

ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОС

ТОМ
VII

ФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА

Под общей редакцией
академика АН БССР А.В. Лыкова
и чл.-корр. АН БССР Б.М. Смольского



МИНСК 1968

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ

Несомненный и стимулирующий интерес в статистической теории неравновесных процессов представляет возможность выражения кинетических коэффициентов конденсированной системы через автокорреляционные функции.

Этим путем и проводится вычисление коэффициентов диффузии, что составляет основную задачу данной работы. Но прежде всего рассмотрим, как можно на языке автокорреляционных функций (используя известный метод Кубо [I]) выразить вязкие свойства среды. Как раз выражение для коэффициента сдвиговой вязкости необходимо для конечного вычисления коэффициента диффузии.

Сначала рассмотрим общий случай анизотропной однородной среды. Пусть на изолированную систему наложено малое механическое возмущение, при котором ее гамильтониан H изменился на $\Delta H = -AF(t)$. Тогда среднее значение $\Delta B(t)$ изменения динамической переменной $B(t)$ определяется согласно [I] с помощью выражения

$$\Delta B(t) = -\Theta \int_0^t \langle A(0) \dot{B}(t-s) \rangle F(t-s) ds, \quad (1)$$

где $\Theta = kT$, $\dot{B} = \frac{dB}{dt}$, а угловые скобки означают усреднение по равновесному каноническому ансамблю.

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

$$\tilde{X}_n = X_n + \frac{\partial u_n}{\partial q^m} X_m \quad (2)$$

Здесь X_n - составляющая радиуса-вектора \vec{r} , соединяющего две частицы до деформации, а \tilde{X}_n - после деформации; u_n - составляющая вектора смещения частицы. Импульсы частиц при этом

преобразуются по закону канонических преобразований в лагранже-
вом формализме.

$$P_n = \tilde{P}_m \frac{\partial \tilde{X}_m}{\partial X_n} \quad (3)$$

Заметим, что развиваемый здесь общий подход отличен от
частного случая, основанного на использовании идеи Фейнмана [1,
2].

С точностью до пренебрежения квадратами и более высокими
степенями деформации, можно записать

$$\tilde{P}_i = P_i - \frac{\partial U_i}{\partial q^k} P_k \quad (4)$$

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

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

Тогда $\Delta H = \tilde{H}_N - H_N$ с указанной ранее степенью точности
определяется равенством

$$\Delta H = \hat{\Pi}_{mn} \frac{\partial U_n}{\partial q^m}, \quad (6)$$

где

$$\hat{\Pi}_{mn} = - \sum_{j=1}^N \frac{P_j^j P_m^j}{m} + \frac{1}{2} \sum_{j,\mu} \frac{\Phi'(r) X_m^{j\mu} X_n^{j\mu}}{r}$$

Учитывая симметрию тензора $\hat{\Pi}_{mn}$, выражение для ΔH
представим в виде

$$\Delta H = \hat{\Pi}_{mn} U_{mn}, \quad (7)$$

где

$$U_{mn} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_n}{\partial q^m} + \frac{\partial U_m}{\partial q^n} \right)$$

тензор деформаций.

Таким образом $A = -\hat{\Pi}_{mn}$, $F = U_{mn}$.

Выбрав

$$B = \int_0^t \hat{\Pi}_{ik}(s) ds , \quad (8)$$

получим на основании соотношения (I)

$$\Delta B = \theta^{-1} \int_0^t \langle \hat{\Pi}_{mn}(0) \hat{\Pi}_{ik}(s) \rangle U_{mn}(t-s) ds \quad (9)$$

Пусть деформация является циклической

$$U_{mn} = U_{mn}(0) e^{i\omega t} \quad (10)$$

Тогда

$$\Delta B = U_{mn} \left[\theta^{-1} \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \langle \hat{\Pi}_{mn}(0) \hat{\Pi}_{ik}(t) \rangle dt \right] \quad (11)$$

Сравниваем это равенство с известным феноменологическим соотношением

$$\int_0^t \sigma_{ik} ds = \eta_{ikmn} U_{mn} \quad (\sigma_{ik} = \eta_{ikmn} \dot{U}_{mn}), \quad (12)$$

получим выражение для тензора коэффициентов вязкости

$$\eta_{ikmn} = \theta^{-1} \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \langle \hat{\Pi}_{mn}(0) \hat{\Pi}_{ik}(t) \rangle dt \quad (13)$$

Существенно заметить, что поток $\hat{\Pi}_{mn}$ определен с точностью до любой величины, дивергенция которой равна нулю. Для устранения этой неоднозначности можно согласно [3] переписать выражение (13) в следующем виде (для усреднения используется канонический ансамбль):

$$\eta_{ikmn} = \theta^{-1} \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \langle (\hat{\Pi}_{mn}(0) - \bar{\Pi}(0)) (\hat{\Pi}_{ik}(t) - \bar{\Pi}_{ik}(t)) \rangle dt , \quad (14)$$

где

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

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

Приведенные выражения совпадают с результатами, полученными в [4,5] другим методом.

