

УДК 539.55.6

Э. Т. БРУК-ЛЕВИНСОН, В. С. ВИХРЕНКО, В. Б. НЕМЦОВ, Л. А. РОТТ

**СДВИГОВАЯ ВЯЗКОСТЬ БИНАРНОЙ СМЕСИ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

В рамках метода Кубо получен тензор коэффициентов вязкости для бинарной системы. Развивается метод приближенного вычисления интегралов от автокорреляционных функций, через которые выражены коэффициенты вязкости, с помощью средних времен релаксации пространственных координат и импульсов. Установлена связь коэффициента сдвиговой вязкости с предельным значением модуля сдвига простой жидкой смеси.

Современная статистическая теория позволяет выразить кинетические коэффициенты через автокорреляционные функции определенных динамических величин. Так, для произвольной однородной однокомпонентной среды тензор коэффициентов вязкости имеет вид [1]

$$\eta_{ikmn} = \frac{1}{\Theta V} \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \langle [\hat{\Pi}_{ik}(0) - \overline{\Pi}_{ik}(0)] [\hat{\Pi}_{mn}(t) - \overline{\Pi}_{mn}(t)] \rangle dt. \quad (1)$$

Можно показать, что этот же результат формально сохраняется и для двойной системы. Но теперь оператор  $\hat{\Pi}$  будет иметь вид

$$\begin{aligned} \hat{\Pi}_{ik} = & - \sum_{\nu=1}^{n_a} \frac{1}{m_a} (p_i^{\nu} p_k^{\nu}) - \sum_{\nu=1}^{n_b} \frac{1}{m_b} (p_i^{\nu} p_k^{\nu}) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^{n_a} \frac{\Phi'_{aa}(r^{\mu\nu})}{r^{\mu\nu}} x_i^{\mu\nu} x_k^{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^{n_b} \frac{\Phi'_{bb}(r^{\mu\nu})}{r^{\mu\nu}} x_i^{\mu\nu} x_k^{\mu\nu} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{n_a} \sum_{\nu=1}^{n_b} \frac{\Phi'_{ab}(r^{\mu\nu})}{r^{\mu\nu}} x_i^{\mu\nu} x_k^{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{n_b} \sum_{\nu=1}^{n_a} \frac{\Phi'_{ba}(r^{\mu\nu})}{r^{\mu\nu}} x_i^{\mu\nu} x_k^{\mu\nu}, \quad (2) \end{aligned}$$

где  $\Phi$  — межмолекулярный потенциал,  $x_n^{\mu\nu}$  — составляющая радиус-вектора  $r^{\mu\nu} = q^{\mu} - q^{\nu}$ , соединяющего две точечные частицы с координатами  $q^{\mu}$  и  $q^{\nu}$ ,  $p$  — импульс,  $m$  — масса частицы,  $n_a$  и  $n_b$  — числа частиц соответствующих сортов. Символ  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение по равновесному каноническому ансамблю,  $V$  — объем системы,  $\Theta = kT$ .

Оператор  $\overline{\Pi}$  определяется с целью устранения неоднозначности в определении потока  $\Pi_{ik}$  и согласно [2] имеет вид

$$\overline{\Pi}_{ik} = \sigma_{ik}^0 V + \frac{\partial(\sigma_{ik}^0 V)}{\partial \bar{E}} (H - \bar{E}), \quad (3)$$

где  $\sigma_{ik}^0$  — равновесный средний тензор напряжений,  $\bar{E}$  — среднее значение полной энергии системы  $H$ :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\gamma=1}^{n_a} \frac{1}{m_a} (p^\gamma)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\gamma=1}^{n_b} \frac{1}{m_b} (p^\gamma)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^{n_a} \Phi_{aa}(r^{\mu\nu}) + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^{n_b} \Phi_{bb}(r^{\mu\nu}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{n_a} \sum_{\gamma=1}^{n_b} \Phi_{ab}(r^{\alpha\gamma}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{n_b} \sum_{\gamma=1}^{n_a} \Phi_{ba}(r^{\alpha\gamma}). \quad (4)$$

Как и в случае однокомпонентной системы, вывод (1) основан на рассмотрении в рамках метода Кубо поведения системы при наложении на нее малой деформации.

