

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВЯЗКОСТИ

Л. А. РОТТ

Вычисление кинетических коэффициентов конденсированной системы представляет актуальную задачу статистической физики решение которой сопряжено с большими и еще неустраняемыми трудностями. Однако возможность представления кинетических характеристик системы через автокорреляционные функции — несомненный успех теории (см., например, Сб. [1]).

Здесь нам понадобятся известные результаты Кирквуда по вычислению коэффициента трения отдельной молекулы в системе не слишком удаленной от состояния термодинамического равновесия [2]. Указанный коэффициент трения (ξ) выражается через интеграл от автокорреляционной функции

$$\xi = \frac{1}{3kT} \int_0^{\infty} \langle \bar{K}(0)\bar{K}(s) \rangle ds, \quad (1)$$

где \bar{K} — сила действующая в момент s на избранную молекулу жидкости со стороны остальных молекул системы, T — температура k — постоянная Больцмана, $\langle \dots \rangle$ означает статистическое усреднение по равновесным состояниям.

В свою очередь, интеграл правой части (1) можно представить как $\langle \bar{K}^2 \rangle \tau$ (для состояний удаленных от критической точки). Под τ имеется в виду среднее время релаксации для силы \bar{K} . Средний квадрат силы \bar{K} можно приближенно вычислить с помощью известной радиальной функции распределения [3]. Но отсутствие нужных сведений о ней и определяет характер основных трудностей теории и не позволяет прийти к конечным результатам.

Все же, используя экспериментально определенную радиальную функцию распределения, в работе [3] было оцене-

но время релаксации τ . Как оказалось, для простых жидкостей оно совпадает со значением следующим из тепловых оценок.

В настоящем сообщении рассмотрим возможность усреднения корреляционной функции в статистическом методе условных распределений (о последнем см., например, [4]) и вытекающие отсюда следствия.

Пусть в избранном молекулярном объеме около координаты q^1 находится произвольная частица, а в остальных молекулярных объемах также не более как по одной частице. Таким состоянием конденсированной системы, определяющим основное значение конфигурационного интеграла, соответствует функция распределения F_{11} (рассматриваемое приближение именуется как приближение F_{11}). Тогда среднее значение динамической величины вида интересующего нас квадрата силы $\bar{K}(|q^1 - q^2|)$ определяется с помощью функции распределения $F_{11}(q^2/q^1)$ (имеется в виду, что фиксированная точка q^1 принадлежит избранному молекулярному объему v_1 , а q^2 — остальному объему системы $V - v_1$; причем интегрирование будет производиться по координате q^2).

Функцию условного распределения $F_{11}(q^2/q^1)$ можно выразить через функции $F_{11}(q^1)$ и $F_{11}^{(1)}(q^1, q^2)$. (Напомним, что выражение $F_{11}^{(1)} dq^1 dq^2$ означает вероятность того, что в избранных двух объемах v_1 и v_2 соответственно около координат $q^1 \in v_1$ и $q^2 \in v_2$ находятся произвольные две молекулы, а положение остальных частиц учитывается также как и функцией F_{11}):

$$F_{11}(q^2/q^1) = \frac{F_{11}^{(1)}(q^1, q^2)}{F_{11}(q^1)} \quad (2)$$

Далее функцию $F_{11}^{(1)}$ удобно аппроксимировать в виде [4, 5]

$$F_{11}^{(1)}(q^1, q^2) = \frac{1}{v} \varphi(|q^1 - q^2|) F_{11}(q^1) \quad (3)$$

Такое представление позволило ранее найти явное выражение для одинарной функции распределения F_{11} . Это, в свою очередь, дало возможность установить приближенное условие фазового превращения (что соответствует обращению в нуль функции F_{11}). Из последнего и следует дополнительное уравнение для функции φ , дающей важную информацию о свойствах системы. Так линии фазовых переходов для системы с точечным взаимодействием соответствует уравнение

$$-4\pi \int_{r_0}^{\infty} \left\{ \int \frac{d\phi(r)}{dr} \varphi(r) dr \right\} r^2 dr = kT v, \quad (4)$$

где ϕ — парный потенциал, r_0 — радиус молекулярного объема $v \left(\frac{4}{3} \pi r_0^3 = v \right)$, $r = |q_0^1 - q^2|$ (q_0^1 — координаты центра сферы v_1).

