АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XVI 1970 Вып. 2

УДК 534.22:539.32

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО ОБЪЕМНОГО МОДУЛЯ УПРУГОСТИ

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

На основании развитой ранее статистической теории вычисления интеграла от автокорреляционной функции получено выражение для комплексного объемного модуля упругости. Развиваемый метод основан на раздельном выполнении процедур статистического усреднения квадратов флюктуаций различных динамических переменных и вычисления средних времен релаксации для величин, зависящих от импульсов, и величин, определяемых пространственными координатами. Получены конечные выражения для частотной зависимости коэффициента вязкости и модуля упругости с учетом трансляционных степеней свободы.

Общие выражения для комплексных модулей упругости следуют из выражения для тензора коэффициентов вязкости. Компоненты последнего (для однородной анизотропной среды тензора четвертого ранга) могут быть получены в рамках общего гиббсовского формализма без привлечения каких-либо дополнительных представлений [1].

Тензор коэффициентов вязкости определяется как интеграл от автокорреляционной функции

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

где операторы Π для молекулярной системы с точечным взаимодействием представляются в виде

$$\hat{\Pi}_{mn}=-\sum_{\nu=1}^{N}\frac{P_m{}^\nu P_n{}^\nu}{m}+\frac{1}{2}\sum_{\nu,\,\mu}\frac{\Phi'(r^{\nu\mu})\,x_m{}^{\nu\mu}x_n{}^{\nu\mu}}{r^{\nu\mu}}, \tag{2}$$

$$\overline{\Pi}_{ik}=\sigma_{ik}{}^0V+\frac{\partial\sigma_{ik}{}^0V}{\partial E}\,(H_N-E). \tag{3}$$

Здесь символ $\langle\ldots\rangle$ означает усреднение по равновесному каноническому ансамблю, m — масса частицы, $x_n{}^{\nu\mu}$ — составляющая радиус-вектора $\mathbf{r}^{\nu\mu}$, соединяющего две частицы с номерами ν и μ, $\mathbf{P}$ — импульс частицы, V — объем системы, $\sigma_{ik}{}^0$ — равновесный средний тензор напряжений (для изотропной среды $\sigma_{ik}{}^0=-p\delta_{ik}$, где p — давление), E — среднее значение полной энергии системы H_N, $\theta=kT$, k — постоянная Больцмана, T — температура, Φ — потенциал межмолекулярного взаимодействия, ω — частота, t — время.

Развиваемая ниже теория учитывает лишь трансляционные степени свободы частиц. В соответствии с этим гамильтониан системы имеет вид

$$H_N=\sum_{\nu=1}^{N}\frac{1}{2m}\,(P_\nu)^2+\frac{1}{2}\sum_{\nu,\,\mu}\Phi(r^{\nu\mu}). \tag{4}$$

Отметим, что рассматриваемый формализм допускает обобщение и на полярные системы (молекулярные системы жестких диполей).

Общее выражение (1) позволяет для изотропной среды получить два известных коэффициента вязкостей. Соответственное выражение для объемной вязкости имеет вид

$$\eta_V(\omega) = \frac{1}{\theta V} \int_0^\infty e^{-i\omega t} \left\langle \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{3} [\hat{\Pi}_{ii}(0) - \overline{\Pi}_{ii}(0)] \, \frac{1}{3} \sum_{k=1}^{3} [\hat{\Pi}_{kk}(t) - \overline{\Pi}_{kk}(t)] \right\rangle dt. \tag{5}$$

По определению комплексный модуль объемной упругости связан с коэффициентом η_V следующим образом:

$$K(\omega) = K_0 + i\omega\eta_V(\omega), \tag{6}$$

где $K_0 = K_T + \dfrac{Tv}{C_V}\gamma_V{}^2$ — адиабатический модуль объемной упругости (K_T — изотермический модуль, $\gamma_V = (\partial p / \partial T)_V$).

