząstek z grupy C_1 , do którego dołączone zostaną symbole \bigcirc wskazujące na początek i koniec sekwencji w bloku. Przykładowo dla sekwencji rozproszeniowych $S_{12}(12)$ danych równaniem (4.15) reprezentacja diagramowa uzyska postać

$$S_{12}(12) = \underbrace{-}_{-} \underbrace{-}_{-} \underbrace{-}_{-} (4.30)$$

Jeśli blok opatrzony zostanie symbolem cząstek, oznaczać on będzie wszystkie nieredukowalne sekwencje między cząstkami wypisanymi na bloku. Natomiast blok nie zawierający żadnych symboli cząstek oznaczać będzie nieredukowalne sekwencje między wszystkimi liniami cząstek zakrytymi tym blokiem. Należy także zwrócić uwagę, że w publikacji [87], z której autor rozprawy zaczerpnął język diagramów, bloki zdefiniowane są w nieco odmienny sposób.

4.4 Podsumowanie

Makroskopowa reakcja zawiesiny $\langle s \rangle$ związana jest z występującym w niej polem $\langle \psi \rangle$ równaniem (3.13). W równaniu tym występuje operator T^{irr} , którego strukturę mikroskopową wyznaczono w niniejszym rozdziale. Struktura ta dana jest równaniem (4.24). Szereg rozproszeniowy $S_I(C_1)G \ldots GS_I(C_b)$ widoczny w tym równaniu niesie informację o hydrodynamicznym oddziaływaniu cząstek. Jest on jednocześnie uśredniony z blokową funkcją rozkładu $b(C_1|\ldots|C_b)$. Funkcja ta, jako że wyraża się przez cząstkowe funkcje rozkładu $n(C_1 \ldots C_b)$ zgodnie ze wzorem (4.23), zawiera z kolei informacje o strukturze zawiesiny - czyli sposobie rozłożenia cząstek względem siebie. Podkreślenia wymaga fakt, że wymienione w tej rozprawie charakterystyki zawiesin - współczynniki transportu oraz czynnik hydrodynamiczny - w prosty sposób wyrażają się przez operator T^{irr} . Wątek ten będzie tematem następnego rozdziału.

Rozdział 5

Współczynniki transportu

5.1 Wstęp

Sedymentacja i ścinanie to dwa fundamentalne problemy w fizyce zawiesin, w których pojawiają się współczynniki transportu. Z kolei w eksperymentach z dynamicznym rozpraszaniem światła, omówionych we wstępie niniejszej rozprawy, ważną rolę odgrywa czynnik hydrodynamiczny. W tym oto rozdziale przedstawiony zostanie związek powyższych charakterystyk zawiesin z operatorem T^{irr} wprowadzonym równaniem (3.13) w rozdziale 3.

5.2 Sedymentacja

W rozważanym tu problemie sedymentacji, jednorodna zawiesina znajduje się w polu siły \mathbf{F}_g (np. siły grawitacyjnej) działającej na cząstki. Współczynnik sedymentacji K zdefiniowany jest przez średnią prędkość opadania cząstek $\langle \mathbf{V} \rangle$ względem średniego pola prędkości zawiesiny $\langle \mathbf{v} \rangle$

$$K = \frac{|\langle \mathbf{V} \rangle - \langle \mathbf{v} \rangle|}{V_0},\tag{5.1}$$

przy czym prędkość ta podzielona jest przez czynnik $V_0 = \mu_0 F_g = 6\pi \eta a F_g$ równy co do wartość prędkości pojedyńczej kuli poruszającej się w nieskończonym płynie pod działaniem wymienionej wyżej siły \mathbf{F}_q .

W celu wyznaczenia współczynnika sedymentacji, należy obliczyć średnią prędkość cząstek $\langle \mathbf{V}(\mathbf{R}) \rangle$. W ogólnym przypadku wiąże się ona z prądem cząstek $\langle \mathbf{j}(\mathbf{R}) \rangle$ równaniem (3.8), a ten z kolei wyraża się przez jedną z górnych składowych średniej reakcji zawiesiny - wzory (3.7) oraz (3.5). Równania te zebrane razem dają w efekcie

$$\langle \mathbf{V} (\mathbf{R}) \rangle = \frac{1}{n} \Gamma_1 \sum_{m=-1}^{1} \mathbf{y}_{1m} \left[P_u \left\langle s \left(\mathbf{R} \right) \right\rangle \right]_{1m0}.$$
(5.2)

W dalszej kolejności można posłużyć się wzorem ogólnym (3.13) opisującym pełną reakcję zawiesiny $\langle s(\mathbf{R}) \rangle$ występującą powyżej, co prowadzi do formuły

$$\langle \mathbf{V}(\mathbf{R}) \rangle = \frac{1}{n} \Gamma_1 \sum_{m=-1}^{1} \mathbf{y}_{1m} \left[P_u \int d^3 \mathbf{R}' T^{irr} \left(\mathbf{R} - \mathbf{R}' \right) \left\langle \psi \left(\mathbf{R}' \right) \right\rangle \right]_{1m0}, \qquad (5.3)$$

w której występuje średnie pole zawiesiny $\langle \psi \rangle$.

Warto zwrócić ponownie uwagę na lokalny charakter powyższego wzoru - do określenia bowiem średniego pola prędkości cząstek $\langle \mathbf{V}(\mathbf{R}) \rangle$ wystarczy informacja o średnim polu $\langle \psi(\mathbf{R}') \rangle$ tylko w pewnym obszarze otaczającym punkt **R**. Wielkość tego obszaru określona jest zasięgiem operatora $T^{irr}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, który poruszono w rozdziale 4. W konsekwencji powyższy wzór daje wskazówkę, w jaki sposób mierzyć współczynnik sedymentacji: w tym celu należy wybrać w układzie eksperymentalnym obszarze średnie pole zawiesiny, odpowiedniej wielkości związanej z zasięgiem T^{irr} , w którym to obszarze średnie pole zawiesiny $\langle \psi \rangle$ będzie stałe.

Taka też sytuacja rozważana będzie poniżej.

Wobec faktu, że górna składowa pola $\langle \psi \rangle$ - por. wzór (2.61) - związana jest z siłami i momentami sił działających na cząstki, oraz faktu, że na każdą cząstkę działa stała siła \mathbf{F}_g , jedyne nieznikające składowe pola $\tilde{F}(\mathbf{R})$ są następujące: $\left[\tilde{F}\right]_{1m0} = \Gamma_1 \mathbf{y}_{1m}^* \cdot \mathbf{F}_g$, dla $m = 0, \pm 1$. Dokładna postać tego wzoru wynika z równań (2.32), (2.18), oraz (2.19).

Dolna składowa pola $\langle \psi \rangle$ z kolei oznacza średnie pole prędkości zawiesiny $\langle v \rangle$. Pole to, z założenia, w rozważanym obszarze jest stałe i równe $\langle \mathbf{v} \rangle$, zatem jedyne nieznikające składowe pola $\langle v \rangle$ to $[\langle v(\mathbf{R}) \rangle]_{1m0} = \frac{1}{\Gamma_1} \mathbf{y}_{1m}^* \cdot \langle \mathbf{v} \rangle$, dla $m = 0, \pm 1$, co wynika ze związku multipolowych składowych ze składowymi w bazie całkowej wynikającym z równania (2.52) oraz faktu, że jedyna składowa multipolowa stałego pola prędkości dana jest równaniem (2.24) (które należy zastosować do pola v, a nie do występującym w tym równaniu U).

Wygodnie jest w tym miejscu przejść do układu współrzędnych współporuszającym się z zawiesiną w rozważanym obszarze. Pole prędkości cząstek $\langle \mathbf{V}(\mathbf{R}) \rangle$ zostanie wówczas prze-transformowane do wielkości $\langle \mathbf{V}(\mathbf{R}) \rangle - \langle \mathbf{v} \rangle$, a ostatnie równanie przyjmie postać

$$\langle \mathbf{V}(\mathbf{R}) \rangle - \langle \mathbf{v} \rangle = \frac{1}{n} \Gamma_1^2 \sum_{m=-1}^{1} \sum_{m'=-1}^{1} \mathbf{y}_{1m} \left[P_u \int d^3 \mathbf{R}' T^{irr} \left(\mathbf{R} - \mathbf{R}' \right) P_u \right]_{1m0,1m'0} \mathbf{y}_{1m'}^* \cdot \mathbf{F}_g, \quad (5.4)$$

w której wykorzystano zerową wartosć pola prędkości zawiesiny po zmianie układu współrzędnych oraz postać siły \tilde{F} opisaną wyżej.

Ostatnim krokiem prowadzącym do związku współczynnika sedymentacji z operatorem T^{irr} jest wykorzystanie własności izotropowości. W rozważanej sytuacji zawiesina jest nie tylko jednorodna, ale również izotropowa. W konsekwencji tego, macierz występująca w ostatnim wzorze - wiążąca ze sobą prędkość sedymentacji cząstek względem prędkości zawiesiny $\langle \mathbf{V}(\mathbf{R}) \rangle - \langle \mathbf{v} \rangle$ z siłą działającą na cząstki \boldsymbol{F}_g - jest macierzą proporcjonalną do macierzy

jednostkowej. Przy czym współczynnik proporcjonalności może być wyrażony jako $\frac{1}{3}$ śladu tej macierzy. Macierz ta uzyska zatem postać

$$\frac{1}{n}\Gamma_{1}^{2}\sum_{m=-1}^{1}\sum_{m'=-1}^{1}\mathbf{y}_{1m}\left[\int d^{3}\mathbf{R}'P_{u}T^{irr}\left(\mathbf{R}-\mathbf{R}'\right)P_{u}\right]_{1m0,1m'0}\mathbf{y}_{1m'}^{*}=$$

$$1\frac{1}{3n}\Gamma_{1}^{2}\sum_{m=-1}^{1}\left[\int d^{3}\mathbf{R}'P_{u}T^{irr}\left(\mathbf{R}'\right)P_{u}\right]_{1m0,1m0},$$
(5.5)

gdzie 1 oznacza macierz jednostkową, a w obliczaniu śladu wykorzystano ortonormalność tensorów \mathbf{y}_{lm} daną równaniem (A.5). Ostatecznie zastosowanie powyższego wyrażenia we wzorze (5.4) oraz definicji (5.1) współczynnika sedymentacji K, prowadzi do wzoru

$$K = \frac{1}{3n\mu_0} \Gamma_1^2 \sum_{m=-1}^{1} \left[\int d^3 \mathbf{R} P_u T^{irr} \left(\mathbf{R} \right) P_u \right]_{1m0,1m0}.$$
 (5.6)

5.3 Przepływ ścinający

Współczynnik lepkości efektywnej zawiesiny wprowadzony został we wstępie niniejszej rozprawy. Ogólniejszą definicję tego współczynnika można podać w postaci związku nierównowagowej części tensora napięć $\langle \hat{\sigma} \rangle$ z zsymetryzowanym gradientem przepływu **g**

$$\langle \mathring{\sigma} \rangle = 2\eta_{\text{eff}} \mathbf{g},$$
 (5.7)

gdzie $g_{ij} = \frac{1}{2} (\nabla_i \langle \mathbf{v}_j \rangle + \nabla_j \langle \mathbf{v}_i \rangle)$, a $\langle \mathbf{v} \rangle$ to prędkość średnia zawiesiny. W referencji [54] wyznaczono ten tensor dla przypadku jednorodnego przepływu ścinającego w zawiesinie, który jest tutaj rozpatrywany. Znajdujemy tam, że tensor $\langle \hat{\sigma} \rangle$ można podzielić na dwa wkłady

$$\langle \mathring{\sigma} \rangle = \left\langle \mathring{\sigma}^{\text{fluid}} \right\rangle + \left\langle \mathring{\sigma}^{\text{part}} \right\rangle.$$
 (5.8)

Pierszy wkład $\langle \hat{\sigma}^{\text{fluid}} \rangle$ zależy jedynie od własności cieczy, gdyż równy jest on $2\eta \mathbf{g}$, natomiast drugi wkład związany jest ze średnim symetrycznym, bezśladowym momentem dipolowym siły \mathbf{D}_i , wprowadzonym wzorem (2.17), charakteryzującym cząstki

$$\left\langle \mathring{\sigma}^{\text{part}}\left(\mathbf{r},\Omega\right)\right\rangle = -\left\langle \sum_{i=1}^{N}\delta\left(\mathbf{R}-\mathbf{R}_{i}\right)\mathbf{D}_{i}\right\rangle.$$
 (5.9)

W niniejszej pracy szczególnie przydatne będzie powiązanie powyższego tensora napięć ze składowymi multipolowym średniej reakcji zawiesiny $\langle s(\mathbf{R}) \rangle$. Uzyskuje się to przy wykorzystaniu wzorów (2.23) oraz (3.6):

$$\left\langle \mathring{\sigma}^{\text{part}}\left(\mathbf{r},\Omega\right)\right\rangle = -\frac{1}{\Gamma_{2}}\sum_{m=-2}^{2}\mathbf{y}_{2m}\left[P_{d}\left\langle s\left(\mathbf{r}\right)\right\rangle\right]_{2m0}.$$
 (5.10)

Średnią reakcję zawiesiny wyznaczyć z kolei należy z ogólnego wzoru (3.13) uwzględniając fakt, że w rozważanej sytuacji górne składowe pola $\langle \psi \rangle$ występujące w przywołanym wzorze wynoszą zero, gdyż na cząstki nie działają żadne zewnętrzne siły. Dolna zaś składowa $\langle v \rangle$ tego pola odpowiada jednorodnemu polu prędkości zawiesiny **g**, co w bazie multipolowej ma postać [39]

$$[\langle v \rangle]_{2m'0} = \frac{1}{\Gamma_2} \mathbf{y}_{2m'}^* : \mathbf{g}.$$
 (5.11)

Uwzględniając powyższe otrzymujemy następujące wyrażenia na tensor $\langle \hat{\sigma}^{\text{part}} \rangle$:

$$\left\langle \mathring{\sigma}^{\text{part}} \right\rangle = -\frac{1}{\Gamma_2^2} \sum_{m=-2}^2 \sum_{m'=-2}^2 \left[\int d^3 \mathbf{R} P_d T^{irr} \left(\mathbf{R} \right) P_d \right]_{2m0,2m'0} \mathbf{y}_{2m} \mathbf{y}_{2m'}^* : g.$$
 (5.12)

W przypadku zawiesiny izotropowej, powyższy związek musi przyjąć postać [31]

$$\left\langle \mathring{\sigma}^{\mathrm{part}} \right\rangle = 2\Delta \eta_{\mathrm{eff}} \mathcal{U} : \mathbf{g},$$
(5.13)

gdzie tensor czwartego rzędu $\mathcal{U}_{\alpha\beta\mu\nu}$ jest tensorem symetrycznym i bezśladowym ze względu na pierwszą i ostatnią parę indeksów. Tensor ten wyraża się poniższym wzorem

$$\mathcal{U}_{\alpha\beta\mu\nu} = \frac{1}{2} \left[\delta_{\alpha\mu} \delta_{\beta\nu} + \delta_{\alpha\nu} \delta_{\beta\mu} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mu\nu} \right].$$
(5.14)

Wkład do lepkości efektywnej od cząstek, $\Delta \eta_{\text{eff}}$, może być wyznaczony z porównania wymienionych wyżej zawiązków $\langle \sigma^{\text{part}} \rangle$ oraz **g**, na przykład poprzez obliczenie podwójnego zwężenia tensorów występujących w tych związkach. Zwężenie tensora \mathcal{U} ma wartość $\mathcal{U}_{\alpha\beta\beta\alpha} = 5$, a tensora $[\mathbf{y}_{2m}\mathbf{y}^*_{2m'}]_{\alpha\beta\beta\alpha} = \delta_{mm'}$, co wynika z relacji ortonormalności (A.5). Porównanie to prowadzi do następującego równania

$$\Delta \eta_{\text{eff}} = -\frac{1}{10} \frac{1}{\Gamma_2^2} \sum_{m=-2}^2 \left[\int d^3 \mathbf{R} P_d T^{irr} \left(\mathbf{R} \right) P_d \right]_{2m0,2m0}, \qquad (5.15)$$

a w konsekwencji współczynnik lepkości efektywnej zawiesiny ma postać

$$\eta_{\text{eff}} = \eta - \frac{1}{10} \frac{1}{\Gamma_2^2} \sum_{m=-2}^{2} \left[\int d^3 \mathbf{R} P_d T^{irr} \left(\mathbf{R} \right) P_d \right]_{2m0,2m0}.$$
 (5.16)

5.4 Czynnik hydrodynamiczny

Omawiany we wstępie rozprawy czynnik hydrodynamiczny, zdefiniowany był wzorem

$$H\left(\mathbf{q}\right) = \frac{1}{N\mu_{0}} \left\langle \sum_{l,j=1}^{N} \hat{\mathbf{q}} \cdot \boldsymbol{\mu}_{lj} \left(\mathbf{R}_{1} \dots \mathbf{R}_{N}\right) \cdot \hat{\mathbf{q}} \exp\left[i\mathbf{q} \left(\mathbf{R}_{l} - \mathbf{R}_{j}\right)\right] \right\rangle,$$
(5.17)

który z wykorzystaniem funkcji δ Diraca ma równoważną postać

$$H(\mathbf{q}) = \frac{1}{\mu_0} \hat{\mathbf{q}} \cdot \int d^3 \mathbf{R} d^3 \mathbf{R}' \frac{1}{N} \left\langle \sum_{l,j=1}^N \delta\left(\mathbf{R} - \mathbf{R}_l\right) \boldsymbol{\mu}_{lj} \left(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N\right) \delta\left(\mathbf{R}' - \mathbf{R}_j\right) \right\rangle \exp\left[i\mathbf{q} \left(\mathbf{R} - \mathbf{R}'\right)\right] \cdot \hat{\mathbf{q}}$$
(5.18)

Średnia w powyższym wyrażeniu to uśredniona macierz ruchliwości $\mu(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$,

$$\boldsymbol{\mu}\left(\mathbf{R},\mathbf{R}'\right) = \left\langle \sum_{l,j=1}^{N} \delta\left(\mathbf{R} - \mathbf{R}_{l}\right) \boldsymbol{\mu}_{lj}\left(\mathbf{R}_{1} \dots \mathbf{R}_{N}\right) \delta\left(\mathbf{R}' - \mathbf{R}_{j}\right) \right\rangle,$$
(5.19)

zależna od położenia pierwszej i ostatniej cząstki w szeregu rozproszeniowym. Wielkość ta jest fragmentem macierzy multipolowej P_uTP_u ze wzoru (3.11) - jej składowe dla l = 1 i $\sigma = 0$ działając na siłę zwracają prędkość cząstek. Dokonując przejścia z bazy multipolowej do całkowej przy pomocy wzorów (2.21) oraz (2.26), powyższa macierz ruchliwości może być wyrażona przez składowe operatora T w postaci

$$\boldsymbol{\mu}\left(\mathbf{R},\mathbf{R}'\right) = \Gamma_{1}^{2} \sum_{m} \sum_{m'} \mathbf{y}_{1m} \left[P_{u}T\left(\mathbf{R},\mathbf{R}'\right)P_{u}\right]_{1m0,1m'0} \mathbf{y}_{1m'}^{*}.$$
(5.20)

Macierz ta ma zatem dobrze określoną granicę termodynamiczną, gdyż operator T dany jest wówczas wyrażeniem (4.10). Ponadto macierz $\mu(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ jest tutaj wielkością jednorodną, podobnie jak operator T w równaniu (4.8)

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \boldsymbol{\mu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}').$$
(5.21)

Rozważając zatem wzór (5.18) w granicy termodynamicznej, po wprowadzeniu nowej zmiennej całkowania $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$ zamiast zmiennej \mathbf{R}' , pojawi się transformata Fouriera macierzy $\boldsymbol{\mu}$:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}(\mathbf{q}) = \Gamma_1^2 \sum_{m} \sum_{m'} \mathbf{y}_{1m} \left[P_u \hat{T}(\mathbf{q}) P_u \right]_{1m0,1m'0} \mathbf{y}_{1m'}^*, \qquad (5.22)$$

a całka po zmiennej **R** podzielona przez liczbę cząstek wprowadzi jednocząstkową funkcję rozkładu n, co ostatecznie daje następującą postać czynnika hydrodynamicznego:

$$H\left(\mathbf{q}\right) = \frac{1}{n\mu_{0}} \mathbf{\hat{q}} \cdot \mathbf{\hat{\mu}}\left(\mathbf{q}\right) \cdot \mathbf{\hat{q}}.$$
(5.23)

W przypadku rozważanej tu zawiesiny izotropowej, transformata Fouriera macierzy ruchliwości musi mieć ogólną postać operatora izotropowego $\hat{\mu}(\mathbf{q}) = a(q) \mathbf{1} + b(q) \hat{\mathbf{q}} \hat{\mathbf{q}}$, gdzie a(q) i b(q) to funkcje zależne od długości wektora falowego q. Uwzględnienie tego faktu w powyższym wzorze prowadzi do wniosku, że czynnik hydrodynamiczny nie zależy od kierunku wektora falowego, a jedynie od jego długości. Z tego powodu, w ostatnim równaniu można przyjąć $\mathbf{q} = \mathbf{e}_z$, a wykorzystanie postaci (5.22) macierzy $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ oraz faktu, że $\mathbf{y}_{1m'} \cdot \mathbf{e}_z = \delta_{m'0}$ prowadzi do wzoru

$$H(q) = \frac{1}{n\mu_0} \Gamma_1^2 \left[P_u \hat{T}(q\mathbf{e}_z) P_u \right]_{100,100}.$$
 (5.24)

Powyższe równanie wyraża czynnik hydrodynamiczny poprzez składowe operatora T. Obecnym zaś celem, jak opisano we wstępie niniejszego rozdziału, jest powiązanie czynnika hydrodynamicznego z operatorem T^{irr} . Związek ten bęzie miał postać równania

$$H(q) = \frac{1}{n\mu_0} \Gamma_1^2 \left[P_u \hat{T}^{irr} \left(q \mathbf{e}_z \right) P_u \right]_{100,100}.$$
 (5.25)

Poniżej zostanie opisany jedynie szkic rozumowania prowadzącego do wyprowadzenia powyższego wzoru z równania poprzedniego - szczegóły zostaną pominięte.

Rozumowanie to należy zacząć od przedstawienia macierzy ruchliwości $\hat{\mu}(\mathbf{q})$ w następującej postaci

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}\left(\mathbf{q}\right) = P_{u1c}\hat{T}\left(\mathbf{q}\right)P_{u1c}^{T},\tag{5.26}$$

gdzie P_{u1c} oznacza operator rzutowania, który z reakcji zawiesiny S zwraca prędkość translacyjną cząstek w bazie całkowej. Macierz ta w dalszej kolejności może być przedstawiona wzorem

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}\left(\mathbf{q}\right) = P_{u1c}\hat{T}^{irr}\left(\mathbf{q}\right)P_{u1c}^{T} + P_{u1c}\hat{T}^{irr}\left(\mathbf{q}\right)P_{dc}^{T}\hat{\mathbf{G}}_{eff}\left(\mathbf{q}\right)P_{dc}\hat{T}^{irr}\left(\mathbf{q}\right)P_{u1c}^{T},$$
(5.27)

do wyprowadzenia którego należałoby wykorzystać równania (3.14), (3.15) oraz propagator efektywny w bazie całkowej \mathbf{G}_{eff} . Symbol P_{dc} oznacza tutaj operator rzutowania, który z reakcji zawiesiny S zwraca dolne składowe w bazie całkowej.

Występujące w tym równaniu operatory $P_{u1c}\hat{T}^{irr}(\mathbf{q}) P_{dc}^{T}$ oraz $\hat{\mathbf{G}}_{eff}(\mathbf{q})$, na podstawie jednorodności zawiesiny, muszą mieć w bazie całkowej postać izotropowej macierzy zależnej od wektora falowego. Najogólniejsza postać takiej macierzy jest następująca: $1f(q) + \hat{\mathbf{q}}\hat{\mathbf{q}}h(q)$.

Postać operatora $\mathbf{\hat{G}}_{eff}(\mathbf{q})$ można podać w sposób jeszcze bardzie szczegółowy, gdyż propagować on musi bezdywergentne pole prędkości, czego konsekwncją jest fakt, że rzutuje on na wektor prostopadły do \mathbf{q} - wyraża się zatem wzorem

$$\hat{\mathbf{G}}_{eff}\left(\mathbf{q}\right) = \alpha\left(q\right)\left(\mathbf{1} - \hat{\mathbf{q}}\hat{\mathbf{q}}\right). \tag{5.28}$$

Ze względu na fakt, że w definicji czynnika hydrodynamicznego brane są składowe macierzy $\hat{\boldsymbol{\mu}}(\mathbf{q})$ równoległe do \mathbf{q} - drugi wyraz równania (5.27) z uwagi na występujący tam tensor $\hat{\mathbf{G}}_{eff}(\mathbf{q})$ wyzeruje się. Kończy to uzasadnienie podanego wyżej związku czynnika hydrodynamicznego z operatorem T^{irr} .

5.5 Podsumowanie

W niniejszym rozdziale pokazano, że współczynniki transportu takie, jak współczynnik sedymentacji i lepkość efektywna oraz czynnik hydrodynamiczny wyrażają się przez odpowiednie składowe operatora T^{irr} . Przybliżona metoda wyznaczania wspomnianych wielkości będzie zatem polegała na przybliżonym wyznaczaniu tego operatora. Na tej właśnie wielkości koncentruje się dalsza część niniejszej rozprawy.

Rozdział 6

Operator T^{irr} - renormalizacja propagatora

6.1 Wstęp

Operator T^{irr} , dany wzorem (4.24), odgrywa kluczową rolę w związkach makroskopowych charakterystyk zawiesin z ich strukturą mikroskopową (rozdział 5). Z uwagi na złożoność tegoż operatora, jego wyznaczenie wymaga skorzystania z metod przybliżonych. W niniejszym rozdziale operator T^{irr} zostanie przedstawiony w sposób równoważny do wyrażenia (4.24). Jego nowa postać będzie stanowiła punkt wyjścia do sformułowania przybliżonej metody wyznaczania współczynników transportu w dalszej części pracy.

Należy dodać, że wyniki zamieszczone w poprzednich rozdziałach dostępne są w znacznym stopniu w literaturze. Natomiast niniejszy rozdział zawiera wyniki uzyskane przez autora rozprawy.

6.2 Blokowa funkcja rozkładu - związek z funkcjami korelacji

Wcześniejsze wyprowadzenie mikroskopowej postaci operatora T^{irr} z równania (3.14) prowadzące do równania (4.24) polegało w głównej mierze na operowaniu funkcjami rozkładu dla zadanej struktury blokowej - główną rolę odegrały tam zatem funkcje rozkładu. Podobnie będzie również w rozdziale niniejszym: wyprowadzenie zrenormalizowanej postaci operatora T^{irr} odbywać się będzie na poziomie funkcji rozkładu. Wyprowadzenie to należy zacząć od omówienia związku funkcji korelacji z blokowymi funkcjami rozkładu.

6.2.1 Funkcje korelacji

Funkcje korelacji $g_s(1|\ldots|s)$ zdefiniowane są przez rozkład grupowy funkcji rozkładu $n(1\ldots s)$ według poniższego wzoru [93]

$$n(1) = g_{1}(1),$$

$$n(12) = g_{1}(1) g_{1}(2) + g_{2}(1|2),$$

$$n(123) = g_{1}(1) g_{1}(2) g_{1}(3) +$$

$$+g_{1}(1) g_{2}(2|3) + g_{1}(2) g_{2}(1|3) + g_{1}(3) g_{2}(1|2) +$$

$$+g_{3}(1|2|3),$$

$$\dots \qquad (6.1)$$

W ogólności, s-cząstkowa funkcja rozkładu wyraża się przez sumę iloczynów funkcji korelacji g_m , która to suma skonstruowana jest w według przepisu:

- dzielimy zbiór 1,..., s na rozłączne podzbiory w każdy możliwy sposób żaden z tych podzbiórów nie może być pusty, a ich suma równa jest zbiorowi 1,..., s;
- \bullet dla każdego podziału bierzemy odpowiadający mu iloczyn funkcji g- każda funkcja zależy od wszystkich zmiennych w podzbiorze;
- dodajemy do siebie wszystkie powyższe iloczyny.

6.2.2 Reprezentacja graficzna funkcji rozkładu

W rozkładzie grupowym (6.1), funkcje rozkładu n wyrażone są przez sumę wyrazów, z których każdy dany jest przez iloczyn funkcji korelacji. W dalszej analizie wykorzystany zostanie język grafów, który posłuży do przedstawiania tego typu iloczynów, występujących w funkcjach rozkładu. Reprezentacja graficzna wprowadzona zostanie na przykładzie równań (6.1), które to równania, bez zmiany kolejności poszczególnych wyrazów, zapisywane będą w następujący sposób:

$$n(1) = \underset{\bullet}{1}, \qquad (6.2a)$$

$$n(12) = 1 \qquad 2 + 1 \qquad 2 \qquad (6.2b)$$

$$n(123) = 1 2 3 +$$

$$+ 1 2 3 + 1 3 + 1 2 3 +$$

W ogólności, grafy konstruowane zostaną w następująco:

- Każda kropka odpowiada danej cząstce. Kropki umieszczamy na jednej prostej w ciągu rosnącym ze względów estetycznych w równej odległości od siebie.
- Funkcja korelacji $g_s(i_1|\ldots|i_s)$ reprezentowana jest łukami łączącymi odpowiednie kropki - rysujemy łuk od cząstki i_1 do i_2 , następnie łuk od i_2 do i_3 , etc.

Łuki te są skierowane w dól i mają kształt krzywych łańcuchowych; łuki dla kolejnych funkcji korelacji rysujemy w taki sposób, aby, o ile to możliwe, nie przecinały się ani nie stykały z łukami poprzednich funkcji korelacji;

Ostatni punkt zilustrowany zostanie na przykładzie jednego z wyrazów występujących w jedenastocząstkowej funkcji rozkładu $n(1, \ldots, 11)$:

 $g_1(1|2) g_1(3) g_1(4) g_2(5|10) g_3(6|7|8) g_2(9|11).$ (6.3)

który w języku omawianych tutaj grafów będzie miał postać

$$1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11$$
(6.4)

Zwrócić należy tutaj uwagę, że łuki odpowiadające funkcjom g_3 (6|7|8) oraz g_2 (5|10) nie przecinają się. Z kolei uniknięcie przecięcia się łuków g_2 (9|11) oraz g_2 (5|10) jest niemożliwe.

W celu wyrażenia związku blokowych funkcji rozkładu danych równaniem (4.23) z funkcjami korelacji g_m wystarczającym będzie wprowadzenie pojęcia redukowalności i nieredukowalności grafu.

Graf jest **redukowalny**, gdy możliwe jest ustawienie pionowej linii nieprzecinającej żadnego elementu grafu w taki sposób, że dzieli ona graf na rozłączne części. Przykładowo przywołany wcześniej graf - jest redukowalny. Nadto, wymienioną linię można w tym grafie ustawić na trzy sposoby - pierwszą między kropkami 2 i 3, drugą między kropkami 3 i 4, a trzecią między 4 i 5.

