ВЕСЦІ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСКАЙ ССР № 1, 1971
СЕРЫЯ ФІЗІКА-МАТЭМАТЫЧНЫХ НАВУК

УДК 539.55+539.6

Э. Т. БРУК-ЛЕВИНСОН, В. Б. НЕМЦОВ

ВЛИЯНИЕ НЕЦЕНТРАЛЬНОГО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА СДВИГОВУЮ И ОБЪЕМНУЮ ВЯЗКОСТИ КОНДЕНСИРОВАННОЙ АСИММЕТРИЧНОЙ СРЕДЫ

Вязкие свойства асимметричной среды при циклическом деформировании описываются четырьмя тензорами коэффициентов вязкости. Последние выражаются через интегралы от временных корреляционных функций потоков импульса и собственного кинетического момента [1].

При переходе к системам с центральным взаимодействием (симметричные среды) три тензора коэффициентов вязкости обращаются в нуль, а четвертый имеет вид [1, 2]

$$\eta_{ikmn} = \frac{1}{\theta V} \int\limits_0^\infty e^{-i\omega t} \langle \hat{\Pi}_{mn}(0) \hat{\Pi}_{ik}(t) \rangle \, dt. \tag{1}$$

Здесь

$$\hat{\Pi}_{ik} = \Pi_{ik} - \overline{\Pi}_{ik}, \tag{2}$$

$\hat{\Pi}_{ik}$ — полный поток импульса, $\overline{\Pi}_{ik}$ — его инвариантная часть.

Для изотропной среды тензор η_{ikmn} сводится к двум коэффициентам объемной и сдвиговой вязкостей.

Выражение (1) по своей форме справедливо и для асимметричной среды с тем различием, что тензор Π_{ik} благодаря нецентральности межмолекулярных сил становится асимметричным. Это находит свое отражение в коэффициентах сдвиговой и объемной вязкостей (для простых жидкостей с центральным взаимодействием они были вычислены ранее [2, 3]).

Целью настоящей работы является вычисление вкладов нецентральных сил в сдвиговую и объемную вязкости, а также в соответствующие высокочастотные модули упругости.

Поток импульса в (1) определяется соотношением

$$\Pi_{ik} = -\frac{1}{m} \sum_{\nu=1}^{N} p_i^\nu p_k^\nu + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^{N} F_i^{\mu\nu} R_k^{\mu\nu} = \Pi_{ik}^{\text{кин}} + \Pi_{ik}^{\text{пот}}. \tag{3}$$

Если пренебречь зависимостью $\overline{\Pi}_{ik}$ от среднего значения плотности собственного момента импульса, то, согласно [4],

$$\overline{\Pi}_{ik} = \sigma_{ik}^0 V + \frac{\partial \sigma_{ik}^0 V}{\partial E} (H - E), \tag{4}$$

σ^0_{ik} — равновесный тензор напряжений (для изотропной среды $\sigma^0_{ik} = -P\delta_{ik}$, где P — давление), V — объем, N — число частиц всей системы, $\mathbf{P}$ — импульс частицы, $\mathbf{F}^{\mu\nu}$ — сила, действующая на молекулу μ со стороны молекулы ν, $\mathbf{R}^{\mu\nu}$ — расстояние между их центрами инерции, $\theta = kT$, $E = \langle H \rangle$, H — гамильтониан системы. $\langle \ldots \rangle$ означает усреднение по равновесному каноническому ансамблю. В (3) общий поток разделяется на кинетическую и потенциальную части.

Межмолекулярный потенциал представляется в виде

$$\Phi(\mu, \nu) = \Phi_0(\mu, \nu) + \Phi_1(\mu, \nu). \tag{5}$$

Индексы 0 и 1 выделяют центральную и нецентральную части потенциала, причем

$$\Phi_0(\mu, \nu) = \Phi_0(|\mathbf{R}^{\mu\nu}|), \quad \Phi_1(\mu, \nu) = \Phi_1(\mathbf{R}^{\mu\nu}, \mathbf{e}^{\mu}, \mathbf{e}^{\nu}), \tag{6}$$

где $\mathbf{e}^{\mu}$ — единичный вектор, жестко связанный с молекулой.

