

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕНЗОРА КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЯЗКОСТИ

В. С. Вихренко, В. Б. Немцов, Л. А. Ротт

(Минск)

В рамках предложенной Кубо теории линейной реакции системы на механическое возмущение [1] получено выражение через автокорреляционные функции для тензора коэффициентов вязкости. Последние определены как компоненты тензора четвертого ранга для произвольной однородной анизотропной среды в рамках классического гиббсовского формализма без привлечения известных дополнительных представлений. На примере определения коэффициента сдвиговой вязкости изотропной среды иллюстрируется предлагаемый метод расчета интегралов от автокорреляционных функций с помощью статистического усреднения в равновесном состоянии и использования средних времен релаксации. На основе двухиндексных коррелятивных функций распределения дается статистическое определение времен релаксации для величин, зависящих от импульсов, и величин, определяемых пространственными координатами системы. Числовые оценки для простых жидкостей показывают, что время релаксации импульсов имеет порядок 10^{-14} сек, а время релаксации координат — 10^{-12} сек.

Пусть на изолированную систему наложено малое механическое возмущение, при котором ее гамильтониан H изменился на величину $\Delta H = -A F(t)$. Тогда среднее значение $\Delta B(t)$ изменения динамической переменной $B(t)$ согласно теории Кубо определяется выражением

$$\Delta B(t) = -\frac{1}{\theta} \int_0^\infty \langle A(0) B'(s) \rangle F(t-s) ds \quad \left(\theta = kT, B' = \frac{dB}{dt} \right) \quad (1)$$

Здесь символ $\langle \rangle$ означает усреднение по равновесному каноническому ансамблю.

Для исследования вязких свойств среды рассмотрим ее поведение при наложении малой деформации

$$x_n^+ = x_n + \frac{\partial u_n}{\partial q_m} x_m \quad (2)$$

Здесь x_n — составляющая радиус-вектора $\mathbf{r} = \mathbf{q}^2 - \mathbf{q}^1$, соединяющего две частицы до деформации, а x_n^+ — после деформации; u_n — составляющая вектора смещения частицы. Импульсы частиц при этом преобразуются в соответствии с лагранжевым формализмом

$$p_n = p_m + \frac{\partial x_m^+}{\partial x_n} \quad (3)$$

По одинаковым индексам производится суммирование.

Решая систему уравнений (3) относительно составляющих импульса частицы после деформации, запишем

$$p_i^+ = p_i - \frac{\partial u_i}{\partial q_k} p_k + \dots \quad (4)$$

Многоточием здесь обозначены слагаемые, содержащие вторую и более высокие степени $\partial u_i / \partial q_k$.

Для системы N частиц с парным взаимодействием, описываемым межмолекулярным потенциалом $\Phi(r)$, гамильтониан имеет вид

$$H_N = \sum_{\nu=1}^N \frac{1}{2m} (p_i^\nu)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\nu, \mu} \Phi(r^{\nu\mu}) \quad (5)$$

Здесь m — масса частицы, ν и μ — номера частиц.

¹ Результаты работы были доложены на III Всесоюзном съезде по теоретической и прикладной механике.

Тогда $\Delta H = H_N^+ - H_N$ с точностью до пренебрежения вторыми и более высокими степенями деформации определяется равенством

$$\Delta H = \Pi_{mn}^+ \frac{\partial u_n}{\partial q^m} \quad (6)$$

где

$$\Pi_{mn}^+ = - \sum_{\nu=1}^N \frac{p_n^\nu p_m^\nu}{m} + \frac{1}{2} \sum_{\nu, \mu} \frac{\Phi'(r) x_m^{\mu\nu} x_n^{\mu\nu}}{r} \quad (7)$$

Учитывая симметрию тензора Π_{mn}^+ , выражение для ΔH представим в виде

$$\Delta H = \Pi_{mn}^+ u_{mn}, \quad u_{mn} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_n}{\partial q^m} + \frac{\partial u_m}{\partial q^n} \right) \quad (8)$$

Таким образом, $A = -\Pi_{mn}^+$, $F = u_{mn}$. Выбрав

$$B = \int_{-\infty}^t \Pi_{ik}^+(s) ds \quad (9)$$

получим на основании соотношения (1)

$$\Delta B = \frac{1}{\theta} \int_0^\infty \langle \Pi_{ik}^+(0) \Pi_{mn}^+(s) \rangle u_{mn}(t-s) ds \quad (10)$$

Пусть деформация будет циклической

$$u_{mn}(t) = u_{mn}(0) e^{i\omega t} \quad (11)$$

Тогда

$$\Delta B = \left[\frac{1}{\theta} \int_0^\infty e^{-i\omega s} \langle \Pi_{ik}^+(0) \Pi_{mn}^+(s) \rangle ds \right] u_{mn}(t) \quad (12)$$