Graf **nieredukowalny** natomiast, to graf, który nie jest redukowalny - czyli nie można w nim ustawić pionowej linii tak, aby nie przecinając żadnego elementu grafu rozdzielała go ona na separowalne części. Przykładem grafu nieredukowalnego jest graf postaci:

Graf występujący w równaniu (6.2a) konsekwentnie sklasyfikowany zostanie jako graf nieredukowalny. Ponadto drugi graf w równaniu (6.2b) oraz trzeci i piąty graf w równaniu (6.2c) są również nieredukowalne. Pozostałe grafy występujące w przywołanych tutaj równaniach są redukowalne.

Wprowadzone pojęcie nieredukowalności grafu umożliwia wyrażenie związku blokowych funkcji rozkładu b zdefiniowanych formułą (4.23) z funkcjami korelacji g_m następująco:

$$b(1|2|\dots|s) = \text{grafy nieredukowalne w } n(1\dots s).$$
(6.6)

Dowód tego związku przedstawiony zostanie poniżej.

Na potrzeby tegoż dowodu zostanie wprowadzone pojęcie **struktury redukowalnej grafu**. Przypomnijmy - graf jest redukowalny, gdy możliwe jest ustawienie pionowej linii nieprzecinającej grafu i dzielącej go na rozłączne części. Podanie numerów cząstek, za którymi możliwe jest umieszczenie omawianej linii pionowej określa strukturę redukowalną grafu. Dla przykładu obok poniższych grafów podano ich strukturę redukowalną:



Wykorzystując pojęcie struktury redukowalnej można z jego pomocą nakreślić na razie szkic dowodu:

Równanie (6.6) wynika z porównania dwóch wzorów na *s*-cząstkową funkcję rozkładu. Pierwszy wzór uzyskuje się rozpisując wyrażenie na *s*-cząstkową funkcję rozkładu postaci

$$n(1\dots s) = \left\langle 1\left(P_{unc} + Q_{unc}\right) 2\left(P_{unc} + Q_{unc}\right) \dots \left(P_{unc} + Q_{unc}\right) s\right\rangle, \tag{6.8}$$

gdzie $P_{unc} + Q_{unc}$ jest operatorem jednostkowym - operator P_{unc} został wprowadzony równaniem (4.21), natomiast $Q_{unc} = 1 - P_{unc}$. Drugie wyrażenie to podział graficznej reprezentacji funkcji $n (1 \dots s)$ na grafy pogrupowane według ich struktury redukowalnej. Poszczególne struktury redukowalne w tym wyrażeniu będą odpowiadać dokładnie wyrazom powstającym z wymnożenia pierwszego wyrażenia (6.8). Porównanie tych wyrażeń na funkcje rozkładu, dla kolejno coraz to większej ilości cząstek s, prowadzi do równania (6.6).

Pierwsza część dowodu polegać będzie na wymnożeniu równania. (6.8) na *s*-cząstkową funkcję rozkładu, przy czym wymnożone wyrazy zostaną pogrupowane najpierw według ilości operatorów P_{unc} , a następnie według rozmieszczenia tych operatorów.

Prostym jest faktem, że wśród wyrazów powstających z wymnożenia równania (6.8) jest tylko jeden wyraz niezawierający żadnego operatora P_{unc} , mianowicie $\langle 1Q_{unc}2Q_{unc}...Q_{unc}s \rangle$, który w świetle wzoru (4.23) równy jest

$$b\left(1|\dots|s\right).\tag{6.9}$$

Prostym jes też faktem, że po wymnożeniu wyrażenia (6.8) wystąpi w nim s - 1 wyrazów zawierających dokładnie jeden operator P_{unc} , a sumować się one będą do postaci

$$\sum_{1 \le i_1 \le s-1} b(1|\dots|i_1) b(i_1+1|\dots|s).$$
(6.10)

Należy mocno podkreślić, że wyrazy ponumerowano liczbą i_1 określającą miejsce wystąpienia operatora P_{unc} w analogiczny sposób do sposobu wykorzystywanego w określaniu struktury redukowalnej grafu - za cząstką i_1 znajduje się operator P_{unc} .

Idąc dalej - prostym jest również faktem, że wyrazy zawierające dokładnie dwa operatory P_{unc} pogrupowane mogą zostać według liczb i_1 oraz i_2 określające położenie operatora P_{unc} , jak to opisano wyżej. To znaczy liczby te określone są warunkiem $1 \leq i_1 < i_2 \leq s - 1$, a omawiane tu wyrazy wysumują się do postaci

$$\sum_{1 \le i_1 < i_2 \le s-1} b(1|\dots|i_1) b(i_1+1|\dots|i_2) b(i_2+1|\dots|s).$$
(6.11)

Dla loperatorów P_{unc} (gdzi
elnie może przekroczyćs-1),uogólnienie tego rozumowania daje

$$\sum_{1 \le i_1 < i_2 < \dots < i_l \le s-1} b(1|\dots|i_1) b(i_1+1|\dots|i_2) \dots b(i_l+1|\dots|s).$$
(6.12)

Ostatecznie, po zebraniu wyrazów bez operatora P_{unc} , z jednym operatorem, dwoma, itd., powyższe rozumowanie prowadzi do następującego rozłożenia s-cząstkowej funkcji rozkładu

$$n(1\dots s) = b(1|\dots|s) + \sum_{l=1}^{s-1} \sum_{1 \le i_1 < i_2 < \dots < i_l \le s-1} b(1|\dots|i_1) b(i_1+1|\dots|i_2) \dots b(i_l+1|\dots|s), \quad (6.13)$$

co kończy pierwszą część dowodu.

Druga część dowodu opiera się na indukcji matematycznej.

Należy więc w pierwszym kroku indukcyjnym sprawdzić równanie (6.6) dla przypadku s = 1 - jest to prawdą, gdyż b(1) = n(1), a jednocząstkowa funkcja rozkładu zawiera jeden nieredukowalny diagram jednocząstkowy.

Drugi krok indukcyjny polega na wykazaniu równania (6.6) dla s cząstek, przy założeniu jego prawdziwości dla s - 1 cząstek - rozważać tu należy liczbę cząstek s > 1.

Właściwa droga postępowania polega na podzieleniu wszystkich grafów w s-cząstkowej funkcji rozkładu, ze względu na możliwe struktury redukowalne - funkcja n(1...s) składa się z grafów nieredukowalnych oraz redukowalnych, które mogą być podzielone w analogii do równania (6.13), mianowicie

$$n(1\dots s) = [\text{grafy nieredukowalne w } n(1\dots s)] + \sum_{l=1}^{s-1} \sum_{1 \le i_1 < i_2 < \dots < i_l \le s-1} [\text{grafy redukowalne w } n(1\dots s) \text{ o strukturze red. } i_1 \dots i_l].$$
(6.14)

Kluczowe będzie rozważenie drugiej linijki powyższego wzoru. Należy się zastanowić nad jawną postacią wyrażenia

$$[grafy redukowalne w n (1...s) o strukturze red. i_1...i_l]$$
(6.15)

dla zadanych liczb $i_1 \ldots i_l$.

W tym celu przywołany zostanie następujący fakt, że dla $k \ge 1$ oraz k < s:

$$n(1...s) = n(1,...,k) n(k+1,...,s) +$$

+ $\begin{bmatrix} \text{grafy w których conajmniej jedna cząstka spośród } 1...k \\ \text{skorelowana jest z conajmniej jedną cząstką spośród } k+1,...,s \end{bmatrix}$, (6.16)

którego prawdziwość wynika z własności grupowej cząstkowej funkcji rozkładu.

W konsekwencji powyższego, przy podziale s-cząstkowej funkcji rozkładu według wzoru

$$n(1,...,s) = n(1,...,i_1) n(i_1+1,...,i_2) \dots n(i_l+1,...,s) + \text{reszta},$$
(6.17)

rzaden z grafów w owej 'reszcie' na pewno nie ma struktury redukowalnej $i_1 \dots i_l$. Prowadzi to do wniosku, że wszyskie grafy redukowalne w $n(1 \dots s)$ o strukturze redukowalnej $i_1 \dots i_l$ zawarte są w wyrażeniu

$$n(1,\ldots,i_1) n(i_1+1,\ldots,i_2) \ldots n(i_l+1,\ldots,s).$$
 (6.18)

Istotne dalej jest, że aby z tego wyrażenia uzyskać graf o strukturze redukowalnej $i_1 \dots i_l$, należy w każdej z występujących tu funkcji n wybierać grafy nieredukowalne, przy czym każdy taki wybór prowadzić będzie do rozważanych tu grafów redukowalnych. W świetle zaś założenia indukcyjnego grafy nieredukowalne wyrażają się przez blokową funkcję rozkładu. Mamy zatem

$$[grafy redukowalne \le n (1...s) o strukturze red. i_1...i_l] = (6.19)$$

 $b(1|...|i_1) b(i_1+1|...|i_2) ... b(i_l+1|...|s), \qquad (6.20)$

a w konsekwencji równanie (6.14) przyjmuje następującą postać:

$$n(1...s) = [\text{grafy nieredukowalne w } n(1...s)] + \sum_{l=1}^{s-1} \sum_{1 \le i_1 < i_2 < \dots < i_l \le s-1} b(1|\dots|i_1) b(i_1+1|\dots|i_2) \dots b(i_l+1|\dots|s).$$
(6.21)

Porównanie powyższego wzoru z równaniem (6.13) kończy dowod formuły (6.6).

6.3 Pogrupowanie grafów w blokowej funkcji rozkładu

Kluczowym, jak dotychczas, wynikiem niniejszego rozdziału, jest wyrażenie (6.6) na blokową funkcję rozkładu b(1|...|s), zgodnie z którym wyraża się ona przez grafy nieredukowalne występujące w n(1...s).

Dalsza analiza dotyczyć będzie właśnie grafów nieredukowalnych. Kilka ich przykładów wypisano poniżej



Poza szczególnym przypadkiem grafu jednocząstkowego, w każdym z nich pierwsza kropka połączoną jest z kropką ostatnią łukiem jednym, albo kilkoma łukami, które się przecinają. Nie jest to fakt przypadkowy, ale zasadnicza cecha grafów nieredukowalnych wynikająca z definicji nieredukowalności grafu.

Z faktem tym związane zostanie pojęcie łańcucha. W grafie odpowiadjącym s-cząstkowej funkcji rozkładu, **łańcuch** to wszystkie elementy grafu połączone z pierwszą i ostatnią kropką. Przykładowo, na grafach przywołanych wcześniej łańcuchy to kolejno: $g_1(1)$; $g_2(1|2)$; $g_2(1|3)$; $g_3(1|2|3)$; $g_2(1|5)$, a na poniższym grafie zawartym w $n(1, \ldots, 9)$ - łańcuch to $g_2(1|5) g_2(4|9)$.

$$1 2 3 4 5 6 7 8 9$$
(6.22)

Z przytoczonych wyżej przykładów wynika, że w ramach jednej funkcji rozkładu n występować mogą łańcuchy zawierające różną ilość cząstek. Jest to widoczne dla funkcji n (123), gdyż w tym przypadku pojawia się łańcuch dwucząstkowy g_2 (1|3) oraz łańcuch trójcząstkowy g_3 (1|2|3).

Dla funkcji rozkładu zawierającej więcej cząstek pojawi się też więcej łańcuchów. Pomocnym pojęciem służącym ich pogrupowaniu jest tzw. **struktura łańcuchowa** grafu. Struktura ta określa, które cząstki wchodzą w skład danego łańcucha. Przykładowo, ostatni graf ma strukturę łańcuchową postaci 1549.

Przytoczenie kolejnego przykładu grafu występującego w $n(1, \ldots, 9)$:

$$1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \\ 9 \\ (6.23)$$

pokazuje, że możliwe są także inne grafy o tej samej strukturze łańcuchowej, ale o innym łańcuchu - w tym przypadku jest to łańcuch $g_4(1|4|5|9)$.

Warto zastanowić się, jakie struktury łańcuchowe dla funkcji rozkładu n(1...s) możliwe są w ogólności. Dla przypadku jednocząstkowej funkcji rozkładu problem jest banalny, gdyż $n(1) = g_1(1)$ - występuje tu jeden łańcuch $g_1(1)$.

Dla funkcji rozkładu o większej ilości cząstek najprostsza struktura łańcuchowa - z uwagi na fakt, że każda struktura musi zawierać pierwszą i ostatnią cząstkę, co wynika z definicji łańcucha - to niewątpliwie 1s. Liczniejsze łańcuchy to te, które zawierają trzy cząstki, przy czym możliwe tutaj są na przykład stuktury 12s lub 13s - w sumie s-2 możliwych trójcząstkowych struktur. Wszystkie zatem trójcząstkowe struktury łańcuchowe to struktury postaci $i_1i_2i_3$, gdzie $1 = i_1 < i_2 < i_3 = s$.

Dla struktur o liczbie cząstek r uogólnienie jest proste - możliwe struktury łańcuchowe są postaci $i_1 i_2 \dots i_r$, gdzie $1 = i_1 < i_2 < \dots < i_{r-1} < i_r = s$.

Podział grafów nieredukowalnych w n(1...s) ze względu na ilość cząstek w strukturze łańcuchowej, w świetle opisanych wyżej możliwych struktur łańcuchowych $i_1 \ldots i_r$ ma następującą postać

$$b(1|\dots|s) =$$

$$\sum_{r=1}^{s} \sum_{1=i_1 < i_2 < \dots < i_r = s} \left[\begin{array}{c} \text{nieredukowalne grafy w } n(1\dots s) \\ \text{o strukturze łańcuchowej } i_1 i_2 \dots i_r \end{array} \right].$$
(6.24)

W niniejszym rozdziale za cel wyznaczone zostało powyższe pogrupowanie grafów w funkcji rozkładu b(1|...|s). Krokiem wieńczącym osiągnięcie tego celu będzie wyznaczenie jawnej postaci występujących w powyższym wzorze 'nieredukowalnych grafów w n(1...s) o strukturze łańcuchowej $i_1i_2...i_s$ '.

Pomocne będzie tutaj rozważenie przykładów: dla funkcji n(1234) wszystkie grafy nieredukowalne o strukturze łańcuchowej 14 (jedyny w tym przypadku taki łańcuch to $g_2(1|4)$) sumują się do postaci

$$g_2(1|4) n(34)$$
. (6.25)

Nietrudnym byłoby także rozważenie przypadku dla pięciu cząstek oraz struktury łańcuchowej 135 - wszystkie grafy w n (12345), nieredukowalne, o tej strukturze wysumują się do postaci

$$g_3(1|3|5) n(2) n(4). \tag{6.26}$$

Należy dodać, że wyniki te uzyskałoby się z rozkładu funkcji n na grafy, który to rozkład dla niskiej ilości cząstek dany jest jawnie równaniami (6.2).

W obu ostatnich wyrażeniach charakterystyczny jest fakt pojawienia się funkcji rozkładu *n*. Nadto każda z tych funkcji rozkładu zawiera cząstki, które sąsiadowałyby ze sobą na grafie. Ma to także zastosowanie w ogólnym przypadku: dla pewnego wybranego łańcucha o strukturze łańcuchowej $i_1 \ldots i_r$ wszystkie grafy nieredukowalne w $n(1 \ldots s)$ sumowałyby się do wyrażenia

$$\begin{bmatrix} \text{wszystkie grafy nieredukowalne w } n (1 \dots s) \\ \text{o wybranym łańcuchu o strukturze łańcuchowej } i_1 \dots i_r \end{bmatrix} = \\ \text{[wybrany łańcuch } i_1 \dots i_r] \times n \left(\{i_1, \dots, i_2\} \setminus \{i_1, i_2\}\right) \times \\ n \left(\{i_2, \dots, i_3\} \setminus \{i_2, i_3\}\right) \dots n \left(\{i_{r-1}, \dots, i_r\} \setminus \{i_{r-1}, i_r\}\right), \tag{6.27}$$

gdzie przyjęto oznaczenie $\{1, \ldots, s\}$ na zbiór cząstek (w tym przypadku są to cząstki $1 \ldots s$) oraz oznaczenie $n(\{1, \ldots, s\})$ na funkcję rozkładu zależną od cząstek w wypisanym zbiorze. Nadto w powyższym wyrażeniu wykorzystano oznacznie \setminus na różnicę teoriomnogościową zbiorów, a jeśli w funkcjach rozkładu $n(\{i_1 \ldots i_2\} \setminus \{i_1 i_2\})$ pojawi się zbiór pusty, to wówczas należy przyjąć $n(\emptyset) = 1$.

Dowód powyższego wyrażenia może przebiegać w następujący sposób: spośród wszystkich grafów w n(1...s) należy odrzucać kolejno te, które nie są nieredukowalne lub nie posiadają odpowiedniego łańcucha. Idąc tym tokiem - w pierwszej kolejności wybrane zostaną wszystkie możliwe grafy z n(1...s), które mogą zawierać wybrany łańcuch - są to grafy postaci

$$[\text{wybrany lańcuch } i_1 \dots i_r] \times n\left(\{1, \dots, s\} \setminus \{i_1, \dots, i_r\}\right), \tag{6.28}$$

co wynika z równania (6.16) w zastosowaniu do podziału $n(1, \ldots, s)$ na iloczyn $n(\{i_1, \ldots, i_r\})$ oraz $n(\{1, \ldots, s\} \setminus \{i_1, \ldots, i_r\})$:

$$n(1...s) = n(\{i_1,...,i_r\}) n(\{1,...,s\} \setminus \{i_1,...,i_r\}) +$$

+ $\begin{bmatrix} \text{grafy w których conajmniej jedna cząstka spośród } i_1, \dots, i_r \\ \text{skorelowana jest z conajmniej jedną cząstką spośród } \{1, \dots, s\} \setminus \{i_1, \dots, i_r\} \end{bmatrix}$. (6.29)

Wyrazy występujące w drugiej linijce tego wyrażenia nie mogą mieć struktury łańcuchowej $i_1 \dots i_r$.

W dalszej kolejności należy sukcesywnie wydzielać z funkcji $n(\{1,\ldots,s\} \setminus \{i_1,\ldots,i_r\})$ przy wykorzystaniu wzoru (6.16) - grupy sąsiadujących ze sobą cząstek. Grupy te zaznaczono schematycznie na poniższym grafie

$$i_1 \underbrace{i_1 + 1}_{\bullet} \underbrace{i_2 - 1}_{\bullet} i_2 \underbrace{i_2 + 1}_{\bullet} \underbrace{i_3 - 1}_{\bullet} i_3 \dots$$
(6.30)

Za każdym zastosowaniem wzoru (6.16) odrzucić będzie można grafy w jego drugiej linijce, gdyż grafy te będą zmieniać strukturę łańcuchową. Opisane tutaj sukcesywne odrzucanie grafów z wyrażenia (6.28) pozostawi grafy, które wypisano w równaniu (6.27), co kończy dowód jego poprawności.

Zważywszy na fakt, że udowodnione właśnie równanie stosuje się do każdego łańcucha o strukturze łańcuchowej $i_1i_2...i_r$ - zsumowanie ich prowadzi do wyniku:

 $\left[\begin{array}{c} \text{nieredukowalne grafy w } n\left(1\ldots s\right)\\ \text{o strukturze łańcuchowej } i_{1}i_{2}\ldots i_{r}\end{array}\right] =$

[suma wszystkich łańcuchów w $n(i_1, \ldots, i_r)$ o strukturze łańcuchowej $i_1 \ldots i_r$] × × $n(\{i_1, \ldots, i_2\} \setminus \{i_1, i_2\}) n(\{i_2, \ldots, i_3\} \setminus \{i_2, i_3\}) \ldots n(\{i_{r-1}, \ldots, i_r\} \setminus \{i_{r-1}, i_r\}).$ (6.31)

Wynik ten wraz z równaniem (6.24) prowadzi do następującego podziału blokowej funkcji rozkładu ze względu na ich strukturę łańcuchową:

$$b(1|...|s) = \sum_{r=1}^{s-1} \sum_{1=i_1 < i_2 < ... < i_{r+1}=s} H(i_1|...|i_{r+1})n(i_1)...n(i_{r+1}) \times n(\{i_1...i_2\} \setminus \{i_1i_2\})...n(\{i_r...i_{r+1}\} \setminus \{i_ri_{r+1}\}),$$
(6.32)

gdzie H(1|2|...|s), nazywana dalej **blokową funkcją korelacji**, zdefiniowana jest następująco:

$$n(1)\dots n(s)H(1|2|\dots|s) = \begin{bmatrix} \text{suma wszystkich łańcuchów w } n(1\dots s) \\ \text{o strukturze łańcuchowej } 1\dots s \end{bmatrix}.$$
 (6.33)

W równaniach (6.32) oraz (6.33) występują położenia cząstek, oznaczane ich numerami 1, 2, etc. W dalszej części rozprawy wykorzystane będzie proste uogólnienie tych równań. Uogólnienie to polega na rozważaniu grup cząstek oznaczanych C_1, C_2, \ldots , zamiast samych cząstek 1, 2, Wyrażenia podane niżej, wyprowadzić należy w identyczny sposób jak wzory (6.32) i (6.33) - wystarczy w tym rozdziale zamienić słowo 'cząstka' na słowo 'grupa' oraz oznaczenia położenia cząstki *i* na C_i . W konsekwencji tej zamiany równania (6.1) definiować będą funkcje korelacji zawierające bloki, a nie cząstki, np.:

$$n(C_{1}) = g_{1}(C_{1})$$

$$n(C_{1}, C_{2}) = g_{1}(C_{1}) g_{1}(C_{2}) + g_{1}(C_{1}C_{2}),$$

$$n(C_{1}, C_{2}, C_{3}) = g_{1}(C_{1}) g_{1}(C_{2}) g_{1}(C_{3}) +$$

$$+g_{1}(C_{1}) g_{2}(C_{2}|C_{3}) + g_{1}(C_{2}) g_{2}(C_{1}|C_{3}) + g_{1}(C_{3}) g_{2}(C_{1}|C_{2}) +$$

$$+g_{3}(C_{1}|C_{2}|C_{3}), \qquad (6.34)$$

przy czym należy zauważyć, że własność grupowa w przypadku tych funkcji wyrażać się będzie dla $b \geq 2$ wzorem

$$g_b(C_1|\ldots|C_b) \longrightarrow 0, \quad \begin{array}{c} \text{jeśli którakolwiek grupa oddala się} \\ \text{od grup pozostałych} \end{array}.$$
(6.35)

Zamiana ta w dalszej kolejności prowadzi do następującego rezultatu:

$$b(C_{1}|...|C_{b}) =$$

$$\sum_{r=1}^{b-1} \sum_{1=i_{1} < i_{2} < ... < i_{r+1}=b} H(C_{i_{1}}|...|C_{i_{r+1}})n(C_{i_{1}})...n(C_{i_{r+1}}) \times$$

$$n(\{C_{i_{1}}...C_{i_{2}}\} \setminus \{C_{i_{1}}C_{i_{2}}\})...n(\{C_{i_{r}}...C_{i_{r+1}}\} \setminus \{C_{i_{r}}C_{i_{r+1}}\}), \qquad (6.36)$$

gdzie

$$n(C_1) \dots n(C_b) H(C_1| \dots | C_b) = \begin{bmatrix} \text{suma wszystkich łańcuchów w } n(C_1, \dots, C_b) \\ \text{o strukturze łańcuchowej. } C_1, \dots, C_b \end{bmatrix}.$$
 (6.37)

Wyrażenie na blokową funkcję rozkładu $b(C_1|...|C_b)$, dane równaniem (6.36), nazywane będzie **rozwinięciem pierścieniowym blokowej funkcji rozkładu**. Motywacja tej nazwy wyjaśniona zostanie w dalszej części.

6.4 Blokowe funkcje korelacji

Równanie (6.37) definiuje blokowe funkcje korelacji w języku grafów - jest to definicja de facto poprzez funkcje korelacji g_m . Mając na uwadze własność grupową tych funkcji daną równaniem (6.35), łatwo wyznaczyć zatem własność grupową dla blokowych funkcji korelacji. Ma ona bowiem postać, dla $b \ge 2$:

$$H(C_1|\ldots|C_b) \longrightarrow 0, \quad \begin{array}{c} \text{jeśli którakolwiek grupa oddala się} \\ \text{od grup pozostałych} \end{array}$$
(6.38)

co jest konsekwencją faktu, że H z definicji wyraża się przez sumę łańcuchów zawierających wszystkie spośród grup występujących w H. Każda z tych grup występuje zatem w co najmniej jednej funkcji korelacji w łańcuchu, a zastosowanie własności grupowej funkcji g_m danej wyrażeniem (6.35) prowadzi do ostatniego wzoru.

W dalszej części blokowe funkcje korelacji odgrywać będą istotną rolę, przy czym szczególnie ważne okażą się przypadki zawierające jedną, dwie oraz trzy grupy.

W celu ich wyznaczenia należy przywołać wzory (6.2a), (6.2b) oraz (6.2c), które zas-

tosowane w przypadku grup mają następującą postać

$$n(C_1) = C_1, \tag{6.39}$$

$$n(C_1, C_2) = C_1 \quad C_2 + C_1 \quad C_2,$$
 (6.40)

$$n(C_{1}, C_{2}, C_{3}) = C_{1} \quad C_{2} \quad C_{3} +$$

$$+ C_{1} \quad C_{2} \quad C_{3} + C_{1} \quad C_{2} \quad C_{3} + C_{1} \quad C_{2} \quad C_{3} +$$

$$+ C_{1} \quad C_{2} \quad C_{3} +$$

$$+ C_{1} \quad C_{2} \quad C_{3} +$$

$$(6.41)$$

Wybór odpowiednich łańcuchów, zgodnie z definicją (6.33), w powyższych wyrażeniach prowadzi do następujących wzorów na blokowe funkcje korelacji H:

$$n(C_1) H(C_1) = g_1(C_1),$$
 (6.42)

$$n(C_1) n(C_2) H(C_1|C_2) = g_2(C_1|C_2), \qquad (6.43)$$

$$n(C_1) n(C_2) n(C_3) H(C_1|C_2|C_3) = g_3(C_1|C_2|C_3).$$
(6.44)

Powyższe równania mylnie sugerują, że blokowa funkcja korelacji H jest proporcjonalna do funkcji korelacji g_b . Rozważenie przypadku b = 4 przekonuje, że rozważane funkcje wiążą się w bardziej skomplikowany sposób:

$$n(C_1) n(C_2) n(C_3) n(C_4) H(C_1|C_2|C_3|C_4) = g_3(C_1|C_2|C_3|C_4) + g_2(C_1|C_3) g_2(C_2|C_4).$$
(6.45)

Równania (6.42-6.44) warto też wyrażić przez cząstkowe funkcje rozkładu n:

$$n(C_{1}) H(C_{1}) = n(C_{1}),$$

$$n(C_{1}) n(C_{2}) H(C_{1}|C_{2}) = n(C_{1}C_{2}) - n(C_{1}) n(C_{2}),$$

$$n(C_{1}) n(C_{2}) n(C_{3}) H(C_{1}|C_{2}|C_{3}) = n(C_{1}C_{2}C_{3}) - n(C_{1}) n(C_{1}C_{2}) - n(C_{2}) n(C_{1}C_{3}) + -n(C_{3}) n(C_{2}C_{3}) + 2n(C_{1}) n(C_{2}) n(C_{3}), \quad (6.46)$$

co uzyskuje się przy wykorzystaniu wzorów (6.34).

6.5 Renormalizacja

Kluczowy rezultat niniejszej rozprawy - renormallizacja propagatora G w operatorze T^{irr} uzyskuje się po wstawieniu blokowej funkcji korelacji danej wzorem (6.36) do równania (4.24). Zamiana kolejności odpowiednich zmiennych sumowania wraz z wykorzystaniem równania (3.15) na propagator efektywny G_{eff} oraz równania (4.18) na operator T skutkuje uzyskaniem następującej postaci operatora T^{irr} :

$$T^{irr} = \sum_{b=1}^{\infty} \sum_{C_1 \dots C_b} \int dC_1 \dots dC_b H(C_1 | \dots | C_b) n(C_1) S_I(C_1) G_{eff} \dots G_{eff} n(C_b) S_I(C_b).$$
(6.47)

Warto w tym miejscu porównać rozwinięcie grupowe operatora T^{irr} - wyprowadzone przez Felderhofa, Forda i Cohena [44] oraz dane wzorem (4.24) - z jego zrenormalizowanym odpowiednikiem danym powyższym równaniem. Przede wszystkim, oba te wyrażenia mają podobną strukturę: występują w nich sekwencje rozproszeniowe S_I połączone propagatorem i mnożone przez funkcje blokowe. Jednakże przywołane propagatory, jak również blokowe funkcje - istotnie się różnią.

W wyrażeniu Felderhofa i współpracowników, występują operatory G propagujące pole prędkości w czystym płynie, natomiast w wyrażeniu powyższym zamiast nich pojawiają się propagatory efektywne G_{eff} . Obie te wielkości (ich dolne składowe) najwygodniej porównywać w bazie całkowej - propagatorowi G odpowiada w tym przypadku tensor Oseena $\mathbf{G}(\mathbf{r})$ dany równaniem (2.3), natomiast propagatorowi efektywnemu G_{eff} - tensor \mathbf{G}_{eff} występujący w równaniu (3.16). Pierwszy z nich - przypomnijmy - propaguje pole prędkości czystego płynu, a drugi propaguje pole prędkości zawiesiny. Znanym jest nadto faktem, że asymptotyka propagatora efektywnego dla dużych odległości r ma następującą postać [14]:

$$\mathbf{G}_{eff}\left(\mathbf{r}\right) \sim \frac{\eta}{\eta_{eff}} \mathbf{G}\left(\mathbf{r}\right), \qquad \text{dla } |\mathbf{r}| \longrightarrow \infty.$$
 (6.48)

Zwrócić należy tutaj uwagę na występującą w powyższym wzorze lepkość efektywną η_{eff} - wielkość opisaną we wstępie rozprawy - nieograniczenie rosnąca wraz ze wzrostem ułamka objętościowego.

