

## К ВЫЧИСЛЕНИЮ АВТОКОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВЯЗКОСТИ

Л. А. Ротт

Коэффициент трения отдельной молекулы в системе, не слишком удаленной от состояния термодинамического равновесия  $\xi$ , может быть выражен, согласно Кирквуду, через интеграл от автокорреляционной функции [1]:

$$\xi = \frac{1}{3kT} \int_0^{\infty} \langle K(0)K(q) \rangle dq, \quad (1)$$

где  $K$  — сила, действующая в момент  $q$  на выбранную молекулу жидкости со стороны остальных молекул системы,  $T$  — температура,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\langle \dots \rangle$  означает статистическое усреднение по равновесным состояниям.

В свою очередь, интеграл в правой части (1) можно представить как  $\langle K^2 \rangle \tau$  (для состояний, удаленных от критической точки). Под  $\tau$  подразумевается среднее время релаксации для силы  $K$ . Средний квадрат силы  $K$  можно приближенно вычислить с помощью известной радиальной функции распределения [2]. Но отсутствие явного выражения для нее не позволяет довести процедуру усреднения до конечных результатов.

В работе [3] была показана возможность усреднения квадрата силы  $K$  в статистическом методе условных распределений (о последнем см., например, [4].)

В общем виде искомое среднее значение для систем с точечным взаимодействием приближенно равно

$$\langle K^2 \rangle = \frac{4\pi}{v} \int_{r_0}^{\infty} [\Phi'(r)]^2 \varphi(r) r^2 dr, \quad r = |q'_0 - q^2|, \quad (2)$$

где  $\Phi$  — межмолекулярный потенциал,  $v$  — молекулярный объем  $\left( \frac{4}{3} \pi r_0^3 = v \right)$ ;  $q'_0$  — координаты центра сферы  $v$ , а функция  $\varphi$  на пограничной кривой фазового равновесия удовлетворяет также уравнению

$$-4\pi \int_{r_0}^{\infty} \left\{ \Phi'(r) \varphi(r) \right\} r^2 dr = kTv. \quad (3)$$

Кратко покажем происхождение функции  $\varphi$ . Пусть в избранном молекулярном объеме около координаты  $q^1$  находится произвольная частица, а в остальных молекулярных объемах также не больше, чем по одной частице. Таким состояниям конденсированной системы, определяющим основ-

ное значение конфигурационного интеграла, соответствует функция распределения  $F_{11}$  (рассматриваемое приближение именуется как приближение  $F_{11}$ ). Тогда среднее значение динамической величины интересующего нас квадрата силы  $K(|q^1 - q^2|)$  определяется с помощью функции распределения  $F_{11}(q^2 | q^1)$  (имеется в виду, что фиксированная точка  $q^1$  принадлежит выбранному молекулярному объему  $v_1$ , а  $q^2$  — остальному объему системы  $V - v_1$ ; причем интегрирование будет производиться по координате  $q^2$ ).

Функцию условного распределения  $F_{11}(q^2 | q^1)$  можно выразить через функции  $F_{11}(q^1)$  и  $F_{11}^{(1)}(q^1, q^2)$  (напомним, что выражение  $F_{11}^{(1)} dq^1 dq^2$  означает вероятность того, что в выбранных двух объемах  $v_1$  и  $v_2$  соответственно около координат  $q^1 \in v_1$  и  $q^2 \in v_2$  находятся произвольные две молекулы, а положения остальных частиц учитывается так же, как и функцией  $F_{11}$ ):

$$F_{11}(q^2 | q^1) = \frac{F_{11}^{(1)}(q^1, q^2)}{F_{11}(q^1)}. \quad (4)$$

Далее функцию  $F_{11}^{(1)}$  удобно аппроксимировать так:

$$F_{11}^{(1)}(q^1, q^2) = \frac{1}{v} \varphi(|q^1 - q^2|) F_{11}(q^1). \quad (5)$$

Такое представление позволило ранее найти явное выражение для оди-нарной функции распределения  $F_{11}$ . Это, в свою очередь, дало возможность установить приближенное условие фазового превращения (что соответствует обращению в нуль функции  $F_{11}$ ). Из последнего и следует дополнительное уравнение (3) для функции  $\varphi$ , дающей важную информацию о свойствах системы.

Перейдем к определению времени релаксации  $\tau$ . Как было ранее показано Фишером, для простых жидкостей оно совпадает со значением, вытекающим из тепловых оценок [2]. Такое значение и было использовано в цитированной работе [3].