Как было показано, в первом приближении для функции ϕ можно принять линейную зависимость, т. е.

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r \leq a \\ \frac{r-a}{b-a} & a < r \leq b \\ 1 & r > b \end{cases} \quad (5)$$

Тогда согласно уравнению (4) температура фазового перехода равна (если принять для ϕ потенциал Леннарда-Джонса с параметрами ϵ и σ) при $r_0 > a$

$$T = -\frac{\epsilon}{k} \delta g \left\{ \frac{2\delta}{33\beta(\beta-\alpha)} \left[5\beta^9 - \alpha^8(27\beta - 22\alpha) \right] - 3,2(\beta + \alpha) + \frac{4}{3} \frac{\alpha^8}{\beta} \delta \right\} \quad (6)$$

Здесь

$$\delta = \left(\frac{\sigma}{\alpha\beta r_0} \right)^6; \quad g = (\alpha\beta)^4; \quad \alpha = \frac{a}{r_0}; \quad \beta = \frac{b}{r_0}.$$

При $r_0 < a$

$$T = -\frac{\epsilon}{k} \alpha^6 \beta^4 \delta \left\{ \frac{1}{\beta-\alpha} \left[\frac{18}{11} \alpha^8 \delta (\beta-1)^8 - \frac{4}{3} \frac{\alpha^7}{\beta} \delta (\beta^9-1) - 7,2(\beta^2-1) + 4 \frac{\alpha}{\beta} (\beta^3-1) + \frac{4}{3} \frac{\alpha^6}{\beta} \delta - \frac{4}{\beta} \right] \right\}. \quad (7)$$

Как оказалось, для всех молекулярных систем имеет место общий характер изменения параметров α и β в зависимости от температуры и плотности (на пограничной кривой). В этом можно убедиться, в частности, из приведенной таблицы 1.

По мере понижения температуры и увеличения плотности β растет, что связано с усилением «ближнего порядка». Такая физическая интерпретация следует из того, что функция распределения пары молекул $F_{11}^{(1)}(q^1, q^2)$ выражается через $\varphi(|q^1 - q^2|)$. На расстояниях $r \leq 2r_0$ ($|q_0^1 - q^2| \geq r_0$) с ростом β , ϕ уменьшается и тем усиливается пространственное разделение частиц.

Таблица 1

Вещество	T°K	r ₀ Å	β
Kr	115,95*	2,276	34,225
	115,95	2,385	28,384
	209,46**	3,4966	3,4
Xe	161,36*	2,455	35,031
	161,36	2,5683	28,586
	289,46**	3,685	4,18
CO	66,18	2,285	34,33
	134,18**	3,289	3,94
	O ₂	158,76**	2,766
Ar	83,78*	2,1383	34,3
	83,78	2,2404	28,43
	150,68**	3,34	3,5
N ₂	126,08**	3,292	4
	C ₆ H ₆	562,38**	4,6924

При условии $\beta \gg \alpha$ ($\alpha \sim 1$), что соответствует уже небольшому удалению от критической точки, уравнение (7) можно упростить. Тогда получим общее выражение для параметра β , которое и используем в дальнейшем:

$$\beta \cong \frac{3,31 \frac{\epsilon}{k} \sigma^4}{T r_0^4} \quad (8)$$

Используя выражение (5) с учетом (8), можно выполнить процедуру статистического усреднения функции \bar{K}^2 , так как функция φ имеет смысл исходной функции $F_{11}(q^2/q^1)$.

В общем виде искомое среднее значение равно

$$\langle \bar{K}^2 \rangle = \frac{4\pi}{v} \int_{r_0}^{\infty} [\Phi^1(r)]^2 \varphi(r) r^2 dr \quad (9)$$

Оно следует из того, что в принятом приближении F_{11} временное усреднение по интервалу длины τ и статистическое усреднение силы \bar{K} по состояниям N-1 частиц при фиксированном фазовом положении одной частицы можно записать в виде

$$\langle (\bar{K}) \tau \rangle = \iint_{v-v_1}^p \frac{1}{\tau} \left\{ \int_0^{\tau} \bar{K}(t+s) ds \right\} F_{11}^{(1)}(q^2, p^2/q^1, p^1) dq^2 dp^2 \quad (10)$$

* — тройная точка;

** — критическая точка.

Здесь координаты q и импульсы p относятся к начальному моменту времени t .