Druga istotna różnica pomiędzy rozwinięciem grupowym - równanie (4.24) - i postacią (6.47) tego operatora tkwi w strukturach korelacyjnych. W pierwszym równaniu występuje blokowa funkcja rozkładu b, a w drugim blokowa funkcja korelacji H. Różnica między funkcjami $b(C_1|\ldots|C_b)$ oraz $H(C_1|\ldots|C_b)$ widoczna jest, gdy jedna ze środkowych grup oddala się od pozostałych. Przykładowo dla przypadku oddalającej się grupy C_2 w strukturze blokowej $C_1|C_2|C_3$, blokowa funkcja rozkładu separuje się:

$$b(C_1|C_2|C_3) \longrightarrow b(C_1|C_3) b(C_2), \qquad (6.49)$$

natomiast blokowa funkcja korelacji zanika

$$H\left(C_1|C_2|C_3\right) \longrightarrow 0. \tag{6.50}$$

6.5.1 Nazewnictwo - pierścienie

Szczególnie druga z wymienionych wyżej różnic stała się motywacją do określania równania (6.47) mianem rozwinięcia pierścieniowego operatora T^{irr} . W celu uzasadnienia tej

nazwy rozważyć należy najpierw wyrazy odpowiadające b = 2 w równaniu (6.47) mające następującą postać:

$$\sum_{C_1C_2} \int dC_1 dC_2 \ H(C_1|C_2) n(C_1) \ S_I(C_1) G_{eff} n(C_2) \ S_I(C_2)$$

W wyrażeniu tym sekwencje rozproszeniowe $S_I(C_1)$ między grupą C_1 'połączone są ' z grupą C_2 dwoma elementami - efektywnym propagatorem G_{eff} jak również funkcją korelacji $H(C_1|C_2)$. Tego rodzaju podwójne połączenie nazwane będzie **pierścieniem**. Strukturę pierścienia schematycznie można przedstawić następująco:



W ogólności pierścieniem określana będzie struktura, w której propagator łączy skorelowane grupy cząstek. Zgodnie z tą definicją w wyrazach odpowiadających b = 3 w równaniu (6.47), a są to wyrazy postaci

$$\sum_{C_1 C_2 C_3} \int dC_1 dC_2 dC_3 \ H(C_1 | C_2 | C_3) n(C_1) \ S_I(C_1) G_{eff} n(C_2) \ S_I(C_2) G_{eff} n(C_3) \ S_I(C_3)$$

występują dwa pierścienie. Strukturę tego wyrazu przedstawić z kolei można schematycznie w postaci:



Zwróćmy uwagę, że w rozwinięciu pierścieniowym niemożliwa jest sytuacja, w której propagator łączy nieskorelowane ze sobą grupy - taka sytuacja natomiast ma miejsce w rozwinięciu grupowym. Widoczne jest to na przykładzie trzech grup, dla wyrazu

$$\sum_{C_1 C_2 C_3} \int dC_1 dC_2 dC_3 \ b(C_1 | C_2 | C_3) S_I(C_1) G_{eff} S_I(C_2) G_{eff} S_I(C_3)$$

kiedy to blokowa funkcja rozkładu dla oddalającej się grupy środkowej C_2 ma postać asymptotyczną daną wyrażeniem (6.49), co schematycznie przedstawia poniższy rysunek



(6.53)

na którym grupa \mathcal{C}_2 nie jest skorelowana z żadną inną.

Poniższe przedstawienie operatora T^{irr} dopełni wprowadzane nazewnictwo. Jednocześnie przedstawienie poniższe może służyć za definicję tego nazewnictwa:

Operator T^{irr} dany równaniem (6.47) zapisać można w następującej, równoważnej postaci:

$$T^{irr} = \sum_{r=0}^{\infty} T_r^{irr}, \qquad (6.54)$$

$$T_0^{irr} = \sum_C \int dC \ n \ (C) \ S_I(C), \tag{6.55}$$

$$T_{r}^{irr} = \sum_{C_{1}...C_{r+1}} \int dC_{1}...dC_{r+1} H(C_{1}|...|C_{r+1}) \times n(C_{1}) S_{I}(C_{1})G_{eff}n(C_{2}) S_{I}(C_{2})... \times G_{eff}n(C_{r+1}) S_{I}(C_{r+1}), \quad \text{dla } r \ge 1,$$
(6.56)

w której T^{irr} dany jest przez sumę wyrazów o coraz większej liczbie pierścieni (pierwsze spośród wymienionych równań). W sumie tej, pierwszym składnikiem są wyrazy bezpierścieniowe, jawnie wypisane w drugim spośród wymienionych równań. Ostatnie równanie zawiera wyrazy pierścieniowe, a r określa tu liczbę pierścieni.

6.6 Podsumowanie

Wszystkie wymienione w rozprawie charakterystyki zawiesin związane są z operatorem T^{irr} - rozdział 5. W niniejszym zaś rozdziałe, wyprowadzono rozwinięcie pierścieniowe tego operatora T^{irr} dane wzorem (6.47). Rozwinięcie to ma postać podobną do - znanego w literaturze - rozwinięcia grupowego omawianej tu wielkości, a wyrażającego się równaniem (4.24). Istotne różnice między opisanymi rozwinięciami pierścieniowym i grupowym to: występowanie w rozwinięciu pierścieniowym propagatorów efektywnych G_{eff} w miejsu zwykłych propagatorów G występujących w przypadku rozwinięcia grupowego, ponadto występowanie blokowych funkcji korelacji H w rozwinięciu pierścieniowym w miejscu blokowych funkcji rozkładu b w przypadku rozwinięcia grupowego.
Rozdział 7 Operator T^{irr} - dalsza analiza

7.1 Wstęp

Główny obiekt niniejszej rozprawy doktorskiej - operator T^{irr} , z którym związane są makroskopowe charakterystyki zawiesin - zawiera powtarzające się struktury. Ważnym przykładem wydzielenia takich struktur w tym operatorze jest rozumowanie prowadzące do funkcji Saito [13] zaprezentowanej we wstępie rozprawy. W tym oto rozdziale rozumowanie to zostanie najpierw przeprowadzone, a w następnej kolejności uogólnione na bazie rozwinięcia pierścieniowego wprowadzonego w rozdziale poprzednim. Na tym uogólnieniu oparta będzie przybliżona metoda wyznaczania współczynników transportu oraz czynnika hydrodynamicznego.

7.2 Przybliżenie Clausiusa-Mossottiego

Do tej pory, rozprawa niniejsza nie podkreślała należycie podobieństwa, jakie łączy zawiesiny z takimi układami jak na przykład dielektryki. Układy te są ze względów fizycznych zupełnie odmienne, ale na poziomie równań - identyczne: Fundamentalne równania użyte w tej właśnie rozprawie - wyrażenia (2.37), (2.58) oraz (2.60) w tej samej postaci opisują zachowanie dielektryka [87]. Oczywiście symbole użyte w wymienionych równaniach oznaczają w tych dwóch przypadkach inne wielkości, ale czy to dielektryk, czy zawiesina - w opisie układu pojawia się szereg rozproszeniowy, operator T oraz operator T^{irr} przez który wyrażają się makroskopowe charakterystyki ośrodka.

Podobieństwo zawiesin z dielektrykami umożliwia przeniesienie przybliżonych metod stosowanych dla jednego układu, na układ drugi. Przykładowo, procedura wyznaczania stałej dielektrycznej prowadzącej do wzoru Clausiusa-Mossottiego w dielektrykach, w przypadku zawiesin prowadzi do wzoru Saito na lepkość efektywną, który dany jest równaniem (1.37). Będzie ona mieć dalej doniosłe znaczenie. Procedura ta jest następująca.

Wzór Clausiusa-Mossottiego na względną przenikalność dielektryczną ϵ ośrodka niepolarnego, wiążący wartość tej przenikalności ze strukturą cząstek (polaryzowalnością α) oraz ich gęstością cząstkową n, mianowicie

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{n\alpha}{3\epsilon_0},\tag{7.1}$$

na gruncie mikroskopowym po raz pierwszy został zrozumiany przez Felderhofa, Forda i Cohena [45]. Dzięki wyprowadzeniu rozwinięcia grupowego operatora podatności T^{irr} danego równaniem (4.24), wymienieni autorzy zauważyli, że uwzględnienie w tym operatorze jedynie:

- jednocząstkowych sekwencji rozproszeniowych w macierzy S_I oraz
- przenikających się konfiguracji sąsiednich cząstek w blokowej funkcji rozkładu b, co przy pomocy funkcji Mayera dla sztywnych kul

$$f_M(ij) = \begin{cases} 0 & \text{dla} \ |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| \ge 2a\\ -1 & \text{dla} \ |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| < 2a \end{cases}$$
(7.2)

można wyrazić równaniem

$$b(1|2|3|...|s) \approx n^{s} f_{M}(12) f_{M}(23)...f_{M}(s-1,s),$$
 (7.3)

prowadzi do przybliżonego wzoru na operator T^{irr}

$$T^{irr} \approx nM \left(1 - [f_M G] nM\right)^{-1}.$$
 (7.4)

Podstawienie tutaj znanych wartości n, M G (są to w rzeczywistości odpowiedniki tych macierzy w dielektrykach) i wykorzystanie związku powyższego operatora ze stałą dielektryczną - który pominięto - prowadzi do wzoru Clausiusa-Mossottiego.

Powyższe przybliżenie na blokową funkcję rozkładu oraz macier
z S_I zastosowane w przypadku zawiesin daje w wyniku wzór
 Saito postaci

$$\frac{\eta_{\rm eff} - \eta}{\eta_{\rm eff} + \frac{3}{2}\eta} = \phi. \tag{7.5}$$

Znamienne, że wzór Clausiusa-Mossottiego oraz wzór Saito uzyskuje się również w sytuacji, gdy zamiast funkcji Mayera dla sztywnych kul $f_M(ij)$ w blokowej funkcji rozkładu z równania (7.3) zastosuje się dwucząstkową funkcję korelacji h(ij) zdefiniowaną wzorem

$$n^{2}h(ij) = g_{2}(i|j). (7.6)$$

Blokowa funkcja rozkładu ma wówczas postać

$$b(1|2|3|...|s) \approx n^{s}h(1,2)h(2,3)...h(s-1,s),$$
(7.7)

a operator T^{irr} wyraża się przybliżonym równaniem

$$T^{irr} \approx nM \left(1 - [hG] nM\right)^{-1}.$$
 (7.8)

Powyższe przybliżenie na operator T^{irr} nazywane będzie dalej **przybliżeniem Clausiusa-Mossottiego** niezależnie od rozpatrywnago układu: dielektryka czy zawiesiny.

7.2.1 Równoważne sformułowanie przybliżenia Clausiusa-Mossottiego

Przybliżenie prowadzące do wzoru Saito na lepkość efektywną zawiesiny opisane w poprzednim paragrafie (nazwane też przybliżeniem Clausiusa-Mossottiego), sformułowane będzie tutaj inaczej - w równoważny sposób umożliwiający dalsze uogólnienia.

W tym celu wymagany jest operator T_c^{irr} zdefiniowany równaniem

$$T_c^{irr} = T^{irr} \left(1 + cT^{irr}\right)^{-1},$$
(7.9)

gdzie macierz c nie jest na razie sprecyzowana.

Wykorzystując powyższą definicję można sformułować przybliżenie prowadzące do wzoru Saito w następujący sposób:

Macierz c o postaci

$$c = hG \tag{7.10}$$

definiuje operator T_c^{irr} - nazywany dalej **operatorem Clausiusa-Mossottiego**, a oznaczany T_{CM}^{irr} - wzorem

$$T_{CM}^{irr} = T^{irr} \left(1 + [hG] T^{irr} \right)^{-1}.$$
(7.11)

Do wzoru Saito (a w dielektrykach do wzoru Clausiusa-Mossottiego) prowadzi jednocząstkowe przybliżenie na ten operator:

$$T_{CM}^{irr} \approx nM.$$
 (7.12)

Jest to ewidentne po odwróceniu relacji (7.11), która wyraża się wówczas formułą

$$T^{irr} = T_{CM}^{irr} \left(1 - [hG] T_{CM}^{irr} \right)^{-1}, \qquad (7.13)$$

gdyż relacja ta, po wstawieniu wyżej określonego operata T_{CM}^{irr} , przyjmuje postać wyrażenia (7.8). Wzór Saito uzyskuje się po wykorzystaniu powyższej postaci operatora T^{irr} w równaniu (5.16).

7.2.2 Mikroskopowa postać operatora Clausiusa-Mossottiego

Ostatnie równanie umożliwia wyznaczenie mikroskopowej postaci operatora Clausiusa-Mossottiego. Rozumowanie prowadzące do tej postaci jest analogiczne do procedury wyznaczania operatora T^{irr} z postaci mikroskopowej operatora T przeprowadzonej w rozdziale 4. Rozważana tam była relacja (3.14), w której, po podstawieniu mikroskopowej postaci operatora T, pogrupowano wyrazy zawierające tę samą liczbę propagatorów G. Zastosowanie tego rozumowania w omawianym tu przypadku prowadzi do następującego wyrażenia na operator T_{CM}^{irr} :

$$T_{CM}^{irr} = \sum_{p=0}^{\infty} T_{CM,p}^{irr},$$

$$T_{CM,0}^{irr}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \sum_{C_1} \int dC_1 n(C_1) S_I(C_1; \mathbf{R}, \mathbf{R}'),$$

$$T_{CM,1}^{irr}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \sum_{C_1, C_2} \int dC_1 dC_2 \int d^3 \mathbf{R}_1 d^3 \mathbf{R}_2 \ [b(C_1|C_2) - n(C_1) n(C_2) h(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)] \times S_I(C_1; \mathbf{R}, \mathbf{R}_1) G(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) S_I(C_2; \mathbf{R}_2, \mathbf{R}'),$$

$$\dots, \qquad (7.14)$$

gdzie wypisano tylko wyrazy bez propagatora G i z jednym propagatorem. Postać pozostałych wyrazów zostanie pominięta. Zwróćmy uwagę, że dolny indeks p w operatorze $T_{CM,p}^{irr}$ oznacza ilość propagatorów G (linii mostowych).

7.3 Zrenormalizowany operator Clausiusa-Mossottiego

Wprowadzony wyżej równaniem (7.11) operator Clausiusa-Mossottiego wynikał de facto z równania (7.9) przy odpowiednim doborze operatora c - w rozważanym tam przypadku c = hG. Należy zwrócić uwagę, że c zawiera dwa elementy: funkcję korelacji oraz propagator G. Propagator ten pojawia się tu na skutek wykorzystania rozwinięcia grupowego danego równaniem (4.24) - łączy tam on grupy S_I (ten aspekt szczegółowo opisany jest w referencji [45]).

Jednakże równoważne rozwinięciu grupowemu - rozwinięcie pierścieniowe, równanie (6.47) - zamiast propagarora G zawiera propagator efektywny G_{eff} . Rozwinięcie pierścieniowe tym samym sugeruje inny wybór operatora c - zamiast G należy wykorzystać propagator efektywny:

$$c = hG_{eff}.\tag{7.15}$$

Operator T_c^{irr} wynikający z powyższej macierzy c zgodnie z równaniem (7.9), będzie oznaczany T_{RCM}^{irr} - jest on zatem zdefiniowany następującym wyrażeniem

$$T_{RCM}^{irr} = T^{irr} \left(1 + [hG_{eff}] T^{irr} \right)^{-1}, \qquad (7.16)$$

a określany będzie dalej mianem zrenormalizowanego operatora Clausiusa-Mossottiego.

Równanie powyższe umożliwia wyznaczenie mikroskopowej postaci tego operatora w sposób analogiczny do wyznaczenia równania (7.14) - w przypadku tutaj rozważanym należy wykorzystać postać (6.47) operatora T^{irr} i grupować wyrazy zawierające tę samą liczbę propagatorów efektywnych G_{eff} , a nie G, jak poprzednio. Prowadzi to do następującej postaci operatora T_{RCM}^{irr} :

$$T_{RCM}^{irr} = \sum_{r=0}^{\infty} T_{RCM,r}^{irr},$$

$$T_{RCM,0}^{irr} (\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \sum_{C_1} \int dC_1 n (C_1) S_I(C_1; \mathbf{R}, \mathbf{R}'),$$

$$T_{RCM,1}^{irr} (\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \sum_{C_1, C_2} \int dC_1 dC_2 \int d^3 \mathbf{R}_1 d^3 \mathbf{R}_2 \left[H(C_1 | C_2) - h (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \right] \times \\ \times n (C_1) S_I(C_1; \mathbf{R}, \mathbf{R}_1) G_{eff} (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) n (C_2) S_I(C_2; \mathbf{R}_2, \mathbf{R}'),$$

$$\dots, \qquad (7.17)$$

gdzie, podobnie jak w przypadku operatora Clausiusa-Mossottiego danego wzorem (7.14), wypisano tylko wyrazy bez propagatora G_{eff} (wyrazy bezpierścieniowe) i z jednym propagatorem (wyrazy jednopierścieniowe), a postać pozostałych wyrazów została pominięta. Nadto dolny indeks r w symbolu operatora $T_{RCM,r}^{irr}$ oznacza ilość pierścieni. Powyższy wzór można zatem nazywać rozwinięciem pierścieniowym zrenormalizowanego operatora Clausiusa-Mossottiego.

Zrenormalizowany operator Clausiusa-Mossottiego zawiera sekwencje diagonlane i pozadiagonale. Ich wydzielenie, w analogii do wzoru (4.28), prowadzi do następującej postaci tego operatora:

$$T_{RCM}^{irr} = nB + X_{RCM},\tag{7.18}$$

przy czym sekwencje pozadiagonalne, oznaczane X_{RCM} , można wyrazić w analogii do równania (7.17) - po wydzieleniu z niego sekwencji diagonalnych:

$$X_{RCM} = \sum_{r=0}^{\infty} X_{RCM,r},$$

$$X_{RCM,0}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \sum_{C_1} \int dC_1 n(C_1) S_I^{off}(C_1; \mathbf{R}, \mathbf{R}'),$$

$$X_{RCM,1}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \sum_{C_1, C_2} \int dC_1 dC_2 \int d^3 \mathbf{R}_1 d^3 \mathbf{R}_2 \left[H(C_1 | C_2) - h(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \right] \times \\ \times n(C_1) S_I(C_1; \mathbf{R}, \mathbf{R}_1) G_{eff}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) n(C_2) S_I(C_2; \mathbf{R}_2, \mathbf{R}'),$$

$$\dots, \qquad (7.19)$$

gdzie sekwencje pozadiagonalne $S_I^{off}(C; \mathbf{R}, \mathbf{R}')$ wprowadzone zostały przy okazji wzoru (4.29). Warto też zwrócić uwagę, że dla wyrazów o co najmniej jednym pierścieniu wielkości $X_{RCM,r}$ oraz $T_{RCM,r}^{irr}$ są równe

$$X_{RCM,r} = T_{RCM,r}^{irr} \quad \text{dla } r \ge 1, \tag{7.20}$$

ponieważ wyrazy pierścieniowe składają się jedynie z pozadiagonalnych sekwencji rozproszeniowych.

Istotnym jest faktem, że znajomość pozadiagonalnej części zrenormalizowanego operatora Clausiusa-Mossottiego X_{RCM} - pozwala na wyznaczenie charakterystyk zawiesin. Wypływa to z następujących równań:

$$A = X_{RCM} + T_{RCM}^{irr} \left(hG_{eff} + G \right) \left[1 - T_{RCM}^{irr} \left(hG_{eff} + G \right) \right]^{-1} T_{RCM}^{irr},$$
(7.21)

(które wynika ze wzorów 3.17, 3.14, 7.16 po prostych przekształcenia algebraicznych) nadto:

$$n\hat{B} = nM + \int d^{3}\mathbf{R}A\left(-\mathbf{R}\right)G\left(\mathbf{R}\right)M,$$
(7.22)

(czyli relacja (3.21) w przestrzeni Fouriera) oraz równań (3.17), (3.15), (7.18) zapisanych poniżej:

$$T = nB + A, (7.23)$$

$$G_{eff} = G + GTG, \tag{7.24}$$

$$T_{RCM}^{irr} = nB + X_{RCM}. (7.25)$$

Rozwiązanie bowiem powyższego układu uzyskuje się w sposób formalny poprzez jego rozważenie kolejno dla coraz to większej ilości cząstek - dowód tego faktu zostanie pominięty. Dalej wyznacza się operator T^{irr} z odwróconej relacji (7.16), który związany jest z szukanymi charakterystykami zawiesin (rozdział 5).

Powyższy fakt schematycznie można wyrazić w następujący sposób

$$X_{RCM}$$
 ______ równania (7.21-7.25) _____ charakterystyki zawiesin. (7.26)

7.3.1 Sztywne kule

Warto zwrócić uwagę na jeszcze jedną relację ścisłą, która obowiązuje w rozważanym w niniejszej rozprawie przypadku sztywnych kul. W równaniu (3.19) występuje średnia dla sztywnych kul, dlatego żadne cząstki nie mogą się przekrywać. W szczególności dotyczy to pierwszej i ostatniej cząstki w szeregu rozproszeniowym:

$$f_M(\mathbf{R}, \mathbf{R}') A(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = 0, \qquad (7.27)$$

przy czym symbol f_M oznacza funkcję Mayera dla sztywnych kul zdefiniowaną wzorem (7.2).

Fakt ten, wziąwszy pod uwagę równanie (7.21), można wyrazić równoważnie na poziomie zrenormalizowanego operatora Clausiusa-Mossottiego X_{RCM} :

$$X_{ov}\left(\mathbf{R},\mathbf{R}'\right) = f_M\left(\mathbf{R},\mathbf{R}'\right) \left[T_{RCM}^{irr}\left(hG_{eff}+G\right)\left[1-T_{RCM}^{irr}\left(hG_{eff}+G\right)\right]^{-1}T_{RCM}^{irr}\right]\left(\mathbf{R},\mathbf{R}'\right),\tag{7.28}$$

gdzie X_{ov} oznacza jego część dla przekrywających się pierwszej i ostatniej cząstki w szeregu rozproszeniowym zdefiniowaną następująco:

$$X_{ov} = -f_M X_{RCM}. (7.29)$$

Naturalnie należy w tym miejscu zdefiniować również tę część zrenormalizowanego operatora Clausiusa-Mossottiego, w której pierwsza i ostatnia cząstka się nie przekrywają:

$$X_{nov} = W X_{RCM},\tag{7.30}$$

gdzie funkcja W zdefiniowana jest równaniem

$$W = 1 + f_M.$$
 (7.31)

Oba operatory X_{ov} i X_{nov} sumują się oczywiście do pełnego zrenormalizowanego operatora Clausiusa-Mossottiego:

$$X_{RCM} = X_{ov} + X_{nov}.\tag{7.32}$$

Przypomnijmy, że równania ścisłe (7.21-7.25), jak wskazuje wyrażenie (7.26), umożliwiają wyznaczenie charakterystyk zawiesin przez operator X_{RCM} . Sytuacja jest podobna, po uzupełnieniu tych równań warunkiem nieprzekrywania się pierwszej i ostatniej cząstki w operatorze A, co odzwierciedla wzór (7.28). Do rozwiązania tego nowopowstałego układu - złożonego z równań (7.21-7.25) oraz (7.28) i (7.32) (to ostatnie ma charakter definicji) - wystarczająca jest znajomość zrenormalizowanego operatora Clausiusa-Mossottiego dla nieprzekrywających się konfiguracji pierwszej i ostatniej cząstki X_{nov} . Zatem w tym przypadku charakterystyki zawiesin wyrażają cię przez tenże operator:

$$X_{nov} \xrightarrow{\text{równania} (7.21-7.25) \text{ oraz} (7.28) \text{ i} (7.32)} \quad \text{charakterystyki zawiesin.}$$
(7.33)

Powyższy schemat w następnym rozdziale odegra fundamentalną rolę w sformułowaniu przybliżonej metody wyznaczania współczynników transportu oraz czynnika hydrodynamicznego.

Z perspektywy dalszych rozważań warto w sposób jawny wypisać te wyrazy jednopierścieniowe z równań (7.19), które zawierają co najwyżej trzy cząstki w obu grupach: $|C_1|+|C_2| \leq$ 3. Na wyrazy te stosowane będzie dalej oznaczenie $X_{RCM,1}^{(\leq 3)}$. Mają wyrazy te następującą postać

$$X_{RCM,1}^{(\leq3)}(\mathbf{R},\mathbf{R}') = \int d1d2 \int d^{3}\mathbf{R}_{1} \left[H(12|\mathbf{R}') - h\left(\mathbf{R}_{1},\mathbf{R}'\right)\right] n\left(12\right) S_{I}(12;\mathbf{R},\mathbf{R}_{1})G_{eff}\left(\mathbf{R}_{1},\mathbf{R}'\right) nM + \int d2d3 \int d^{3}\mathbf{R}_{2} \left[H(\mathbf{R}|23) - h\left(\mathbf{R},\mathbf{R}_{2}\right)\right] nMG_{eff}\left(\mathbf{R},\mathbf{R}_{2}\right) n\left(23\right) S_{I}(23;\mathbf{R}_{2},\mathbf{R}').$$
(7.34)

7.4 Podsumowanie

W głównym obiekcie niniejszej rozprawy - operatorze T^{irr} - wydzielono powtarzające się struktury. Wydzielenia tego dokonano na dwa sposoby: pierwszy z nich jest znany w literaturze, dany jest równaniem (7.13) i prowadzi operatora Clausiusa-Mossottiego T_{CM}^{irr} . Proste przybliżenie na ten operator wyrażające się równaniem (7.12) prowadzi do wzoru Saito.

Drugi zaś sposób wydzielenia powtarzających struktur stanowi bezpośrednie uogólnienie pierwszego. Różnica tkwi w przyjęciu za punkt wyjścia rozwinięcia pierścieniowego (6.47) zamiast wykorzystanego w pierwszym sposobie rozwinięcia grupowego (4.24). Prowadzi sposób ten do zrenormalizowanego operatora Clausiusa-Mossottiego T_{RCM}^{irr} danego równaniem (7.16). W dalszej części odpowiednie przybliżenie na ten operator konstytuować będzie przybliżoną metodę wyznaczania charakterystyk zawiesin.

Rozdział 8

Przybliżenie jednopierścieniowe - sformułowanie

8.1 Wstęp

W rozdziale tym zaprezentowana została przybliżona metoda wyznaczania krótkoczasowych charakterystyk zawiesin. Sformułowanie wyżej wymienionej metody jest głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej. Została ona oparta na rozwinięciu pierścieniowym operatora T^{irr} danym równaniem (6.47). Do sformułowania metody pomocne okażą się wyniki rozwinięcia wirialnego współczynników transportu.

8.2 Analiza rozwinięcia wirialnego współczynników transportu

Prace grupy warszawskiej [4], [25], [33] dotyczą rozwinięcia wirialnego współczynników transportu (w potęgach ułamka objętościowego ϕ). Informacje zawarte w wyżej wymienionych pracach stanowią istotną wskazówkę, w jaki sposób formułować wspomniane przybliżenie.

Wyniki tych prac zaprezentowane zostały poniżej. Do prezentacji tychże rezultatów, posłuży język diagramów wzbogacony o następującą notację:

• Podwójna pionowa linia przerywana z symblolami okręgu

$$\overset{\text{R}}{\underset{\forall}{\exists}} \tag{8.1}$$

oznacza radialną funkcję rozkładu. Zmienne położeniowe tej funkcji określone są symbolami okręgu, poprzez ich odpowiednie umiejscowienia na liniach cząstek.

• Podwójna pionowa linia ciągła z symbolami okręgu

(8.2)

oznacza funkcję korelacji $h.\,$ Symbole okręgów określone jest tak, jak w przypadku radialnej funkcji rozkładu powyżej.

• Symbol (n), gdzie n = 0, 1, ..., nad symbolem dwuciałowej funkcji korelacji lub radialnej funkcji rozkładu oznacza odpowiednią funkcję w *n*-tym rzędzie jej rozwinięcia wirialnego. Przykładowo

 $\begin{pmatrix}
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
(0) & (0) \\
($

oznaczają odpowiednio funkcję Mayera dla sztywnych kul f_M daną wzorem (7.2) oraz funkcje W wyrażającą się równaniem (7.31).

Poniżej zaprezentowane zostały wyniki omawianego tu rozwinięcia wirialnego, w pierwszej kolejności dla współczynnika sedymentacji, a następnie dla współczynnika lepkości efektywnej.

8.2.1 Współczynnik sedymentacji

W publikacjach [25] oraz [4] zawarte zostało rozwinięcie wirialne współczynnika sedymentacji:

$$K = 1 + \lambda_c \phi + b_c \phi^2 + \dots \tag{8.4}$$

Dla celów niniejszej rozprawy szczególnie istotny jest współczynnik b_c , wyrażający się przez sumę kilku diagramów, jak przedstawiono poniżej.

Współczynnik b_c

Współczynnik $b_c=21.918$ można przedstawić następująco:

$$b_c = \bar{d}_2^t + \bar{d}_3^t + \bar{b}_2 + \bar{b}_3 + \bar{b}_4 + \bar{b}_5 + \bar{b}_6 + \bar{b}_7, \tag{8.5}$$

gdzie poszczególnym wyrazom odpowiadają następujące diagramy oraz wartości:

$$\frac{\bar{d}_2^t = -1.1304}{d_2^t = \bar{d}_2^t} \longleftarrow \underbrace{\stackrel{(1)}{\xrightarrow{1}}_{1}}_{-\infty} \underbrace{\stackrel{(1)}{\xrightarrow{1}}_{1}}_{-\infty} \underbrace{\stackrel{(1)}{\xrightarrow{1}}_{-\infty}}_{-\infty},$$
(8.6)

$$\frac{\bar{d}_{3}^{t} = 0.911}{d_{3}^{t} = \bar{d}_{3}^{t}} \leftarrow \frac{\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ - & \rho & \rho \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ -\rho & 1 & \rho \\ 0 & 1 & 1 \\ -\rho & \rho & -\rho \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 &$$

$$\bar{b}_{2} = 13.64 \qquad \longleftarrow \qquad \stackrel{(1)}{\stackrel{-\Omega}{\longrightarrow}} \qquad \stackrel{(1)}{\longleftarrow} \qquad \stackrel{(1)}{\stackrel{-\Omega}{\longrightarrow}} \qquad \stackrel{(1)}{\longrightarrow} \qquad \stackrel{(1)}{\stackrel{-\Omega}{\longrightarrow}} \qquad \stackrel{(1)}{\longleftarrow} \qquad \stackrel{(1)}{\stackrel{-\Omega}{\longrightarrow}} \qquad (8.8)$$





Podkreślenia wymaga fakt, że w cytowanej pracy [25] zastosowano odmienną definicję redukowalności sekwencji. Współczynnik b_c został tam podzielony według wzoru

$$b_c = d_2^t + d_3^t + b_2 + b_3 + b_4 + b_5 + b_6 + b_7, ag{8.14}$$

w którym poszczególnym składnikom odpowiadają takie same diagramy, jak odpowiadające relewantnym im współczynnikom - z kreską nad symbolem - diagramy wypisane wyżej. W celu

otrzymania wartości współczynników z rozważanych tutaj prac, należałoby jednak inaczej niż w niniejszej rozprawie zdefiniować linię mostową oraz blok - zgodnie z definicją obowiązującą w przytoczonych publikacjach.

Niektóre spośród wypisanych wyżej diagramów nie zależą jednak od definicji sekwencji redukowalnej. Do grupy tej zaliczają się diagramy odpowiadające współczynnikom $d_2^t = \bar{d}_2^t$, $d_3^t = \bar{d}_3^t$, $b_2 = \bar{b}_2$, $b_3 = \bar{b}_3$, $b_5 = \bar{b}_5$.

Odpowiednie zaś wartości współczynników $b_4, \bar{b}_4, b_6, \bar{b}_6$ oraz b_7, \bar{b}_7 mogą się różnić.

Autor niniejszej rozprawy przeprowadził bezpośrednie rachunki współczynników \bar{b}_4 oraz \bar{b}_6 ,natomiast współczynnik \bar{b}_7 obliczony został w sposób pośredni - z równania (8.5).W świetle dotychczas przedstawionych danych, wszystkie pozostałe współczynniki w tym równaniu mają znane wartości.

Wyszczególnione tutaj współczynniki zostały zaprezentowane przy umieszczonych wyżej diagramach - dla obu definicji sekwencji redukowalnych.

8.2.2 Współczynnik lepkości efektywnej

Praca [33] zawiera wyniki rozwinięcia wirialnego współczynnika lepkości efektywnej:

$$\frac{\eta_{eff}}{\eta} = 1 + \frac{5}{2}\phi + \lambda\phi^2 + \nu\phi^3 \dots$$
(8.15)

Główna uwaga poświęcona została dalej współczynnikowi ν .