При переходе от общего случая (1) к изотропной среде после усреднения по равновероятным направлениям получим выражение для коэффициента сдвиговой вязкости

$$\eta = \frac{1}{\Theta V} \int_0^\infty e^{-i\omega t} \langle \hat{\Pi}_{12}(0) \hat{\Pi}_{12}(t) \rangle dt. \quad (5)$$

Трудности вычисления интегралов от автокорреляционных функций можно в известной мере преодолеть путем приближенного вычисления их с помощью выражений для средних времен релаксации динамических переменных.

Ранее для однокомпонентных систем были определены средние времена релаксации для импульсов ( $\tau_p$ ) и величин, определяемых пространственными координатами ( $\tau_q$ ) [1, 3]. Как было показано, в общем случае они существенно различны. Использование последних равносильно аппроксимации временной зависимости автокорреляционных функций от импульсов и координат выражениями  $\exp(-t/\tau_p)$  и  $\exp(-t/\tau_q)$  соответственно.

Обобщение на случай двойной системы встречает принципиальные затруднения и проводится значительно сложнее, чем при выводе общего выражения (1).

Воспользуемся статистическим методом условных распределений. Для конденсированной среды ограничимся младшими коррелятивными функциями распределения  $F_{11}(a, t)$  и  $F_{11}(b, t)$  [4]. Напомним, что  $F_{11}(a, t)$  определяет плотность вероятности того, что в избранной молекулярной ячейке  $v$ , (весь объем системы  $V$  разбит на  $n = n_a + n_b$  ячеек) около фиксированной координаты  $q$  в момент времени  $t$  находится частица  $a$ -сорта с импульсом, близким к  $p$ , а в остальных ячейках можно встретить не больше как по одной частице. Определяющее уравнение для  $F_{11}(a, t)$  имеет вид

$$\frac{\partial F_{11}(a, t)}{\partial t} + \frac{p^2}{m_a} \frac{\partial F_{11}(a, t)}{\partial q^2} = \int_{V-\sigma_1} \int_{\Omega_{p'}} \left\{ \frac{\partial \Phi_{aa}}{\partial q^2} \frac{\partial F_{11}^{(1)}(a, a, t)}{\partial p^2} + \frac{\partial \Phi_{ab}}{\partial q^2} \frac{\partial F_{11}^{(1)}(a, b, t)}{\partial p^2} \right\} dp' dq' \quad (6)$$

Аналогичное уравнение имеет место и для функции  $F_{11}(b, t)$ .

Двухчастичные коррелятивные функции удобно аппроксимировать посредством вероятностных выражений

$$F_{11}^{(1)}(a, a, t) = \frac{N_a}{v} \varphi_{aa}(q - q', t) F_{11}(q_a, p_a, p_a', t), \quad (7)$$

$$F_{11}^{(1)}(a, b, t) = \frac{N_b}{v} \varphi_{ab}(q - q', t) F_{11}(q_a, p_a, p_b, t).$$

Здесь  $N_i = n_i/n$  ( $i = a, b$ ) — мольные доли компонентов,  $v = V/n$ .

Далее естественно предположить, что

$$\int_{\Omega_{p'}} F_{11}(q_a, p_a, p_a', t) dp' = F_{11}(a, t), \quad (8)$$

$$\int_{\Omega_{p'}} F_{11}(q_a, p_a, p_b, t) dp' = F_{11}(a, t).$$

Использование (7) и (8) в (6) приводит к уравнению для функции  $F_{11}(a, t)$  в виде

$$\frac{\partial F_{11}(a, t)}{\partial t} + \frac{p^2}{m_a} \frac{\partial F_{11}(a, t)}{\partial q^2} = \left\{ \frac{1}{v} \int_{V-\sigma_1} \left[ N_a \frac{\partial \Phi_{aa}}{\partial q^2} \varphi_{aa} + N_b \frac{\partial \Phi_{ab}}{\partial q^2} \varphi_{ab} \right] dq' \right\} \frac{\partial F_{11}(a, t)}{\partial p^2} \quad (9)$$

Решение уравнения представим рядом Фурье по пространственным переменным

$$F_{11}(a, t) = \sum_{\kappa} a_{\kappa}(p, t) e^{i\kappa q}. \quad (10)$$

Далее используем идею о представлении коэффициентов разложения  $a_{\kappa}(p, t)$  в виде произведения двух сомножителей, один из которых включает более сильную зависимость от импульса, а второй — от времени [3]. Обычно выполняется неравенство  $\tau_p \ll \tau_q$ , что позволяет в задаче определения времени релаксации  $\tau_q$  предполагать о наличии равновесного максвелловского распределения по скоростям (вся теория строится для систем, не слишком удаленных от термодинамического равновесия). В таком случае  $a_{\kappa}(p, t) = a_p(p) a_t(\bar{p}_a, t)$  и  $a_p(p) = \exp\{-p^2 / m_a \kappa T\}$ ,  $\bar{p}_a$  и  $\bar{p}_b$  — средние по максвелловскому распределению импульсы частиц  $a$ - и  $b$ -сортов.