Для определения времени  $\tau$  может быть использовано уравнение для кинетической функции распределения  $F_{11}(q, p, t)$  (о кинетических функциях в методе условных распределений см. [5]), оно имеет вид

$$\frac{\partial F_{11}}{\partial t} = [H_1; F_{11}] + \int \int_{V-v_1, p'} [\Phi(|q - q'|); F_{11}^{(1)}] dq^1 dp^1, \quad (6)$$

где квадратные скобки означают скобки Пуассона,  $p$  — импульс частицы массы  $m$ ,  $H_1$  — ее кинетическая энергия.

Используя метод Власова [6], уравнение (6) удобно переписать в виде, не содержащем производной по времени:

$$F_{11}(q, p, t) = F_{11}\left(q - \frac{1}{m} p t, p, 0\right) + \int_0^t d\varrho \int \int_{V-v_1, p'} \nabla_q \Phi\left(\left|q - \frac{1}{m} p(t - \varrho) - \varrho - q'\right|\right) (\nabla_p + \nabla_{p'}) F_{11}\left(q - \frac{1}{m} p(t - \varrho), q', p, p'; \varrho\right) dq' dp'. \quad (7)$$

Используем для функции  $F_{11}^{(1)}(q, q', p, p'; t)$  представление, аналогичное использованному выше выражению (5), а именно:

$$F_{11}^{(1)} = \frac{1}{v} \varphi(|q - q'|) F_{11}(q', p, p'; t). \quad (8)$$

Разложим далее функции  $F_{11}$  в ряд Фурье:

$$F_{11}(q, p, t) = \sum_k a_k(p, t) e^{ikq}, \quad (9)$$

$$F_{11}(q', p, p', t) = \sum_k c_k(p, p', t) e^{ikq'}. \quad (10)$$

Подставляя затем (8), с учетом разложений (9) и (10), в уравнение (7), получим уравнение

$$a_k(p, t) = a_k(p, 0) e^{-\frac{ik}{m}pt} + \frac{1}{v} \int_0^t d\varrho \left( \int_{p'} \left[ \int_{V-v_1} \nabla_q \Phi(r) \varphi(r) e^{ikr} dq' \right] \times \right. \\ \left. \times [(\nabla_p + \nabla_{p'}) c_k(p, p', \varrho)] e^{-\frac{ik}{m}p(t-\varrho)} dp' \right). \quad (11)$$

Для дальнейшего учтем два соотношения

$$a_k(p, t) = \int_{p'} c_k(p, p', t) dp' \quad \text{и} \quad \int_{p'} \nabla_{p'} c_k dp' = 0. \quad (12)$$

Если фурье-коэффициенты  $a_k$  допускают разделение переменных, т. е.  $a_k = a_p a_t$ , то для временной зависимости используем преобразование Лапласа

$$\bar{a}_t(\gamma) = \int_0^\infty a_t e^{-\gamma t} dt. \quad (13)$$

Тогда получим уравнение

$$\bar{a}_t \left( a_p - \frac{1}{v} \overline{\Phi G_p \nabla_p a_p} \right) = A_k, \quad (14)$$

где

$$G_p = \frac{1}{\frac{ik}{m}p + \gamma}; \quad \overline{\Phi} = \int_{V-v_1} \nabla_q \Phi \varphi e^{-ikr} dq'; \\ A_k(p, \gamma) = \frac{a_k(p, 0)}{\frac{ik}{m}p + \gamma}.$$

Если строго разделение переменных  $p$  и  $t$  невозможно, то под  $a_p$  будем понимать более сильную зависимость  $a_k$  от импульса, а в множителе  $a_t$  импульс частицы  $p$  примет фиксированное (усредненное) значение  $\bar{p}$ .

Полагая для  $a_p$  максвелловское распределение, получим для функции  $a_t$  выражение

$$a_t = \frac{1}{2\pi i} \int_{\alpha-i\infty}^{\alpha+i\infty} \frac{e^{\gamma t}}{\frac{ik}{m}\bar{p} + \gamma + \frac{\overline{\Phi p}}{vm\Theta}} d\gamma. \quad (15)$$

Если ограничиться первым членом разложения (9), то из полученного выражения (15) следует, что временная часть искомой функции  $F_{11}$  содержит экспоненциальный множитель:

$$F_{11} \sim \exp \left\{ -\frac{\overline{\Phi p}}{vm\Theta} t \right\}. \quad (16)$$

Тогда релаксационной характеристикой будет

$$\tau = \frac{vm\Theta}{\Phi\rho}. \quad (17)$$

Полученное выражение можно интерпретировать как среднее время оседлой жизни частицы в молекулярном объеме. Это будет время релаксации для силы, действующей на частицу со стороны остальных частиц системы.

