

УДК: 532.7

А. А. Абдурасулов, М. И. Салахутдинов

**ОБЩИЕ ФОРМУЛЫ ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА
И СООТВЕТСТВУЮЩИХ ИМ МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ В ЖИДКОСТЯХ
С МОЛЕКУЛАМИ ПРОИЗВОЛЬНОЙ ФОРМЫ**

**GENERAL FORMULAS FOR TRANSFER COEFFICIENTS
AND CORRESPONDING ELASTIC MODULES IN LIQUIDS
WITH MOLECULES OF ARBITRARY FORM**

Таджикский технический университет им. акад. М. Осими
734042 Душанбе, Таджикистан, пр. акад. Раджабовых, д. 10

На основе неравновесной статистической функции распределения получены наиболее общие формулы для динамических коэффициентов переноса и соответствующих им модулей упругости в жидкостях с твердыми молекулами произвольной формы. Для того, чтобы убедиться в правильности полученных результатов рассчитаны коэффициент диффузии и модуль диффузионной упругости в частном случае жидкости со сферическими молекулами и проведено сопоставление с экспериментальными результатами для жидкого аргона.

Ключевые слова: *неравновесная статистическая функция, динамические коэффициенты переноса, модули упругости.*

Based on non equilibrium statistical distribution function the general formulas for the transfer dynamic coefficients and corresponding them dynamic elastic modules of liquids consisting of rigid molecules with arbitrary form has been obtained. To make sure that the obtained results are correct, the diffusion coefficient and elastic diffusion module of the liquid with spherical molecules have been calculated and the comparison with the experimental results for liquid argon has been carried out.

Key words: *non equilibrium statistical distribution function, transfer dynamic coefficients, elastic modules.*

Рассмотрим жидкую систему, состоящую из N одинаковых, жестких молекул произвольной формы массой m и моментом инерции I . Такие несферические молекулы обладают поступательными и вращательными степенями свободы, которые можно описать законами классической механики. Состояние этих молекул в фазовом пространстве описываем набором декартовых – $\vec{x}(x; y; z)$ и угловых – $\vec{\theta}(\theta; \psi; \varphi)$ координат, а также соответствующими компонентами импульса $\vec{P}(P_x; P_y; P_z)$ и момента импульса $\vec{M}(M_x; M_y; M_z)$. Микроскопическую модель системы задаем гамильтонианом

$$H(\vec{p}_i, \vec{M}_i, \vec{x}_i, \vec{\theta}_i) = \sum_{i=1}^N H_i = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{\vec{M}_i^\alpha \vec{M}_i^\beta}{2I_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Phi_{ij}(\vec{x}_{ij}, \vec{\theta}_i, \vec{\theta}_j) \right), \quad (1)$$

где Φ_{ij} – парная потенциальная энергия взаимодействия между j -ой и i -ой молекулами, которая в общем виде не является сферически симметричной.

Законы движения молекул задаются каноническими уравнениями движения Гамильтона

$$\begin{aligned} \dot{x}_i^\alpha &= \frac{\partial H}{\partial p_i^\alpha}; \quad \dot{p}_i^\alpha = - \frac{\partial H}{\partial x_i^\alpha} = \sum_{i \neq j=1}^N F_{ij}^\alpha, \\ \dot{\theta}_i^\alpha &= a_i^{\alpha\beta} \frac{\partial H}{\partial M_i^\beta} = a_i^{\alpha\beta} I_{\beta\gamma}^{-1} M_i^\gamma, \quad \dot{M}_i^\alpha = - b_i^{\alpha\beta} \frac{\partial H}{\partial \theta_i^\beta} = \sum_{i \neq j=1}^N N_{ij}^\alpha. \end{aligned} \quad (2)$$

Полагаем, что неравновесное состояние жидкой системы характеризуется набором динамических величин, локальные плотности которых $\hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta})$ задаются в виде

$$\hat{P}_m(\vec{x}; \vec{\theta}) = \sum_{i=1}^N P_{mi} \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) \delta(\vec{\theta} - \vec{\theta}_i), \quad (3)$$

где P_{mi} – микроскопическое выражение этой величины. Изменение состояния жидкости при динамических процессах описывается уравнениями изменения этих динамических величин по времени, которые имеют вид известных законов сохранения

$$\frac{\partial \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} + \frac{\partial \hat{J}_{mr}^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial x^\alpha} + \frac{\partial (a^{\alpha\beta} \hat{J}_{m\gamma}^\beta(\vec{x}, \vec{\theta}))}{\partial \theta^\alpha} = \hat{I}_m(\vec{x}, \vec{\theta}). \quad (4)$$

Здесь, $\hat{J}_{mr}^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})$ и $\hat{J}_{m\gamma}^\beta(\vec{x}, \vec{\theta})$ – компоненты вектора локальной плотности потока величины $\hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta})$, обусловленные поступательными (t) и вращательными (r) степенями свободы несферических молекул жидкости, а $\hat{I}_m(\vec{x}, \vec{\theta})$ – локальная плотность соответствующего источника изменения $\hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta})$ во времени.