Это приводит в нулевом приближении к экспоненциальной зависимости от времени

$$F_{11}(a, t) \sim \exp\left\{-\frac{t}{\tau_a}\right\}; \quad F_{11}(b, t) \sim \exp\left\{-\frac{t}{\tau_b}\right\}. \quad (11)$$

где  $\tau_q^a$  и  $\tau_q^b$  интерпретируются как два времени релаксации координат частиц бинарной смеси:

$$\tau_q^a = \frac{m_a k T}{[N_a \langle |\Phi_{aa}| \rangle + N_b \langle |\Phi_{ab}| \rangle] \bar{p}_a} \quad (12)$$

$$\tau_q^b = \frac{m_b k T}{[N_b \langle |\Phi_{bb}| \rangle + N_a \langle |\Phi_{ba}| \rangle] \bar{p}_b} \quad (13)$$

Здесь  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение с помощью функции  $\varphi$  модуля производной потенциала по объему  $V - v_1$ .

Определение времени релаксации для сопряженных динамических переменных (импульсов) основано на использовании системы уравнений Ланжевена для частиц соответственно двух сортов

$$\frac{dp_a}{dt} = -\frac{1}{m_a} \xi_a p_a + G_a(t); \quad \frac{dp_b}{dt} = -\frac{1}{m_b} \xi_b p_b + G_b(t), \quad (14)$$

где  $G$  — случайная сила, действующая на частицу, среднее по гиббсовскому распределению которой равно нулю. Коэффициент трения частицы  $a$ -сорта  $\xi_a$  выражается через интегралы от двух автокорреляционных функций

$$\xi_a = \frac{1}{3kT} \left[ \int_0^{\infty} \langle K_{aa}(0) K_{aa}(t) \rangle dt + \int_0^{\infty} \langle K_{ab}(0) K_{ab}(t) \rangle dt \right]. \quad (15)$$

Здесь  $K$  — сила, действующая на частицу в момент  $t$  со стороны остальных частиц системы.

Уравнения Ланжевена (14) содержат релаксационные параметры

$$\tau_p^a = \frac{m_a}{\xi_a} \quad \text{и} \quad \tau_p^b = \frac{m_b}{\xi_b}, \quad (16)$$

которые и являются средними временами релаксации импульсов.

В приближенном виде (15) может быть представлено как

$$\xi_a = \frac{1}{3kT} \left[ \langle K_{aa}^2 \rangle \tau_{aa} + \langle K_{ab}^2 \rangle \tau_{ab} \right]. \quad (17)$$

Аналогичное выражение получим и для коэффициента  $\xi_b$ .

Вывод приведенных уравнений аналогичен случаю однокомпонентной системы. Однако сейчас формально приходится иметь дело с четырьмя временами релаксации координат  $\tau_{aa}$ ,  $\tau_{ab}$ ,  $\tau_{ba}$  и  $\tau_{bb}$ . В дальнейшем можно принять, что

$$\tau_{aa} = \tau_{ab} = \tau_q^a, \quad \tau_{bb} = \tau_{ba} = \tau_q^b. \quad (18)$$

Обоснование этому в том, что и в первом и во втором интегралах в (17) имеется в виду релаксация координат частицы  $a$ -сорта, а в аналогичном выражении для  $\xi_b$  речь идет о релаксации координат  $b$ -частицы.