Примерами рассматриваемого потенциала могут служить потенциалы Штокмайера или Корнера [5].

Выражения соответственно для коэффициентов сдвиговой и объемной вязкостей η и η_V следуют из (1) (переход к изотропной среде):

$$\eta = \frac{1}{60\theta V} \int_0^\infty e^{-i\omega t} \langle 3\Pi_{ij}(0)\,[\Pi_{ij}(t) + \Pi_{ji}(t)] - 2\Pi_{ii}(0)\,\Pi_{jj}(t) \rangle\, dt, \tag{7}$$

$$\eta_V = \frac{1}{9\theta V} \int_0^\infty e^{-i\omega t} \langle \Pi_{ii}(0)\; \Pi_{jj}(t) \rangle\, dt. \tag{8}$$

Выполнение интегрирования в выражениях (7) и (8) является чрезвычайно сложной задачей. Для приближенного вычисления интегралов можно использовать статистически определяемые средние времена релаксации [2, 6]. Для системы с вращательными степенями свободы вводятся времена релаксации переменных, зависящих от координат молекулы (τ_q), углов поворота (τ_φ), импульсов (τ_p) и кинетических моментов (τ_l).

Влияние релаксационных процессов затем определяется двумя временами релаксации:

$$\tau = \frac{\tau_q \tau_\varphi}{\tau_q + \tau_\varphi}, \qquad \tau' = \frac{\tau_p \tau_l}{\tau_p + \tau_l}.$$

Введение τ следует из того, что временная зависимость для коррелятивной функции распределения имеет вид $\exp\left\{-\frac{t}{\tau_q} - \frac{t}{\tau_\varphi}\right\}$. Импульсы и кинетические моменты усредняются независимо (с помощью максвелловского распределения), и их временная эволюция определяется соответственно временами релаксации τ_p и τ_l. Поэтому для описания временной зависимости кинетических частей (7) и (8) следует использовать произведение экспонент $\exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right)$ и $\exp\left(-\frac{t}{\tau_l}\right)$, что соответствует введению времени релаксации τ'.

Замечая, что

$$PV = -\frac{1}{3}\ \langle \Pi_{ii} \rangle, \tag{9}$$

можно переписать (8) в виде комбинации флуктуаций динамических переменных аналогично предыдущей работе [3]:

$$\eta_V = \frac{1}{9\theta V}\int_0^\infty e^{-i\omega t}\ \langle \Delta\Pi_{ii}(0)\,\Delta\Pi_{jj}(t) - \\ - \frac{\partial PV}{\partial E}(\Delta\Pi_{ii}(0)\,\Delta H(t) + \Delta H(0)\,\Delta\Pi_{ii}(t)) + \\ + \left(\frac{\partial PV}{\partial E}\right)^2 \Delta H(0)\,\Delta H(t)\ \rangle\, dt. \tag{10}$$

Здесь ΔX является флуктуацией величины $X\,(\Delta X = X - \langle X \rangle)$.

Использование средних времен релаксации (τ и τ') позволяет выполнить в (7) и (10) интегрирование по времени и представить коэффициенты вязкости в виде

$$\eta = \frac{1}{60\theta V}\left\{\frac{\tau'}{1+i\omega\tau'}\ \langle 3\Pi_{ij}^{\text{кин}}\left(\Pi_{ij}^{\text{кин}} + \Pi_{ji}^{\text{кин}}\right) - 2\Pi_{ii}^{\text{кин}}\,\Pi_{jj}^{\text{кин}}\ \rangle + \\ + \frac{\tau}{1+i\omega\tau}\ \langle 3\Pi_{ij}^{\text{пот}}\left(\Pi_{ij}^{\text{пот}} + \Pi_{ji}^{\text{пот}}\right) - 2\Pi_{ii}^{\text{пот}}\,\Pi_{jj}^{\text{пот}}\ \rangle\right\}, \tag{11}$$