Współczynnik ν

Współczynnik $\nu=9.09$ można wyrazić wzorem

$$\nu = \bar{\nu}_{ov1} + \bar{\nu}_{ov2} + \bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2 + \bar{\nu}_3 + \bar{\nu}_4, \tag{8.16}$$

w którym poszczególnym składnikom tej sumy odpowiadają poniższe diagramy i wartości:

$$\bar{\nu}_{1} = 3.38 \\
\nu_{1} = \bar{\nu}_{1} \qquad \longleftarrow \qquad \underbrace{\stackrel{(1)}{\overset{(1)}{\underset{i}{\cup}}}_{2.83}}_{2.83} \qquad \underbrace{\stackrel{(1)}{\underset{i}{\cup}}}_{0.55} \qquad \underbrace{\stackrel{(1)}{\underset{i}{\cup}}}_{0.55} \qquad (8.17)$$

$$\bar{\nu}_{ov1} = 2.5 \\
\nu_{ov1} = \bar{\nu}_{ov1} \qquad \longleftarrow \qquad \underbrace{\stackrel{(0)}{\underset{i}{\cup}}}_{0.55} \qquad \underbrace{\stackrel{(0)}{\underset{i}{\cup}}}_{0.55} \qquad (8.18)$$



W pracy [33], podobnie jak w przypadku omawianej wyżej pracy [25] dotyczącej współczynnika sedymentacji, występuje inna niż w niniejszej rozprawie definicja sekwencji redukowalnych. Współczynnik ν przedstawiony został w tejże pracy wzorem

$$\nu = \nu_{ov1} + \nu_{ov2} + \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4. \tag{8.23}$$

W przypadku współczynnika ν sytuacja przedstawia się analogicznie, jak w przypadku współczynnika b_c dla sedymentacji - składnikom odpowiadają te same diagramy, co relewantnym im symbolom z kreską. Zmodyfikować należy jedynie definicję bloku i linii mostowej w diagramie.

Z uwagi na tę analogię oraz na fakt, że celem autora nie jest dokładne wyznaczenie wartości powyższych współczynników, dalszy opis dotyczący współczynnika ν oraz występujących w nim diagramów zostanie pominięty. Wyniki przedstawione w niniejszym rozdziale posłużą do wyciągnięcia wniosków o charakterzy ogólnym.

8.2.3 Wnioski płynące z wyników rozwinięcia wirialnego

Na wstępie omawiania wyników rozwinięcia wirialnego podkreślić należy fundamentalną konkluzję - wielociałowe oddziaływania hydrodynamiczne odgrywają w zawiesinach kluczową rolę. Rola ta widoczna jest zarówno dla współczynnika sedymentacji jak i dla współczynnika lepkości efektywnej, gdyż w obu tych przypadkach wkład od diagramów trójciałowych jest albo porównywalny do wkładu diagramów dwuciałowych (sedymentacja) albo nawet dominujący (lepkość). Obrazują to przedstawione wyżej diagramy wraz z odpowiadającymi im wartościami.

Doniosłe znaczenie trójciałowych diagramów potwierdza następujący wykres współczynnika sedymentacji w zależności od ułamka objętościowego, wyznaczonego w ramach rozważanego tu rzędu rozwinięcia wirialnego $K = 1 - 6.546\phi + 21.918\phi^2$. Na wykresie tym przedstawiono także empiryczne wyrażenie na współczynnik $K = (1 - \phi)^{6.546}$ [75]. [18]:



Współczynnik sedymentacji - rozwinięcie wirialne

Porównanie obu krzywych pozwala na stwierdzenie, że rozwinięcie wirialne współczynnika sedymentacji pracuje dla ułamków objętościowych mniejszych niż około 5-10%.

Przebieg tych krzywych sugeruje także, że opisana wyżej rola wyrazów trójciałowych względem wyrazów dwuciałowych ulegnie uogólnieniu na wyższe rzędy rozwinięcia wirialnego. Oznacza to zatem, że wyrazy czterociałowe mogłyby odgrywać tam porównywalna role do roli wyrazów trójciałowych.

Hipoteza ta podkreśla rolę wielociałowych oddziaływań hydrodynamicznych w zawiesinach. Niewielki zakres stosowalności rozwinięcia wirialnego w opisanym wyżej rzędzie skłania do wniosku, że metody oparte na rozkładzie grupowym mają zastosowanie jedynie dla niskich

ułamków objętościowych zawiesin. W przypadku przybliżeń uwzględniających oddziaływania hydrodynamiczne kilku cząstek - będą to ułamki objętościowe rzędu kilkunastu procent.

8.3 Sformułowanie przybliżenia jednopierścieniowego

Główny wniosek uzyskany w poprzednim paragrafie prowadzi do odrzucenia metod opartych na rozkładzie grupowym operatora T^{irr} . Naprzeciw temu wychodzi rozwinięcie pierścieniowe tegoż operatora dane równaniem (6.47). Rozwinięcie to nie posiada bowiem charakteru rozwinięcia grupowego ze względu na fakt występowania w nim efektywnego propagatora G_{eff} . Było to już szeroko komentowane w rozdziale (6).

Warto także przypomnieć, że rozdział 7 wprowadza ścisłe równania umożliwiające wyrażenie charakterystyk zawiesin za pomocą operatora X_{nov} . Przedstawia to schemat (7.33).

Scisła postać tego operatora jest jednak na tyle skomplikowana, że wyznaczenie go jest w praktyce niemożliwe. W celu uzyskania tego operatora należy odwołać się do metod przybliżonych. Powyższa procedura zaś pozwala na prostą konstrukcję metody polegającej na wprowadzeniu przybliżonego równania na operator X_{nov} . Strategia ta przyjęta zostanie w niniejszej rozprawie.

Pozostaje zatem kwestia wyboru relacji przybliżonej na operator X_{nov} .

Scisłe wyrażenie (7.19) na operator X_{RCM} - który zawiera w sobie X_{nov} , zgodnie z równaniem (7.30) - sugeruje systematyczną metodę przybliżoną, polegającą na uwzględnianiu coraz to większej ilości pierścieni. Podejście to zostanie przyjęte w niniejszej rozprawie. Ponadto przyjęte zostanie takie kryterium wyboru, aby uzyskane przybliżenie odtwarzało główne wyrazy występujące w opisanym wyżej rzędzie rozwinięcia wirialnego.

W związku z dużą wartością jednopierścieniowego diagramu b_4 w porównaniu do wartości b_c - z perspektywy przyjętego kryterium - konieczne jest uwzględnienie wyrazów z jednym pierścieniem.

Wyrazy z dwoma i większą ilością pierścieni zostaną natomiast pominięte. Na poziomie równań wyrażone zostało to wzorem

$$X_{RCM,r} \approx 0 \quad \text{dla } r \ge 2. \tag{8.24}$$

Ponadto, w wynikach rozwinięcia wirialnego dla sedymentacji widoczna jest stosunkowo niewielka rola wyrazów trójciałowych pozadiagonalnch - por. współczynnik \bar{b}_7 - stąd wyrazy te zostaną dalej zaniedbane. Na poziomie równań wyrażone zostanie to następującym wzorem:

$$X_{RCM,0} \approx \int d1d2 \ n \ (12) \ S_I^{off}(12).$$
 (8.25)

Dodatkowo w diagramach jednopierścieniowych $X_{RCM,1}$ pominięte zostaną te wyrazy, które nie występują na poziomie omawianago rzędu rozwinięcia wirialnego. Uwzględnione zostaną zatem te wyrazy, które w obu grupach S_I zawierają conajwyżej trzy cząstki. Rozpatrywane były one wcześniej w równaniu (7.34). Otrzymamy zatem

$$X_{RCM,1} \approx X_{RCM,1}^{(\leq 3)}.$$
(8.26)

Powyższe przybliżenia skutkują następującą relacją

$$X_{RCM} \left(\mathbf{R}, \mathbf{R}' \right) \approx \int d1d2 \ n \ (12) \ S_{I}^{off} (12; \mathbf{R}, \mathbf{R}') + \\ + \int d1d2 \int d^{3}\mathbf{R}_{1} \ \left[H(12|\mathbf{R}') - h \left(\mathbf{R}_{1}, \mathbf{R}' \right) \right] n \ (12) \ S_{I}(12; \mathbf{R}, \mathbf{R}_{1}) G_{eff} \left(\mathbf{R}_{1}, \mathbf{R}' \right) n M + \\ + \int d2d3 \int d^{3}\mathbf{R}_{2} \ \left[H(\mathbf{R}|23) - h \left(\mathbf{R}, \mathbf{R}_{2} \right) \right] n M G_{eff} \left(\mathbf{R}, \mathbf{R}_{2} \right) n \ (23) \ S_{I}(23; \mathbf{R}_{2}, \mathbf{R}').$$
(8.27)

8.3.1 Korelacje

W ostatnim równaniu występują następujące funkcje niosące informacje o rozkładzie cząstek w zawiesinie: cząstkowe funkcje rozkładu n (jedno i dwuciałowa), dwuciałowa funkcja korelacji h oraz trójciałowa blokowa funkcja korelacji H.

Spośród wymienionych wielkości, jednociałowa funkcja rozkładu określona jest przez zadany z góry ułamek objętościowy ϕ . Pozostałe funkcje wyznaczone muszą zostać w sposób przybliżony, gdyż ścisła ich postać nie jest znana w rozważanej tutaj sytuacji rozkładu równowagowego. Dwuciałowe funkcje wyznaczone zostaną w ramach przybliżenia Percusa-Yevicka [71] i posłużą do wyznaczenia trójciałowych funkcji korelacji. Natomiast trójciałowe funkcje korelacji bazować będą na przybliżeniu superpozycyjnym Kirkwooda [55], [63]

$$n(123) \approx n^3 g(12) g(13) g(23),$$
 (8.28)

w którym g oznacza radialną funkcję rozkładu.

Powyższe przybliżenie Kirkwooda zastosowane w równaniach (6.46) na odpowiednie blokowe funkcje korelacji H prowadzi do następujących wyrażeń

$$H(1|23) \approx h(12) + h(13) + h(12)h(13),$$
 (8.29)

$$H(12|3) \approx h(13) + h(23) + h(13)h(23).$$
 (8.30)

Opis ten określa postać tych spośród funkcji zawartych w równaniu (8.27), które niosą informację o rozkładzie cząstek. Podstawienie tychże funkcji do przytoczonego równania oraz uwzględnienie postaci dwuciałowej macierzy $S_I(12; \mathbf{r}, \mathbf{r}')$, wzór (4.17), która w tym przypadku ma postać

$$S_I(12; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = S_{11}(12)\delta(\mathbf{r} - 1)\delta(\mathbf{r}' - 1) + S_{12}(12)\delta(\mathbf{r} - 1)\delta(\mathbf{r}' - 2),$$
(8.31)

prowadzi do wyrażenia

$$X_{RCM}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \approx X_{0}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int d^{3}\mathbf{r}_{1} h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') X_{0}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{1}) g(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}') G_{eff}(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}') nM + \int d^{3}\mathbf{r}_{1} h(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}') B_{11}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{1}) g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') G_{eff}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') nM + \int d^{3}\mathbf{r}_{1} h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') nMg(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{1}) G_{eff}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{1}) X_{0}(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}') + \int d^{3}\mathbf{r}_{1} h(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{1}) nMg(\mathbf{r}, \mathbf{r}') G_{eff}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') B_{11}(\mathbf{r}', \mathbf{r}_{1}).$$
(8.32)

W powyższym wzorze wprowadzono oznaczenie X_0 na sekwencje dwuciałowe pozadiagonalne wraz z dwuciałową funkcją rozkładu:

$$X_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r}, \mathbf{r}') S_{12}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \qquad (8.33)$$

oraz oznaczenie B_{11} na sekwencje diagonalne:

$$B_{11}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = n\left(\mathbf{r},\mathbf{r}'\right)S_{11}\left(\mathbf{r},\mathbf{r}'\right).$$
(8.34)

8.3.2 Renormalizacja sekwencji nieredukowalnych

W rozwinięciu pierścieniowym danym wzorem (6.47) występują nieredukowalne sekwencje rozproszeniowe $S_I(C)$. W ogólności sekwencje te zawierają dowolną ilość cząstek w grupie C. W konsekwencji przyjętych w niniejszym rozdziale przybliżeń, uwzględnione zostały jedynie grupy dwuciałowe w $S_I(C)$. Wobec faktu, że wielociałowe oddziaływania odgrywają istotną rolę dla współczynników transportu, zaniedbanie wielociałowych wyrazów w S_I może wywoływać duży błąd dla większych ułamków objętościowych zawiesiny.

Kwestia ta poruszona została w pracy [26] - autorzy przywołanej publikacji zwracają uwagę na fakt, że reakcja pojedyńczej cząstki w zawiesinie jest zmodyfikowna przez otoczenie (patrz omówienie wzoru (6.5) z wymienionej referencji). W związku z powyższym, autorzy ci zaproponowali, aby wprowadzić operator propagujący pole między cząstkami o zmodyfikowanej jednocząstkowej reakcji. Reakcję tę opisuje operator B zdefiniowany równaniem (3.18).

Analogicznie - oddziaływania hydrodynamiczne $S_I(12)$ dwóch cząstek w zawiesinie także ulegną modyfikacji związanej z obecnością innych cząstek układu.

Modyfikacja dwuciałowych oddziaływań hydrodynamicznych S_I (12) zostanie w niniejszej rozprawie uwzględniona w duchu przywołanej wyżej pracy [26]. Operatory M na brzegach sekwencji zastąpione będą macierzami jednocząstkowej reakcji w zawiesinie B. Innymi słowy, macierze X_0 oraz B_{11} zostaną zastąpione ich odpowiednikami z dołożoną jednocząstkową reakcją cząstki B:

$$X_0 \longrightarrow \hat{B} \mathcal{X}_0 \hat{B}, \tag{8.35}$$

$$B_{11} \longrightarrow \hat{B} \mathcal{B}_{11} \hat{B}. \tag{8.36}$$

Operatory \mathcal{X}_0 oraz \mathcal{B}_{11} oznaczają tutaj nieredukowalne sekwencje dwuciałowe, odpowiednio pozadiagonalne i diagonalne, bez macierzy jednocząstkowych M na brzegu sekwencji, pomnożone nadto przez dwuciałową funkcję rozkładu:

$$M\mathcal{X}_{0}(\mathbf{r},\mathbf{r}')M = n(\mathbf{r},\mathbf{r}')S_{12}(\mathbf{r},\mathbf{r}'), \qquad (8.37)$$

$$M\mathcal{B}_{11}(\mathbf{r},\mathbf{r}')M = n(\mathbf{r},\mathbf{r}')S_{11}(\mathbf{r},\mathbf{r}').$$
(8.38)

Uwzględnienie pełnej reakcji cząstek brzegowych w nieredukowalnych sekwencjach dwuciałowych w równaniu (8.32) - jak opisano wyżej - prowadzi do następującego wyrażenia na zrenormalizowany operator Clausiusa-Mossottiego:

$$X_{RCM}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \approx \hat{B}\mathcal{X}_{0}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\hat{B} + \int d^{3}\mathbf{r}_{1} h(\mathbf{r},\mathbf{r}') \hat{B}\mathcal{X}_{0}(\mathbf{r},\mathbf{r}_{1})G_{eff}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}') n\hat{B} + \int d^{3}\mathbf{r}_{1} h(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}') \hat{B}\mathcal{B}_{11}(\mathbf{r},\mathbf{r}_{1})\hat{B}G_{eff}(\mathbf{r},\mathbf{r}') n\hat{B} + \int d^{3}\mathbf{r}_{1} h(\mathbf{r},\mathbf{r}') n\hat{B}G_{eff}(\mathbf{r},\mathbf{r}_{1}) \hat{B}\mathcal{X}_{0}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}')\hat{B} + \int d^{3}\mathbf{r}_{1} h(\mathbf{r},\mathbf{r}_{1}) n\hat{B}G_{eff}(\mathbf{r},\mathbf{r}_{1}) \hat{B}\mathcal{X}_{0}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}')\hat{B} + \int d^{3}\mathbf{r}_{1} h(\mathbf{r},\mathbf{r}_{1}) n\hat{B}G_{eff}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \hat{B}\mathcal{B}_{11}(\mathbf{r}',\mathbf{r}_{1})\hat{B}.$$

$$(8.39)$$

Rozpatrując powyższe równanie dla nieprzekrywających konfiguracji pierwszej i ostatniej cząstki, uzyskuje się relację przybliżoną na operator X_{nov} (równanie (7.30)).

$$X_{nov}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \approx \hat{B}\mathcal{X}_{0}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\hat{B} + W(\mathbf{r},\mathbf{r}')\int d^{3}\mathbf{r}_{1} h(\mathbf{r},\mathbf{r}') \hat{B}\mathcal{X}_{0}(\mathbf{r},\mathbf{r}_{1})G_{eff}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}') n\hat{B} + W(\mathbf{r},\mathbf{r}')\int d^{3}\mathbf{r}_{1} h(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}') \hat{B}\mathcal{B}_{11}(\mathbf{r},\mathbf{r}_{1})\hat{B}G_{eff}(\mathbf{r},\mathbf{r}') n\hat{B} + W(\mathbf{r},\mathbf{r}')\int d^{3}\mathbf{r}_{1} h(\mathbf{r},\mathbf{r}') n\hat{B}G_{eff}(\mathbf{r},\mathbf{r}_{1}) \hat{B}\mathcal{X}_{0}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}')\hat{B} + W(\mathbf{r},\mathbf{r}')\int d^{3}\mathbf{r}_{1} h(\mathbf{r},\mathbf{r}_{1}) n\hat{B}G_{eff}(\mathbf{r},\mathbf{r}_{1}) \hat{B}\mathcal{X}_{0}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}')\hat{B} + W(\mathbf{r},\mathbf{r}')\int d^{3}\mathbf{r}_{1} h(\mathbf{r},\mathbf{r}_{1}) n\hat{B}G_{eff}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \hat{B}\mathcal{B}_{11}(\mathbf{r}',\mathbf{r}_{1})\hat{B}.$$
(8.40)

W celu uzyskania wyżej opisanych konfiguracji należy pomnożyć równanie (8.39) przez funkcję W.

Relacja (8.40) stanowi domknięcie schematu (7.33). Dzieje się tak pomimo, że zawiera ona wielkości występujące w przytoczonym schemacie: operator B oraz propagator efektywny G_{eff} . W celu potwierdzenia zachodzącego tu domknięcia należy wszystkie powyższe równania rozważyć kolejno dla coraz to większej ilości cząstek. Prowadzi to do wniosku, że: jednocząstkowa funkcja rozkładu n związana z ułamkiem objętościowym zawiesiny ϕ ; dwuciałowa funkcja rozkładu n (12) wraz z powiązaną z nią funkcją korelacji h (12); pomijając znajomość macierzy hydrodynamicznych M, G, oraz $S_{11}(12)$ i $S_{12}(12)$ - pozwalają na rozwiązanie wprowadzonego tu układu równań.

Tym samym powyższa relacja przybliżona wraz ze ścisłymi równaniami (7.21-7.25) oraz (7.28) i (7.32) stanowi przybliżoną metodę wyznaczania charakterystyk zawiesin. Ułamek objętościowy ϕ oraz dwuciałowa funkcja korelacji h są jedynymi niezbędnymi wielkościami koniecznymi do wyznaczenia tychże charakterystyk.

Relacja (8.40) oraz wyżej wprowadzony schemat nazywane będą w dalszej części niniejszej pracy **przybliżeniem jednopierścieniowym**.

8.4 Podsumowanie

W niniejszym rozdziale sformułowana została przybliżona metoda wyznaczania krótkoczasowych charakterystyk zawiesin. Metoda ta oparta jest na równaniach ścisłych (7.21-7.25), (7.28) i (7.32) oraz na relacji przybliżonej (8.40). Relacja ta zbudowana została w oparciu o rozwinięcie wirialne współczynników transportu. Nadto, umożliwia ona rozwiązanie przytoczonych wyżej równań, co zawarte zostało w następnym rozdziale.

Rozdział 9

Przybliżenie jednopierścieniowe wyniki obliczeń

9.1 Wstęp

W niniejszym rozdziale zamieszczone zostały rezultaty przybliżenia jednopierścieniowego sformułowanego w rozdziale poprzednim. Do rezultatów tych zaliczają się: czynnik hydrodynamiczny oraz takie współczynniki transportu jak współczynnik samodyfuzji, lepkości efektywnej oraz sedymentacji.

Nadto, podany tu został sposób rozwiązywania równań występujących w rozważanym przybliżeniu.

9.2 Opis rozwiązania równań w przybliżeniu jednopierścieniowym

Równania występujące w przybliżeniu jednopierścieniowym rozwiązane zostały metodą numeryczną. Poniżej, w sposób szkicowy przedstawiona została procedura prowadząca do wyznaczenia szukanego rozwiązania. Szczegółowe informacje w tym przedmiocie znajdują się w dodatku D.

9.2.1 Struktura układu równań

Z matematycznego punktu widzenia wszystkie równania występujące w przybliżeniu jednopierścieniowym, a zatem formuły (7.21-7.25), (7.28) i (7.32) oraz (8.40), zawierają operacje algebraiczne na macierzach hydrodynamicznych i funkcjach oraz sploty tych macierzy. Sploty w przestrzeni Fouriera wyrazić można za pomocą zwykłego złożenia macierzy. Z tego powodu kluczowym punktem programu rozwiązującego ten układ jest możliwość obliczania transformaty Fouriera macierzy hydrodynamicznych. Obliczenia sprowadzą się wówczas jedynie do operacji algebraicznych. Szczegóły dotyczące obliczania transformaty Fouriera macierzy hydrodynamicznych opisane zostały w dodatku C.

9.2.2 Obcięcie macierzy hydrodynamicznych

Omawiane równania opierają się na macierzach hydrodynamicznych M oraz G opisanych w rozdziale B. Macierze te numerowane są indeksami $l = 1, 2, ..., \infty$; m = -l, ..., l oraz $\sigma = 0, 1, 2$. Są to macierze nieskończone, zatem w obliczeniach numerycznych konieczne jest ich obcięcie. Obcięcie to polega na pominięciu elementów macierzy o l > LL, gdzie LLnazywane będzie dalej parametrem obcięcia multipolowego. Obliczenia zostały przeprowadzone dla różnych parametrów obcięcia LL; nadto przeprowadzona została także procedura ekstrapolacji do $LL = \infty$, co szczegółowo opisane zostało w dodatku D.

9.2.3 Dyskretyzacja

Macierz $G(\mathbf{R})$ to podstawowa macierz występująca w rozważanych w rozprawie równaniach. Jest ona funkcją położenia \mathbf{R} , mogącego wskazywać dowolny punkt przestrzeni. Z symetrii obrotowej wynika, że znajomość tej macierzy dla położenia na wybranej osi, na przykład na osi z, to jest znajomość $G(R\mathbf{e}_z)$ dla $R \ge 0$, pozwala na jej wyznaczenie w dowolnym położeniu (patrz dodatek C). Analogiczna sytuacja ma miejsce w przestrzeni Fouriera (vide dodatek C). Nadto, dzięki przywołanej tu własności symetrii obrotowej, można zredukować trójwymiarową transformatę Fouriera macierzy hydrodynamicznych do jednowymiarowej transformaty Hankela [21], znacznie upraszczając dzięki temu obliczenia numeryczne. W świetle powyższego, działania wymagane do rozwiązania relewantnych równań redukują się do działań na funkcjach zależnych tylko od jednej zmiennej.

W programie komputerowym stworzonym przez autora niniejszej rozprawy w celu numerycznego rozwiązania równań, przywołane wyżej funkcje zdyskretyzowano (wprowadzono siątkę punktów) oraz zastosowano parametr obcięcia R_{max} . Obliczenia przeprowadzone zostały dla coraz gęstszej siatki punktów przy jednoczesnym zwiększaniu parametru obcięcia R_{max} (vide dodatek D).

9.2.4 Iteracyjna metoda rozwiązywania układu

Rozważany układ równań rozwiązywano metodą iteracyjną. W pierwszej kolejności zadane zostały pewne początkowe wartości wszystkich niewiadomych macierzy występujących w tych równaniach (są to macierze G_{eff} , B, X_{RCM} , X_{nov} , X_{ov} , A, T_{RCM}^{irr} , T). Następnie wyznaczano wartości tych macierzy kolejno z przytoczonego układu równań. Szczegółowe informacje znajdują sie w dodatku D.



Rysunek 9.1: Przybliżenie jednopierścieniowe: czynnik hydrodynamiczny w funkcji wektora falowego dla różnych ułamków objętościowych zawiesiny ϕ . Porównanie z symulacjami numerycznymi Abade et al. [1]. Liczby umiejscowione przy wykresach oznaczają odpowiednio wartości współczynnika sedymentacji K oraz samodyfuzji D_s^s/D_0 (przybliżenie jednopierścieniowe) dla relewantnych ułamków objętościowych zawiesiny. Wartości tych współczynników wynikających z symulacji Abade et al. można znaleźć w tabeli na stronie 94.

9.3 Rezultaty przybliżenia jednopierścieniowego

Czynnik hydrodynamiczny oraz współczynniki lepkości efektywnej dla zawiesiny sztywnych kul wyznaczone w ramach przybliżenia jednopierścieniowego dla ułamków objętościowych 5, 15, 25, 35 i 40% przedstawione zostały na rysunkach 9.1 oraz 9.2. Wartości współczynnika samodyfuzji oraz współczynnika sedymentacji znajdujące się na rysunku 9.1 warto porównać z liczbowymi wartościami symulacji numerycznych uzyskanych przez Abade et al. i zamiesz-czonymi w poniższej tabeli.



Rysunek 9.2: Przybliżenie jednopierścieniowe: lepkość efektywna zawiesiny η_{eff}/η w funkcji ułamka objętościowego ϕ . Porównanie z symulacjami numerycznymi [57] oraz eksperymentami [92].

	Wyniki symulacji		Przybliżenie		
	numerycznych Abade et al. [1]		jednopierścieniowe		
Ułamek	Współczynnik	Współczynnik	Współczynnik	Współczynnik	
objętościowy	$\operatorname{samodyfuzji}$	sedymentacji	$\operatorname{samodyfuzji}$	sedymentacji	
[%]	D_s^s/D_0	K	D_s^s/D_0	K	
5	0.908	0.724	0.908	0.722	
15	0.724	0.377	0.724	0.374	
25	0.546	0.192	0.547	0.188	
35	0.383	0.0949	0.372	0.098	
40	0.310^{1}	0.066^{1}	0.281	0.071	
45	0.243	0.0448			

Wartości współczynników przedstawionych w tabeli powyżej odzwierciedlone zostały również na rysunkach 9.3 oraz 9.4. Rysunki te zawierają zależność odwrotności tychże współczynników od ułamka objętościowego ϕ .

Porównanie przybliżenia jednopierścieniowego z dostępnymi w literaturze metodami fizyki statystycznej, opisane zostały w dalszej części tej rozprawy.

Rozważania niniejszego rozdziału zostały ograniczone do następującego porównania tejże metody z precyzyjnymi symulacjami numerycznymi. Przybliżenie jednopierścieniowe odzwierciedla wszystkie - relewantne z punktu widzenia niniejszej rozprawy - charakterystyki zawiesin dla ułamków objętościowych $\phi \leq 35\%$. W tym przedziale ϕ występuje bowiem niemalże idealna zgodność z wynikami symulacji numerycznych: z tabeli przytoczonej wyżej wynika, że błąd względny między rezultatami symulacji numerycznych, a rezultatami przybliżenia jednopierścieniowego rośnie wraz ze wzrostem ϕ dochodząc do wartości około 3% dla $\phi = 35\%$. Zauważalna rozbieżność zaczyna się pojawiać dla większych wartości ułamków objętościowych $\phi \approx 40\%$. Dla tej wartości ϕ błąd względny wynosi około 10%.

¹ Wartosć współczynnika samodyfuzji oraz sedymentacji dla ułamka objętościowego $\phi = 40\%$ wyznaczono metodą interpolacji (z wykorzystaniem wartości dla pozostałych ułamków objętościowych z powyższej tabeli).



Rysunek 9.3: Odwrotność współczynnika samodyfuzji $D_0/D_s^s = 1/H(\infty)$ w funkcji ułamka objętościowego ϕ : porównanie rozwinięcia pierścieniowego (niniejsza rozprawa), symulacji numerycznych [1] oraz eksperymentów [2], [70], [99].



Rysunek 9.4: Odwrotność współczynnika sedymentacji 1/K = 1/H(0) w funkcji ułamka objętościowego ϕ : porównanie rozwinięcia pierścieniowego (niniejsza rozprawa), symulacji numerycznych [1] oraz eksperymentów [99], [95].

Rozdział 10

Ocena teorii $\delta \gamma$ Beenakkera-Mazura

10.1 Wstęp

Przedstawione powyżej wyniki uzyskane w ramach przybliżenia jednopierścieniowego, takie jak czynnik hydrodynamiczny i lepkość efektywna zawiesiny, zostaną w niniejszym rozdziale porównane z wynikami teorii $\delta\gamma$ sformułowanej przez Beenakkera i Mazura [15], [14] i [17]. Teorię $\delta\gamma$ wybrano tutaj ze względu na fakt, że jest ona dotychczas najbardziej wyczerpującą teorią zawiesin opisującą ich krótkoczasowe charakterystyki.

W pierwszej części tego rozdziału sformułowana została teoria $\delta\gamma$.

Część druga rozdziału zawiera obliczenia przeprowadzone w ramach teorii $\delta\gamma$ wykonane przez autora niniejszej rozprawy. Przeprowadzenie takich kalkulacji dla celów niniejszej pracy jest koniczne ze względu na radykalny charakter uproszczeń przyjętych przez Beenakkera i Mazura występujących w ich oryginalnych pracach.

Przybliżenie w ramach teorii $\delta\gamma$ - w przeciwieństwie do przybliżenia jednopierścieniowego - nie obejmuje silnych oddziaływań bliskich cząstek (poprawki lubrykacyjne), będących kluczową cechą oddziaływań hydrodynamicznych. Dlatego też warto sformułować metodę opartą na wprowadzonym w niniejszej rozprawie rozwinięciu pierścieniowym, która uwzględniałaby te same cechy oddziaływań hydrodynamicznych, jakie zawiera teoria $\delta\gamma$. Sformułowana w części trzeciej metoda wyznaczenia charakterystyk zawiesin, określana także mianem uogólnionego przybliżenia Clausiusa-Mossottiego - spełnia powyższe warunki.

Czwarta część tego rozdziału zawiera porównanie przybliżenia jednopierścieniowego z teorią $\delta\gamma$ oraz z symulacjami numerycznymi, a także z wymienionym wyżej uogólnionym przybliżeniem Clausiusa-Mossottiego.

10.2 Metoda Beenakkera-Mazura

Teoria $\delta\gamma$ Beenakkera-Mazura jest teorią w ramach fizyki statystycznej opartą na ścisłych rozważaniach. Uzyskane na jej podstawie wyniki ilościowe są do pewnego stopnia zgodne z

wynikami doświadczeń. Nadto, teoria ta powszechnie przywoływana jest w pracach eksperymentalych dotyczących omawianego zagadnienia (przykładowo [94], [19], [95], [83] oraz [92]). Biorąc pod uwagę powyższe aspekty, teoria $\delta\gamma$ jest obecnie najlepszą istniejącą w literaturze metodą wyznaczania charakterystyk zawiesin [81].