Выполняя в (5) интегрирование по времени аналогично тому, как это выполнено в (17), получим следующую частотную зависимость коэффициента сдвиговой вязкости:

$$\begin{aligned}
 \eta = & \frac{1}{15\theta V} \left[ \frac{\tau_p^a}{1 + i\omega\tau_p^a} \left\langle \sum_{\nu=1}^{n_a} \frac{(p^\nu)^4}{m_a^2} \right\rangle + \frac{\tau_p^b}{1 + i\omega\tau_p^b} \left\langle \sum_{\nu=1}^{n_b} \frac{(p^\nu)^4}{m_b^2} \right\rangle \right] + \\
 & + \frac{1}{15\theta V} \frac{\tau_q^a}{1 + i\omega\tau_q^a} \frac{1}{4} \left\langle \sum_{\mu, \nu=1}^{n_a} \sum_{\alpha, \beta=1}^{n_a} \Phi'_{aa}(r^{\mu\nu}) r^{\mu\nu} \Phi'_{aa}(r^{\alpha\beta}) r^{\alpha\beta} + \right. \\
 & + \sum_{\mu, \alpha=1}^{n_a} \sum_{\nu, \beta=1}^{n_b} \Phi'_{ab}(r^{\mu\nu}) r^{\mu\nu} \Phi'_{ab}(r^{\alpha\beta}) r^{\alpha\beta} \left. \right\rangle + \frac{1}{15\theta V} \frac{\tau_q^b}{1 + i\omega\tau_q^b} \times \\
 & \times \frac{1}{4} \left\langle \sum_{\mu, \nu=1}^{n_b} \sum_{\alpha, \beta=1}^{n_b} \Phi'_{bb}(r^{\mu\nu}) r^{\mu\nu} \Phi'_{bb}(r^{\alpha\beta}) r^{\alpha\beta} + \sum_{\mu, \alpha=1}^{n_b} \sum_{\nu, \beta=1}^{n_a} \Phi'_{ba}(r^{\mu\nu}) r^{\mu\nu} \Phi'_{ba}(r^{\alpha\beta}) r^{\alpha\beta} \right\rangle. \quad (19)
 \end{aligned}$$

Усреднение двух первых членов в (19) производится с помощью максвелловского распределения. Что касается четырех последних членов, то, как видно из записи, для их усреднения необходимо знание трех- и четырехчастичных функций распределения. Такой необходимости можно избежать, если воспользоваться приемом, предложенным Цванцигом [5]:

$$\langle K_i^\nu A \rangle = -\Theta \left\langle \frac{\partial A}{\partial q_i} \right\rangle. \quad (20)$$

Здесь  $K_i^\nu$  — компонента силы, действующей на частицу с номером  $\nu$  со стороны всех остальных частиц системы;  $q_i^\nu$  — компонента радиус-вектора, соединяющего начало координат и центр тяжести данной частицы;  $A$  — величина, отвечающая довольно общему требованию: она должна обращаться в нуль на гиперповерхности в конфигурационном пространстве.

Как видно, члены, входящие в (19), удовлетворяют последнему условию. В результате применения (20) к (19) последнее сведется к двухчастичной форме.

Принимая, что для простой жидкой смеси справедливо  $F_{11} \cong N_i/v$  (далее учитываем, что  $\varphi$  не зависит от концентрации), для сдвиговой вязкости бинарной системы получим окончательное выражение

$$\begin{aligned}
 \eta(\omega) = & \left( \frac{\tau_p^a N_a}{1 + i\omega\tau_p^a} + \frac{\tau_p^b N_b}{1 + i\omega\tau_p^b} \right) \frac{\kappa T}{v} + \frac{\tau_q^a}{1 + i\omega\tau_q^a} \left[ N_a^2 \left( \nu_\infty^{aa} - \frac{\kappa T}{v} \right) + \right. \\
 & \left. + N_a N_b \left( \nu_\infty^{ab} - \frac{\kappa T}{v} \right) \right] + \frac{\tau_q^b}{1 + i\omega\tau_q^b} \left[ N_b^2 \left( \nu_\infty^{bb} - \frac{\kappa T}{v} \right) + N_b N_a \left( \nu_\infty^{ab} - \frac{\kappa T}{v} \right) \right], \quad (21)
 \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
 \nu_\infty^{ij} = & \frac{\kappa T}{v} + \frac{2\pi}{15v^2} \int_{r_0}^{\infty} \frac{d}{dr} \left( r^4 \frac{d\Phi_{ij}}{dr} \right) \varphi_{ij}(r) dr \\
 & \left( i, j = a, b; v = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \right). \quad (22)
 \end{aligned}$$

Заметим, что для совпадающих индексов  $i$  и  $j$   $\nu_\infty$  есть модуль сдвига чистого вещества при  $T$  и  $v$  смеси на бесконечно высокой частоте нагружения.

