Немцов В. Б., Брук-Левинсон Э. Т., Ротт Л. А.

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СДВИГОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЯХ

Современная статистическая теория дает возможность выразить кинетические коэффициенты через автокорреляционные функции. Комплексные модули упругости, описывающие процесс распространения звука, также определяются через автокорреляционные функции. В настоящей работе в рамках метода условных распределений получается статистическое выражение для комплексного модуля сдвига.

Принимая во внимание трансляционные степени свободы частиц, рассмотрим в дальнейшем простые неполярные жидкости, характеризуемые гамильтонианом

$$H_N = \frac{1}{2}\sum_{\nu=1}^{N}\frac{(p^{\nu})^2}{m} + \frac{1}{2}\sum_{\nu,\mu}^{N}\Phi(r^{\nu\mu}),$$

где N — число частиц системы, p^{ν} — импульс частицы с номером ν, m — ее масса, Φ — потенциал межмолекулярного взаимодействия.

Комплексные модули объемной и сдвиговой упругости по определению связаны с коэффициентами объемной η_v и сдвиговой вязкости η

$$K(\omega) = K_0 + i\,\omega\eta_v(\omega) \tag{1}$$

$$\mu(\omega) = i\,\omega\,\eta(\omega), \tag{2}$$

где K_0 — адиабатический модуль объемной упругости.

Для изотропной жидкости из общего выражения для тензора коэффициентов вязкости [1] следуют известные формулы для объемной и сдвиговой вязкости [2, 3]. Например, сдвиговая вязкость определяется соотношением

$$\eta(\omega) = \frac{1}{\theta V}\int\limits_0^\infty e^{-i\omega t}\langle \hat{\Pi}_{12}(0)\,\hat{\Pi}_{12}(t)\rangle\,dt \tag{3}$$

Здесь

$$\hat{\Pi}_{ik} = -\sum_{\nu=1}^{N}\frac{p_i^\nu p_k^\nu}{m} + \frac{1}{2}\sum_{\nu,\mu}^{N}\frac{\Phi'(r^{\nu\mu})x_i^{\nu\mu}x_k^{\nu\mu}}{r^{\nu\mu}}$$

$x_i^{\nu\mu}$ — составляющая радиус-вектора $r^{\nu\mu}$, соединяющего две частицы, символ $<\ldots>$ означает усреднение по равновесному каноническому ансамблю, $\Theta = kT$, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, V — объем системы.

Первая трудность вычисления интеграла в (3) заключается в установлении временной зависимости $\hat{\vec{\Pi}}_{12}(t)$, определяемой, вообще говоря, уравнениями движения всех N частиц системы. Вторая трудность связана с процедурой статистического усреднения.

Эти трудности можно в известной мере преодолеть путем приближенного вычисления интеграла по времени с помощью понятий о средних временах релаксации динамических величин и усреднения в статистической схеме двухиндексных функций распределения [4].

Ранее было показано, что средние времена релаксации для величин, зависящих от импульсов, τ_p, и величин, определяемых пространственными координатами, τ_q, вообще говоря, различны [1].

В работах [1, 5] были предложены статистические выражения для указанных времен релаксации. Использование последних равносильно аппроксимации временной зависимости автокорреляционных функций от импульсов и координат соответственно выражениями

$$exp(-t/\tau_p) \text{ и } exp\,(-t/\tau_q).$$

Рассмотрим вычисление сдвиговой вязкости $\eta(\omega)$. Динамическая величина $\hat{\vec{\Pi}}_{12}$ состоит из двух слагаемых, являющихся соответственно функциями импульсов и координат. Вычисляя интегралы по времени и проводя усреднение согласно статистическому методу условных распределений тем же способом, как и в [1] при вычислении сдвиговой вязкости при $\omega = 0$, получим

$$\eta(\omega) = \frac{\tau_p}{1+i\omega\tau_p}\,\frac{\theta}{v} + \frac{\tau_q}{1+i\,\omega\tau_q}\left(\mu_\infty - \frac{\theta}{v}\right), \tag{4}$$

где

$$\mu_\infty = \frac{\theta}{v} + \frac{2\pi}{15v^2}\int\limits_{r_0}^{\infty} \frac{d}{dr}\left(r^4\,\Phi'(r)\right)\varphi(r)\,dr \quad \left(\frac{4\pi}{3}\,r^3_0 = v\right), \tag{5}$$

v — молекулярный объем.

Ниже будет показано, что μ_∞ представляет собой предельное значение модуля сдвига при $\omega \longrightarrow \infty$.

Отметим, что

$$\frac{1}{v}\,\varphi(r) = \frac{F_{11}^{(1)}(q^1,\ q^2)}{F_{11}(q^1)}$$

представляет функцию условного распределения $F_{11}(q^2/q^1)$ [4].

На основании (2) и (4) напишем выражение для комплексного модуля сдвига

$$\mu(\omega) = \frac{i\,\omega\tau_p}{1+i\,\omega\tau_p}\,\frac{\theta}{v} + \frac{i\,\omega\tau_q}{1+i\,\omega\tau_q}\left(\mu_\infty - \frac{\theta}{v}\right) \tag{6}$$

В предельном случае $\omega\tau_p \ll 1$ и $\omega\tau_q \ll 1$ формула (4) определяет сдвиговую вязкость при $\omega = 0$

$$\eta = \frac{\theta}{v}\,\tau_p + \left(\mu_\infty - \frac{\theta}{v}\right)\tau_q$$

В другом предельном случае $\mu(\omega)$ стремится к μ_∞, что и оправдывает определение (5).