Изменение состояния жидкой системы при динамических процессах будет определяться неравновесными средними значениями источников $\langle \hat{I}_m(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_t$, которые носят релаксационный характер и обеспечивают необратимость уравнений (4). Когда $\hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta})$ представляют локальные плотности сохраняющихся величин, то $\langle \hat{I}_m(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_t \equiv 0$.

Число динамических величин, характеризующих неравновесное состояние рассматриваемой системы, по сравнению с [1] значительно расширяется. Наряду с динамическими плотностями сохраняющихся величин – числа частиц $\hat{n}(\vec{x}, \vec{\theta})$ и энергия системы $\hat{H}(\vec{x}, \vec{\theta})$, в качестве динамических переменных, характеризующих состояние жидкой системы, используются ещё значения динамических плотностей компонент векторов диффузионных потоков $\hat{J}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})$ и $\hat{J}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})$, компоненты тензоров напряжения $\hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})$, $\hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})$ и $\hat{P}_{rr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})$, компоненты векторов потока тепла $\hat{S}_t^\epsilon(\vec{x}, \vec{\theta})$

и $\hat{S}_r^\beta(\bar{x}, \bar{\theta})$, обусловленные поступательными (t) и вращательными (r) степенями свободы несферических молекул и взаимодействиями этих степеней свободы (tr).

Используя построенную по схеме работы [1] неравновесную статистическую функцию распределения [2] для усреднения системы уравнений (4), получим систему уравнений обобщенной гидродинамики, позволяющую описать динамические процессы переноса в асимметричных жидкостях [3]. Построенная в [2] неравновесная статистическая функция распределения имеет вид:

$$f_t = f_L \left(1 + \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1} dt_1 \left\{ d_t^\alpha(x, t+t_1) \tilde{J}_t^\alpha(t_1) + d_r^\alpha(x, t+t_1) \tilde{J}_r^\alpha(t_1) + A_t^{\alpha\beta}(\bar{x}, t+t_1) \tilde{p}_t^{\alpha\beta}(t_1) + \right. \right. \\ \left. \left. + A_r^{\alpha\beta}(\bar{x}, t+t_1) \tilde{p}_r^{\alpha\beta}(t_1) + d_t^\alpha(x_1 t+t_1) \tilde{F}^\alpha(t_1) + d_r^\alpha(x_1 t+t_1) \tilde{N}^\alpha(t_1) + \right. \right. \\ \left. \left. + \xi_t^{\alpha\beta}(\bar{x}, t+t_1) \tilde{I}_t^{\alpha\beta}(t_1) + \xi_r^{\alpha\beta}(\bar{x}, t+t_1) \tilde{I}_r^{\alpha\beta}(t_1) + \xi_r^{\alpha\beta}(\bar{x}, t+t_1) \tilde{I}_r^{\alpha\beta}(t_1) + \dots \right\}, \right. \\ \left. f_L = f_0 \left\{ 1 + d_t^\alpha(x, t) \tilde{J}_t^\alpha + d_r^\alpha(x, t) \tilde{J}_r^\alpha + \xi_t^{\alpha\beta}(\bar{x}, t) \tilde{p}_t^{\alpha\beta} + \xi_r^{\alpha\beta}(\bar{x}, t) \tilde{p}_r^{\alpha\beta} + \xi_r^{\alpha\beta}(\bar{x}, t) \tilde{p}_r^{\alpha\beta} + \dots \right\}, \right. \quad (5)$$

где
$$f_0 = \frac{\exp\{-\beta(\bar{x}, t)(\bar{H} - \mu(\bar{x}, t)N)\}}{\int \dots \int \exp\{-\beta(\bar{x}, t)(\bar{H} - \mu(\bar{x}, t)N)\} d\Gamma$$

– большое каноническое распределение Гиббса.

Значения динамических величин со знаками (\sim) определяются как

$$\tilde{P}(t_1) = \iint d\bar{x} d\bar{\theta} (\hat{P}(\bar{x}, \bar{\theta}, t_1) - \langle \hat{P}(\bar{x}, \bar{\theta}, t_1) \rangle_L),$$

в частности,
$$\tilde{J}^\alpha(t_1) = \iint d\bar{x} d\bar{\theta} (\hat{J}^\alpha(\bar{x}, \bar{\theta}, t_1) - \langle \hat{J}^\alpha(\bar{x}, \bar{\theta}, t_1) \rangle_L).$$

Коэффициенты $d^\alpha(x, t)$, $\xi^{\alpha\beta}(x, t)$, – неизвестные множители, которые определяются из условия $\langle \hat{P}_m(\bar{x}, \bar{\theta}) \rangle_t = \langle \hat{P}_m(\bar{x}, \bar{\theta}) \rangle_L$, коэффициенты $A^{\alpha\beta}(x, t)$ являются комбинациями производных от $d^\alpha(x, t)$ и $\xi^{\alpha\beta}(x, t)$ по времени.

