

## 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  $\Delta H = -AF(t)$ . 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,  $\nu$  и  $\mu$  — номера частиц.

<sup>1</sup> 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  $\Pi_{mn}^+$ , выражение для  $\Delta H$  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

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

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  $\sigma_{ik} = \eta_{ikmn} u_{mn}$ ,  $\sigma_{ik}$  — 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  $\Pi_{ik}^+$  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):

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

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

При этом  $\sigma_{ik}^\circ$  — 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 ( $\tau_p$ ), и величин, определяемых пространственными координатами ( $\tau_q$ ).

Рассмотрим с этой точки зрения вычисление интеграла в выражении (16). Динамическая величина  $\Pi_{12}^+$  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]

$$\langle K_\nu A \rangle = -kT \langle \partial A / \partial q^\nu \rangle$$

Здесь  $A$  — любая функция координат,  $K_\nu$  — сила, приложенная к молекуле с номером  $\nu$  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  $\tau_q$  (для простых жидкостей оно порядка  $10^{-12}$  сек) было дано в работе [8].

Значения  $\tau_q$  совпадают с тепловыми оценками [9]. Остановимся на определении  $\tau_p$

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  $\xi$  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  $\tau_p$  и  $\tau_q$  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. К у б о Р. Некоторые вопросы статистическо-механической теории необратимых процессов. В сб.: Термодинамика необратимых процессов. М., Изд. иностр. лит., 1962.
2. М с L e n n a n J. A. Comment on the Theory of Transport Coefficients. Progr. Theor. Phys., 1963, vol. 30, No. 3.
3. Х а з а н о в и ч Т. Н. Вывод уравнений линейной вязкоупругости. ПММ, 1964, т. 28, вып. 6.
4. D e V a u l t G. P., M c L e n n a n J. A. Statistical Mechanics of Viscoelasticity. Phys. Rev., 1965, vol. 137, No. 3A, p. 724.
5. М о н т р о л л Е. О статистической механике процессов переноса. В сб.: Термодинамика необратимых процессов. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1962.
6. К о м а р о в Л. И. К теории коэффициента объемной вязкости. ЖЭТФ, 1965, т. 48, вып. 1.
7. Z w a n z i g R., M o u n t a i n R. D. High-Frequency Elastic Moduli of Simple Fluids. J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, No. 12, p. 4464.
8. Р о т т Л. А. К вычислению автокорреляционных функций в статистической теории вязкости. Укр. физич. ж. 1967, т. 12, № 1.
9. Р о т т Л. А. К статистической теории вязкости. В сб.: Применение ультразвука к исследованию вещества, вып. 22, М., 1967.
10. Н е м ц о в В. Б., Р о т т Л. А. К статистической теории упругих свойств конденсированных сред, ДАН БССР, 1967, т. 11, № 4.
11. K i r k w o o d J. G. The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. I. General Theory. Journ. Chem. Phys., 1946, vol. 14, No. 3.