10.3 Sformulowanie teorii $\delta \gamma$

Poniższy fragment ma na celu opisanie teorii $\delta \gamma$ w języku stosowanym w niniejszej rozprawie, to jest z wykorzystaniem operatorów M oraz G zdefiniowanych odpowiednio równaniami (2.40) oraz (2.59).

Sformułowanie teorii $\delta\gamma$ należy rozpocząć od zapisania równania (2.58) w notacji gęstości mikroskopowych. Równanie to przyjmuje wówczas postać:

$$s\left(\mathbf{r}\right) = \int d\mathbf{r}_{1} \mathcal{M}\left(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{1}\right) \psi_{0}\left(\mathbf{r}_{1}\right) + \int d\mathbf{r}_{1} d\mathbf{r}_{2} \mathcal{M}\left(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{1}\right) \tilde{G}\left(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}\right) s\left(\mathbf{r}_{2}\right).$$
(10.1)

Powyższy wzór wykorzystuje definicje (3.4) gęstości s, a operator całkowy $\mathcal{M}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ zdefiniowany został wzorem:

$$\mathcal{M}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = M\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\sum_{i=1}^{N}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{i}), \qquad (10.2)$$

natomiast operator całkowy $\tilde{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ różni się od macierzy multipolowej $G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ tylko dla $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, mianowicie:

$$\tilde{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \begin{cases} 0 & \text{dla } \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 \\ G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) & \text{dla } \mathbf{r}_1 \neq \mathbf{r}_2 \end{cases}$$
(10.3)

Wycięcie jednego punktu w wymienionej macierzy związane jest z faktem, że w równaniu (2.58) występuje suma po różnych cząstkach $\sum_{i \neq i}$.

W dalszej części rozprawy zastosowana zostanie notacja skrócona, w której pominięte zostaną zmienne spolotowe. Wyrażenie (10.1) przyjmie zatem następującą formę:

$$s = \mathcal{M}\psi_0 + \mathcal{M}\tilde{G}s. \tag{10.4}$$

Rozwiązanie powyższego równania uzyskuje się przy zastosowaniu metody iteracyjnej, która w wyniku daje związek mikroskopowej gęstości źródeł $s(\mathbf{r})$ z polem $\psi_0(\mathbf{r})$:

$$s = \mathcal{T}\psi_0,\tag{10.5}$$

gdzie operator ${\mathcal T}$ zdefiniowany jest wyrażeniem

$$\mathcal{T} = \mathcal{M} \left(1 - \tilde{G} \mathcal{M} \right)^{-1}.$$
 (10.6)

Dla zawiesiny o znanym rozkładzie cząstek, rozwiązanie makroskopowe uzyskuje się wykonując procedurę uśredniania

$$\langle s \rangle = \langle \mathcal{T} \rangle \,\psi_0,\tag{10.7}$$

przy czym zwrócić należy uwagę, że operator $T = \langle T \rangle$ (porównaj równanie (3.11)).

W świetle powyższego oraz biorąc pod uwagę równanie (3.15), propagator efektywny G_{eff} przyjmie następującą postać:

$$G_{eff} = G + G \left\langle \mathcal{M} \left(1 - \tilde{G} \mathcal{M} \right)^{-1} \right\rangle G.$$
(10.8)

10.3.1 Zrenormalizowane rozwinięcie we fluktuacjach

Kluczowym krokiem prowadzącym do sformułowania teorii $\delta\gamma$ jest przeprowadzenie renormalizacji operatorów \tilde{G} oraz \mathcal{M} w równaniu (10.8). Procedura ta polega na przesumowaniu tzw. samokorelacji ('ring-selfcorrelations'). Samokorelacje są to struktury rozproszeniowe postaci

$$\mathcal{M}_R = \mathcal{M} \left(1 - G^s_{\langle \mathcal{M}_R \rangle} \mathcal{M} \right)^{-1}, \qquad (10.9)$$

w których operator całkowy $G^s_{\langle \mathcal{M}_R\rangle}$ zdefiniowany jest równaniem

$$G^{s}_{\langle \mathcal{M}_{R} \rangle}\left(\mathbf{r},\mathbf{r}'\right) = \begin{cases} G_{\langle \mathcal{M}_{R} \rangle}\left(\mathbf{r},\mathbf{r}'\right) & \text{dla } \mathbf{r} = \mathbf{r}'\\ 0 & \text{dla } \mathbf{r} \neq \mathbf{r}' \end{cases},$$
(10.10)

a zrenormalizowany propagator $G_{\langle \mathcal{M}_R \rangle}$ ma postać

$$G_{\langle \mathcal{M}_R \rangle} = \tilde{G} \left(1 - \langle \mathcal{M}_R \rangle \, \tilde{G} \right)^{-1}. \tag{10.11}$$

Wyprowadzenie zrenormalizowanego rozwinięcia we fluktuacjach gęstości zostanie pominięte - wymaga ono bowiem prostych operacji algebraicznych przedstawionych uprzednio w pracach Beenakkera i Mazura. Zasadniczym rezultatem tego wyprowadzenia jest rozwinięcie operatora $\tilde{G}\left(1-\mathcal{M}\tilde{G}\right)^{-1}$ w zrenormalizowanych fluktuacjach:

$$\tilde{G}\left(1-\mathcal{M}\tilde{G}\right)^{-1} = G_{\langle\mathcal{M}_R\rangle}\left[1-\left(\mathcal{M}_R-\langle\mathcal{M}_R\rangle\right)\tilde{G}_{\langle\mathcal{M}_R\rangle}\right]^{-1}\left(1-\mathcal{M}G^s_{\langle\mathcal{M}_R\rangle}\right)^{-1},\qquad(10.12)$$

gdzie operator $\tilde{G}_{\langle \mathcal{M}_R \rangle}$ wyraża się wzorem

$$\tilde{G}_{\langle \mathcal{M}_R \rangle} \left(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \right) = \begin{cases} 0 & \text{dla } \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 \\ G_{\langle \mathcal{M}_R \rangle} \left(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \right) & \text{dla } \mathbf{r}_1 \neq \mathbf{r}_2 \end{cases}$$
(10.13)

Wzór (10.12) można wykorzystać do wyznaczenia rozwinięcia propagatora efektywnego G_{eff} we fluktuacjach. Propagator ten przyjmie wówczas postać:

$$G_{eff} = G_{\langle \mathcal{M}_R \rangle} \left\langle \left[1 - \left(\mathcal{M}_R - \langle \mathcal{M}_R \rangle \right) \tilde{G}_{\langle \mathcal{M}_R \rangle} \right]^{-1} \right\rangle$$

$$= G_{\langle \mathcal{M}_R \rangle} + G_{\langle \mathcal{M}_R \rangle} \left\langle \left(\mathcal{M}_R - \langle \mathcal{M}_R \rangle \right) \left[1 - \tilde{G}_{\langle \mathcal{M}_R \rangle} \left(\mathcal{M}_R - \langle \mathcal{M}_R \rangle \right) \right]^{-1} \right\rangle \tilde{G}_{\langle \mathcal{M}_R \rangle} (10.14)$$

Przy okazji powyższej formuły warto podkreślić podstawową cechę teorii $\delta\gamma$, to jest fakt, że propagacje pola prędkości zawiesiny w tej teorii przenoszone są za pomocą propagatora $\tilde{G}_{\langle \mathcal{M}_R \rangle}$. Propagator ten różni się zarówno od propagatora w czystym płynie G, jak również od propagatora efektywnego G_{eff} . Nadto, propagacja zachodzi na fluktuacjach operatora jednocząstkowego \mathcal{M}_R , który wyraża zrenormalizowaną reakcję jednej cząstki zawiesiny ze względu na obecność cząstek otaczających. Uwidocznione zostało to w równaniu (10.9).

Ze względu na renormalizację propagatora oraz renormalizację jednocząstkowej reakcji cząstki, teoria $\delta\gamma$ stanowi niewątpliwie istotny krok w fizyce zawiesin. Zrenormalizowane propagatory zawierają bowiem reakcję wielu cząstek. Wielociałowe oddziaływania hydrodynamiczne odkrywają ważną rolę.a w rozpatrywanych tu układach, co podkreślano uprzednio na kartach niniejszej rozprawy.

Dalsze szczegóły dotyczące teorii $\delta\gamma$ zawarte zostały w dodatku E.

10.4 Przybliżenia w pracach Beenakkera i Mazura

Istotą teorii $\delta\gamma$ jest wprowadzone w poprzednim paragrafie rozwinięcie we fluktuacjach gęstości \mathcal{M}_R . Przykładem takiego rozwinięcia jest wzór 10.14. Po rozpisaniu znajdującego się w tym wzorze szeregu geometrycznego, otrzymuje się szereg wyrazów zawierających coraz to wyższe potęgi fluktuacji. Analogiczny szereg w potęgach fluktuacji pojawia się w teorii $\delta\gamma$ także w przypadku współczynników transportu oraz czynnika hydrodynamicznego (patrz dodatek E). W rezultacie, przybliżona metoda wyznaczania charakterystyk zawiesin wyłania się niejako w sposób naturalny - wystarczy pominąć w rozwinięciu wyrazy o potędze fluktuacji gęstości \mathcal{M}_R wyższej niż pewna zadana.

Bennakker i Mazur ograniczyli swoje obliczenia na drugim rzędzie przytoczonego wyżej rozwinięcia we fluktuacjach i jedynie taka sytuacja rozpatrzona została w niniejszej rozprawie.

Z całą mocą należy podkreślić, że ograniczenie obliczeń do drugigo rzędu nie było jedynym przybliżeniem przyjętym w rachunkach wymienionych tu autorów. Dokonali oni ponadto dodatkowych uproszczeń. Jedno z nich związane było z obcięciem macierzy hydrodynamicznych (analogiczne zagadnienie poruszone zostało w poprzednim rozdziale). Konsekwencje takiego uproszczenia nie zostały przez autorów w pełni przeanalizowane.

Bardziej szczegółowe objaśnienia opisanego tu aspektu prac Beenakkera i Mazura znajdują się w dodatku E oraz w oryginalnych publikacjach.



Rysunek 10.1: Czynnik hydrodynamiczny w funkcji wektora falowego dla ułamków objętościowych zawiesiny $\phi = 5, 15, 25\%$: ' $\delta\gamma$ ' - obliczenia autora rozprawy; ' $\delta\gamma$ (BM)' - wyniki oryginalnych prac Beenakkera i Mazura; 'Symulacje' - obliczenia numeryczne [1].

Natomiast autor niniejszej rozprawy przeprowadził w ramach teorii $\delta\gamma$ obliczenia, w których jedynym przybliżeniem jest uwzględnienie drugiego rzędu rozwinięcia we fluktuacjach.

Ze względu na różnice wartości charakterystyk zawiesin występujące w pracach Beenakkera i Mazura oraz autora tej pracy, obliczenia zawarte w oryginalnych pracach Beenakkera i Mazura opatrywane będą symbolem $\delta\gamma$ (BM), natomiast obliczenia autora niniejszej rozprawy - symbolem $\delta\gamma$.

10.5 Wyniki teorii $\delta \gamma$

Na rysunku 10.1 znajduje się wykres czynnika hydrodynamicznego dla ułamków objętościowych $\phi = 5, 15, 25\%$. Wykres ten zawiera rezultaty uzyskane w ramach teorii $\delta\gamma$ przez autora niniejszej pracy, przez Beenakkera i Mazura oraz wyniki symulacji numerycznych. Dla rozważanych tu ułamków objętościowych $\phi \leq 25\%$ nie pojawiają się widoczne rozbieżności między obliczeniami Beenakkera-Mazura i autora tej rozprawy.

Sytuacja zmienia się jednak dla ułamków objętościowych $\phi = 35, 45\%$, co obrazuje rysunek



Rysunek 10.2: Czynnik hydrodynamiczny w funkcji wektora falowego dla ułamków objętościowych zawiesiny $\phi = 35,45\%$: ' $\delta\gamma$ ' - obliczenia autora rozprawy; ' $\delta\gamma$ (BM)' - wyniki oryginalnych prac Beenakkera i Mazura; 'Symulacje' - obliczenia numeryczne [1].

10.2. Dla ułamka $\phi = 45\%$ błąd względny między obliczeniami Bennakkera i Mazura, a obliczeniami autora niniejszej rozprawy wynosi w przypadku współczynnika samodyfuzji około 15%. Wartość tę można odczytać z poniższej tabeli, która zawiera współczynnik samodyfuzji oraz współczynnik sedymentacji dla trzech rozważanych tu przypadków.

	Współczynnik samodyfuzji D_s^s/D_0			Współczynnik sedymentacji K		
ϕ [%]	$\delta\gamma$	$\delta\gamma$ (BM)	Symulacje	$\delta\gamma$	$\delta\gamma$ (BM)	Symulacje
5	0.907	0.90	0.908	0.713	0.701	0.724
15	0.699	0.69	0.724	0.353	0.342	0.377
25	0.506	0.51	0.546	0.167	0.164	0.192
35	0.364	0.38	0.383	0.078	0.082	0.0949
45	0.245	0.28	0.243	0.040	0.043	0.0448

Przechodząc do porównania rezultatów teorii $\delta\gamma$ (uzyskanych przez autora) z symulacjiami numerycznymi - począwszy od małych ułamków objętościowych ϕ - należy stwierdzić, że zgodność wyników początkowo słabnie. Dla ułamka objętościowego ϕ wynoszącego 35%



Rysunek 10.3: Teoria $\delta\gamma$: lepkość efektywna zawiesiny η_{eff}/η w funkcji ułamka objętościowego ϕ . Porównanie z symulacjami numerycznymi [57] oraz eksperymentami [92].

błąd względny współczynnika sedymentacji wynosi aż 18%. Następnie zgodność rezultatów stopniowo rośnie, natomiast dla $\phi \approx 45\%$ czynnik hydrodynamiczny niemalże pokrywa się z wynikami numerycznymi.

W przypadku lepkości efektywnej zawiesiny, teoria $\delta\gamma$ daje rezultaty zobrazowane na rysunku.10.3. Podobnie, jak w przypadku czynnika hydrodynamicznego, niezgodność z symulacjami numerycznymi występuje w zakresie ułamków objętościowych 15% – 35%, natomiast dla około 45% następuje zgodność z symulacjami numerycznymi. Krzywe lepkości w tym przypadku niemal przecinają się.

10.6 Odpowiednik przybliżenia Beenakkera-Mazura na bazie rozwinięcia pierścieniowego

Rozbieżności pomiędzy wynikami teorii $\delta \gamma$ dla ułamków objętościowych $\phi < 35\%$, a rezultatami symulacji numerycznych, wynikają z zaniedbania dwuciałowych bloków¹ w teorii $\delta \gamma$:



Diagramy złożone z tego typu bloków odgrywają doniosłą rolę na poziomie rozwinięcia wirialnego - uwidocznione to zostało wcześniej w rozdziale 8. Z tej perspektywy zgodność teorii $\delta\gamma$ z wynikami symulacji numerycznych dla ułamków objętościowych rzędu 45% wydaje się przypadkowa.

W związku z tym, warto sformułować podobne przybliżenie na poziomie wprowadzonego w niniejszej rozprawie rozwinięcia pierścieniowego, w którym - podobnie jak w teorii $\delta\gamma$ - zaniedbane zostaną bloki dwuciałowe (i wyższe). W tym celu można wykorzystać następujące przybliżenie na operator X_{RCM} :

$$X_{RCM} \approx 0. \tag{10.16}$$

W przybliżeniu tym, w pozadiagonalnych sekwencjach rozproszeniowych uogólnionego operatora Clausiusa-Mossottiego (por. równanie (7.19)), bloki dwuciałowe i wyższe zostały zaniedbane.

Przybliżenie to nazywane będzie **uogólnionym przybliżeniem Clausiusa-Mossottiego**, gdyż można przedstawić je równoważnie - przy wykorzystaniu równania (7.18) - w następujący sposób

$$T_{RCM}^{irr} \approx nB,$$
 (10.17)

co przypomina przybliżenie (7.12) prowadzące do wzoru Clausiusa-Mossottiego.

Wykorzystanie przybliżenia na X_{RCM} , danego wzorem (10.16), w ramach schematu (7.26) prowadzi do rezultatów dla czynnika hydrodynamicznego przedstawionych na rysunku 10.4, a dla lepkości na rysunku 10.5.

W dużym zakresie ułamków objętościowych (poniżej około 35%) czynnik hydrodynamiczny odtworzony jest zatem dokładniej, niż w ramach teorii $\delta\gamma$ (rys ??). Natomiast jak chodzi o współczynnik lepkości efektywnej - teoria $\delta\gamma$ przeszacowuje go, zaś uogólnione przybliżenie Clausiusa-Mossottiego niedoszacowuje tego współczynnika (por rys. 10.3).

Szczegółowy opis uzyskania powyższych charakterystyk zawiesin przedstawiony został w dodatku F.

¹Przykładowo uwzględnienie pełnych dwuciałowych oddziaływań hydrodynamicznych w ramach teorii $\delta\gamma$ wymaga obliczeń we wszystkich rzędach rozwinięcia we fluktuacjach. Tymczasem Bennakker i Mazur ograniczyli swoje obliczenia do drugiego rzędu rozwinięcia.



Rysunek 10.4: Uogólnione przybliżenie Clausiusa-Mossottiego: czynnik hydrodynamiczny w funkcji wektora falowego dla różnych ułamków objętościowych zawiesiny ϕ . Porównanie z symulacjami numerycznymi Abade et al. [1]. Liczby umiejscowione przy wykresach oznaczają odpowiednio wartości współczynnika sedymentacji K oraz samodyfuzji D_s^s/D_0 (uogólnione przybliżenie Clausiusa-Mossottiego) dla relewantnych ułamków objętościowych zawiesiny. Wartości tych współczynników wynikających z symulacji Abade et al. można znaleźć w tabeli na stronie 94.



Rysunek 10.5: Uogólnione przybliżenie Clausiusa-Mossottiego: lepkość efektywna zawiesiny η_{eff}/η w funkcji ułamka objętościowego ϕ . Porównanie z symulacjami numerycznymi [57] oraz eksperymentami [92].


Rysunek 10.6: Odwrotność współczynnika samodyfuzji $D_0/D_s^s = 1/H(\infty)$ w funkcji ułamka objętościowego ϕ : porównanie rozwinięcia pierścieniowego (niniejsza rozprawa), uogólnionego przybliżenia Clausiusa-Mossottiego (niniejsza rozprawa), teorii $\delta\gamma$ (obliczenia autora niniejszej rozprawy), symulacji numerycznych [1] oraz eksperymentów [2], [70], [99].

10.7 Ocena teorii $\delta \gamma$

Porównanie rezultatów przybliżenia jednopierścieniowego z teorią $\delta\gamma$ zostało uwidocznione dla współczynnika samodyfuzji na rysunku 10.6, natomiast dla współczynnika sedymentacji - na rysunku 10.7. Poniższe wykresy przedstawiają odwrotność wymienionych współczynników. Obrazują one, że teoria $\delta\gamma$ dla ułamków objętościowych ϕ większych niż około 20% prowadzi do zaniżania współczynników sedymentacji oraz samodyfuzji. Biorąc pod uwagę symulacje numeryczne, błąd względny wynosi tutaj około 20%. Natomiast wyniki przybliżenia jednopierścieniowego wprowadzonego przez autora rozprawy, odzwierciedlają charakterystyki zawiesin z wielkokrotnie mniejszym błędem w zakresie ułamków objętościowych $\phi \leq 35\%$.

Warto także zwrócić uwagę, że zbieżność wyników teorii $\delta\gamma$ dla $\phi = 45\%$ z wynikami symulacji numerycznych ma charakter przypadkowy. Świadczy o tym przebieg krzywych odpowiadających teorii $\delta\gamma$ zamieszczonych na rysunkach 10.6 oraz 10.7. W przypadku współczynnika samodyfuzji dla ułamków objętościowych $\phi \approx 30\%$ błąd wynosi około 20%, a dla ułamków



Rysunek 10.7: Odwrotność współczynnika sedymentacji 1/K = 1/H(0) w funkcji ułamka objętościowego ϕ : porównanie rozwinięcia pierścieniowego (niniejsza rozprawa), uogólnionego przybliżenia Clausiusa-Mossottiego (niniejsza rozprawa), teorii $\delta\gamma$ (obliczenia autora niniejszej rozprawy), symulacji numerycznych [1] oraz eksperymentów [99], [95].

 $\phi\approx45\%,$ następuje przecięcie krzywych współczynnika samodyfuzji odpowiadających teorii $\delta\gamma$ i symulacjom.

Istnieje także druga różnica między teorią $\delta\gamma$ a przybliżeniem jednopierścieniowym.

Do sukcesu teorii $\delta\gamma$ przyczynił się niewątpliwie fakt, że w rozwinięciu w zrenormalizowanych fluktuacjach gęstości, cząstki oddziaływują ze sobą hydrodynamicznie efektywnie przez zawiesinę, a nie przez czysty płyn. Wprowadzenie tego rodzaju efektywnych oddziaływań, stanowi istotny zabieg ze względu na długozasięgowy oraz wielociałowy charakter oddziaływań hydrodynamicznych.

Podkreślenia wymaga fakt, że analogiczny, chociaż nierównoważny zabieg wykonany został także w niniejszej rozprawie. Jest to przejście od rozwinięcia grupowego Felderhofa, Forda i Cohena danego wzorem (4.24) do rozwinięcia pierścieniowego, wzór (6.47). Występujący w pierwszym wzorze czysty propagator G, w drugim wzorze zastąpiony został propagatorem efektywnym G_{eff} . Wprowadzenie efektywnych oddziaływań wskazuje na podobieństwo zrenormalizowanego rozwinięcia we fluktuacjach teorii $\delta\gamma$ do wprowadzonego w rozprawie rozwinięcia pierścieniowego.

Obie teorie cechuje jednakże fundamentalna różnica, która implikuje, że dla $\phi \leq 35\%$ względny błąd wyznaczonych charakterystyk zawiesin jest wielokrotnie mniejszy w przypadku przybliżenia jednopierścieniowego. Różnica ta związana jest z poprawkami lubrykacyjnymi - oddziaływania hydrodynamiczne bliskich cząstek stanowią istotny czynnik kształtujący dynamikę zawiesin. W celu uwzględnienia poprawek lubrykacyjnych należy w pełni wziąć pod uwagę dwuciałowe oddziaływania hydrodynamiczne. Aby dokonać tego w teorii $\delta\gamma$, należy wykonać obliczenia we wszystkich rzędach rozwinięcia w zrenormalizowanych fluktuacjach gęstości, podczas gdy Beenakker i Mazur poprzestali na drugim. Natomiast w rozwinięciu pierścieniowym, pełne oddziaływania dwuciałowe występują już w rzędzie zerowym. Świadczy to o zupełnie różnych charakterach teorii $\delta\gamma$ oraz rozwinięcia pierścieniowego.

Odnosząc się do zaniedbania poprawek lubrykacyjnych w teorii $\delta\gamma$, warto wspomnieć o tzw. uogólnionym przybliżeniu Clausiusa-Mossottiego. Sformułowane zostało ono wcześniej na bazie rozwinięcia pierścieniowego. W ramach tego przybliżenia pominięte zostały oddziaływania bliskich cząstek (lubrykacja), co czyni je podobnym do teorii $\delta\gamma$ rozważanej w drugim rzędzie. Wyniki uogólnionego przybliżenia Clausiusa-Mossottiego przedstawiają rysunki 10.4, 10.5 i 10.6 oraz 10.7. Na podstawie tychże rysunków stwierdzić można, że na tle symulacji numerycznych błędy w wyznaczonych charakterystykach są podobne jak w teorii $\delta\gamma$.

Rozdział 11 Zakończenie

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej było wyznaczenie krótkoczasowych charakterystyk zawiesin cząstek sferycznych dla dużych koncentracji. Są nimi czynnik hydrodynamiczny oraz takie współczynniki transportu jak lepkość efektywna zawiesiny, współczynnik samody-fuzji i współczynnik sedymentacji. Przytoczone tutaj wielkości wyrażają się przez operator odpowiedzi T^{irr} , toteż ich wyznaczenie sprowadza się do obliczenia tegoż operatora. Operator odpowiedzi T^{irr} dany jest wzorem (4.18) Felderhofa-Forda-Cohena.

Wzór ten został w niniejszej rozprawie przeanalizowany przy pomocy techniki diagramowej. Z pomocą tej techniki zostało dokonane przesumowanie prowadzące do renormalizacji występującego we wzorze (4.18) Felderhofa-Forda-Cohena propagatora G. W rezultacie tego zabiegu operator odpowiedzi T^{irr} przybrał postać rozwinięcia pierścieniowego danego równaniem (6.47), w którym w miejsce propagatora G pojawia się propagator efektywny G_{eff} . Opisane tutaj rozwinięcie pierścieniowe jest kluczowym wynikiem uzyskanym w ramach niniejszej pracy.

Struktura rozwinięcia pierścieniowego umożliwiła w dalszej kolejności sformułowanie przybliżonej metody wyznaczania krótkoczasowych charakterystyk zawiesin, tzw. przybliżenia jednopierścieniowego. Metoda ta oparta jest na równaniach ścisłych uzupełnionych relacją domykającą, mianowicie na uwzględnieniu jedynie tych wyrazów rozwinięcia pierścieniowego, które zawierają co najwyżej jeden pierścień. Idea ograniczenia wyżej wymienionego rozwinięcia do jednego pierścienia oparta była na wynikach rozwinięcia wirialnego współczynników transportu. Wyniki te wskazują bowiem na dominującą rolę diagramów o wspomnianej powyżej strukturze.

Podstawowym wkładem potrzebnym do rozwiązania układu równań w ramach przybliżenia jednopierścieniowego, oprócz ułamka objętościowego ϕ , lepkości cieczy η i struktury cząstek tworzących zawiesinę przejawiającej się w operatorze M oraz promieniu cząstki a, są dwuciałowa funkcja korelacji h oraz dwuciałowe oddziaływania hydrodynamiczne.

Z uwagi na strukturę wspomnianego układu, do jego rozwiązania nieodzownym jest możliwość obliczania transformaty Fouriera macierzy hydrodynamicznych. Znalezienie rozwiązania wymagało zatem zaawansowanych obliczeń numerycznych. Dla ułamków objętościowych $\phi \leq 35\%$ przybliżenie jednopierścieniowe odzwierciedla charakterystyki zawiesin z błędem poniżej 3% w porównaniu z precyzyjnymi symulacjami numerycznymi. Błąd ten jest tym mniejszy, im mniejsza jest koncentracja zawiesiny. Dla ułamków objętościowych $\phi \approx 40\%$ zaczynają się pojawiać większe rozbieżności rzędu 10%.

Wprowadzone w rozprawie narzędzia umożliwiły ponadto ocenę teorii $\delta\gamma$ Beenakkera-Mazura, która pojawia się w przeważającej części publikacji naukowych podejmujących próbę opisu wspomnianych tu wielkości. Jest to w obecnej chwili teoria najpełniej opisująca te współczynniki. W rozprawie zaprezentowane zostały obliczenia w ramach teorii $\delta\gamma$, które w sposób pełniejszy traktują równania teorii $\delta\gamma$, niż obliczenia jej twórców. Prowadzą one do rezultatów dokładniej odzwierciedlających omawiane charakterystyki zawiesin, niż wyniki oryginalnych prac. Mimo to, teoria $\delta\gamma$ prowadzi w niektórych przypadkach do błędu w wartościach charakterystyk wynoszącego 18% dla ułamków objętościowych $\phi \approx 35\%$.

Sformułowane w rozprawie przybliżenie jednopierścieniowe objęło trzy decydujące czynniki mające wpływ na własności zawiesin. Są to długozasięgowe oddziaływania hydrodynamiczne, wielociałowy charakter tychże oddziaływań oraz silne oddziaływania bliskich cząstek. Teoria $\delta\gamma$ obejmuje jedynie pierwsze dwa spośród wymienionych wyżej czynników. W rozprawie wprowadzone zostało również przybliżenie oparte na rozwinięciu pierścieniowym, które tak jak teoria $\delta\gamma$, uwzględnia pierwsze dwa spośród wymienionych wyżej czynników. Struktura równań w tym przybliżeniu jest natomiast prostsza niż w teorii $\delta\gamma$ i analogiczna do przybliżenia Clausiusa-Mossottiego rozpatrywanego w teorii dielektryków. Wyniki uzyskane w jego ramach, w zależności od rozważanej charakterysyki, są porównywalne bądź dokładniejsze niż wyniki teorii $\delta\gamma$.

W niniejszej pracy przybliżenie jednopierścieniowe zastosowane zostało dla przypadku sztywnych kul o rozkładzie równowagowym. Do wyznaczenia charakterystyk zawiesin o ułamku objętościowym ϕ niezbędna jest dwuciałowa funkcja korelacji h, którą wyznaczono w ramach przybliżenia Percusa-Yevicka.

Skonstruowany w ten sposób schemat może w dalszej kolejności posłużyć do wyznaczania charakterystyk całej klasy zawiesin złożonych ze sferycznych cząstek. Do kategorii tej zaliczają się między innymi zawiesiny cząstek z oddziaływaniami bezpośrednimi, przy czym informacja o takich oddziaływaniach ma swoje odbicie w funkcji korelacji h. Ponadto wśród zawiesin złożonych ze sferycznych cząstek znajdują się również zawiesiny cząstek o zróżnicowanych strukturach wewnętrznych (np. krople, cząstki porowate). Przejście do obliczeń dla takich układów jest stosunkowo proste, gdyż wymaga jedynie modyfikacji macierzy jednocząstkowej reakcji M.

Dodatek A Opis multipolowy

W niniejszym dodatku przedstawione są rozwiązania jednorodnych równań Stokesa (2.1a, 2.1b). Dodatek ten stanowi jednocześnie opis formalizmu multipolowego używanego w rozprawie.