Перейдем к непосредственному вычислению общего выражения (5). Для этого прежде всего подынтегральную динамическую величину напишем в явном виде:

$$\frac{1}{3} \sum_{i=1}^{3} (\hat{\Pi}_{ii} - \overline{\Pi}_{ii}) = - \sum_{\nu=1}^{N} \frac{P_\nu{}^2}{3m} + \frac{1}{2} \sum_{\nu,\,\mu}^{N} \frac{\Phi'(r^{\nu\mu})\, r^{\nu\mu}}{3} + pV + \frac{\partial pV}{\partial E}(H_N - E), \tag{7}$$

а затем это же выражение представим как сумму отдельных флюктуаций:

$$\frac{1}{3} \sum_{i=1}^{3} (\hat{\Pi}_{ii} - \overline{\Pi}_{ii}) = -\Delta\Pi^{\text{кин}} - \Delta\Pi^{\text{пот}} + \frac{\partial pV}{\partial E}(\Delta H^{\text{кин}} + \Delta H^{\text{пот}}). \tag{8}$$

Здесь

$$\Delta\Pi^{\text{кин}} = \sum_{\nu=1}^{N} \frac{P_\nu{}^2}{3m} - NkT, \qquad \Delta\Pi^{\text{пот}} = \psi - \langle\psi\rangle,$$

$$\Delta H^{\text{кин}} = \sum_{\nu=1}^{N} \frac{P_\nu{}^2}{2m} - \frac{3}{2} NkT, \qquad \Delta H^{\text{пот}} = \frac{1}{2} \sum_{\nu,\,\mu}^{N} \Phi(r^{\nu\mu}) - \frac{1}{2} \left\langle \sum_{\nu,\,\mu}^{N} \Phi(r^{\nu\mu}) \right\rangle,$$

$$pV = NkT + \langle\psi\rangle, \qquad \psi = -\frac{1}{6} \sum_{\nu,\,\mu}^{N} \Phi'(r^{\nu\mu})\, r^{\nu\mu}.$$

Такое представление позволит использовать общие соотношения теории флюктуаций по Гиббсу. Действительно, $\Delta\Pi$ и ΔH имеют смысл операторов флюктуаций соответственных переменных.

Учитывая введенные величины, коэффициент объемной вязкости представим в развернутом виде:

$$\begin{aligned} \eta_V(\omega) = \frac{1}{\theta V} \int_0^\infty e^{-i\omega t} \Big\langle & \Delta\Pi^{\text{кин}}(0)\,\Delta\Pi^{\text{кин}}(t) + \Delta\Pi^{\text{пот}}(0)\,\Delta\Pi^{\text{пот}}(t) - \\ & - \frac{\partial pV}{\partial E} [\Delta\Pi^{\text{кин}}(0)\,\Delta H^{\text{кин}}(t) + \Delta\Pi^{\text{пот}}(0)\,\Delta H^{\text{пот}}(t) + \\ & + \Delta H^{\text{кин}}(0)\,\Delta\Pi^{\text{кин}}(t) + \Delta H^{\text{пот}}(0)\,\Delta\Pi^{\text{пот}}(t)] + \\ & + \left(\frac{\partial pV}{\partial E}\right)^2 [\Delta H^{\text{кин}}(0)\,\Delta H^{\text{кин}}(t) + \Delta H^{\text{пот}}(0)\,\Delta H^{\text{пот}}(t)] \Big\rangle\, dt. \end{aligned} \tag{9}$$

В этом выражении опущены произведения кинетических и потенциальных величин, так как они после усреднения обращаются в нуль.

Трудности вычисления интегралов от автокорреляционных функций можно в известной мере преодолеть путем приближенного вычисления их с помощью средних времен релаксации динамических величин. Ранее было показано, что средние времена релаксации для импульсов τ_p и величин, определяемых пространственными координатами, τ_q, вообще говоря, различны [1].