Для изотропной жидкости из общего выражения получается известный результат для сдвиговой вязкости [1]

$$\eta(\omega) = \Theta \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \langle \hat{\Pi}_{12}(0) \hat{\Pi}_{12}(t) \rangle dt \quad (15)$$

Случай медленного нагружения соответствует условию $\omega = 0$. Из (14) следует и выражение для объемной вязкости.

Для изотропной жидкости, если воспользоваться моделью Стокса, через коэффициент сдвиговой вязкости η можно определить коэффициент трения молекулы ξ . В то же время коэффициент ξ , согласно Кирквуду [6], может быть также представлен через интеграл от автокорреляционной функции

$$\xi = \frac{1}{3kT} \int_0^{\infty} \langle \vec{K}(0) \vec{K}(s) \rangle ds \quad (16)$$

Здесь \vec{K} - сила, действующая в момент s на избранную молекулу жидкости со стороны остальных молекул системы. Так как система изотропна, то под интегралом имеется в виду скалярное произведение.

Коэффициент самодиффузии (рассматриваем однокомпонентную систему) может быть выражен через интеграл от автокорреляционной функции скоростей молекул, а в простейшей модели ему и равен $1/\tau$, т.е.

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \vec{V}(0) \vec{V}(s) \rangle ds \quad (17)$$

Здесь также имеется в виду скалярное произведение векторов.

Во всех приведенных случаях достижение конечных численных результатов сопряжено с большими и еще неустранимыми трудностями.

Хотя для автокорреляционных функций получены определяющие их интегральные уравнения (см., напр., [7,8]), решение послед

них представляется пока неясным. Поэтому в известной мере преодолеть трудности можно, пытаясь представить интеграл от автокорреляционной функции как произведение среднего квадрата рассматриваемой величины и относящейся к одному произвольному моменту времени на среднее время ее релаксации.

Здесь следует сразу указать на существенное различие в релаксационных характеристиках для величин, зависящих от пространственных координат (силы) и величин, зависящих от скорости. Так коэффициент трения отдельной молекулы может быть представлен (для состояний системы удаленных от критической точки) в виде

$$\xi = \frac{1}{3kT} \langle \dot{V}^2 \rangle \tau_q \quad (18)$$

Под τ_q имеется в виду среднее время релаксации для силы \dot{V} , зависящей лишь от пространственных координат.

Интеграл для коэффициента диффузии можно приближенно записать в виде

$$D = \frac{1}{3} \langle \dot{V}^2 \rangle \tau_p \quad (19)$$

Здесь τ_p - среднее время релаксации скорости (импульса) молекулы.

Используя понятие о временах релаксации τ_q и τ_p , можно приближенно вычислить автокорреляционную функцию, входящую в формулу для коэффициента сдвиговой вязкости (15) при $\omega = 0$. Члены выражения для η_{12} относятся теперь в одном моменту времени и усредняемая величина может быть приведена к двухчастичной форме с помощью приема, описанного Цванцигом [9].

Окончательный результат имеет вид

$$\eta = \frac{\theta \tau_p}{2V} + \frac{2\pi \tau_q}{15V^2} \int_{r_0}^{\infty} \frac{d}{dr} \left(r^4 \frac{d\varphi}{dr} \right) \varphi dr \quad (20)$$

Таким образом задача определения кинетических характеристик распадается на две задачи. Одна связана с необходимостью выполнения процедуры статистического усреднения в равновесном состоянии системы, другая - с определением времен релаксации. При этом

времена релаксации τ_q и τ_p различаются между собой на два порядка.