Подобные, но более громоздкие вычисления можно провести для объемной вязкости и комплексного модуля упругости. В результате получается также выражение для предельного значения объемного модуля упругости при $\omega \longrightarrow \infty$

$$K_\infty = \frac{5}{3}\,\frac{\theta}{v} + \frac{2\pi}{9v^2}\int\limits_{r_0}^{\infty} \frac{d}{dr}\left(\frac{\Phi'(r)}{r^2}\right)\varphi(r)r^6dr \tag{7}$$

Отметим, что приведенные здесь выражения для предельных значений модулей упругости K_∞ и μ_∞ можно получить методом, примененным ранее в [6]. Для этого нужно найти изменение в линейном приближении тензора напряжений

$$\Pi_{ik} = -\frac{F_{11}(\vec{q})}{m}\int p_i\,p_k\,F_{11}(\vec{p})d\vec{p} +$$

$$+\frac{1}{2}\int\limits_{V-v_1}\frac{\Phi'(r)}{r}x_i x_k F_{11}^{(1)}(\vec{r},\vec{q})d\vec{r}$$

при наложении деформации

$$\hat{x}_i = x_i + \frac{\partial u_i}{\partial q_m} x_m,$$

учитывая также в отличие от [6] изменение кинетической части тензора напряжений за счет преобразования импульсов [1]

$$\hat{p}_i = p_i - \frac{\partial u_i}{\partial q_m} p_m$$

Результаты для K_∞ и μ_∞ естественно отличаются лишь кинетическими частями. Соответственно последние равны $\frac{5}{3}\frac{\theta}{v}$ и $\frac{\theta}{v}$.

На линии фазового перехода потенциальные части вносят основной вклад в значения модулей упругости, что и предопределило, в частности, их правильную температурную зависимость [6].

Среднее время релаксации импульса τ_p получено ранее через коэффициент трения отдельной молекулы и равно $\frac{m}{\xi}$ [1, 7]. На линии фазового равновесия жидкость — пар $\tau_q = 0{,}92\sigma\sqrt{\frac{m}{\theta}}$, что совпадает с тепловыми оценками.

Числовые оценки в указанных термодинамических условиях показывают, что для простых жидкостей $\tau_q \sim 10^{-12}$ *сек*, $\tau_p \sim 10^{-14}$ *сек*. Частотная зависимость коэффициентов вязкости и модулей упругости существенно проявляется на частотах порядка 10^{12}—10^{14} 1/*сек*.

Тогда для обычных ультразвуковых частот используются выражения коэффициентов вязкости и модулей упругости при $\omega = 0$.

Приведем числовые оценки сдвиговой вязкости на линии фазового равновесия для криптона и сопоставим их с данными [8].

$T°K$	116	117	118	119	120	121	122
$10^5 \times \eta^{\text{экс}}_{\text{пуаз}}$	434	423	414	404	395	386	378
$10^5 \times \eta^{\text{теор}}_{\text{пуаз}}$	345	337	330	328	327	325	322

Учитывая принятые приближения, можно отметить соответствие расчетных и опытных данных как по порядку величины, так и по температурной зависимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Вихренко, В. Б. Немцов, Л. А. Ротт, ПММ, **32**, вып. 5, 1968.
2. Е. Монтролл, Сб. «Термодинамика необратимых процессов», М., ИИЛ, 1962.
3. Л. И. Комаров, ЖЭТФ, **48**, вып. 1, 1965.
4. Л. А. Ротт, ЖФХ, **31**, 1468, 1957; **32**, 1425, 2346, 1958; ФТТ, **4**, 578, 1962; Укр. физ. ж., **7**, вып. 7, 1962.
5. Л. А. Ротт, Укр. физ. ж., **12**, № 1, 1967.
6. В. Б. Немцов, Л. А. Ротт, Сб. «Применение ультраакустики к исследованию вещества», вып. 23, М., 1968.
7. Л. А. Ротт, Сб. «Применение ультраакустики к исследованию вещества», вып. 22, М., 1967.
8. I. P. Boon, G. Thomaes, Physica, **29**, 208, 1963.

Лебедев В. И.

К МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА В ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЯХ

Основной задачей теории неравновесных процессов в жидкостях является нахождение связи коэффициентов переноса (коэффициентов сдвиговой η и объемной η' вязкостей, коэффициента теплопроводности λ с молекулярными и структурными характеристиками жидкостей. Для неравновесных процессов, протекающих в ультразвуковом поле жидкости, важна также частотная зависимость коэффициентов переноса.

Будем исследовать процессы переноса в простых жидкостях, состоящих из твердых сфер диаметром σ, взаимодействующих с помощью потенциала парного взаимодействия $\Phi_{ij} = \Phi_{ij}(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$, исходя из кинетического уравнения для $f_1(q_1 p_1 t)$, предложенного ранее [1]:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{p_1^\alpha}{m} \frac{\partial f_1}{\partial q_1^\alpha} - \frac{\partial V}{\partial q_1^\alpha} \frac{\partial f_1}{\partial p_1^\alpha} = \sum_{i=1}^{2} I_i \qquad (1)$$

Здесь V — потенциал внутреннего силового поля, I_1 — член столкновений типа Энскога, I_2—член столкновений типа Фоккер—Планка.

Для решения линеаризованного уравнения (1) без ограничений на скорость протекания процессов в системе используем тринадцатимоментное приближение метода моментов Грэда [2]. В качестве уравнений для моментов нулевого, первого и свернутого второго порядка получим линеаризованные законы сохранения вещества, импульса и тепловой энергии:

$$\frac{\partial \rho'}{\partial t} + \rho_0 \frac{\partial u^\alpha}{\partial q^\alpha} = 0,$$

$$\rho_0 \frac{\partial u^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial \pi^{\alpha\beta}}{\partial q^\beta} = 0, \qquad (2)$$