Сравним это равенство с известным феноменологическим соотношением

$$\int_{-\infty}^t \sigma_{ik} ds = \eta_{ikmn} u_{mn} \quad (13)$$

Здесь $\sigma_{ik} = \eta_{ikmn} u_{mn}$; σ_{ik} — тензор вязких напряжений; предполагается, что при $t \rightarrow -\infty$ $\sigma_{ik} \rightarrow 0$. В результате получим для тензора коэффициентов вязкости

$$\eta_{ikmn} = \frac{1}{\theta} \int_0^\infty e^{-i\omega s} \langle \Pi_{ik}^+(0) \Pi_{mn}^+(s) \rangle ds \quad (14)$$

Существенно заметить, что поток Π_{ik}^+ определен с точностью до любой величины, дивергенция которой равна нулю. Для устранения этой неоднозначности можно согласно [2] переписать выражение (14) в следующем виде (для усреднения используется канонический ансамбль):

$$\eta_{ikmn} = \frac{1}{\theta} \int_0^\infty e^{-i\omega s} \langle (\Pi_{ik}^+(0) - \bar{\Pi}_{ik}(0)) (\Pi_{mn}^+(s) - \bar{\Pi}_{mn}(s)) \rangle ds \quad (15)$$

$$\bar{\Pi}_{ik} = \sigma_{ik}^0 + \frac{\partial \sigma_{ik}^c}{\partial \bar{E}} (H_N - \bar{E})$$

При этом σ_{ik}^0 — равновесный средний тензор напряжений, $\bar{E}$ — среднее значение полной энергии системы H_N .

Приведенные выражения совпадают с результатами, полученными в [3,4], использующих локальное гиббсовское распределение.

Для изотропной жидкости из общего выражения (15) получается известный результат для сдвиговой вязкости (в [5] он основан на реализации идеи Фейнмана о возможно-

сти создания вязкого потока путем изменения размеров сосуда, содержащего систему частиц)

$$\eta(\omega) = -\frac{1}{\theta} \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \langle \Pi_{12}^+(0) \Pi_{12}^+(t) \rangle dt \quad (16)$$

Из общего выражения (15) следует соотношение и для объемной вязкости (ранее выражение для коэффициента объемной вязкости было получено на основании идеи Фейнмана в [6]). Случай медленного нагружения соответствует условию $\omega = 0$.

Известные трудности вычисления интегралов от автокорреляционных функций можно преодолеть путем приближенного вычисления их на основе использования понятий о средних временах релаксации для динамических величин, входящих в автокорреляционные функции. Отметим, что времена релаксации для импульсов и координат, вообще говоря, различны. Поэтому нужно ввести времена релаксации для величин, зависящих от импульсов (τ_p), и величин, определяемых пространственными координатами (τ_q).

Рассмотрим с этой точки зрения вычисление интеграла в выражении (16). Динамическая величина Π_{12}^+ состоит согласно (7) из двух членов $C(p)$ и $D(q)$, являющихся соответственно функциями импульсов и координат. Интеграл по времени от $\langle \Pi_{12}^+(0) \Pi_{12}^+(t) \rangle$ при $\omega = 0$ представляется тогда в виде суммы четырех слагаемых

$$\langle C^2(p) \rangle \tau_p + \langle C(p) D'(q) \rangle \tau_q + \langle C'(p) D(q) \rangle \tau_p + \langle D(q) D'(q) \rangle \tau_q$$

Здесь в каждом из них сомножители относятся уже к одному моменту времени, а величины со штрихом и без него отличаются обозначением индексов суммирования.

Проводя усреднение, найдем, что второе и третье слагаемые обращаются в нуль. Первое слагаемое усредняется без затруднений.

Для упрощения члена $\langle D(q) D'(q) \rangle$ удобно использовать тождество [7]

$$\langle K_v A \rangle = -kT \langle \partial A / \partial q^v \rangle$$

Здесь A — любая функция координат, K_v — сила, приложенная к молекуле с номером v со стороны остальных молекул. Процедура статистического усреднения выполняется затем с помощью двухиндексных функций распределения (метод условных распределений [8, 9]), и окончательный результат имеет вид

$$\eta = \frac{kT\tau_p}{2v} + \tau_q \frac{2\pi}{15v^2} \int_{r_0}^{\infty} \frac{d}{dr} \left(r^4 \frac{d\Phi}{dr} \right) \Phi(r) dr \quad \left(\frac{4\pi}{3} r_0^3 = v \right) \quad (17)$$

Здесь v — молекулярный объем, r_0 — радиус молекулярной ячейки, $\Phi(r)$ — статистическая функция распределения, о которой будет сказано ниже.

Заметим, что интеграл, входящий в (17), определяет модуль сдвига жидкости при циклическом нагружении ее предельно высокой частотой [10].