В работах [1, 2] были получены статистические выражения для указанных времен релаксаций. Использование последних равносильно аппроксимации временной зависимости автокорреляционных функций от импульсов и координат соответственно выражениями $\exp(-{}^t/_{\tau_p})$ и $\exp(-{}^t/_{\tau_q})$.

Указанная зависимость позволяет выполнить интегрирование по времени, после чего получим

$$\eta_V(\omega)=\frac{\tau_p}{1+i\omega\tau_p}\left\{\frac{1}{\theta V}\langle(\Delta\Pi^{\text{кин}})^2\rangle-\frac{2}{\theta V}\frac{\partial pV}{\partial E}\langle\Delta H^{\text{кин}}\,\Delta\Pi^{\text{кин}}\rangle+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{\theta V}\left(\frac{\partial pV}{\partial E}\right)^2\langle(\Delta H^{\text{кин}})^2\rangle\right\}+\frac{\tau_q}{1+i\omega\tau_q}\left\{\frac{1}{\theta V}\langle(\Delta\Pi^{\text{пот}})^2\rangle-\right.$$
$$\left.-\frac{2}{\theta V}\frac{\partial pV}{\partial E}\langle\Delta H^{\text{пот}}\,\Delta\Pi^{\text{пот}}\rangle+\frac{1}{\theta V}\left(\frac{\partial pV}{\partial E}\right)^2\langle(\Delta H^{\text{пот}})^2\rangle\right\}. \tag{10}$$

Как видно, прямое выполнение процедуры статистического усреднения требует знания коррелятивных функций не только для двух частиц, но даже и для четырех. Однако трудности могут быть уменьшены, если воспользоваться термодинамическими выражениями для ряда средних значений флюктуаций. Действительно, можно использовать следующие равенства:

$$\langle\Delta\Pi^{\text{кин}})^2\rangle=\frac{2}{3}N\theta^2,\qquad\langle\Delta H^{\text{кин}}\,\Delta\Pi^{\text{кин}}\rangle=N\theta^2,$$

$$\langle(\Delta H^{\text{кин}})^2\rangle=\frac{3}{2}N\theta^2,\qquad\langle(\Delta H^{\text{пот}})^2\rangle=\theta T\left(C_V-\frac{3}{2}Nk\right),$$

$$\langle(\Delta\Pi^{\text{пот}})^2\rangle=\theta V\left\{\frac{1}{V}\left\langle\frac{1}{18}\sum_{\nu,\mu}^{N}r^{\nu\mu}\frac{d}{dr}\left[r^{\nu\mu}\frac{d}{dr}\Phi(r^{\nu\mu})\right]\right\rangle+p-K_T\right\}, \tag{11}$$

$$\langle\Delta H^{\text{пот}}\;\Delta\Pi^{\text{пот}}\rangle=\theta(TV\gamma_V-N\theta).$$

Последние два равенства приведены, например, в работе [3].

Выражения бинарного типа могут быть усреднены и вычислены с помощью статистического метода условных распределений [4—6]. Так, давление может быть представлено в виде

$$p=\frac{kT}{v}-\frac{2\pi}{3v^2}\int_{r_0}^{\infty}\Phi'(r)\varphi(r)r^3\,dr, \tag{12}$$

что и использовано в предпоследнем выражении формулы (11).

Функция распределения $\varphi(r)$ вводится через младшие коррелятивные функции

$$\frac{1}{v}\varphi(r)=\frac{F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}^1,\mathbf{q}^2)}{F_{11}(\mathbf{q}^1)}. \tag{13}$$

Функция $F_{11}(\mathbf{q}^1)$ выражает плотность вероятности того, что в избранной молекулярной ячейке объемом $v=V/N$ около координаты $\mathbf{q}^1$ находится произвольная частица, а остальные $N-1$ частиц распределены по молекулярным ячейкам так, что в любой из них можно встретить не более одной частицы. $F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{q}^2)$ означает плотность вероятности того, что в избранных двух молекулярных объемах v_1 и v_2 соответственно около координат $\mathbf{q}^1$ и $\mathbf{q}^2$ находятся произвольные две молекулы, а в остальных ячейках частицы распределены по одной в каждой из них. Тогда видно, что $\frac{1}{v}\varphi(r)$ представляет функцию условного распределения $F_{11}(\mathbf{q}^2/\mathbf{q}^1)$.