Статистическое определение времени релаксации τ_q (для простых жидкостей оно порядка 10^{-12} сек) было дано в [10]. Значения τ_q совпадают с тепловыми оценками [11]. Здесь же остановимся на определении τ_p . Для этого воспользуемся уравнением Ланжевена, статистический вывод которого был первоначально дан в цитированной уже работе Кирквуда. Если не учитывать член, выражающий быстро осциллирующую (случайную) силу, то уравнение Ланжевена имеет вид

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\xi}{m} \vec{p}, \quad (21)$$

где \vec{p} - импульс частицы, m - ее масса, ξ - равно приведенному выше выражению (16). Отсюда видно, что характерным временем релаксации импульса будет

$$\tau_p = \frac{m}{\xi} \quad (22)$$

Следуя общей схеме Кирквуда, можно повторить вывод уравнения Ланжевена, но уже с использованием двухиндексных функций распределения (статистический метод условных распределений). Коэффициент трения для молекулы будет тогда равен, согласно (18), если выполнить процедуру статистического усреднения [11],

$$\xi = \frac{4\pi T q}{3kT V} \int_{r_0}^{\infty} [\Phi'(r)]^2 \varphi(r) r^2 dr \quad (23)$$

Здесь $\Phi(r)$ - парный межмолекулярный потенциал, V - молекулярный объем ($\frac{4}{3}\pi r_0^3 = V$),

$$\varphi(r) = V \frac{F_{ii}''(\vec{q}_1, \vec{q}_2)}{F_{ii}(\vec{q}_1)} \quad r = |\vec{q}_1 - \vec{q}_2| \quad (24)$$

Напомним, что в используемой статистической схеме $F_{ii}''^{(1)}$ означает плотность вероятности того, что в избранных двух молекулярных объемах V_1 и V_2 соответственно около координат q_{c1} ,

и $q^2 c v_2$ находятся произвольные две молекулы, а в остальных также не более как по одной частице (рассматриваемое приближение именуется как приближение F_{11}). Соответственно определяется и плотность вероятности для одной частицы $F_{11}(q)$. Из (24) видно, что $\varphi(r)$ имеет смысл функции условного распределения $F_{11}(q^2/q')$. В дальнейшем фиксированная точка q' выбирается в центре сферы объемом V .

Таким путем в [II] был вычислен коэффициент трения ξ , а затем и коэффициент сдвиговой вязкости для простых неполярных жидкостей на линии фазового превращения, равный в окончательном виде

$$\eta = 16 \sqrt{\frac{M}{T}} \frac{\frac{\epsilon}{\kappa} \sigma^6}{V^{10/3}} 10^{-5} \text{ гр. см}^{-1} \text{ сек}^{-1}, \quad (25)$$

где M - молекулярный вес, V - объем одного моля в см^3 , $\frac{\epsilon}{\kappa}$ и σ - параметры потенциала Леннарда-Джонса (σ - в ангстремах, $\frac{\epsilon}{\kappa}$ - в градусах).

Используя определение τ_p согласно (22) с учетом (23), найдем окончательное выражение для коэффициента самодиффузии однокомпонентной системы. Так как средний квадрат скорости равен $3 \frac{\kappa T}{m}$, то

$$D = \frac{\kappa T}{\xi} \quad (26)$$

или, используя выражение для коэффициента сдвиговой вязкости (25)

$$D = 0,624 \frac{T^{3/2} V^3}{M^{1/2} \frac{\epsilon}{\kappa} \sigma^6} 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1} \quad (27)$$

Ниже приведены результаты вычисления коэффициента самодиффузии, согласно (27), для ряда веществ (аргона, водорода, азота, окиси углерода) вдоль линии фазового превращения (отдельно приводим и результаты вычисления времени релаксации импульса).

Вещество	$r, \text{Å}$	$T, ^\circ\text{K}$	$D \cdot 10^5 \frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$	$\tau_p \cdot 10^{10} \text{сек}$
Ar	2,24	83,78	0,73	-
Ar	2,26	90,03	0,9	4,798
Ar	2,35	111,95	1,72	-
Ar	2,54	137,67	4,8	-
Ar	2,74	148,01	6,28	-
H ₂	2,189	14,89	2,33	3,807
H ₂	2,2385	19,92	4,43	5,395
N ₂	2,346	64,82	0,69	3,616
N ₂	2,631	111,98	3,38	13,3
CO	2,396	68,17	0,89	4,42

Не лишен интереса тот факт, что времена релаксации τ_p и τ_q находятся в обратной зависимости, так как, комбинируя (18) и (22), можно записать

$$\tau_p = \frac{m \kappa T}{\langle R^2 \rangle \zeta_0} \quad (28)$$

Авторам представляется, что этот факт оказывается очень существенным для объяснения особенностей в поведении вещества в его критическом состоянии, когда диффузионные, равно как и другие свойства проявляются специфическим образом (см., напр., [12 - 13]).