По определению комплексный модуль сдвига  $\mu(\omega)$  связан со сдвиговой вязкостью

$$\mu(\omega) = i\omega\eta(\omega) \quad (23)$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} \mu(\omega) = & \left( \frac{i\omega\tau_p^a N_a}{1 + i\omega\tau_p^a} + \frac{i\omega\tau_p^b N_b}{1 + i\omega\tau_p^b} \right) \frac{\kappa T}{\nu} + \frac{i\omega\tau_q^a}{1 + i\omega\tau_q^a} \left[ N_a^2 \left( \mu_{\infty}^{aa} - \frac{\kappa T}{\nu} \right) + \right. \\ & \left. + N_a N_b \left( \mu_{\infty}^{ab} - \frac{\kappa T}{\nu} \right) \right] + \frac{i\omega\tau_q^b}{1 + i\omega\tau_q^b} \left[ N_b^2 \left( \mu_{\infty}^{bb} - \frac{\kappa T}{\nu} \right) + N_a N_b \left( \mu_{\infty}^{ab} - \frac{\kappa T}{\nu} \right) \right]. \end{aligned} \quad (24)$$

В предельном случае низких частот  $\omega\tau \ll 1$

$$\begin{aligned} \eta = & (\tau_p^a N_a + \tau_p^b N_b) \frac{\kappa T}{\nu} + \tau_q^a \left[ N_a^2 \left( \mu_{\infty}^{aa} - \frac{\kappa T}{\nu} \right) + N_a N_b \left( \mu_{\infty}^{ab} - \frac{\kappa T}{\nu} \right) \right] + \\ & + \tau_q^b \left[ N_b^2 \left( \mu_{\infty}^{bb} - \frac{\kappa T}{\nu} \right) + N_a N_b \left( \mu_{\infty}^{ab} - \frac{\kappa T}{\nu} \right) \right]. \end{aligned} \quad (25)$$

В противоположном предельном случае  $\omega\tau \gg 1$  получим выражение для предельного значения модуля сдвига простой жидкой смеси (модуль сдвига многокомпонентной системы без кинетической части был определен ранее в работе [4])

$$\mu_{\infty} = N_a^2 \mu_{\infty}^{aa} + 2N_a N_b \mu_{\infty}^{ab} + N_b^2 \mu_{\infty}^{bb}. \quad (26)$$

Из (24) видно, что при переходе к чистому веществу ( $N_b = 0$ ,  $N_a = 1$ ) при бесконечной частоте нагрузки  $\mu(\infty)$  стремится к  $\mu_{\infty}$ , что и оправдывает определение (22).

Согласно представлениям Я. И. Френкеля в известном соотношении о пропорциональности сдвиговой вязкости и модуля сдвига коэффициент пропорциональности может быть интерпретирован как время оседлой жизни частицы [6].

Из полученного же выражения (25) видно, что для чистого вещества

$$\eta = \frac{\kappa T}{\nu} \tau_p + \tau_q \left( \mu_{\infty} - \frac{\kappa T}{\nu} \right). \quad (27)$$

Оценки показывают, что для жидкости в области не слишком высоких температур (например, на пограничной кривой) первый (кинетический) член в (27) существенно меньше второго (потенциального) и предположение Я. И. Френкеля получает свое статистическое обоснование,  $\tau_q$  имеет смысл среднего времени оседлой жизни частицы. Однако при более высоких температурах или высоких давлениях (при отходе от пограничной кривой) кинетическая часть становится сравнимой с потенциальной, а затем и превышает ее. Связи между модулем сдвига и коэффициентом сдвиговой вязкости становится более сложной. Все это имеет место и для бинарной смеси.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. С. Вихренко, В. Б. Немцов, Л. А. Ротт. ПММ, 32, 935, 1968.  
 [2] J. A. McLennan. Progr. Theor. Phys., 30, 408, 1963. [3] Л. А. Ротт. УФЖ, 12, 19, 1967. [4] В. С. Вихренко, Л. А. Ротт, В. Б. Немцов. Изв. АН БССР, сер. физ.-мат., 1, 102, 1969. [5] R. Zwanzig, R. D. Mountain. J. Chem. Phys., 44, 4464, 1965. [6] Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.