$$\eta_V = \frac{1}{9\theta V}\left\{\frac{\tau'}{1+i\omega\tau'}\left[\ \langle (\Delta\Pi_{ii}^{\text{кин}})^2 \rangle - 2\frac{\partial PV}{\partial E}\ \langle \Delta H^{\text{кин}}\,\Delta\Pi_{ii}^{\text{кин}} \rangle + \\ + \left(\frac{\partial PV}{\partial E}\right)^2 \langle (\Delta H^{\text{кин}})^2 \rangle\right] + \frac{\tau}{1+i\omega\tau}\left[\ \langle (\Delta\Pi_{ii}^{\text{пот}})^2 \rangle - \\ - 2\frac{\partial PV}{\partial E}\ \langle \Delta H^{\text{пот}}\,\Delta\Pi_{ii}^{\text{пот}} \rangle + \left(\frac{\partial PV}{\partial E}\right)^2 \langle (\Delta H^{\text{пот}})^2 \rangle\right]\right\}. \tag{12}$$

При последующем преобразовании (11) в двухчастичной форме воспользуемся соотношением [7]

$$\langle F_i^\nu A \rangle = -\theta \left\langle \frac{\partial A}{\partial R_i^\nu} \right\rangle \tag{13}$$

и тождеством

$$\frac{1}{2}\sum_{\mu\neq\nu}^{N} F_i^{\mu\nu} R_k^{\mu\nu} = \sum_{\mu=1}^{N} F_i^\mu R_k^\mu, \tag{14}$$

где $F_i^\mu = \sum\limits_{\substack{\nu=1\\ \nu\neq\mu}}^{N} F_i^{\mu\nu}$ — полная сила, действующая на частицу μ со стороны всех остальных. Вычисляя непосредственно кинетическую часть, получим

$$\eta(\omega) = \frac{\tau'}{1+i\omega\tau'}\frac{kT}{v} + \frac{\tau}{1+i\omega\tau}\left(\mu_\infty - \frac{kT}{v}\right). \tag{15}$$

Здесь

$$\mu_\infty = \mu_\infty^0 + \mu_\infty^1 = \frac{kT}{v} + \frac{1}{30v^2} \int_{r_0}^{\infty} \int_{\alpha} \frac{d}{dr} \left(r^4 \frac{d\Phi_0}{dr} \right) \varphi(r, \alpha)\, dr d\alpha +$$

$$+ \frac{1}{120v^2} \int_{r_0}^{\infty} \int_{\alpha} \left\{ \left[3r^2 \vec{\nabla}^2 + (\mathbf{r} \cdot \vec{\nabla})^2 + 9 (\mathbf{r} \cdot \vec{\nabla}) \right] \Phi_1 \right\} \varphi(r, \alpha)\, r^2\, dr\, d\alpha \qquad (16)$$

представляет собой высокочастотный модуль сдвига. Усреднение выполняется с помощью функции φ—бинарной функции в статистическом методе условных распределений, зависящей от расстояния между центрами инерции двух молекул r и набора угловых переменных α. r_0 — радиус молекулярной ячейки $\left(\frac{4}{3} \pi r_0^3 = v \right)$.

Последний член в (16) μ_∞^1 определяет вклад нецентрального взаимодействия в модуль сдвига, а через (15) и в сдвиговую вязкость. В предельном случае центрального взаимодействия $\Phi_1 = 0$ и $\varphi = \varphi(r)$, и выражение для модуля сдвига приобретает известный вид [10]:

$$\mu_\infty = \frac{kT}{v} + \frac{2\pi}{15v^2} \int_{r_0}^{\infty} \left[\frac{d}{dr} \left(r^4 \frac{d\Phi_0}{dr} \right) \right] \varphi(r)\, dr.$$

Выражение для модуля сдвига совпадает с выражением, полученным ранее путем вычисления изменения среднего тензора напряжений при наложении на систему малой деформации [9].