Статистическое усреднение выполняется с помощью указанных функций распределения (так называемое приближение F_{11}). Функция F_{11} соответствует тем состояниям конденсированной системы, которые вносят основной вклад в конфигурационный интеграл.

После выполнения процедуры усреднения можно написать

$$\langle(\Delta\Pi^{\text{пот}})^2\rangle = \theta V\left(K_\infty - K_T - \frac{2}{3}\frac{\theta}{v}\right), \tag{14}$$

где

$$K_\infty = \frac{5}{3}\frac{\theta}{v} + \frac{2\pi}{9v^2}\int_{r_0}^{\infty}\frac{d}{dr}\left(\frac{\Phi'(r)}{r^2}\right)\varphi(r)\,r^6\,dr. \tag{15}$$

Ниже будет показано, что K_∞ представляет собою предельное значение объемного модуля упругости при $\omega \to \infty$.

С учетом всех приведенных равенств можно получить окончательное выражение для объемной вязкости:

$$\eta_V(\omega) = \frac{\tau_P}{1 + i\omega\tau_P}\left\{\frac{2}{3}\frac{\theta}{v} - 2\frac{\gamma_V\theta}{C_v} + \frac{3}{2}\frac{\theta v\gamma_V^2}{C_v^2}\right\} + \\ + \frac{\tau_q}{1 + i\omega\tau_q}\left\{K_\infty - K_0 - \frac{2}{3}\frac{\theta}{v} + 2\frac{\gamma_V\theta}{C_v} - \frac{3}{2}\frac{\theta v\gamma_V^2}{C_v^2}\right\}. \tag{16}$$

Здесь использовано равенство $(\partial p/\partial E)_V = \frac{\gamma_V}{C_V}$. При $\omega = 0$ получим

$$\eta_V = \tau_P\left\{\frac{2}{3}\frac{\theta}{v} - 2\frac{\gamma_V\theta}{C_v} + \frac{3}{2}\theta v\frac{\gamma_V^2}{C_v^2}\right\} + \\ + \tau_q\left\{K_\infty - K_0 - \frac{2}{3}\frac{\theta}{v} + 2\frac{\gamma_V\theta}{c_v} - \frac{3}{2}\theta v\frac{\gamma_V^2}{c_v^2}\right\}. \tag{17}$$

Подставляя выражение (16) в формулу (6), найдем в окончательном виде комплексный модуль объемной упругости:

$$K(\omega) = K_0 + \frac{i\omega\tau_P}{1 + i\omega\tau_P}\left\{\frac{2}{3}\frac{\theta}{v} - 2\frac{\theta\gamma_V}{C_v} + \frac{3}{2}\theta v\frac{\gamma_V^2}{C_v^2}\right\} + \\ + \frac{i\omega\tau_q}{1 + i\omega\tau_q}\left\{K_\infty - K_0 - \frac{2}{3}\frac{\theta}{v} + 2\frac{\gamma_V\theta}{C_v} - \frac{3}{2}\theta v\frac{\gamma_V^2}{C_v^2}\right\}. \tag{18}$$

При $\omega \to \infty$, как нетрудно убедиться, $K(\infty) = K_\infty$, что и оправдывает определение (15).