Теперь, следуя общей схеме Кирквуда, можно повторить вывод уравнения Ланжевена, но уже с использованием двухиндексных функций распределения F_{11} . Коэффициент трения для молекулы ξ будет сейчас равен

$$\xi = \frac{4\pi\tau}{3kTv} \int_{r_0}^{\infty} [\Phi^1(r)]^2 \varphi(r) r^2 dr. \quad (11)$$

Фактически нижним пределом интегрирования является параметр a (при $T < T_{кр}$), который и будет равен радиусу R в стоксовой модели вязкости.

Параметр τ определим из тепловых оценок. Так как в каждом объеме v находится частица, то в процессе релаксации характерным линейным размером будет радиус r_0 . Тогда $\tau \sim \frac{r_0}{u}$ (u — средняя скорость молекулы). Или, приняв знак равенства, получим

$$\tau = \sqrt{\frac{m}{3kT}} r_0. \quad (12)$$

где m — масса молекулы.

Окончательно, переходя к модели Стокса (пользуясь соотношением Эйнштейна), из (11) с учетом (8) и (12) получим выражение для коэффициента вязкости η

$$\eta \sim \frac{\varepsilon}{2} \sigma^8 \frac{\sqrt{m}}{\sqrt{T} a^{10}} \left(\frac{20}{23} \frac{\sigma^{12}}{a^{12}} - \frac{55}{34} \frac{\sigma^6}{a^6} - 1 \right). \quad (13)$$

При интегрировании в выражении (11) было использовано сильное неравенство $\beta \gg a$, что позволило оставить лишь члены, содержащие параметр a (в окрестности критической точки такое допущение уже сказалось бы и выражение для коэффициента вязкости выглядело бы сложнее). Выше уже отмечалось, что параметр a порядка радиуса r_0 , но уменьшается с понижением температуры несколько медленнее r_0 . Зато в известной мере справедливо равенство

$$\frac{1}{a^{10}} \left(\frac{20}{23} \frac{\sigma^{12}}{a^{12}} - \frac{55}{34} \frac{\tau^6}{a^6} - 1 \right) = \frac{1}{r_0^{10}}. \quad (14)$$

Выражение в скобках с уменьшением температуры увеличивается.

Окончательно выражение для η будет

$$\eta = 0,733 \sqrt{\frac{M}{T} \frac{\epsilon}{k} \frac{\sigma^8}{r_0^{10}}} 10^{-5} \text{ гр.см}^{-1}\text{сек}^{-1}, \quad (15)$$

где M — молекулярный вес.

Примеры вычисления η по формуле (15), приведенные в таблице 2, подтверждают возможность статистической оценки коэффициента вязкости.

Таблица 2

Вещество	Т°К	$r_0, \text{Å}$	$\eta \cdot 10^5 \text{ гр/см.сек.}$
Н ₂	14,89	2,189	21,3
	19,92	2,2385	14,7
N ₂	64,82	2,346	293
	111,98	2,631	71
Ar	90,03	2,26	327
CO	68,17	2,396	234,8

Из формулы (15) видно, что коэффициент вязкости тем больше, чем больше глубина потенциальной ямы (ϵ). Это подтверждает ранее проведенные исследования Голика [6]. В то же время видна роль и второго параметра потенциала (σ).

Полученная формула позволяет проследить изотопический эффект вязкости. Как видно, отношение коэффициентов вязкости для двух жидкостей не следует ранее принятому отношению $(M_1/M_2)^{1/2}$. Последнее имеет место только при примерном равенстве плотностей (имеется в виду при постоянной температуре). Если предположить для изотопов жидкости параметры межмолекулярных потенциалов одинаковыми, то все равно из-за различия плотностей изотопический эффект вязкости не следует выражению $(M_1/M_2)^{1/2}$.

Литература

- [1] Термодинамика необратимых процессов (Сборник статей), ИЛ, 1962.
- [2] J. Kirkwood, J. Chem. Phys., 14, 180, 1946, (см. также обзор И. З. Фишер, УФН, 76, вып. 3, 1962).
- [3] И. З. Фишер, ЖФХ, 36, 588, 1962.
- [4] Л. А. Ротт, УФЖ, 7, 686, 1962.
- [5] Л. А. Ротт, ДАН СССР (в печати).
- [6] А. З. Голик, УХЖ, 23, вып. 2, 1957.