Перейдем теперь к определению η_V. Флуктуации вида $\langle \Delta X \Delta H^{\text{пот}} \rangle$ вычисляются с помощью соотношения

$$\langle \Delta X \Delta H^{\text{пот}} \rangle = kT^2 \frac{\partial \langle X \rangle}{\partial T}. \qquad (17)$$

Член вида $\langle (\Delta \Pi_{ii}^{\text{пот}})^2 \rangle$ может быть вычислен аналогично [11] с тем отличием, что теперь следует учесть нецентральность сил взаимодействия.

Окончательно получим выражение

$$\langle (\Delta \Pi_{ii}^{\text{пот}})^2 \rangle = \theta V \left\{ \frac{1}{V} \left\langle \frac{1}{18} \sum_{\mu \neq \nu}^{N} R^{\mu\nu} \frac{d}{dR} \left(R^{\mu\nu} \frac{d\Phi_0(\mu, \nu)}{dR} \right) \right\rangle + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{V} \left\langle \frac{1}{18} \sum_{\mu \neq \nu}^{N} \mathbf{R}^{\mu\nu} \cdot \vec{\nabla} (\mathbf{R}^{\mu\nu} \cdot \vec{\nabla} \Phi_1(\mu, \nu)) \right\rangle + P - K_T \right\}. \qquad (18)$$

Здесь $K_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ — модуль изотермического всестороннего сжатия.

Средние квадратичные флуктуации кинетических частей вычислены с помощью максвелловского распределения:

$$\langle (\Delta \Pi_{ii}^{\text{кин}})^2 \rangle = \frac{2}{3} N\theta^2, \ \langle \Delta H^{\text{кин}} \Delta \Pi_{ii}^{\text{кин}} \rangle = N\theta^2, \ \langle (\Delta H^{\text{кин}})^2 \rangle = 3N\theta^2. \qquad (19)$$

Окончательно с учетом (17—19) и (9) получим выражение для коэффициента объемной вязкости

$$\eta_V(\omega) = \frac{\tau'}{1+i\omega\tau'}\left\{\frac{2}{3}\frac{\theta}{v} - 2\frac{\gamma_V\theta}{c_v} + 3\frac{\theta v\gamma_V^2}{c_v^2}\right\} +$$

$$+\frac{\tau}{1+i\omega\tau}\left\{K_\infty - K_0 - \frac{2}{3}\frac{\theta}{v} + 2\frac{\gamma_V\theta}{c_v} - 3\frac{\theta v\gamma_V^2}{c_v^2}\right\}. \qquad (20)$$

Здесь

$$K_\infty = K_\infty^0 + K_\infty^1 = \frac{5}{3}\frac{\theta}{v} + \frac{1}{18v^2}\int\limits_{r_0}^{\infty}\int\limits_{\alpha}\left[\frac{d}{dr}\left(\frac{\Phi_0'}{r^2}\right)\right]\varphi(r,\ \alpha)\,r^6 dr d\alpha +$$

$$+\frac{1}{18v^2}\int\limits_{r_0}^{\infty}\int\limits_{\alpha}\left[\mathbf{r}\cdot\vec{\nabla}\left(\frac{\mathbf{r}\cdot\vec{\nabla}\Phi_1}{r^2}\right)\right]\varphi(r,\alpha)\,r^4\,dr d\alpha \qquad (21)$$

является высокочастотным модулем объемной упругости. Роль нецентрального взаимодействия определяется последним членом в выражении (21), а через (20) оно влияет и на объемную вязкость.

$K_0 = K_T + \frac{Tv\gamma_V^2}{c_v}$ есть адиабатический объемный модуль, $\gamma_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$.

Выражение для K_∞ тождественно с выражением, полученным ранее методом, не связанным с аппаратом временных корреляционных функций [9].