Отметим, что приведенное выражение для предельного значения модуля упругости K_∞ (равно как и для модуля сдвига μ_∞) можно получить и иным способом. Для этого нужно найти изменение в линейном приближении тензора напряжений [7, 8]

$$\Pi_{ik} = -\frac{\rho}{m^2}\langle P_i P_k\rangle + \frac{1}{2}\int_{V-v_1}\frac{\Phi'(r)}{r}x_i x_k F_{11}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{q})\,d\mathbf{r} \tag{19}$$

при наложении малой деформации

$$\hat{x}_i = x_i + \frac{\partial u_i}{\partial q_m} x_m. \tag{20}$$

Здесь ρ — плотность, x_i — составляющая радиус-вектора $\mathbf{r} = \mathbf{q}^2 - \mathbf{q}^1$, соединяющего две частицы до деформации, а $\hat{x}_i$ — после деформации, u_m — составляющая вектора смещения частицы.

Изменение кинетической части напряжений определяется преобразованием импульсов [1]

$$\hat{P}_i = P_i - \frac{\partial u_i}{\partial q_m} P_m. \tag{21}$$

В формулах (20) и (21) по одинаковым индексам производится суммирование.

Перейдем к оценке частотной зависимости коэффициентов объемной вязкости и комплексного объемного модуля упругости. Для этого приведем статистическое выражение для времени релаксации τ_q [2]

$$\tau_q = \frac{vm\theta}{\overline{\Phi}\bar{P}}, \tag{22}$$

где $\overline{\Phi} = \int\limits_{V-v_1} |\nabla_q \Phi| \varphi d\mathbf{q}'$,

$\bar{P}$ — среднее значение модуля импульса, которое можно принять равным $\sqrt{3\theta m}$.

Среднее время релаксации импульса определено ранее в работе [1] на основании уравнения Ланжевена:

$$\tau_P = m / \xi. \tag{23}$$

Коэффициент трения отдельной частицы ξ равен интегралу от автокорреляционной функции [9]:

$$\xi = \frac{1}{3\theta} \int\limits_0^\infty \langle \mathbf{K}(0) \mathbf{K}(t) \rangle dt, \tag{24}$$

где $\mathbf{K}(t)$ — сила, действующая на данную частицу в момент t со стороны остальных частиц системы. В приближенном виде формула (24) может быть представлена как

$$\xi = \frac{1}{3\theta} \langle \mathbf{K}^2 \rangle \tau_q, \tag{25}$$

или с помощью функции φ

$$\xi = \frac{4\pi\tau_q}{3\theta v} \int\limits_{r_0}^{\infty} |\Phi'(r)|^2 \varphi(r) r^2 dr. \tag{26}$$

При оценочном расчете можно использовать аппроксимацию [10]

$$\varphi = A \exp\left\{-\frac{\Phi(r+b)}{\theta}\right\}, \tag{27}$$

где A — нормировочный множитель, b — малый параметр, намного меньше значений $r \geqslant r_0 \left(\frac{4}{3}\pi r_0^3 = v\right)$.

Функцию $\overline{\Phi}$ перепишем в виде

$$\overline{\Phi} = 4\pi \int\limits_{r_0}^{\infty} |\Phi'(r)| \varphi(r) r^2 dr. \tag{28}$$

$T = 234{,}55^\circ$ K, $\sigma = 3{,}405$ Å, $\varepsilon/k = 119{,}8^\circ$ K

$\rho, \frac{гр}{см^3}$	$C, \frac{м}{сек}$	$C_V, \frac{кал}{моль \cdot гр}$	$C_p, \frac{кал}{моль \cdot гр}$	$10^4 \eta^{эксп}_{пуаз}$	$10^4 \eta^{выч}_{пуаз}$	$10^4 \eta^{эксп}_{V\,пуаз}$	$10^4 \eta^{выч}_{V\,пуаз}$
0,508	353	3,52	10,04	3,65	2,9	0,9	2,9
0,694	438	3,58	9,77	5,1	3,4	2,9	3,4
0,812	514	3,64	9,16	6,0	4,1	3,3	4,0
0,896	579	3,70	8,72	6,7	5,2	4,4	5,1
0,958	635	3,77	8,42	7,3	6,2	4,8	6,0
1,008	685	3,83	8,21	8,0	8,0	5,6	7,1