Учитывая приближенный характер принятого выражения (27), сравнение с экспериментальными данными [1] следует считать вполне удовлетворительным.

Зная коэффициент трения молекулы, можно определить коэффициент подвижности молекулы δ .

Феноменологически коэффициент подвижности определяется как коэффициент пропорциональности между диффузионным потоком и термодинамической движущей силой (градиентом химического потенциа-

ла). Соответственно коэффициент подвижности определяется через коэффициент диффузии

$$\beta = -\frac{D}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (29)$$

где P - давление.

Если в качестве коэффициента D принять коэффициент самодиффузии, то

$$\beta = -\frac{\kappa T}{\xi V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (30)$$

Переход к двойной изотропной системе основан на использовании соответственно системы двух уравнений Ланжевена (для частиц a - и b - сорта). Коэффициенты трения определяются с помощью суммы двух автокорреляционных функций

$$\xi_a = \frac{1}{3\kappa T} \int_0^\infty \langle \bar{K}_{aa}(0) \bar{K}_{aa}(s) + \bar{K}_{ab}(0) \bar{K}_{ab}(s) \rangle ds \quad (31)$$

$$\xi_b = \frac{1}{3\kappa T} \int_0^\infty \langle \bar{K}_{bb}(0) \bar{K}_{bb}(s) + \bar{K}_{ba}(0) \bar{K}_{ba}(s) \rangle ds$$

Легко обобщается на случай двойной смеси выражение (14) для тензора коэффициентов вязкости. В этом случае оператор $\hat{\Pi}_{ik}$ имеет вид:

$$\hat{\Pi}_{ik} = - \sum_{\mu=1}^{n_1} \frac{P_i^\mu P_k^\mu}{m_1} - \sum_{\nu=1}^{n_2} \frac{P_i^\nu P_k^\nu}{m_2} + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{n_1} \sum_{\mu=1}^{n_1} \frac{\Phi_{11}^l(r^{\mu\nu})}{r^{\mu\nu}} \chi_l^{\mu\nu} \chi_k^{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{n_2} \sum_{\mu=1}^{n_2} \frac{\Phi_{22}^l(r^{\mu\nu})}{r^{\mu\nu}} \chi_l^{\mu\nu} \chi_k^{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu=1}^{n_1} \sum_{\mu=1}^{n_2} \frac{\Phi_{12}^l(r^{\mu\nu})}{r^{\mu\nu}} \chi_l^{\mu\nu} \chi_k^{\mu\nu} \quad (32)$$

Здесь n_1 - число молекул a - сорта, n_2 - сорта b .

Φ_{ij} - потенциал взаимодействия пары частиц соответствующих сортов.

Усреднение, приводящее к выражению, аналогичному (20), производится теперь с помощью двух времен релаксации импульсов соответствующих ξ_0 и ξ_0 .

Л и т е р а т у р а

1. Кубо Р. Сб. Термодинамика необратимых процессов, М., ИЛ, 1962.
2. Комаров Л.И. ЖЭТФ, 48, 145, 1965.
3. Mc Lennan J. Progr. Theor. Phys., 30, 408, 1963.
4. Хазанович Т.И. ПММ, 1964, 28, вып. 6.
5. De Vault G. а Mc Lennan J. Phys. Rev., 137, 724, 1965.
6. Kirkwood J. J. Chem. Phys., 14, 180, 1946.
7. Berne B., Boon J., Rice S. J. Chem. Phys., 45, 1086, 1966.
8. Singwi K. а Tosi M. Phys. Rev., 157, 153, 1967.
9. Zwanzig R. а Mountain D. J. Chem. Phys., 43, 4464, 1965.
10. Ротт Л.А. Укр.Физ.ж., 12, 19, 1967.
11. Ротт Л.А. Сб. Применение ультразвуки к исследованию вещества. М., изд. МОПИ, вып. 22, 1967.
12. Хаванова Н.Е. и Ротт Л.А. ИФЖ, 1963, 6, 123.
13. Кричевский И.Р. ЖФХ, 1967, 41, № 10.

Белорусский технологический институт им.С.М.Кирова