A.0.1 Tensory kartezjańskie y_{lm}

Zbiór rozwiązań wspomnianych wyżej równań można skonstruować przy pomocy nieredukowalnych (symetrycznych i bezśladowych) tensorów kartezjańskich *l*-tego rzędu \mathbf{y}_{lm} [39]

$$\left[\mathbf{y}_{lm}\right]_{\alpha_{1}\dots\alpha_{l}} = \frac{1}{\gamma_{l}} \frac{1}{l!} \boldsymbol{\nabla}_{\alpha_{1}} \dots \boldsymbol{\nabla}_{\alpha_{l}} r^{l} Y_{lm}\left(\hat{\mathbf{r}}\right), \qquad (A.1)$$

gdzie $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ oznacza harmoniki sferyczne [37], natomiast γ_l wyraża się poniższym wzorem

$$\gamma_l = \sqrt{\frac{(2l+1)!!}{4\pi l!}}.$$
(A.2)

Stałość tensorów \mathbf{y}_{lm} wypływa z faktu że harmoniki sferyczne $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ mają postać wielomianów [97], [35]:

$$Y_{lm}\left(\hat{\mathbf{r}}\right) = \gamma_l \mathbf{y}_{lm} \stackrel{l}{\odot} \hat{\mathbf{r}}^l, \tag{A.3}$$

przy czym symbol $\stackrel{l}{\odot}$ oznacza *l*-krotne zwężenie tensorów, $\hat{\mathbf{r}}^{l}$ - *l*-krotny iloczyn tensorowy:

$$\hat{\mathbf{r}}^{l} = \underbrace{\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}\dots\hat{\mathbf{r}}}_{l \text{ razy}}.$$
(A.4)

Tensory \mathbf{y}_{lm} spełniają relacje ortonormalności [39]

$$\mathbf{y}_{lm}^* \stackrel{l}{\odot} \mathbf{y}_{lm'} = \delta_{mm'}, \quad m, m' = -l, \dots, l.$$
(A.5)

A.0.2 Jawna postać wybranych tensorów y_{lm}

Jawną postać tensorów \mathbf{y}_{lm} wygodnie jest zapisać za pomocą ich rzeczywistych odpowiedników $\mathbf{y}_{lm}^{(R)}$. Zdefiniowane są one według następujących równań [39]:

$$\mathbf{y}_{l0}^{(R)} = \mathbf{y}_{l0},\tag{A.6a}$$

$$\mathbf{y}_{lm}^{(R)} = \sqrt{2} \operatorname{Re}\left(\mathbf{y}_{lm}\right), \qquad \text{dla } m \ge 1,$$
(A.6b)

$$\mathbf{y}_{l-m}^{(R)} = \sqrt{2} \mathrm{Im}\left(\mathbf{y}_{lm}\right), \qquad \text{dla } m \ge 1.$$
(A.6c)

Poniżej przytoczone są tensory $\mathbf{y}_{lm}^{(R)}$ [39] dla
 l=1:

$$\mathbf{y}_{1-1}^{(R)} = \begin{bmatrix} 0\\-1\\0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{y}_{10}^{(R)} = \begin{bmatrix} 0\\0\\1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{y}_{11}^{(R)} = \begin{bmatrix} -1\\0\\0 \end{bmatrix}$$
(A.7)

oraz dla l = 2:

$$\mathbf{y}_{2-2}^{(R)} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0\\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{y}_{2-1}^{(R)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}}\\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix},$$
(A.8)

$$\mathbf{y}_{20}^{(R)} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0\\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0\\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{y}_{21}^{(R)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}}\\ 0 & 0 & 0\\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \end{bmatrix},$$
(A.9)

$$\mathbf{y}_{22}^{(R)} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0\\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$
 (A.10)

1 1

A.0.3 Rozwiązania jednorodnego równania Stokesa

Zupełny zbiór rozwiązań jednorodnego, nieściśliwego równania Stokesa dla pola prędkości i odpowiadające mu pole ciśnienia może być wyrażony w następujący sposób [39], [60]:

$$\mathbf{v}_{lm0}^{+}(\mathbf{r}) = \Gamma_{l} \mathbf{y}_{lm} \overset{l-1}{\odot} \mathbf{r}^{l-1}, \qquad (A.11)$$

$$p_{lm0}^+(\mathbf{r}) = 0,$$
 (A.12)

$$\mathbf{v}_{lm1}^{+}\left(\mathbf{r}\right) = \mathbf{v}_{lm0}^{+}\left(\mathbf{r}\right) \times \mathbf{r}, \qquad (A.13)$$

$$p_{lm1}^+(\mathbf{r}) = 0,$$
 (A.14)

$$\mathbf{v}_{lm2}^{+}\left(\mathbf{r}\right) = \frac{2l+1}{l} \left[\frac{l+3}{2} r^{2} \mathbf{v}_{lm0}^{+}\left(\mathbf{r}\right) - \mathbf{r} \cdot \mathbf{v}_{lm0}^{+}\left(\mathbf{r}\right) \mathbf{r} \right], \qquad (A.15)$$

$$p_{lm2}^{+}(\mathbf{r}) = \eta \frac{(l+1)(2l+1)(2l+3)}{l} \gamma_{l} \mathbf{y}_{lm} \overset{l}{\odot} \mathbf{r}^{l}, \qquad (A.16)$$

gdzie stała Γ_l dana jest wyrażeniem

$$\Gamma_l = l\gamma_l. \tag{A.17}$$

Odpowiadające powyższym rozwiązaniom $\mathbf{v}_{lm\sigma}^+$ funkcje ortogonalne $\mathbf{w}_{lm\sigma}^+$ wyrażają się w postaci [39]:

$$\mathbf{w}_{lm0}^{+} = \frac{1}{2l} r^{-2l+1} \left[-\mathbf{1} + \frac{(2l+3)}{l} \mathbf{\hat{r}} \mathbf{\hat{r}} \right] \cdot \mathbf{v}_{lm0}^{+} \left(\mathbf{r} \right), \qquad (A.18)$$

$$\mathbf{w}_{lm1}^{+} = \frac{1}{l\left(l+1\right)} r^{-2l} \mathbf{v}_{lm0}^{+}\left(\mathbf{r}\right) \times \hat{\mathbf{r}},\tag{A.19}$$

$$\mathbf{w}_{lm2}^{+} = \frac{1}{(l+1)(2l+1)} r^{-2l-1} \left[\mathbf{1} - \frac{2l+1}{l} \hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{r}} \right] \cdot \mathbf{v}_{lm0}^{+} \left(\mathbf{r} \right).$$
(A.20)

A.0.4 Wyprowadzanie niektórych wyrażeń z rozprawy

Wyprowadzenie związków (2.18-2.20) wymaga tylko prostych operacji algebraicznych, jeśli wykorzysta się definicje (2.14) i (2.15-2.17) oraz wyrażenie (A.11) i (A.13). Operacje to zostaną pominięte.

Odnośnie wyprowadzenia równań (2.24-2.25) - wygodnie jest najpierw wyrazić pola prędkości \mathbf{V}_1 oraz $\mathbf{\Omega}_1 \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)$ poprzez kombinacje funkcji multipolowych $\mathbf{v}_{lm\sigma}^+$. W tym celu wykorzystać można reprezentację macierzy jednostkowej postaci

$$1 = \sum_{m=-1}^{1} \mathbf{y}_{1m} \mathbf{y}_{1m}^{*}.$$
 (A.21)

Wówczas uwzględnienie wzorów (A.11) i (A.13) uprawnia do następujących przekształceń:

$$\mathbf{V}_{1} = \sum_{m=-1}^{1} \mathbf{y}_{1m} \mathbf{y}_{1m}^{*} \cdot \mathbf{V}_{1}$$
(A.22)

$$= \frac{1}{\Gamma_1} \sum_{m=-1}^{1} \left(\mathbf{y}_{1m}^* \cdot \mathbf{V}_1 \right) \mathbf{v}_{1m0}^+ \left(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1 \right), \qquad (A.23)$$

$$\boldsymbol{\Omega}_{1} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_{1}) = \sum_{m=-1}^{1} \left(\mathbf{y}_{1m}^{*} \cdot \boldsymbol{\Omega}_{1} \right) \mathbf{y}_{1m} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_{1})$$
(A.24)

$$= \frac{1}{\Gamma_1} \sum_{m=-1}^{1} \left(\mathbf{y}_{1m}^* \cdot \mathbf{\Omega}_1 \right) \mathbf{v}_{1m1}^+ \left(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1 \right).$$
(A.25)

Zastosowanie definicji (2.12) do pola prędkości $\mathbf{U}_1(\mathbf{r}) = \mathbf{V}_1 + \mathbf{\Omega}_1 \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)$ - w którym podstawić należy powyższe wyrażenia - przy wykorzystaniu własności ortonormalności funkcji $\mathbf{v}_{lm\sigma}^+$ i $\mathbf{w}_{lm\sigma}^+$ (2.7), prowadzi do równań (2.24-2.25).

Dodatek B

Macierze hydrodynamiczne

W dodatku tym przedstawione są jawne postacie macierzy hydrodynamicznych wykorzystanych w niniejszej rozprawie.

B.1 Macierz jednocząstkowa M

Do sprecyzowania tej macierzy, zgodnie z wzorami (2.45-2.48), wystarczy podanie składowych macierzy Z_0 , \hat{Z}_0 oraz μ_0 , które znaleźć można w referencji [25]

Macier
z \mathbb{Z}_0 dana jest tam wyrażeniem

$$[Z_0]_{lm\sigma,l'm'\sigma'} = \delta_{ll'}\eta \left(2a\right)^{l+l'+\sigma+\sigma'-1} z_{l,\sigma\sigma'},\tag{B.1}$$

gdzie czynnik $z_{l,\sigma\sigma'}$ definiują następujące wzory:

$$z_{l,00} = \frac{l\left(2l-1\right)\left(2l+1\right)^2}{2^{2l-1}\left(l+1\right)},\tag{B.2}$$

$$z_{l,02} = z_{l,20} = \frac{(2l-1)(2l+1)^2(2l+3)}{2^{2l+2}},$$
(B.3)

$$z_{l,11} = \frac{l\left(l+1\right)\left(2l+1\right)}{2^{2l+1}},\tag{B.4}$$

$$z_{l,22} = \frac{(l+1)\left(2l+1\right)^4 \left(2l+3\right)}{2^{2l+5}l},\tag{B.5}$$

a dla pozostałych, nie wymienionych wyżej wartości σ oraz $\sigma',$ czynnik $z_{l,\sigma\sigma'}$ ma wartość zerową.

Z kolei macier
z \hat{Z}_0 wyraża się równaniem

$$\left[\hat{Z}_{0}\right]_{lm\sigma,l'm'\sigma'} = \delta_{ll'}\eta \left(2a\right)^{l+l'+\sigma+\sigma'-1}\hat{z}_{l,\sigma\sigma'},\tag{B.6}$$

w którym dla $l \ge 2$, $\hat{z}_{l,\sigma\sigma'} = z_{l,\sigma\sigma'}$, natomiast dla l = 1 jedynym nieznikającym elementem \hat{z} jest element

$$\hat{z}_{1,22} = \eta \left(2a\right)^5 \frac{45}{16}.$$
 (B.7)

Macierz $\mu_0 = \left[PZ_0P^T\right]^{-1}$ jest macierzą diagonalną w wszystkich swoich indeksach. W szczególności dla l = 1 i $\sigma = 0$ przyjmuje ona wartość

$$[\mu]_{1m0,1m0} = \frac{2}{9\eta a}, \quad m = -1, 0, 1, \tag{B.8}$$

a dla l=1 oraz $\sigma=1$

$$[\mu]_{1m1,1m1} = \frac{1}{6\eta a^3}, \quad m = -1, 0, 1.$$
(B.9)

B.2 Macierz G

Najistotniejsza część macierzy G zdefiniowanej wzorem (2.59) to jej dolne składowe $G_{dd} = P_d G P_d$. Składowe te oznaczają de facto tensor Oseena w bazie multipolowej, co wyraża definicja (2.51). Rozpisanie wykorzystanej w tej definicji notacji prowadzi do następującego wyrażenia:

$$[G_{dd} (\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)]_{lm\sigma, l'm'\sigma'} = \int d^3 \mathbf{r} \int d^3 \mathbf{r}'$$

 $\times \mathbf{w}_{lm\sigma}^{+*} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \cdot \frac{1}{a} \delta (|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| - a) \mathbf{G} (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{w}_{l'm'\sigma'}^+ (\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j) \frac{1}{a} \delta (|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j| - a) \mathbf{B}.10)$

Zwrócić należy tutaj uwagę, że powyższe wyrażenie jest jednorodone - zależy od różnicy położeń $G_{dd}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = G_{dd}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$. Ponadto ma ono strukturę splotową toteż jego transformata Fouriera może być wyrażona w postaci iloczynu funkcji wchodzących w skład splotu:

$$\left[\hat{G}_{dd}\left(\mathbf{k}\right)\right]_{lm\sigma,l'm'\sigma'} = \hat{\boldsymbol{\omega}}_{lm\sigma}^{*}\left(\mathbf{k}\right) \cdot \hat{\mathbf{G}}\left(\mathbf{k}\right) \cdot \hat{\boldsymbol{\omega}}_{l'm'\sigma'}\left(\mathbf{k}\right), \qquad (B.11)$$

gdzie

$$\hat{\boldsymbol{\omega}}_{lm\sigma}\left(\mathbf{k}\right) = \int d^{3}\mathbf{r} \exp\left(-i\mathbf{k}\mathbf{r}\right) \mathbf{w}_{lm\sigma}^{+}\left(\mathbf{r}\right) \frac{1}{a} \delta\left(|\mathbf{r}|-a\right), \qquad (B.12)$$

zaś transformata Fouriera tensora Oseena, $\hat{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$, ma postać

$$\hat{\mathbf{G}}\left(\mathbf{k}\right) = \frac{1}{\eta k^2} \left(\mathbf{1} - \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}\right). \tag{B.13}$$

Wyznaczenie macierzy G_{dd} sprowadza się w pierwszej kolejności do wyznaczenia funkcji $\hat{\boldsymbol{\omega}}_{lm\sigma}(\mathbf{k})$, co wykonane będzie poniżej. W dalszych obliczeniach opuszczane będą bardziej techniczne przekształcenia.

B.2.1 Wyznaczenie $\hat{\boldsymbol{\omega}}_{lm\sigma}(\mathbf{k})$

Funkcje zespolone $\mathbf{w}^{+}(\mathbf{r})$ można przedstawić w postaci

$$\mathbf{w}_{lm\sigma}^{+}\left(\mathbf{r}\right) = \sum_{u=0,2} \alpha_{l\sigma}^{u}\left(r\right) \mathbf{Y}_{l,l-1+\sigma,m}\left(\hat{\mathbf{r}}\right), \qquad (B.14)$$

gdzie

$$\alpha_{l0}^{0} = \frac{1}{\sqrt{l(2l+1)}} r^{-l}, \qquad \alpha_{l0}^{2} = -\frac{2l+3}{2l} \sqrt{\frac{l+1}{2l+1}} r^{-l}, \alpha_{l1}^{0} = \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} r^{-l-1}, \qquad \alpha_{l1}^{2} = 0,$$
(B.15)
$$\alpha_{l2}^{0} = \frac{1}{\sqrt{(l+1)(2l+1)}} r^{-l-2}, \qquad \alpha_{l2}^{2} = 0.$$

Wynika ze wzorów (A4) i (A6) z pracy [32]. W powyższych wzorach symbol r oznacza długość wektora **r**, natomiast w wyrażeniu (B.14) występują wektorowe harmoniki sferyczne $\mathbf{Y}_{l,l-1+\sigma,m}(\hat{\mathbf{r}})$ [37].

Biorąc pod uwagę równania (B.12) oraz (B.14) ewidentnym jest, że wyznaczenie funkcji $\hat{\omega}_{lm\sigma}(\mathbf{k})$ wymaga policzenia następującej całki:

$$\int d^{3}\mathbf{r} \exp\left(-i\mathbf{k}\mathbf{r}\right) \mathbf{Y}_{l,J,m}\left(\hat{\mathbf{r}}\right) f\left(r\right) \frac{1}{a} \delta\left(|\mathbf{r}|-a\right).$$
(B.16)

Obliczenie tej całki można przeprowadzić przedstawiając w powyższym wzorze wektorowe harmoniki za pomocą harmonik sferycznych $Y_{Jm'}$ ([37], wzory (5.9.10), (3.7.3), (5.9.4))

$$\mathbf{Y}_{l,J,m}\left(\hat{\mathbf{r}}\right) = \sum_{m'=-J}^{J} \sum_{q=-1}^{1} Y_{Jm'}\left(\hat{\mathbf{r}}\right) (-1)^{J-1+m} \left(2l+1\right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{e}_{q} \begin{pmatrix} J & 1 & l \\ m' & q & -m \end{pmatrix}$$
(B.17)

oraz funkcję $\exp(-i\mathbf{kr})$ w następującej postaci ([37], wzór (5.8.3))

$$\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) = 4\pi \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^{j} (-i)^{j} Y_{jm}^{*}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{jm}\left(\hat{\mathbf{k}}\right) j_{j}(kr), \qquad (B.18)$$

gdzie $j_l(x)$ jest sferyczną funkcją Bessela rzędu l. Po wstawieniu tych wyrażeń i skorzystaniu z relacji ortornormalności harmonik sferycznych ([37], wzór (2.5.4)) uzyskuje się wyrażenie postaci

$$\int d\mathbf{r} \exp\left(-i\mathbf{k}\mathbf{r}\right) \mathbf{Y}_{l,J,m}\left(\hat{\mathbf{r}}\right) f\left(r\right) \frac{1}{a} \delta\left(|\mathbf{r}|-a\right) = 4\pi a j_J\left(ka\right) f\left(a\right) \mathbf{Y}_{l,J,m}\left(\hat{\mathbf{r}}\right).$$
(B.19)

Powyższy wynik umożliwia wyrażenie funkcji $\hat{\boldsymbol{\omega}}_{lm\sigma}(\mathbf{k})$ ze wzoru (B.12), przy wykorzystaniu nadto równania (B.14), w postaci

$$\hat{\boldsymbol{\omega}}_{lm\sigma}\left(\mathbf{k}\right) = 4\pi a \sum_{u=0,2} \alpha_{l\sigma}^{u}\left(a\right) \left(-i\right)^{l-1+\sigma+u} j_{l-1\sigma+u}\left(ka\right) \mathbf{Y}_{l,l-1+\sigma,m}\left(\hat{\mathbf{k}}\right). \tag{B.20}$$

Zebranie równań (B.11), (B.13) łącznie z powyższym prowadzi do wyrażenia transformaty Fouriera tensora Oseena w bazie multipolowej \hat{G}_{dd} przez sferyczne funkcje Bessela oraz wektorowe harmoniki. Jest to wygodny punkt wyjścia do wyznaczenia tej wielkoości w przestrzeni położeniowej.

B.3 Tensor Oseena G_{dd} w przestrzeni położeniowej

Dotychczasowe rozważania doprowadziły do wyznaczenia składowych multipolowych tensora Oseena \hat{G}_{dd} w przestrzeni Fouriera. Aby wyznaczyć tensor ten w przestrzeni położeniowej należy policzyć odwrotną transformatę Fouriera \hat{G}_{dd} . Bazując na wyrażeniu (C.25) autor niniejszej rozprawy wyznaczył powyższą macierz G_{dd} dla niektórych składowych l, l' korzystając z programu 'mathematica'. Wyznaczone elementy macierzowe dla przekrywających się konfiguracji sfer, czyli $0 \leq R \leq 2a$, wyrażają się przez wielomiany w R. Z kolei dla nieprzekrywających się konfiguracji, czyli dla $R \geq 2a$, elementy tej macierzy proporcjonalne są do różnych potęg $\frac{1}{R}$.

Poniżej wypisane są dla przykładu składowe multipolowe l = l' = 1, s = s' = 0 macierzy $G_{dd}(\mathbf{R})$ dla wektora $\mathbf{R} = R\mathbf{e}_z$ leżącego na osi z. W tym przypadku tensor ten jest diagonalny w składowej m:

$$[G_{dd} (R\mathbf{e}_{z})]_{110,110} = \begin{cases} \frac{1536a^{5} - 432a^{4}R - 1024a^{3}R^{2} + 600a^{2}R^{3} - 35R^{5}}{3072a^{6}\eta}, & 0 \le R \le 2a \\ \frac{1}{6R\eta}, & R \ge 2a \end{cases}, \\ [G_{dd} (R\mathbf{e}_{z})]_{1-10,1-10} = [G_{dd} (R\mathbf{e}_{z})]_{110,110}, \\ [G_{dd} (R\mathbf{e}_{z})]_{100,100} = \begin{cases} \frac{768a^{5} - 144a^{4}R - 256a^{3}R^{2} + 120a^{2}R^{3} - 5R^{5}}{1536a^{6}\eta} & 0 \le R \le 2a \\ \frac{1}{3R\eta} & R \ge 2a \end{cases}. (B.21)$$

Przeprowadzone przez autora rozprawy obliczenia dla nieprzekrywających się konfiguracji zgadzają sie z wynikami artykułu [46]. Dla przekrywających się konfiguracji (R < 2a) w literaturze dostępne są natomiast całki macierzy G_{dd} (\mathbf{R}) z funkcją Mayera dla sztywnych kul [25]:

$$\left[\int d\mathbf{R} f_M(\mathbf{R}) G_{dd}(\mathbf{R})\right]_{lm\sigma,l'm'\sigma'} = -\left(2a\right)^3 \frac{\delta_{ll'}\delta_{mm'}}{\eta \left(2a\right)^{2l+\sigma+\sigma'-1}} \kappa_{l,\sigma\sigma'},\tag{B.22}$$

gdzie

$$\kappa_{1,00} = \frac{4\pi}{9}, \quad \kappa_{1,02} = \kappa_{1,20} = -\frac{4\pi}{135},$$
(B.23)

$$\kappa_{1,11} = \frac{2\pi}{9}, \quad \kappa_{2,00} = \frac{2\pi}{75},$$
(B.24)

przy czym tutaj również wyniki są zgodne.

Dodatek C

Transformata Fouriera macierzy hydrodynamicznych

C.1 Symetrie macierzy multipolowych

Symetrie odbicia i obrotów, które od samego początku tkwią w równaniach Stokesa, mają doniosłe konsekwencje dla postaci macierzy multipolowych występujących w niniejszej rozprawie. Konsekwencje te opisane zostaną dla tensora Oseena $\mathbf{G}(\mathbf{R})$, w którym to przypadku znanym faktem jest, że symetria odbicia implikuje równanie

$$\mathbf{G}\left(-\mathbf{R}\right) = \mathbf{G}\left(\mathbf{R}\right),\tag{C.1}$$

natomiast symetria obrotów równanie

$$\mathbf{G}\left(\mathbf{OR}\right) = \mathbf{OG}\left(\mathbf{R}\right)\mathbf{O}^{-1}.\tag{C.2}$$

Macierz O oznacza tutaj dowolny obrót w trójwymiarowej przestrzeni.

Sformułowanie powyższych własności symetrii w zespolonej bazie multipolowej, do której przechodzi się z wykorzystaniem wzoru (B.10), wymaga znajomości symetrii funkcji $\mathbf{w}_{lm\sigma}^+(\mathbf{r})$ występujących w tym wzorze. Symetrię odbicia można w tym przypadku wyrazić wzorem

$$\mathbf{w}_{lm\sigma}^{+}\left(-\mathbf{r}\right) = \left(-1\right)^{l+\sigma+1} \mathbf{w}_{lm\sigma}^{+}\left(\mathbf{r}\right), \qquad (C.3)$$

co wynika ze związku $\mathbf{w}_{lm\sigma}^+(\mathbf{r})$ z wektorowymi harmonikami sferycznymi oraz parzystości tychże wektorowych harmonik sferycznych opisanej na stronie 83 referencji [37]. Symetrię obrotu zaś wyrazić można równaniem [61]:

$$\mathbf{w}_{lm\sigma}^{+}\left(\mathbf{O}^{-1}\mathbf{r}\right) = \sum_{m'=-l}^{l} D_{m'm}^{(l)}\left(O\right) \mathbf{O}^{-1}\mathbf{w}_{lm'\sigma}^{+}\left(\mathbf{r}\right), \qquad (C.4)$$

gdzie macierz $D_{m'm}^{(l)}(\alpha,\beta,\gamma)$ wraz z kątami Eulera α,β,γ zdefiniowane są w referencji [37] (strona 7 oraz wzór (4.1.12)). Symbol **O**, jak wyżej, oznacza trójwymiarową macierz obrotu, natomiast $O = [\alpha, \beta, \gamma]$ kąty Eulera odpowiadające temu obrotowi.

W świelte powyższych wzorów, definicji (B.10) oraz unitarności reprezentacji $D_{m,m_1}^{(l)}(O)$, proste przekształcenia algebraiczne wymagane są do wyznaczenia następujących własności symetrii tensora Oseena w bazie multipolowej:

$$[G_{dd}(-\mathbf{R})]_{lm\sigma,l'm'\sigma'} = (-1)^{l+\sigma+l'+\sigma'} [G_{dd}(\mathbf{R})]_{lm\sigma,l'm'\sigma'}, \qquad (C.5)$$

$$\left[G_{dd}\left(\mathbf{OR}\right)\right]_{lm\sigma,l'm'\sigma'} = \sum_{m_1,m_1'} D_{m,m_1}^{(l)}\left(O\right) \left[D_{m',m_1'}^{(l')}\left(O\right)\right]^* \left[G_{dd}\left(\mathbf{R}\right)\right]_{lm_1\sigma,l'm_1'\sigma'}.$$
 (C.6)

Oba wyrażenia odzwierciedlają w pełni odbiciową i obrotową symetrię. Jednakże warto również zauważyć następujące fakty wynikające z postaci funkcji $\mathbf{w}_{lm\sigma}^+(\mathbf{r})$ oraz ich własności transformacyjnych dla tej macierzy rozważanej w przypadku $\mathbf{R} = R\mathbf{e}_z$:

• Macierz $[G_{dd}(R\mathbf{e}_z)]_{lm\sigma,l'm'\sigma'}$ jest diagonalna w indeksach m, m':

$$[G_{dd}(R\mathbf{e}_z)]_{lm\sigma,l'm'\sigma'} = \delta_{m,m'} [G_{dd}(R\mathbf{e}_z)]_{lm\sigma,l'm'\sigma'}.$$
 (C.7)

Fakt powyższy wynika z zastosowania równania (C.6) dla przypadku obrotu obrotu O o kąt ϕ wokół osi z. Wówczas macierz $D_{m,m'}^{(l)}(0,0,\phi)$, zgodnie z równaniem (4.1.12) w referencji [37], wyraża się wzorem $D_{m,m'}^{(l)}(0,0,\phi) = \delta_{m,m'} \exp(im\phi)$, a z racji dowolność kąta ϕ jedynie diagonalne wyrazy macierzy $[G_{dd}(R\mathbf{e}_z)]_{lm\sigma,l'm'\sigma'}$ mogą mieć niezerową wartość.

• Macierz $[G_{dd}(-R\mathbf{e}_z)]_{lm\sigma,l'm'\sigma'}$ związana jest z macierzą $[G_{dd}(R\mathbf{e}_z)]_{lm\sigma,l'm'\sigma'}$ nie tylko poprzez związek (C.5) wynikający z symetrii odbicia, ale również poprzez poniższy związek

$$[G_{dd}(-R\mathbf{e}_z)]_{lm\sigma,l'm\sigma'} = (-1)^{l+l'} [G_{dd}(R\mathbf{e}_z)]_{l-m\sigma,l'-m\sigma'}$$
(C.8)

wynikający z symetrii obrotów. Związek ten uzyskuje się bowiem przy zastosowaniu równania (C.6) dla $\mathbf{R} = R\mathbf{e}_z$ i obrotu O o kąt π wokół osi y mając jednocześnie na uwadze wzory (4.1.12) oraz (4.2.1) z referencji [37].

• Macierz $[G_{dd}(R\mathbf{e}_z)]_{lm\sigma,l'm'\sigma'}$ jest macierzą rzeczywistą. Fakt ten wynika z następującej własności funkji $\mathbf{w}_{lm\sigma}^+(\mathbf{r})$,

$$\mathbf{w}_{lm\sigma}^{+*}\left(\mathbf{r}\right) = \left(-1\right)^{m+\sigma} \mathbf{w}_{l-m\sigma}^{+}\left(\mathbf{r}\right),\tag{C.9}$$

gdyż w zastosowaniu do definicji $[G_{dd}(\mathbf{R})]_{lm\sigma,l'm'\sigma'}$ daje

$$\left[G_{dd}\left(\mathbf{R}\right)\right]_{lm\sigma,l'm'\sigma'}^{*} = \left(-1\right)^{m+\sigma+m'+\sigma'} \left[G_{dd}\left(\mathbf{R}\right)\right]_{l-m\sigma,l'-m'\sigma'}, \qquad (C.10)$$

co przy dalszym ograniczeniu się do $\mathbf{R} = R\mathbf{e}_z$ oraz wykorzystaniu kolejno własności obrotu (C.8) i odbicia (C.5) prowadzi do rezultatu

$$\left[G_{dd}\left(R\mathbf{e}_{z}\right)\right]_{lm\sigma,l'm'\sigma'}^{*} = \left[G_{dd}\left(R\mathbf{e}_{z}\right)\right]_{lm\sigma,l'm'\sigma'}.$$
(C.11)

Należy dodać, że równanie (C.9) jest konsekwencją związku $\mathbf{w}_{lm\sigma}^+$ (\mathbf{r}) z wektorowymi harmonikami sferycznymi (B.14), które z kolei przy wzięciu sprzężenia zespolonego zmieniają liczbę azymutalną zgodnie z poniższym wzorem:

$$\mathbf{Y}_{Jlm}^{*}(\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^{m+J+l+1} \mathbf{Y}_{Jl-m}(\hat{\mathbf{r}}).$$
(C.12)

Ten z kolei wzór można wyprowadzić przy użyciu równań (5.9.10), (5.9.6), (2.5.6), (3.5.17) [37] oraz faktu, że współczynniki Clebscha-Gordana są rzeczywiste, a mogą być niezerowe tylko dla odpowiednich liczb azymutalnych, jak wynika to z wyrażenia (3.6.10) [37].

Poza wymienionymi wyżej własnościami, przydatna również jest symetria Lorentza omawianej macierzy G_{dd} , która wyraża się następującym wzorem

$$[G_{dd}(\mathbf{R})]^{\dagger} = G_{dd}(-\mathbf{R}). \tag{C.13}$$

Symetria Lorentza wypływa z faktu, że w definicji (2.51), po obu stronach tensora Oseena występują te same funkcje multipolowe $\mathbf{w}_{lm\sigma}^+(\mathbf{r})$, a sam tensor spełnia relację

$$\mathbf{G}\left(\mathbf{R}\right) = \left[\mathbf{G}\left(\mathbf{R}\right)\right]^{\dagger}.\tag{C.14}$$

C.2 Transformata Fouriera

Transformata Fouriera macierzy multipolowej zdefiniowana będzie według wzoru

$$\left[\hat{G}_{dd}\left(\mathbf{k}\right)\right]_{lm\sigma,l'm'\sigma'} = \int d^{3}\mathbf{R} \, \exp\left(-i\mathbf{k}\mathbf{R}\right) \left[G_{dd}\left(\mathbf{R}\right)\right]_{lm\sigma,l'm'\sigma'}.$$
(C.15)

Opisane wyżej symetrie odbicia i obrotów macierzy $[G_{dd}(\mathbf{R})]_{lm\sigma,l'm'\sigma'}$ mają zastosowanie również i w przypadku transformaty Fouriera - bez zmian pozostają własności symetrii odbicia oraz obrotów:

$$\left[\hat{G}_{dd}\left(-\mathbf{k}\right)\right]_{lm\sigma,l'm'\sigma'} = \left(-1\right)^{l+\sigma+l'+\sigma'} \left[\hat{G}_{dd}\left(\mathbf{k}\right)\right]_{lm\sigma,l'm'\sigma'},\qquad(C.16)$$

$$\left[\hat{G}_{dd}\left(\mathbf{Ok}\right)\right]_{lm\sigma,l'm'\sigma'} = \sum_{m_1,m_1'} D_{m,m_1}^{(l)}\left(O\right) \left[D_{m',m_1'}^{(l')}\left(O\right)\right]^* \left[\hat{G}_{dd}\left(\mathbf{k}\right)\right]_{lm_1\sigma,l'm_1'\sigma'}, \quad (C.17)$$

natomiast symetria Lorentza przyjmuje formę

$$\left[\hat{G}_{dd}\left(\mathbf{k}\right)\right]^{\dagger} = \hat{G}_{dd}\left(\mathbf{k}\right), \qquad (C.18)$$

gdzie symbol † oznacza sprzężenie hermitowskie. Trzy powyższe wzory są prostym wnioskiem z równań (C.5), (C.6) oraz (C.13) w zastosowaniu do definicji transformaty wprowadzonej wyżej.