Определение K_∞ как предельного высокочастотного модуля упругости оправдывается тем, что комплексный модуль объемной упругости

$$K(\omega) = K_0 + i\omega\eta_V(\omega) \qquad (22)$$

и, как видно из (20) и (22), при $\omega\to\infty$ стремится к K_∞.

Когда нецентральное взаимодействие отсутствует, получаем известное выражение для модуля объемной упругости среды с центральным взаимодействием [3]

$$K_\infty = \frac{5}{3}\frac{\theta}{v} + \frac{2\pi}{9v^2}\int\limits_{r_0}^{\infty}\left[\frac{d}{dr}\left(\frac{\Phi_0'}{r^2}\right)\right]\varphi(r)\,r^6\,dr. \qquad (23)$$

При переходе к системам с центральным взаимодействием в выражении (20) для объемной вязкости необходимо исключить вклад вращательных степеней свободы.

Для систем, характеризуемых потенциалом Штокмайера, вклад нецентральной части взаимодействия в сдвиговый и объемный модули упругости можно записать в явном виде

$$\mu_\infty^1 = \frac{3}{10v^2}\int\limits_{r_0}^{\infty}\int\limits_{\alpha}\left[\frac{(\mathbf{m}_1\cdot\mathbf{r})(\mathbf{m}_2\cdot\mathbf{r})}{r^3} - \frac{\mathbf{m}_1\cdot\mathbf{m}_2}{r}\right]\varphi(r,\ \alpha)\,dr d\alpha,$$

$$K_\infty^1 = \frac{1}{v^2}\int\limits_{r_0}^{\infty}\int\limits_{\alpha}\left[-\frac{3(\mathbf{m}_1\cdot\mathbf{r})(\mathbf{m}_2\cdot\mathbf{r})}{r^3} + \frac{\mathbf{m}_1\cdot\mathbf{m}_2}{r}\right]\varphi(r,\alpha)\,dr d\alpha, \qquad (24)$$

где $\mathbf{m}$ — дипольный момент молекулы.

Поскольку первые члены в квадратных скобках больше вторых по абсолютной величине [12], диполь-дипольное взаимодействие увеличивает модуль сдвига и уменьшает объемный модуль упругости по сравнению со случаем центрального взаимодействия молекул.

Авторы выражают благодарность Л. А. Ротту и В. С. Вихренко за обсуждение.

Литература

1. Немцов В. Б., Брук-Левинсон Э. Т. Весцi АН БССР, сер. фiз.-мат. навук, № 6, 1969.
2. Вихренко В. С., Немцов В. Б., Ротт Л. А. ПММ, **32**, вып. 5, 1968.
3. Брук-Левинсон Э. Т., Немцов В. Б., Ротт Л. А. Акустический журнал, **16**, вып. 2, 1970.
4. Mc Lennan J. Progr. Theor. Phys., **30**, 408, 1963.
5. Corner J. Proc. Phys. Soc., **A192**, 275, 1948.
6. Вихренко В. С., Ротт Л. А., Немцов В. Б. Опт. и спектр., **28**, вып. 2, 1970.
7. Zwanzig R., Mountain R. D. J. Chem. Phys., **43**, № 12, 1965.
8. Ротт Л. А. ФТТ, **4**, вып. 3, 1962.
9. Немцов В. Б., Брук-Левинсон Э. Т., Ротт Л. А. Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума по проблеме релаксационных явлений в жидкостях. Душанбе, 1969.
10. Немцов В. Б., Брук-Левинсон Э. Т., Ротт Л. А. Сб. «Применение ультраакустики к исследованию вещества», вып. 25. М., 1970.
11. Rowlinson J. S. Liquids and liquid mixtures. Ld., 1959.
12. Ротт Л. А., Немцов В. Б., Брук-Левинсон Э. Т. ДАН БССР, **13**, № 9, 1969.

Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова

Поступило в редакцию 3.IV 1970