В связи с тем, что функция, стоящая в показателе экспоненты в формуле (27), обладает четко выраженным максимумом, для вычисления интеграла (28) можно использовать метод Лапласа [11]. Оценивая интеграл по этому методу, аналогично интегралу в уравнении состояния [10], получим для систем с потенциалом Леннард — Джонса

$$\tau_q = \frac{\sqrt{m\theta}\,\sqrt[3]{v}}{249\varepsilon\left(\frac{\sigma^3}{v}\right)^2\left[1{,}18-2{,}5\left(\frac{\sigma^3}{v}\right)^2\right]} \quad (\sqrt[3]{v} > \sigma\sqrt[6]{2}) \tag{29}$$

ε и σ — параметры потенциала.

Результаты вычисления показывают, что на линии фазового перехода для простых жидкостей τ_q порядка 10^{-12} *сек*, а $\tau_p \sim 10^{-14}$ *сек*. Выше критической точки времена сближаются. Приведенные оценки указывают на то, что частотная зависимость коэффициентов вязкости и модулей упругости существенно проявляется на частотах порядка 10^{12}—10^{14} *сек*$^{-1}$; для обычных ультразвуковых частот можно использовать полученные выражения при $\omega = 0$.

В таблице приведены результаты окончательных расчетов вязкости по формуле (17) (для сравнения приведены и результаты расчета сдвиговой вязкости) для аргона при температуре выше критической точки. Значения модуля K_∞ взяты из работы [12].

Учитывая принятые приближения, можно отметить соответствие расчетных и опытных данных [13]. Как видно, для аргона трансляционные степени свободы вносят преобладающий вклад в значение объемной вязкости. Однако и для других систем оценка роли трансляционных степеней свободы представляет самостоятельный интерес.

Авторы выражают благодарность М. А. Исаковичу и И. А. Чабан за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Вихренко, В. Б. Немцов, Л. А. Ротт. Статистическое определение тензора коэффициентов вязкости. Прикл. мат. и мех., 1968, 32, 5, 935—938.
2. Л. А. Ротт. К вычислению автокорреляционных функций в статистической теории вязкости. Укр. физ. ж., 1967, 12, 1, 19—23.
3. J. S. Rowlinson. Liquids and liquid mixtures. London, 1959, 267—268.
4. Л. А. Ротт. К статистическому обоснованию теории «свободного объема». Ж. физ. хим., 1957, 31, 7, 1468—1473.
5. Л. А. Ротт. К статистической теории конденсированных систем. Ж. физ. хим., 1958, 32, 6, 1425—1428.
6. Л. А. Ротт. К статистической теории конденсированных систем. Изв. вузов, Физика. 1963, 2, 119—121.
7. В. С. Вихренко, В. Б. Немцов, Л. А. Ротт. Вывод феноменологических уравнений переноса на основе статистического метода условных распределений. Докл. АН БССР, 1968, 12, 4, 307—310.
8. В. Б. Немцов, Л. А. Ротт, В. С. Вихренко. Кинетические функции для систем с вращательными степенями свободы. Докл. АН БССР, 1969, 13, 1, 30—33.

9. I. G. Kirkwood. The statistical mechanical theory of transport processes. I. General theory. J. Chem. Phys., 1946, 14, 3, 180—201.
10. В. Б. Немцов, Л. А. Ротт, И. И. Наркевич. К статистической термодинамике критических явлений в бесконечно разбавленных растворах. Ж. физ. хим., 1969, 43, 10, 2651—2653.
11. М. А. Лаврентьев, Б. В. Шабат. Методы теории функций комплексного переменного. М., Физматгиз, 1958.
12. R. Zwanzig, R. Mountain. High-frequency elastic moduli of simple fluids. J. Chem. Phys., 1965, 43, 12, 4464—4471.
13. W. M. Madigosky. Density dependence of the bulk viscosity in argon. J. Chem. Phys., 1967, 46, 1, 4441—4444.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова
Минск

Поступила в редакцию
14 февраля 1969 г.