Obliczanie transformaty Fouriera upraszcza się w znacznym stopniu po uwzględnieniu symetrii obrotowej macierzy multipolowych. Aby unaocznić ten fakt, należy wykorzystać własność (C.6) w równaniu (C.15). W konsekwencji, po odpowiednich przekształceniach omówionych niżej, transformata Fouriera dla wektora falowego \mathbf{k} leżącego na osi z wyraża się następującym wzorem:

$$\begin{bmatrix} \hat{G}_{dd} \left(k \mathbf{e}_{z} \right) \end{bmatrix}_{lm\sigma,l'm'\sigma'} = 4\pi \sum_{l_{1}=|l-l'|}^{l} \sum_{m_{1}=-l}^{l} \sum_{m'_{1}=-l'}^{l'} (-1)^{m'-m'_{1}} (-i)^{l_{1}} (2l_{1}+1) \begin{pmatrix} l & l' & l_{1} \\ m & -m' & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & l_{1} \\ m_{1} & -m'_{1} & 0 \end{pmatrix} \times \int_{0}^{\infty} dRR^{2} j_{l_{1}} \left(kR \right) \left[G_{dd} \left(R \mathbf{e}_{z} \right) \right]_{lm_{1}\sigma,l'm'_{1}\sigma'}.$$
(C.19)

Uproszczenie transformaty Fouriera uwidacznia się tutaj poprzez fakt, że trójwymiarowa całka w transformacie Fouriera zredukowana została do jednowymiarowej transformaty Hankela [21], w której występuje sferyczna funkcja Bessela $j_{l_1}(kR)$.

Wyprowadzenie powyższego równania należy zacząć od rozpisania transformaty Fouriera (C.15), która dla wektora \mathbf{k} na osi z w sferycznym układzie współrzędnych wyraża się wzorem

$$\left[\hat{G}_{dd} \left(k \mathbf{e}_{z} \right) \right]_{lm\sigma,l'm'\sigma'}$$

$$= \int_{0}^{\infty} dR \int_{0}^{\pi} d\theta \int_{0}^{2\pi} d\phi R^{2} \sin \theta \exp \left(-ikR \cos \theta \right) \left[G_{dd} \left(\mathbf{R} \left(R, \theta, \phi \right) \right) \right]_{lm\sigma,l'm'\sigma'}.$$
(C.20)

Wektor $\mathbf{R}(R, \theta, \phi)$ zależny od zmiennych całkowania należy w dalszej kolejności wyrazić jako iloczyn wektora $R\mathbf{e}_z$ i odpowiedniej macierzy obrotu $\mathbf{O}(\alpha, \beta, \gamma)$ scharakteryzowanej wprowadzonymi wyżej kątami Eulera. Wartości tych kątów można wydedukować na podstawie wzoru (4.1.1) w referencji [37] wraz z opisem - są to odpowiednio kąty $\alpha = 0, \beta = \theta, \gamma = \phi$. Mamy zatem równość $\mathbf{R}(R, \theta, \phi) = \mathbf{O}(0, \theta, \phi) R\mathbf{e}_z$, a wykorzystanie własności symetrii (C.6) pozwala na następujące zapisanie występującej w ostatnim równaniu macierzy multipolowej:

$$\left[G_{dd}\left(\mathbf{R}\left(R,\theta,\phi\right)\right)\right]_{lm\sigma,l'm'\sigma'} = \sum_{m_1,m_1'} D_{m,m_1}^{(l)}\left(0,\theta,\phi\right) \left[D_{m',m_1'}^{(l')}\left(0,\theta,\phi\right)\right]^* \left[G_{dd}\left(R\mathbf{e}_z\right)\right]_{lm_1\sigma,l'm_1'\sigma'}.$$
(C.21)

W dalszej kolejności czynnik fourierowski $\exp(-ikR\cos\theta)$ należy zapisać w postaci nieskończonej sumy

$$\exp\left(-ikR\cos\theta\right) = \sum_{l_1=0}^{\infty} \left(-i\right)^{l_1} \left(2l_1+1\right) j_{l_1}\left(kR\right) D_{00}^{(l_1)}\left(0,\theta,\phi\right),\tag{C.22}$$

którą to postać uzyskuje się ze wzorów (2.5.6), (5.8.1) oraz (4.1.25) z referencji [37].

Uwzględnienie dwóch ostatnich wyrażeń we wzorze (C.20) daje

$$\begin{bmatrix} \hat{G}_{dd} (k\mathbf{e}_{z}) \end{bmatrix}_{lm\sigma,l'm'\sigma'}$$

$$= \int_{0}^{\infty} dRR^{2} \sum_{l_{1}=0}^{\infty} (-i)^{l_{1}} (2l_{1}+1) j_{l_{1}} (kR) [G_{dd} (R\mathbf{e}_{z})]_{lm_{1}\sigma,l'm'_{1}\sigma'} \times$$

$$\sum_{m_{1},m'_{1}} \int_{0}^{\pi} d\theta \int_{0}^{2\pi} d\phi \sin \theta D_{00}^{(l_{1})} (0,\theta,\phi) D_{m,m_{1}}^{(l)} (0,\theta,\phi) \left[D_{m',m'_{1}}^{(l')} (0,\theta,\phi) \right]^{*}.$$
 (C.23)

W ostatnim kroku należy wykonać całkowanie po zmiennych kątowych, które uzyskuje się przy wykorzystaniu wzorów (4.6.2), (4.1.12) oraz (4.2.7) [37] otrzymując w wyniku

$$\int_{0}^{\pi} d\theta \int_{0}^{2\pi} d\phi \sin \theta D_{00}^{(l_{1})}(0,\theta,\phi) D_{m,m_{1}}^{(l)}(0,\theta,\phi) D_{-m',-m'_{1}}^{(l')}(0,\theta,\phi)$$

$$= 4\pi \delta_{m,m'} \begin{pmatrix} l & l' & l_{1} \\ m & -m' & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & l_{1} \\ m_{1} & -m'_{1} & 0 \end{pmatrix}, \qquad (C.24)$$

gdzie pojawiają się współczynniki 3*j*. Z uwagi na własność tych współczynników, że liczby azymutalne muszą sumować się do zera, inaczej współczynnik 3*j* redukuje się - delta Kroneckera występująca w powyższym wzorze jest zbędna. Uwzględnienie powyższej całki prowadzi ostatecznie do szukanego wyrażenia (C.19).

Wyrażenie na transformatę odwrotnę wyprowadza się w analogiczny sposób. Jedyne różnice to zamiana czynnika urojonego *i* na -i oraz czynnik $\frac{1}{(2\pi)^3}$ występujący we wzorze na transformatę odwrotną $\left[\hat{G}_{dd}\left(\mathbf{R}\right)\right]_{lm\sigma,l'm'\sigma'} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \left[\hat{G}_{dd}\left(\mathbf{k}\right)\right]_{lm\sigma,l'm'\sigma'} \exp\left(i\mathbf{kR}\right)$:

$$[G_{dd} (R\mathbf{e}_{z})]_{lm\sigma,l'm'\sigma'} = \frac{1}{2\pi^{2}} \sum_{l_{1}=|l-l'|}^{|l+l'|} \sum_{m_{1}=-l}^{l} \sum_{m'_{1}=-l'}^{l'} (-1)^{m'-m'_{1}} (i)^{l_{1}} (2l_{1}+1) \begin{pmatrix} l & l' & l_{1} \\ m & -m' & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & l_{1} \\ m_{1} & -m'_{1} & 0 \end{pmatrix} \times \int_{0}^{\infty} dkk^{2} j_{l_{1}} (Rk) \left[\hat{G}_{dd} (k\mathbf{e}_{z}) \right]_{lm_{1}\sigma,l'm'_{1}\sigma'}.$$
(C.25)

Dodatek D

Rozwiązanie równań - przybliżenie jednopierścieniowe

W niniejszym dodatku zawarte są szczegółowe informacje o sposobie rozwiązywania równań występujących w ramach przybliżenia jednopierścieniowego. Są to równania wymienione w schemacie (7.33) wraz z relacją przybliżoną (8.40). Przypomnijmy, że w rozdziale 9 zostały poruszone trzy aspekty numerycznego rozwiązywania tych równań, mianowicie: obcięcie macierzy hydrodynamicznych, dyskretyzacja funkcji oraz iteracyjna metoda rozwiązywania przytoczonego układu. Poniżej aspekty te zostały omówione kolejno w sposób szczegółowy.

D.1 Obcięcie macierzy hydrodynamicznych

Jak zaznaczono w rozdziale 9 w programie numerycznym koniecznym jest wprowadzenie obcięcia multipolowego LL macierzy hydrodynamicznych, gdyż macierze te są nieskończeniewymiarowe.

Krótkoczasowe charakterystyki zawiesin wyznaczono z wykorzystaniem procedury ekstrapolacji parametru LL do wartości $LL = \infty$. Procedura ta objaśniona zostanie na przykładzie współczynnika samodyfuzji dla ułamka objętościowego zawiesiny $\phi = 40\%$. Obliczenia przeprowadzono dla parametrów obcięcia $LL = 4, \ldots, 12$. Na rysunku D.1 wykreślono współczynnik samodyfuzji D_s^s/D_0 w zależności od następującej funkcji parametru obcięcia: $(\log LL/LL)^3$. Można zaobserwować, że dla coraz większych LL (coraz mniejszych $(\log LL/LL)^3$) punkty zaczynają układać się na prostej. Współczynnik samodyfuzji dla $LL = \infty$ wyznaczony został jako miejsce przecięcia prostej przechodzącej przez punkty odpowiadające współczynnikom samodyfuzji dla LL = 11 oraz LL = 12 z osią pionową.

Podobne zachowanie można stwierdzić dla każdej długości wektora falowego q w przypadku czynnika hydrodynamicznego oraz dla współczynnika lepkości efektywnej (rysunek D.2), toteż i tutaj procedurę ekstrapolacji zastosowano.



Rysunek D.1: Przybliżenie jednopierścieniowe: współczynnik samodyfuzji D_s^s/D_0 w funkcji obcięcia multipolowego $(\log LL/LL)^3$. Ułamek objętościowy zawiesiny $\phi = 40\%$.



Rysunek D.2: Przybliżenie jednopierścieniowe: współczynnik lepkości efektywnej η_{eff}/η w funkcji obcięcia multipolowego $(\log LL/LL)^3$. Ułamek objętościowy zawiesiny $\phi = 40\%$.

D.2 Dyskretyzacja

W świetle rozdziału 9.2.3, w obliczeniach numerycznych wystąpią funkcje jednej zmiennej.

W programie komputerowym stworzonym przez autora niniejszej rozprawy w celu rozwiązania równań, przywołane wyżej funkcje zdyskretyzowano (wprowadzono siątkę punktów) oraz zastosowano parametr obcięcia R_{max} - prowadząc obliczenia dla coraz gęstszej siatki punktów wraz ze zwiększaniem parametru obcięcia R_{max} . Punkty siatki ξ_i dla $i = 0, \ldots, NN$ określone były równaniem

$$\xi_0 = 0, \tag{D.1}$$

$$\xi_i = \xi_1 \exp[\alpha (i-1)], \quad \text{dla } i = 1, \dots, NN,$$
 (D.2)

w którym stałą α wyznaczono z warunku, aby pierwszy i ostatni przedział siatki były równe: $\xi_1 = \xi_{NN} - \xi_{NN-1}$. Wartości ξ_1 oraz NN determinują zatem punkty siatki. W obliczeniach numerycznych wykorzystywano siatki punktów scharakteryzowane wartościami ξ_1 oraz NN umieszczonymi w poniższej tabeli. Tabela ta zawiera również parametr obcięcia $R_{\text{max}} = \xi_{NN}$ określony przez ostatni punkt siatki.

$1/\xi_1$ $[1/(2a)]$	NN	$R_{\rm max} = \xi_{NN}$	[2a]
2	512	54.901	
3	1024	64.937	
4	2048	87.597	
5	4096	127.050	

Należy zwrócić uwagę na fakt, że siatki występujące w powyższej tabeli wypisano w kolejności od siatki najrzadszej i obejmującej najmniejszy obszar do siatki najgęstszej obejmującej obszar największy.

Zależność charakterystyk zawiesin od wyboru siatki zostanie zaprezentowana najpierw na przykładzie czynnika hydrodynamicznego dla ułamka objętościowego 40% oraz parametru obcięcia LL = 12. Wykres na rysunku D.3 zawiera czynnik hydrodynamiczny wyznaczony dla siatek wypisanych w tabeli powyżej, Wykres ten w pierwszej kolejności wskazuje, że wyniki numeryczne stabilizują się wraz ze zwiększaniem gęstości siatki.

Analogiczny wykres dla współczynnika lepkości efektywnej - rysunek D.4 - również wskazuje, że rezultaty obliczeń numerycznych stabilizują się.

Za wystarczającą uznano siatkę scharakteryzowaną parametrem $2a\xi_1 = 1/4$ (por. tabela na stronie 129). W celu oszacowania błędu wypływającego z powyższego wyboru przyjmijmy założenie, że błąd w wyznaczaniu danej wielkości, spowodowany wyborem tej siatki, jest rzędu różnicy wartości wynikających z wyboru siatki o $2a\xi_1 = 1/4$ oraz o $2a\xi_1 = 1/5$. W świetle tego założenia, dla ułamka objętościowego $\phi = 40\%$, błąd względny w wyznaczaniu współczynnika lepkości efektywnej jest rzędu 1%, natomiast dla współczynnika sedymentacji wynosi on około 3%. Wartości tych błędów wynikają z danych na wykresach z rysunków D.3 oraz D.4. Analogiczne dane dla ułamka objętościowego zawiesiny $\phi = 35\%$ - rysunek D.5 sugerują znacznie mniejszy błąd względny.



Rysunek D.3: Przybliżenie jednopierścieniowe: czynnik hydrodynamiczny w funkcji wektora falowego dla różnych siatek przyjętych w obliczeniach numerycznych. Ułamek objętościowy zawiesiny $\phi = 40\%$, parametr obcięcia LL = 12.



Rysunek D.4: Przybliżenie jednopierścieniowe: współczynnik lepkości efektywnej η_{eff}/η w funkcji parametru obcięcia $(2a/R_{\rm max})^3$ charakteryzującym siatki punktów przyjętych w obliczeniach numerycznych (tabela). Ułamek objętościowy zawiesiny $\phi = 40\%$, parametr obcięcia LL = 12.



Rysunek D.5: Przybliżenie jednopierścieniowe: czynnik hydrodynamiczny w funkcji wektora falowego dla różnych siatek przyjętych w obliczeniach numerycznych. Ułamek objętościowy zawiesiny $\phi = 35\%$, parametr obcięcia LL = 12.

Reasumując, na podstawie przywołanych tu wykresów należy stwierdzić, że wyniki numeryczne stabilizują się wraz ze zmianą parametru obcięcia siatki. Nadto wyznaczone charakterystyki zawiesiny obarczone są z tego powodu błędem względnym rzędu 1-3% dla ułamka objętościowego $\phi = 40\%$, a znacznie mniejszym błędem dla $\phi = 35\%$ oraz niższych ułamków objętościowych.

D.3 Iteracyjna metoda rozwiązywania układu

Rozważany układ równań rozwiązywano metodą iteracyjną zadając najpierw pewne początkowe wartości wszystkich niewiadomych elementów macierzy występujących w tych równaniach, a następnie wyznaczając je kolejno z przytoczonego układu równań. Miarą zbieżności tej procedury była zmiana czynnika hydrodynamicznego $h_i(q)$ po kolejnych iteracjach. Stwierdzono, że po kilku iteracjach różnica między kolejnymi wartościami czynnika hydrodynamicznego $h_{i+1}(q) - h_i(q)$ zachowuje się jak wyrazy w ciągu geometrycznym, co można zapisać następująco

$$\sup_{q} |h_{i+1}(q) - h_i(q)| \approx \sup_{q} |h_i(q) - h_{i-1}(q)| \Delta, \quad \text{po kilku iteracjach.}$$
(D.3)

Najwyższa zaobserwowana wartość czynnika $|\Delta|$ to około 0.7. Iteracje przerywano w momencie spełnienia warunku $\sup_{q} |h_i(q) - h_{i-1}(q)| < 10^{-4}$.

Dodatek E

Teoria $\delta \gamma$ Beenakkera-Mazura

E.1 Sformulowanie teorii $\delta \gamma$

Sformułowanie teorii $\delta \gamma$ częściowo zostało przedstawione w rozdziale 10.3, a dodatek ten stanowi jego kontynuację.

Warto najpierw zwrócić uwagę na odpowiedniość między otrzymanymi tam wyrażeniami, a równaniami z oryginalnych prac Bennakera i Mazura. Po pierwsze równania (10.9) i (10.11) odpowiadają równaniom (3.2) oraz (3.3) z referencji [17], chociaż z pewną istotną różnicą. Różnica ta polega na tym, że równania występujące w wymienionej referencji zawierają tylko samokorelacje diagonalne, co opisane jest szerzej na stronie 355 przywołanego artykułu. W równaniach (10.9) i (10.11) występują zarówno samokorelacje diagonalne i niediagonalne jest to pierwszy z dwóch punktów, gdzie autor niniejszej rozprawy dokonuje wyjście poza obliczenia Beenakkera i Mazura.

Po drugie, wyrażenie (10.12) odpowiada formule (B.10) z referencji [14].

E.2 Współczynniki transportu i czynnik hydrodynamiczny - drugi rząd

E.2.1 Lepkość efektywna

W tym paragrafie przedstawione zostanie rozwinięcie we fluktuacjach równania (10.14) do drugiego rzędu, na którym opierał się Bennakker przy wyznaczaniu lepkości efektywnej zawiesiny.

Najniższe wyrazy w rozwinięciu we fluktuacjach wzoru (10.14) mają postać

$$G_{eff} = G_{eff}^{(0)} + G_{eff}^{(1)} + G_{eff}^{(2)} + \dots,$$
(E.1)

przy czym

$$G_{eff}^{(0)} = G_{\langle \mathcal{M}_R \rangle},\tag{E.2}$$

co odpowiada wyrażeniu (6.13) z artykułu [14], pierwszy rząd rozwinięcia nie daje wkładu, bo $G_{eff}^{(1)} = 0$, a następny wyraz ma postać

$$G_{eff}^{(2)} = G_{\langle \mathcal{M}_R \rangle} \left\langle \left(\mathcal{M}_R - \langle \mathcal{M}_R \rangle \right) \tilde{G}_{\langle \mathcal{M}_R \rangle} \left(\mathcal{M}_R - \langle \mathcal{M}_R \rangle \right) \right\rangle \tilde{G}_{\langle \mathcal{M}_R \rangle}.$$
(E.3)

Ten z kolei wzór odpowiada wyrażeniu (6.14) z referencji [14].

E.2.2 Współczynnik samodyfuzji

Naturalnym sposobem wyznaczenia współczynnika samodyfuzji jest obliczenie granicy $\lim_{q\to\infty} \langle \hat{T} \rangle(\mathbf{q})$, ale Beenakker i Mazur postąpili w inny sposób. Współczynnik samodyfuzji wyznaczyli z operatora $\langle \tilde{G} \left(1 - M\tilde{G}\right)^{-1} \mathcal{M} \rangle$, dla równych sobie zmiennych całkowych (porównaj wzór (3.16) [16]). Zastosowanie wzoru (10.12) prowadzi do następującego wyrażenia na ten operator

$$\left\langle \tilde{G}\left(1-\mathcal{M}\tilde{G}\right)^{-1}\mathcal{M}\right\rangle = \left\langle G_{\langle\mathcal{M}_R\rangle}\left[1-\left(\mathcal{M}_R-\langle\mathcal{M}_R\rangle\right)\tilde{G}_{\langle\mathcal{M}_R\rangle}\right]^{-1}\mathcal{M}_R\right\rangle.$$
 (E.4)

Współczynnik samodyfuzji można wyrażić przez macierz d wyrażającą się przez powyższy operator dla równych zmiennych całkowania:

$$d = nM + nM \left[G_{\langle \mathcal{M}_R \rangle} \left\langle \left[1 - \left(\mathcal{M}_R - \langle \mathcal{M}_R \rangle \right) \tilde{G}_{\langle \mathcal{M}_R \rangle} \right]^{-1} \right\rangle \left\langle \mathcal{M}_R \right\rangle \right] (\mathbf{r}, \mathbf{r})$$
(E.5)

$$+nM\left[G_{\langle \mathcal{M}_R\rangle}\left\langle \left[1-\left(\mathcal{M}_R-\langle \mathcal{M}_R\rangle\right)\tilde{G}_{\langle \mathcal{M}_R\rangle}\right]^{-1}\left(\mathcal{M}_R-\langle \mathcal{M}_R\rangle\right)\right\rangle\right](\mathbf{r},\mathbf{r}),\quad(E.6)$$

czego odpowiednikiem w przypadku omawianej teorii Beenakkera-Mazura jest wzór (3.11) w pracy [17].

Po rozpisaniu szeregu geometrycznego w powyższym wyrażeniu otrzymujemy rozwinięcia we fluktuacjach. Mamy zatem

$$d = d^{(0)} + d^{(1)} + d^{(2)} + \dots,$$
 (E.7)

gdzie

$$d^{(0)} = nM + \mathcal{M} \left[G_{\langle \mathcal{M}_R \rangle} \left\langle \mathcal{M}_R \right\rangle \right] (\mathbf{r}, \mathbf{r}) , \qquad (E.8)$$

$$d^{(1)} = 0 (E.9)$$

$$d^{(2)} = d_2^{(2)} + d_3^{(2)}, (E.10)$$

przy czym

$$d_{2}^{(2)} = \mathcal{M}\left[G_{\langle \mathcal{M}_{R} \rangle}\left\langle \left(\mathcal{M}_{R} - \langle \mathcal{M}_{R} \rangle\right) \tilde{G}_{\langle \mathcal{M}_{R} \rangle}\left(\mathcal{M}_{R} - \langle \mathcal{M}_{R} \rangle\right)\right\rangle\right](\mathbf{r}, \mathbf{r}), \qquad (E.11)$$

$$d_{3}^{(2)} = \mathcal{M}\left[G_{\langle \mathcal{M}_{R} \rangle}\left\langle \left(\mathcal{M}_{R} - \langle \mathcal{M}_{R} \rangle\right) \tilde{G}_{\langle \mathcal{M}_{R} \rangle}\left(\mathcal{M}_{R} - \langle \mathcal{M}_{R} \rangle\right)\right\rangle \tilde{G}_{\langle \mathcal{M}_{R} \rangle}\left\langle \mathcal{M}_{R} \rangle\right](\mathbf{r}, \mathbf{r}). \quad (E.12)$$

E.2.3 Czynnik hydrodynamiczny

Czynnik hydrodynamiczny w wymienionej tu publikacji [17] wyrażony jest jako suma dwóch wkładów

$$H(q) = \frac{D_s}{D_0} + \text{wkład od } \left\langle \mathcal{T}_{off}^{(2)} \right\rangle.$$
(E.13)

Pierwszy z nich związany jest ze współczynnikiem samodyfuzji wyznaczonym zgodnie z procedurą przedstawioną w poprzednim paragrafie, drugi zaś zawiera wkłady typu 'off' wyznaczone w drugim rzędzie rozwinięcia we fluktuacjach operatora $\langle T \rangle$:

$$\left\langle \mathcal{T}_{off}^{(2)} \right\rangle = \left\langle \left(\mathcal{M} - \left\langle \mathcal{M} \right\rangle \right) G_{\left\langle \mathcal{M}_R \right\rangle} \left(\mathcal{M}_R - \left\langle \mathcal{M}_R \right\rangle \right) \right\rangle \Big|_{off} + \dots,$$
 (E.14)

gdzie symbol ... oznacza wyrazy, które ze względu na swój nieściśliwy charakter nie dają wkładu do czynnika hydrodynamicznego.

Reasumując uwzględnienie wyrazów do drugiego rzędu w rozwinięciu we fluktu
acjach: propagator efektywny G_{eff} przyjmie postać

$$G_{eff} \approx G_{eff}^{(0)} + G_{eff}^{(2)},$$
 (E.15)

macier
zd, przez którą wyraża się współczynnik samodyfuzj
i $D_s,$ dana będzie wyrażeniem

$$d \approx d^{(0)} + d^{(2)}$$
 (E.16)

a czynnik hydrodynamiczny:

$$H(q) = \left[\text{wkład od } d^{(0)} + d^{(2)} \right] + \left[\text{wkład od } \left\langle \mathcal{T}_{off}^{(2)} \right\rangle \right].$$
(E.17)

Wielkości występujące w powyższych równaniach dane są odpowiednio wzorami (E.2, E.3, E.8, E.10).

E.3 Przybliżenia w obliczeniach Beenakkera i Mazura

W oryginalnych pracach Beenakkera i Mazura dokonuje się trzech przybliżeń.

Pierwsze przybliżenie dotyczy obcięcia rozwinięcia we fluktuacjach na drugim rzędzie, omówione wyżej.

Drugie przybliżenie dotyczy macierzy $G^s_{\langle \mathcal{M}_R \rangle}$. W oryginalnej teorii Beenakkera-Mazura macierz ta zawiera jedynie wyrazy diagonalne, co symboliczne zapisane będzie następująco:

$$G_{\langle \mathcal{M}_R \rangle}^{s \text{ Mazur-Beenakker}}\left(\mathbf{r}, \mathbf{r}'\right) = \begin{cases} G_{\langle \mathcal{M}_R \rangle}\left(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\right) \Big|_{diagonal} & \text{dla } \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 \\ 0 & \text{dla } \mathbf{r}_1 \neq \mathbf{r}_2 \end{cases} .$$
(E.18)

Diagonalność ta musi być rozumiana w kontekscie tensorów wprowadzonych w pracach wymienionych wyżej autorów (strona 355 referencji [17]).

Trzecie przybliżenie dotyczy obcięcia macierzy hydrodynamicznych w niektórych wyrażeniach we wzorach (E.11,E.12) oraz również w równaniach (10.9) i (10.10).

Niniejsza praca wychodzi poza dwa ostatnie przybliżenia - zatem jedynym przybliżeniem jest obcięcie rozwinięcia we fluktuacjach na drugim rzędzie.

E.4 Opis rozwiązania równań w teorii $\delta\gamma$

E.4.1 Struktura układu równań

Z matematycznego punktu widzenia wszystkie równania w teorii $\delta\gamma$ występujące w niniejszym dodatku zawierają operacje algebraiczne na macierzach hydrodynamicznych i funkcjach oraz sploty tych macierzy. Sploty w przestrzeni Fouriera wyrazić można za pomocą zwykłego złożenia macierzy. Z tego powodu kluczowym punktem programu rozwiązującego ten układ jest możliwość obliczania transformaty Fouriera macierzy hydrodynamicznych, gdyż wówczas obliczenia sprowadzą się jedynie do operacji algebraicznych. Szczegóły dotyczące obliczania transformaty Fouriera macierzy hydrodynamicznych opisane są w dodatku (C).

E.4.2 Obcięcie macierzy hydrodynamicznych

Równania występujące w teorii $\delta\gamma$ opierają się na macierzach hydrodynamicznych M oraz G opisanych w rozdziale B. Macierze te numerowane są indeksami $l = 1, 2, \ldots, \infty$; $m = -l, \ldots, l$ oraz $\sigma = 0, 1, 2$ - są to zatem macierze nieskończone i w obliczeniach numerycznych konieczne jest ich obcięcie. Obcięcie to polega na pominięciu elementów macierzy o l > LL, gdzie LL nazywane będzie parametrem obcięcia multipolowego. Obliczenia zostały przeprowadzone dla różnych parametrów obcięcia LL; nadto przeprowadzona została procedura ekstrapolacji do $LL = \infty$, co szczegółowo zostanie opisane dalej.

Procedura ekstrapolacji objaśniona zostanie na przykładzie współczynnika samodyfuzji dla ułamka objętościowego zawiesiny $\phi = 45\%$. Obliczenia przeprowadzono dla parametrów obcięcia $LL = 4, \ldots, 12$. Na rysunku E.1 wykreślono współczynnik samodyfuzji D_s^s/D_0 w zależności od następującej funkcji parametru obcięcia $(\log LL)^2/LL^3$. Można zaobserwować, że dla coraz większych LL (coraz mniejszych $(\log LL)^2/LL^3$) punkty zaczynają układać się na prostej. Współczynnik samodyfuzji dla $LL = \infty$ wyznaczony został jako miejsce przecięcia prostej przechodzącej przez punkty odpowiadające współczynnikom samodyfuzji dla LL = 11 oraz LL = 12 z osią pionową.

Podobne zachowanie można stwierdzić dla każdej długości wektora falowego q w przypadku czynnika hydrodynamicznego oraz dla współczynnika lepkości efektywnej (rysunek E.2), toteż i tutaj procedurę ekstrapolacji zastosowano.



Rysunek E.1: Teoria $\delta\gamma$: współczynnik samodyfuzji D_s^s/D_0 w funkcji obcięcia multipolowego $(\log LL)^2/LL^3$. Ułamek objętościowy zawiesiny $\phi = 45\%$.



Rysunek E.2: Teoria $\delta\gamma$: współczynnik lepkości efektywnej η_{eff}/η w funkcji obcięcia multipolowego $\left(\log LL\right)^2/LL^3$. Ułamek objętościowy zawiesiny $\phi=45\%$.

E.4.3 Dyskretyzacja

Macierz $G(\mathbf{R})$ - podstawowa macierz występująca w rozważanych w rozprawie równaniach jest funkcją położenia \mathbf{R} mogącego wskazywać dowolny punkt przestrzeni. Z symetrii obrotowej wynika, że znajomość tej macierzy dla położenia na przykład na osi z, to jest $G(R\mathbf{e}_z)$ dla $R \ge 0$, pozwala na jej wyznaczenie w dowolnym punkcie (patrz dodatek C). Analogiczna sytuacja ma miejsce w przestrzeni Fouriera (również dodatek C). Nadto, dzięki przywołanej tu własności symetrii obrotowej, trójwymiarowa transformata Fouriera macierzy hydrodynamicznych może zostać zredukowana do jednowymiarowej transformaty Hankela [21] upraszczając znacznie obliczenia numeryczne. Działania wymagane do rozwiązania relewantnych równań, w świetle powyższego, redukują się do działań na jednowymiarowych funkcjach zależnych od jednej zmiennej.

W programie komputerowym stworzonym przez autora niniejszej rozprawy w celu rozwiązania równań, przywołane wyżej funkcje zdyskretyzowano (wprowadzono siątkę punktów) oraz zastosowano parametr obcięcia R_{max} - prowadząc obliczenia dla coraz gęstszej siatki punktów wraz ze zwiększaniem parametru obcięcia R_{max} . Wprowadzone siatki są takie jak w przypadku rozwinięcia pierścieniowego, co opisane zostało w dodatku D

Zależność charakterystyk zawiesin od wyboru siatki zostanie zaprezentowana najpierw na przykładzie czynnika hydrodynamicznego dla ułamka objętościowego 45% oraz parametru obcięcia LL = 12. Wykres na rysunku E.3 zawiera czynnik hydrodynamiczny wyznaczony dla siatek wypisanych w tabeli powyżej.