Таким образом, задача определения вязкости распадается на две задачи. Одна связана с необходимостью выполнения процедуры статистического усреднения в равновесном состоянии системы, другая — определение времен релаксации системы.

Статистическое определение времени релаксации τ_q (для простых жидкостей оно порядка 10^{-12} сек) было дано в работе [8].

Значения τ_q совпадают с тепловыми оценками [9]. Остановимся на определении τ_p .

Следуя общей схеме Кирквуда [11], но уже с использованием упомянутых двухиндексных функций распределений, можно повторить статистический вывод уравнения Ланжевена

$$dp/dt = -\xi / m p + G(t) \quad (18)$$

Здесь p — импульс частицы массы m , $G(t)$ — случайная сила, действующая на частицу, среднее по гиббсовскому распределению которой равно нулю. Коэффициент

трения частицы ξ равен интегралу от автокорреляционной функции

$$\xi = \frac{1}{3kT} \int_0^{\infty} \langle K(0) K(s) \rangle ds \quad (19)$$

где $K(s)$ — сила, действующая на данную частицу в момент s со стороны остальных частиц системы. В приближенном виде (19) может быть представлено как

$$\xi = \frac{1}{3kT} \langle K^2 \rangle \tau_q \quad (20)$$

или, согласно [9]

$$\xi = \frac{4\pi\tau_q}{3kTv} \int_{r_0}^{\infty} [\Phi'(r)]^2 \Phi(r) r^2 dr, \quad \Phi(r) = v \frac{F_{11}^{(1)}(q^1, q^2)}{F_{11}(q^1)} \quad (21)$$

Напомним, что в используемой статистической схеме $F_{11}^{(1)}$ означает плотность вероятности того, что в избранных двух молекулярных объемах v_1 и v_2 соответственно около координат $q^1 \subset v_1$ и $q^2 \subset v_2$ находятся произвольные две молекулы, а в остальных ячейках находится также по одной молекуле (рассматриваемое приближение именуется как приближение F_{11}). Соответственно определяется и плотность вероятности для одной частицы $F_{11}(q^1)$. Тогда видно, что $v^{-1}\Phi(r)$ имеет смысл функции условного распределения $F_{11}(q^2/q^1)$. В ряде конкретных приложений фиксированная точка выбирается в центре сферы объемом v_1 .

Если воспользоваться приведенным выше уравнением Ланжевена (18), можно определить характерное время релаксации импульса

$$\tau_p = m/\xi \quad (22)$$

Различие между τ_p и τ_q достигает примерно двух порядков. Так, например, для водорода $\tau_p = 3.8 \cdot 10^{-14}$ сек при $T = 14.89^\circ K$, $\tau_p = 5.39 \cdot 10^{-14}$ сек при $T = 19.92^\circ K$, для аргона $\tau_p = 4.798 \cdot 10^{-14}$ сек при $T = 90.03^\circ K$.

Не лишен интереса тот факт, что указанные времена релаксации находятся в обратной зависимости, так как, комбинируя (20) и (22), можно записать

$$\tau_p = \frac{mkT}{\langle K^2 \rangle \tau_q} \quad (23)$$

Поступила 5 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Кубо Р. Некоторые вопросы статистическо-механической теории необратимых процессов. В сб.: Термодинамика необратимых процессов. М., Изд. иностр. лит., 1962.
2. McLennan J. A. Comment on the Theory of Transport Coefficients. Progr. Theor. Phys., 1963, vol. 30, No. 3.
3. Хазанович Т. Н. Вывод уравнений линейной вязкоупругости. ПММ, 1964, т. 28, вып. 6.
4. De Vault G. P., McLennan J. A. Statistical Mechanics of Viscoelasticity. Phys. Rev., 1965, vol. 137, No. 3A, p. 724.
5. Монролл Е. О статистической механике процессов переноса. В сб.: Термодинамика необратимых процессов. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1962.
6. Комаров Л. И. К теории коэффициента объемной вязкости. ЖЭТФ, 1965, т. 48, вып. 1.
7. Zwanzig R., Mountain R. D. High-Frequency Elastic Moduli of Simple Fluids. J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, No. 12, p. 4464.
8. Ротт Л. А. К вычислению автокорреляционных функций в статистической теории вязкости. Укр. физич. ж. 1967, т. 12, № 1.
9. Ротт Л. А. К статистической теории вязкости. В сб.: Применение ультразвука к исследованию вещества, вып. 22, М., 1967.
10. Немцов В. Б., Ротт Л. А. К статистической теории упругих свойств конденсированных сред, ДАН СССР, 1967, т. 11, № 4.
11. Kirkwood J. G. The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. I, General Theory. Journ. Chem. Phys., 1946, vol. 14, No. 3.