В качестве конкретного приложения выражения (17) рассмотрим молекулярную систему с взаимодействием в виде потенциала Леннарда — Джонса. В этом случае в первом приближении для функции  $\Phi$  можно принять линейную зависимость [7]:

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0, & r \leq a, \\ \frac{r-a}{b-a}, & a < r \leq b, \\ 1, & r > b. \end{cases} \quad (18)$$

Такое предположение соответствует тому, что система заведомо считается близкой к состоянию статистического равновесия.

Из дополнительного условия (3) следует, что на пограничной кривой (вдали от критической точки  $b \gg a$ , параметр  $a \cong \frac{\sigma}{\sqrt[6]{3}} \sim r_0$ )

$$b \cong \frac{3,31 \frac{\epsilon}{k} \sigma^4}{Tr_0^3}. \quad (19)$$

Здесь  $\frac{\epsilon}{k}$  и  $\sigma$  — параметры потенциала.

Тогда для  $\bar{\Phi}$  получим выражение

$$\bar{\Phi} \sim \frac{T\epsilon}{\sigma}. \quad (20)$$

Принимая  $\frac{\bar{p}}{m} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ , получим окончательно

$$\tau = 0,92 \frac{\sigma \sqrt{m}}{\sqrt{\Theta}} \text{ (сек)}, \quad (21)$$

что совпадает с тепловыми оценками для времени релаксации.

Аналогично случаю сдвиговой вязкости, коэффициент объемной вязкости, как показал Комаров, может быть выражен посредством автокорреляционной функции (последняя зависит от части гамильтониана системы, обусловленной малыми периодическими возмущениями) [8]. При этом объемная вязкость и упругость объединяются в один комплексный коэффициент объемной вязкости.

Для той и другой процедура статистического усреднения автокорреляционной функции сводится к усреднению квадрата выражения

$$A = - \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \mathbf{r}_{ij} \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}}. \quad (22)$$

В случае медленных процессов (гидродинамическое приближение) усреднение может быть выполнено с помощью использованной выше функции  $\varphi$  и найденного времени релаксации  $\tau$ .

Для вычисления упругости системы, а следовательно, и скорости распространения звука, достаточно знать функцию  $\varphi$ . Так, основной вклад в значения квадрата скорости звука вносит интеграл

$$J = \frac{4\pi}{v} \int_{r_0}^{\infty} [\Phi'(r)]^2 \varphi(r) r^4 dr. \quad (23)$$

Если и ограничиться этим вкладом, то скорость звука будет равна

$$c = 82 \frac{\sqrt{\frac{\varepsilon}{k}} \sigma^4}{\sqrt{Mr_0^4}} \text{ (м/сек)} \quad (24)$$

( $M$  — молекулярный вес). Так, для азота при  $T = 78^\circ\text{K}$   $c$  будет равна 815, для аргона — 760 ( $T = 90^\circ\text{K}$ ) и водорода — 1030 м/сек ( $T = 19,92^\circ\text{K}$ ).

Как видно из (24), зависимость скорости звука от глубины потенциальной ямы  $\varepsilon$  более слабая, чем, например, коэффициента сдвиговой вязкости ( $\eta \sim \varepsilon$  [3,9]).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Kirkwood, J. Chem. Phys., 14, 180, 1946.
2. И. З. Фишер, ЖФХ, 36, 588, 1962.
3. Л. А. Ротт, Доклад на Всесоюзном симпозиуме по комплексному исследованию жидкого состояния вещества, М., МОПИ им. Крупской, 1965.
4. Л. А. Ротт, Укр. фізичн. ж., 7, 686, 1962.
5. Л. А. Ротт, ДАН БССР, 2, 58, 1958.
6. А. А. Власов, Теория многих частиц, ГИТТЛ, 1950.
7. Л. А. Ротт, ДАН СССР, 160, 1138, 1965.
8. Л. И. Комаров, ЖЭТФ, 48, 145, 1965.
9. А. З. Голик, Укр. хим. ж., 23, вып. 2, 1957.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

#### CALCULATION FOR AUTOCORRELATION FUNCTIONS IN THE STATICAL THEORY OF VISCOSITY

L. A. Rott

#### Summary

The possibility of obtaining the average of autocorrelation functions by the statistical method of conditional distributions is considered. The partition double-index distribution functions which are obtained in explicit form on the phase equilibrium boundary curve are used for this purpose.

The averaging procedure is extended to autocorrelation functions that determine the viscosity coefficients. The dependence on the parameters of the intermolecular potential is shown for point interaction systems.