Wykres ten w pierwszej kolejności wskazuje, że wyniki numeryczne stabilizują się wraz ze zwiększaniem gęstości siatki. Nadto czynnik hydrodynamiczny wyznaczony w przypadku dwóch ostatnich siatek zmienia się w sposób znikomy. Warto w tym miejscu dopowiedzieć, że charakter macierzy i obliczeń występujących w równaniach w teorii $\delta\gamma$ pozwala przypuszczać, że wyniki będą się szybko stabilizowały wraz ze zwiększaniem parametru obcięcia.

Analogiczny wykres dla współczynnika lepkości efektywnej - rysunek E.4 - również wskazuje, że rezultaty obliczeń numerycznych stabilizują się. Różnica w lepkości efektywnej między rezultatami obliczeń dla dwóch najgęstszych siatek (scharakteryzowanych parametrami $2a\xi_1 = \frac{1}{4}$ oraz $2a\xi_1 = \frac{1}{5}$) wynosi około 0.01η , toteż można się spodziewać, że poprzestanie na siatce o $\xi_1 = \frac{1}{4}$ powoduje błąd względny w wyznaczeniu lepkości rzędu 0.2% dla ułamka objętościowego $\phi = 45\%$.

Ta właśnie siatka została wykorzystana do wyznaczenia wykresu na rysunku E.1 i również do wyznaczenia charakterystyk zawiesin dla pozostałych ułamków objętościowych.

Warto dodać, że zarówno w przypadku czynnika hydrodynamicznego jak i lepkości efektywnej obserwuje się mniejszą zależność od siatki wraz z malejącymi ułamkami objętościowymi zawiesiny.



Rysunek E.3: Teoria $\delta\gamma$: czynnik hydrodynamiczny w funkcji wektora falowego dla różnych siatek przyjętych w obliczeniach numerycznych. Ułamek objętościowy zawiesiny $\phi = 45\%$, parametr obcięcia LL = 12.



Rysunek E.4: Teoria $\delta\gamma$: współczynnik lepkości efektywnej η_{eff}/η w funkcji parametru obcięcia $(2a/R_{\rm max})^5$ charakteryzującym siatki punktów przyjętych w obliczeniach numerycznych (tabela). Ułamek objętościowy zawiesiny $\phi = 45\%$, parametr obcięcia LL = 12.

E.4.4 Iteracyjna metoda rozwiązywania układu

Układ równań występujący w teorii $\delta\gamma$, dany wyrażeniami (10.9-10.11) rozwiązywano metodą iteracyjną. Oznacza to, że zadano najpierw pewne początkowe wartości wszystkich niewiadomych elementów macierzy występujących w równaniach ($\mathcal{M}_R, G_{\langle \mathcal{M}_R \rangle}, G_{\langle \mathcal{M}_R \rangle}^s$), a następnie wyznaczano je kolejno - z przytoczonego układu równań. Miarą zbieżności tej procedury była zmiana transformaty Fouriera macierzy \mathcal{M}_R po kolejnych iteracjach. Stwierdzono, że po kilku iteracjach różnica między kolejnymi wartościami elementów tej macierzy (norma supremum; oznaczana $\|\ldots\|_{sup}$) zachowuje się jak wyrazy w ciągu geometrycznym, co można zapisać następująco

$$\left\|\hat{\mathcal{M}}_{R,i+2} - \hat{\mathcal{M}}_{R,i+1}\right\|_{\sup} \approx \left\|\hat{\mathcal{M}}_{R,i+1} - \hat{\mathcal{M}}_{R,i}\right\|_{\sup} \Delta, \quad \text{po kilku iteracjach,} \quad (E.19)$$

gdzie $\hat{\mathcal{M}}_{R,i}$ oznacza transformatę Fouriera macierzy \mathcal{M}_R wyznaczoną po *i*-tej iteracji. Najwyższa zaobserwowana wartość czynnika $\Delta \approx 0.5$, co gwarantuje szybką zbieżność metody iteracyjnej. Iterację przerywano w momencie spełnienia warunku $\left\|\hat{\mathcal{M}}_{R,i} - \hat{\mathcal{M}}_{R,i-1}\right\|_{\sup} < 10^{-5}$. Warunek ten w zależności od przypadku osiągany był po kilku, maksymalnie po kilkunastu iteracjach.

E.5 Wyniki przybliżenia rozwinięcia w zrenormalizowanych fluktuacjach do drugiego rzędu

Wyniki uzyskane w ramach omawianego przybliżenia znajdują się w rozdziale 10. Opis tam występujący uzupełniony będzie poniżej krótkim omówieniem znaczenia obcięcia multipolowego macierzy hydrodynamicznych.

Przypomnijmy, że w tabeli na stronie 102 znajdują się rezultaty oryginalnych prac Beenakkera i Mazura oraz rezultaty obliczeń autora niniejszej rozprawy. Rozbieżności między przywołanymi podejściami wskazują, jak ważną rolę w fizyce zawiesin odgrywają w obliczeniach wyższe multipole. Rola ta staje się jeszcze bardziej wyraźna, jeśli weźmiemy pod uwagę fakt, że w obliczeniach Beenakkera i Mazura autorzy częściowo wzięli pod uwagę wszystkie multipole macierzy hydrodynamicznych, a częściowo stosowali obcięcie multipolowe, miejscami nawet do LL = 2 (przybliżenie dipolowe).

Aby w pełni unaocznić rolę wyższych multipoli w obliczeniach dotyczących zawiesin, warto przytoczyć wykres współczynnika samodyfuzji dla różnych parametrów obcięcia LL umieszczony na rysunku E.5. Należy zwrócić tutaj uwagę, że wyniki współczynnika samodyfuzji dla LL = 5 w dużym stopniu pokrywają się z obliczeniami Beenakkera i Mazura (tabela powyżej) - oryginalne prace tych autorów zawierają obcięcie macierzy hydrodynamicznych podobnego typu.


Rysunek E.5: Teoria $\delta\gamma$: zależność odwrotności współczynnika samodyfuzji, D_0/D_s^s , od ułamka objętościowego dla różnych wartości obcięcia multipolowego. Liczby umieszczone przy krzywych oznaczją odpowiadające tym krzywym wartości współczynnika samodyfuzji D_s^s/D_0 dla ułamka objętościowego $\phi = 45\%$.

Dodatek F

Rozwiązanie równań - uogólnione przybliżenie Clausiusa-Mossottiego

Rezultaty wyznaczone w ramach uogólnionego przybliżenia Clausiusa-Mossottiego przedstawione na rysunkach 10.4 oraz 10.5 zostały uzyskane podobnie, jak w przypadku przybliżenia jednopierścieniowego: równania w schemacie danym formułą (7.26) uzupełnione o relację domykającą (10.16) rozwiązano z wykorzystaniem programu komputerowego stworzonego przez autora niniejszej rozprawy. Obliczenia prowadzono dla różnych siatek (tabela na stronie 129) oraz parametru obcięcia LL w zakresie takim, jak w przypadku przybliżenia jednopierścieniowego. W dalszej kolejności zastosowano procedurę ekstrapolacji czynnika hydrodynamicznego oraz lepkości efektywnej ze względu na parametr LL (z tą różnicą, że do ekstrapolacji wykorzystano funkcję 1/ $(LL (\log LL)^3)$, gdyż wówczas wartości współczynnika samodyfuzji oraz lepkości efektywnej zaczynają układać się na prostej. Przykłady tej procedury dla współczynnia samodyfuzji oraz lepkości efektywnej zaprezentowane są na rysunkach F.1 i F.2. Zależność zaś wyników od przyjętej siatki jest mniejsza niż w teorii $\delta\gamma$ (rys F.3 oraz F.4), toteż siatkę scharakteryzowaną parametrem $2a\xi_1 = 1/4$ uznano za wystarczającą i na podstawie obliczeń dla tejże siatki przeprowadzono procedurę ekstrapolacji parametru LL wyznaczając czynnik hydrodynamiczny oraz lepkość efektywną.

Należy dodać, że rozważany układ równań rozwiązywano metodą iteracyjną. Oznacza to, że zadano najpierw pewne początkowe wartości wszystkich niewiadomych elementów macierzy występujących w równaniach (są to macierze G_{eff} , B, X_{RCM} , A, T_{RCM}^{irr} , T), a następnie wyznaczano je kolejno - z przytoczonego układu równań. Miarą zbieżności tej procedury była zmiana czynnika hydrodynamicznego po kolejnych iteracjach. Stwierdzono, że po kilku iteracjach różnica między kolejnymi wartościami czynnika hydrodynamicznego zachowuje się jak wyrazy w ciągu geometrycznym, co można zapisać następująco

$$\sup_{q} |h_{i+1}(q) - h_i(q)| \approx \sup_{q} |h_i(q) - h_{i-1}(q)| \Delta, \quad \text{po kilku iteracjach,} \quad (F.1)$$

gdzie $h_i(q)$ oznacza czynnik hydrodynamiczny wyznaczony po *i*-tej iteracji, natomiast symbol



Rysunek F.1: Uogólnione przybliżenie Clausiusa-Mossottiego: współczynnik samodyfuzji D_s^s/D_0 w funkcji obcięcia multipolowego 1/ $(LL (\log LL)^3)$. Ułamek objętościowy zawiesiny $\phi = 40\%$.

 $\sup_q f(q)$ oznacza największą wartość funkcji f(q)spośród możliwych wartości q(w programie rozważano wartości zdyskretyzowane). Najwyższa zaobserwowana wartość czynnika Δ to około 0.7. Iteracje przerywano w momencie spełnienia warunku $\sup_q |h_i(q) - h_{i-1}(q)| < 10^{-4}$.



Rysunek F.2: Uogólnione przybliżenie Clausiusa-Mossottiego: współczynnik lepkości efektywnej η_{eff}/η w funkcji obcięcia multipolowego $1/(LL(\log LL)^3)$. Ułamek objętościowy zawiesiny $\phi = 40\%$.



Rysunek F.3: Uogólnione przybliżenie Clausiusa-Mossottiego: czynnik hydrodynamiczny w funkcji wektora falowego dla różnych siatek przyjętych w obliczeniach numerycznych. Ułamek objętościowy zawiesiny $\phi = 40\%$, parametr obcięcia LL = 12.



Rysunek F.4: Uogólnione przybliżenie Clausiusa-Mossottiego: współczynnik lepkości efektywnej η_{eff}/η w funkcji parametru obcięcia $(2a/R_{\rm max})^3$ charakteryzującym siatki punktów przyjętych w obliczeniach numerycznych (tabela). Ułamek objętościowy zawiesiny $\phi = 40\%$, parametr obcięcia LL = 12.

Dodatek G

Wybrane oznaczenia

Symbol	Znaczenie	Strona
$\mathbf{v}\left(\mathbf{r} ight)$	pole prędkości zawiesiny	24
$\left[v\left(\mathbf{R}\right)\right]_{lm\sigma}$	pole prędkości zawiesiny w bazie multipolowej	32
$\mathbf{v}_{0}\left(\mathbf{r} ight)$	przepływ zewnętrzny cieczy	25
$\left[v_0\left(\mathbf{R}\right)\right]_{lm\sigma}$	przepływ zewnętrzny cieczy w bazie multipolowej	27
\mathbf{V}_i	prędkość translacyjna i -tej cząstki	13
$\mathbf{U}_{i}\left(\mathbf{r} ight)$	pole prędkości dla <i>i</i> -tej cząstki	24
$\left[U\left(\mathbf{R}_{i}\right)\right]_{lm\sigma}$	pole prędkości i -tej cząstki w bazie multipolowej	27
\widetilde{U}	dwa najniższe multipole U	29
$\left< \mathbf{V}\left(\mathbf{R} ight) ight>$	średnia prędkość cząstek	38
$oldsymbol{\Omega}_i$	prędkość kątowa i -tej cząstki	13
$\mathbf{F}_{0}\left(\mathbf{r} ight)$	rozkład sił zewnętrznych działających na płyn (ze znakiem '-')	12
$oldsymbol{F}_i$	całkowita zewnętrzna siła działająca na $i\text{-}\mathrm{t}$ ą cząstkę	27
$oldsymbol{T}_i$	całkowity moment zewnętrznej siły działającej na $i\text{-tą}$ cząstkę	27
$\mathbf{F}_{i}\left(\mathbf{r} ight)$	rozkład sił indukowanych na powierzchni cząstki i	24
$[F(\mathbf{R}_i)]_{lm\sigma}$	rozkład sił indukowanych na cząstce i w bazie multipolowej	27
\widetilde{F}	dwa najniższe multipole siły	29
\mathbf{D}_i	dipolowy, symetryczny i bezśladowy moment siły $\mathbf{F}_{i}\left(\mathbf{r} ight)$	27
$G_{dd}\left(\mathbf{R},\mathbf{R}'\right)$	tensor Oseena w bazie multipolowej	32
$G\left(\mathbf{R},\mathbf{R}' ight)$	tensor Oseena w bazie multipolowej (notacja zwarta)	33
$S\left(i ight)$	reakcja <i>i</i> -tej cząstki	30
$s\left(\mathbf{R} ight)$	gęstość reakcji zawiesiny	37
$S_I(C;\mathbf{r},\mathbf{r'})$	wszystkie sekwencje jednoblokowe	46
f_M	funkcja Mayera dla sztywnych kul	72

Symbol	Znaczenie	Strona
$\psi_{0}\left(\mathbf{R} ight)$	pole zewnętrzne	30
$\psi\left(\mathbf{R} ight)$	pole zawiesiny	33
T	operator wiążący średnią reakcję zawiesiny z polem zewnętrznym	38
T^{irr}	operator wiążący średnią reakcję zawiesiny z polem średnim	38
G_{eff}	propagator efektywny	38
$n\left(\mathbf{R} ight)$	jednocząstkowa funkcja rozkładu	39
B	sekwencje diagonalne w operatorze T	39
A	sekwencje pozadiagonalne w operatorze T	39
X	sekwencje pozadi agonalne w operatorze T^{irr}	48
$g_s(C_1 \ldots C_s)$	funkcje korelacji	57,65
$b\left(C_{1} \ldots C_{b}\right)$	blokowa funkcja rozkładu	46
$H\left(C_{1} \ldots C_{b}\right)$	blokowe funkcje korelacji	66
T_{CM}^{irr}	operator Clausiusa-Mossottiego	73
T_{RCM}^{irr}	zrenormalizowany operator Clausiusa-Mossottiego	74
X_{RCM}	sekwencje pozadi agonalne operatora T_{RCM}^{irr}	75
X_{nov}	nieprzekrywające konfiguracje pierwszej i ostatniej cząstki w X_{RCM}	77
X_{ov}	przekrywające konfiguracje pierwszej i ostatniej cząstki w X_{RCM}	77

Bibliografia

- G.C. Abade, B. Cichocki, M.L. Ekiel-Jeżewska, G. Nägele, and E. Wajnryb. Short-time dynamics of permeable particles in concentrated suspensions. *The Journal of chemical physics*, 132:014503, 2010.
- [2] B.J. Ackerson, SE Paulin, B. Johnson, W. van Megen, and S. Underwood. Crystallization by settling in suspensions of hard spheres. *Physical Review E*, 59(6):6903, 1999. sedym.
- [3] Andrzej R. Altenberger, John S. Dahler, and Matthew V. Tirrell. A mean-field theory of suspension viscosity. *Macromolecules*, 18(12):2752–2755, 1985.
- [4] E. Wajnryb B. Cichocki, M. L. Ekiel-Jeżewska. Lubrication corrections for threeparticle contribution to short-time self-diffusion coefficients in colloidal dispersions. *J. Chem. Phys.*, 111:3265–3273, 1999.
- [5] R. Balescu. Equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics. NASA STI/Recon Technical Report A, 76:32809, 1975.
- [6] A.J. Banchio and G. N agele. Short-time transport properties in dense suspensions: From neutral to chargestabilized colloidal spheres. *The Journal of chemical physics*, 128:104903, 2008.
- [7] GK Batchelor. Sedimentation in a dilute dispersion of spheres. Journal of fluid mechanics, 52(02):245–268, 1972.
- [8] GK Batchelor. Transport properties of two-phase materials with random structure. Annual Review of Fluid Mechanics, 6(1):227–255, 1974.
- [9] G.K. Batchelor. An introduction to fluid dynamics. Cambridge Univ Pr, 2000.
- [10] GK Batchelor and JT Green. The determination of the bulk stress in a suspension of spherical particles to order c2. *Journal of Fluid Mechanics*, 56(03):401–427, 1972.
- [11] D. Bedeaux. The effective shear viscosity for two-phase flow. *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*, 121(1-2):345–361, 1983.

- [12] D. Bedeaux. The effective viscosity for a suspension of spheres. Journal of Colloid and Interface Science, 118(1):80–86, 1987.
- [13] D. Bedeaux, R. Kapral, and P. Mazur. The effective shear viscosity of a uniform suspension of spheres. *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*, 88(1):88–121, 1977.
- [14] C. W. J. Beenakker. The effective viscosity of a concentrated suspension of spheres (and its relation to diffusion). *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*, 128(1-2):48–81, 1984.
- [15] C. W. J. Beenakker and P. Mazur. Diffusion of spheres in a concentrated suspension: Resummation of many-body hydrodynamic interactions. *Physics Letters A*, 98(1-2):22–24, 1983.
- [16] C. W. J. Beenakker and P. Mazur. Self-diffusion of spheres in a concentrated suspension. *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*, 120(3):388–410, 1983.
- [17] C. W. J. Beenakker and P. Mazur. Diffusion of spheres in a concentrated suspension ii. *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*, 126(3):349–370, 1984.
- [18] K. Benes, P. Tong, and B.J. Ackerson. Sedimentation, Péclet number, and hydrodynamic screening. *Physical Review E*, 76(5):56302, 2007. sedymentacja.
- [19] J. Bergenholtz, F. M. Horn, W. Richtering, N. Willenbacher, and N. J. Wagner. Relationship between short-time self-diffusion and high-frequency viscosity in charge-stabilized dispersions. *Phys. Rev. E*, 58(4):R4088–R4091, Oct 1998. Dself, visc.
- [20] J. Blawzdziewicz, E. Wajnryb, and M. Loewenberg. Hydrodynamic interactions and collision efficiencies of spherical drops covered with an incompressible surfactant film. *Journal of Fluid Mechanics*, 395:29–59, 1999.
- [21] N. Bleistein and R.A. Handelsman. Asymptotic expansions of integrals. Harcourt College Pub, 1975.
- [22] Howard Brenner. Navier-stokes revisited. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 349(1-2):60 – 132, 2005.
- [23] Z. Cheng, J. Zhu, P.M. Chaikin, S.E. Phan, and W.B. Russel. Nature of the divergence in low shear viscosity of colloidal hard-sphere dispersions. *Physical Review E*, 65(4):41405, 2002.
- [24] T.C. Choy. *Effective medium theory: principles and applications*. Oxford University Press, USA, 1999.

- [25] B. Cichocki, ML Ekiel-Jeżewska, P. Szymczak, and E. Wajnryb. Three-particle contribution to sedimentation and collective diffusion in hard-sphere suspensions. *The Journal* of *Chemical Physics*, 117:1231, 2002.
- [26] B. Cichocki and BU Felderhof. Renormalized cluster expansion for multiple scattering in disordered systems. *Journal of Statistical Physics*, 51(1):57–76, 1988.
- [27] B. Cichocki and BU Felderhof. Sedimentation and self-diffusion in suspensions of spherical particles. *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*, 154(2):213–232, 1989.
- [28] B. Cichocki and BU Felderhof. Linear viscoelasticity of semidilute hard-sphere suspensions. *Physical Review A*, 43(10):5405–5411, 1991.
- [29] B. Cichocki and BU Felderhof. Hydrodynamic friction coefficients of coated spherical particles. *The Journal of chemical physics*, 130:164712, 2009.
- [30] B. Cichocki, BU Felderhof, and R. Schmitz. Hydrodynamic interactions between two spherical particles. *PhysicoChem. Hyd*, 10:383–403, 1988.
- [31] B. Cichocki, BU Felderhof, and R. Schmitz. The effective viscosity of suspensions and emulsions of spherical particles. *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*, 154(2):233–256, 1989.
- [32] B. Cichocki, RB Jones, R. Kutteh, and E. Wajnryb. Friction and mobility for colloidal spheres in Stokes flow near a boundary: The multipole method and applications. *The Journal of Chemical Physics*, 112:2548, 2000.
- [33] Bogdan Cichocki, Maria L. Ekiel-Jeżewska, and E. Wajnryb. Three-particle contribution to effective viscosity of hard-sphere suspensions. J. Chem. Phys, 119:606, 2003.
- [34] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe. Quantum mechanics. vol. 1-2. New York, 1977.
- [35] JAR Coope and RF Snider. Irreducible cartesian tensors. II. General formulation. *Journal* of Mathematical Physics, 11:1003, 1970.
- [36] J.K.G. Dhont. An introduction to dynamics of colloids. Elsevier, 2003.
- [37] A.R. Edmonds. Angular momentum in quantum mechanics. Princeton Univ Pr, 1996.
- [38] A. Einstein and R. Fürth. Investigations on the Theory of the Brownian Movement. Dover Pubns, 1956.

- [39] M. L. Ekiel-Jeżewska and E. Wajnryb. Precise multipole method for calculating hydrodynamic interactions between spherical particles in the Stokes flow, in: Theoretical Methods for Micro Scale Viscous Flows, , Transworld Research Network. Research Signpost; François Feuillebois and Antoine Sellier (Eds.), 2009.
- [40] BU Felderhof. Force density induced on a sphere in linear hydrodynamics:: I. Fixed sphere, stick boundary conditions. *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*, 84(3):557–568, 1976.
- [41] B.U. Felderhof. Hydrodynamics of suspensions. Fundamental problems in statistical mechanics VII: proceedings of the Seventh International Summer School on Fundamental Problems in Statistical Mechanics, Altenburg, FR Germany, June 18-30, 1989, page 225, 1990.
- [42] BU Felderhof. Effect of fluid compressibility on the flow caused by a sudden impulse applied to a sphere immersed in a viscous fluid. *Physics of Fluids*, 19:126101, 2007.
- [43] BU Felderhof. Flow caused by a square force pulse applied to a sphere immersed in a viscous incompressible fluid. *Physics of Fluids*, 19:093102, 2007.
- [44] BU Felderhof, GW Ford, and EGD Cohen. Cluster expansion for the dielectric constant of a polarizable suspension. *Journal of Statistical Physics*, 28(1):135–164, 1982.
- [45] BU Felderhof, GW Ford, and EGD Cohen. The Clausius-Mossotti formula and its nonlocal generalization for a dielectric suspension of spherical inclusions. *Journal of Statistical Physics*, 33(2):241–260, 1983.
- [46] BU Felderhof and RB Jones. Displacement theorems for spherical solutions of the linear Navier–Stokes equations. *Journal of Mathematical Physics*, 30:339, 1989.
- [47] Kraft Foods. Tłumaczenie patentu ep1514908. sposób wytwarzania płynnych stężonych układów zawiesinowych i produkty wytwarzane za pomocš tego sposobu. 2004.
- [48] S. Gallier, D. Gragson, R. Jiménez-Flores, and D. Everett. Using Confocal Laser Scanning Microscopy To Probe the Milk Fat Globule Membrane and Associated Proteins. *Journal* of agricultural and food chemistry, 58(7):4250–4257, 2010. zdjecie mleka w doktoracie.
- [49] MA Goldshtik. Viscous-flow paradoxes. Annual Review of Fluid Mechanics, 22(1):441– 472, 1990.
- [50] S.R. Groot and P. Mazur. Non-equilibrium thermodynamics. Dover Pubns, 1984.
- [51] J.P. Hansen and I.R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Academic press, 2006.

- [52] I.M. Jánosi, T. Tél, D.E. Wolf, and J.A.C. Gallas. Chaotic particle dynamics in viscous flows: The three-particle Stokeslet problem. *Physical Review E*, 56(3):2858–2868, 1997.
- [53] DJ Jeffrey and Y. Onishi. Calculation of the resistance and mobility functions for two unequal rigid spheres in low-Reynolds-number flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 139:261– 290, 1984.
- [54] S. Kim and S.J. Karrila. Microhydrodynamics: principles and selected applications. Butterworth-Heinemann Boston, 1991.
- [55] John G. Kirkwood. Statistical mechanics of fluid mixtures. The Journal of Chemical Physics, 3(5):300–313, 1935.
- [56] I.M. Krieger and T.J. Dougherty. A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Journal of Rheology*, 3:137–152, 1959. semiempirynczy wzor na lepkosc.
- [57] A. J. C. Ladd. Hydrodynamic transport coefficients of random dispersions of hard spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 93:3484, 1990.
- [58] AJC Ladd and R. Verberg. Lattice-Boltzmann simulations of particle-fluid suspensions. Journal of Statistical Physics, 104(5):1191–1251, 2001.
- [59] O. A. Ladyzhenskaya, Richard A. Silverman, Jacob T. Schwartz, and Jacques E. Romain. The mathematical theory of viscous incompressible flow. *Physics Today*, 17(2):57–58, 1964.
- [60] H. Lamb. Hydrodynamics. Cambridge Univ Pr, 1997.
- [61] G. J. Lubarski. Teoria grup i jej zastosowania w fizyce. PWN, 1961.
- [62] P. Mazur and D. Bedeaux. A generalization of faxén's theorem to nonsteady motion of a sphere through an incompressible fluid in arbitrary flow. *Physica*, 76(2):235 246, 1974.
- [63] E. Meeron. Nodal expansions. Distribution functions, potentials of average force, and the Kirkwood superposition approximation. *Physics of Fluids*, 1:139, 1958.
- [64] C. I. Mendoza and I. Santamaría-Holek. The rheology of hard sphere suspensions at arbitrary volume fractions: An improved differential viscosity model. *The Journal of chemical physics*, 130:044904, 2009.
- [65] MAJ Michels. The convergence of integral expressions for the effective properties of heterogeneous media. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 157(1):377– 381, 1989.
- [66] F. Mohos. Confectionery and Chocolate Engineering: Principles and Applications. Wiley-Blackwell, 2009.

- [67] M. Muthukumar and K.F. Freed. On the Stokes problem for a suspension of spheres at nonzero concentrations. II. Calculations for effective medium theory. *The Journal of Chemical Physics*, 70:5875, 1979.
- [68] G. N agele. The Physics of Colloidal Soft Matter. Centre of Excellence for Advanced Materials and Structures, 2004.
- [69] T.W. Oppel, W.K. Myers, and C.S. Keefer. The Sedimentation Rate of the Red Blood Cells in Various Types of Arthritis. *Journal of Clinical Investigation*, 12(2):291, 1933.
- [70] S. E. Paulin and B. J. Ackerson. Observation of a phase transition in the sedimentation velocity of hard spheres. *Physical review letters*, 64(22):2663–2666, 1990.
- [71] J.K. Percus and G.J. Yevick. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates. *Physical Review*, 110(1):1–13, 1958.
- [72] J. M. Peterson and M. Fixman. Viscosity of polymer solutions. The Journal of Chemical Physics, 39:2516, 1963. rozwiniecie wirialne lepkosci m.in. twardych kul.
- [73] C. Pozrikidis. Boundary integral and singularity methods for linearized viscous flow. Cambridge Univ Pr, 1992.
- [74] P.M.V. Résibois and M. De Leener. Classical kinetic theory of fluids. Wiley New York, 1977.
- [75] W.B. Russel, WB Russel, D.A. Saville, and W.R. Schowalter. Colloidal dispersions. Cambridge Univ Pr, 1992.
- [76] K. Sadlej. *Korelacje przestrzenne sedymentujšcych czšstek*. PhD thesis, Uniwersytet Warszawski, 2007.
- [77] K. Sadlej, E. Wajnryb, and M. L. Ekiel-Je' zewska. Hydrodynamic interactions suppress deformation of suspension drops in poiseuille flow. *The Journal of Chemical Physics*, 133:054901, 2010.
- [78] M. Sahimi. *Heterogeneous materials*. Springer, 2003.
- [79] N. Saitô. Concentration dependence of the viscosity of high polymer solutions. IJ Phys. Soc. Jpn, 5:4–8, 1950.
- [80] R. Schmitz and BU Felderhof. Creeping flow about a spherical particle. *Physica A:* Statistical and Theoretical Physics, 113(1-2):90–102, 1982.
- [81] P. N. Segre, O. P. Behrend, and P. N. Pusey. Short-time brownian motion in colloidal suspensions: Experiment and simulation. *Phys. Rev. E*, 52(5):5070–5083, Nov 1995.

- [82] PN Segre and PN Pusey. Scaling of the dynamic scattering function of concentrated colloidal suspensions. *Physical review letters*, 77(4):771–774, 1996.
- [83] Toshiyuki Shikata and Dale S. Pearson. Viscoelastic behavior of concentrated spherical suspensions. Journal of Rheology, 38(3):601–616, 1994.
- [84] A. Sierou and J.F. Brady. Accelerated Stokesian dynamics simulations. Journal of Fluid Mechanics, 448(-1):115–146, 2001.
- [85] M. Smoluchowski. O oddziaływaniu wzajemnem kul poruszajšcych się w ośrodku lepkim. Rozprawy Wydziału matematyczno przyrodniczego Polskiej Akademii Umiejętności w Krakowie, Serja A, 51:3–5, 1911.
- [86] G.G. Stokes. On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums. Pitt Press, 1851.
- [87] P. Szymczak and B. Cichocki. A diagrammatic approach to response problems in composite systems. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2008:–01025, 2008.
- [88] S. Torquato. Random Heterogeneous Materials. Microstructure and Macroscopic Properties. Interdisciplinary Applied Mathematics. 16. New York, NY: Springer, 2002.
- [89] S. Torquato. Optimal design of heterogeneous materials. Annual Review of Materials Research, 40(1):101–129, 2010.
- [90] T.G.M. Van de Ven. *Colloidal hydrodynamics*. Academic Press London, 1989.
- [91] J. C. van der Werff and C. G. de Kruif. Hard-sphere colloidal dispersions: The scaling of rheological properties with particle size, volume fraction, and shear rate. *Journal of Rheology*, 33(3):421–454, 1989.
- [92] JC Van der Werff, CG De Kruif, C. Blom, and J. Mellema. Linear viscoelastic behavior of dense hard-sphere dispersions. *Physical Review A*, 39(2):795–807, 1989.
- [93] N.G. van Kampen. Stochastic processes in physics and chemistry. North Holland, 1992.
- [94] W. Van Megen, RH Ottewill, SM Owens, and PN Pusey. Measurement of the wavevector dependent diffusion coefficient in concentrated particle dispersions. *The Journal* of chemical physics, 82:508, 1985.
- [95] W. Van Megen and S. M. Underwood. Tracer diffusion in concentrated colloidal dispersions. iii. mean squared displacements and self-diffusion coefficients. *The Journal of Chemical Physics*, 91:552, 1989.

- [96] John Veysey and Nigel Goldenfeld. Simple viscous flows: From boundary layers to the renormalization group. *Rev. Mod. Phys.*, 79(3):883–927, Jul 2007.
- [97] E. Wajnryb, P. Szymczak, and B. Cichocki. Brownian dynamics: divergence of mobility tensor. *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*, 335(3-4):339–358, 2004.
- [98] MS Wertheim. Dielectric constant of non-polar fluids. Molecular Physics, 25(1):211–223, 1973.
- [99] J.Z. Xue, E. Herbolzheimer, MA Rutgers, WB Russel, and PM Chaikin. Diffusion, dispersion, and settling of hard spheres. *Physical review letters*, 69(11):1715–1718, 1992.