Особенность полученной системы уравнений заключается в том, что она не является замкнутой. В уравнение для динамической величины низкого ранга входят динамические величины более высокого ранга. Например, в уравнения для средних значений локальных плотностей векторов диффузионных потоков

$$J_t^\alpha(\bar{x}, \bar{\theta}, t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{p}_i^\alpha}{m} \delta(\bar{x}_i - \bar{x}) \delta(\bar{\theta}_i - \bar{\theta}) \right\rangle_t \text{ и} \\ J_\gamma^\alpha(\bar{x}, \bar{\theta}, t) = \left\langle \sum_{i=1}^N I_{\alpha\beta}^{-1} M_i^\beta \delta(\bar{x}_i - \bar{x}) \delta(\bar{\theta}_i - \bar{\theta}) \right\rangle_t, \quad (6)$$

входят средние значения локальных плотностей тензоров переноса импульса

$$p_t^{\alpha\beta}(\bar{x}, \bar{\theta}, t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \left(\frac{\tilde{p}_i^\alpha \tilde{p}_i^\beta}{m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N F_{ij}^\alpha x_{ij}^\beta \right) \delta(\bar{x}_i - \bar{x}) \delta(\bar{\theta}_i - \bar{\theta}) \right\rangle_t,$$

$$p_r^{\alpha\beta}(\bar{x}, \bar{\theta}, t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \left(\frac{\bar{M}_i^\alpha \bar{M}_i^\beta}{I_{\beta\gamma}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N N_{ij}^\alpha b_i^{\beta\gamma} \theta_{ij}^\gamma \right) \delta(\bar{x}_i - \bar{x}) \delta(\bar{\theta}_i - \bar{\theta}) \right\rangle_t, \quad (7)$$

$$p_{rr}^{\alpha\beta}(\bar{x}, \bar{\theta}, t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\bar{p}_i^\alpha \bar{M}_i^\gamma}{I_{\beta\gamma}} \delta(\bar{x}_i - \bar{x}) \delta(\bar{\theta}_i - \bar{\theta}) \right\rangle_t,$$

$$p_{rt}^{\alpha\beta}(\bar{x}, \bar{\theta}, t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\bar{p}_i^\alpha \bar{M}_i^\beta}{m} \delta(\bar{x}_i - \bar{x}) \delta(\bar{\theta}_i - \bar{\theta}) \right\rangle_t.$$

Здесь, $\bar{p}_i = \bar{p}_i - m\bar{u}(\bar{x}, t)$ и $\bar{M}_i = \bar{M}_i - I/\bar{\omega}(\bar{x}, t)$ – обусловленные трансляционным движением значения импульса и момента импульса молекул в сопровождающей жидкость в системе координат, \bar{u} – скорость жидкости.

В случае пренебрежения взаимным влиянием потоков массы, импульса и энергии, полученная система уравнений становится замкнутой и значительно упрощается [4]. В частности, для векторов $\bar{J}_t(\bar{x}, \bar{\theta}, t)$ и $\bar{J}_r(\bar{x}, \bar{\theta}, t)$ и тензоров

$$p_t^{\alpha\beta}(\bar{x}, \bar{\theta}, t) = -\sigma_t^{\alpha\beta}(\bar{x}, \bar{\theta}, t) + p_t \delta^{\alpha\beta}, p_r^{\alpha\beta}(\bar{x}, \bar{\theta}, t) = -\sigma_r^{\alpha\beta}(\bar{x}, \bar{\theta}, t) + p_r \delta^{\alpha\beta}, p_{rr}^{\alpha\beta}(\bar{x}, \bar{\theta}, t) = -\sigma_{rr}^{\alpha\beta}(\bar{x}, \bar{\theta}, t)$$

,

где $\sigma_t^{\alpha\beta}(\bar{x}, \bar{\theta}, t)$, $\sigma_r^{\alpha\beta}(\bar{x}, \bar{\theta}, t)$, $\sigma_{rr}^{\alpha\beta}(\bar{x}, \bar{\theta}, t)$ – соответствующие тензора напряжений, получим следующую систему линеаризованных уравнений

$$\frac{\partial J_t^\alpha(\bar{x}, \bar{\theta}, t)}{\partial t} + n(\bar{x}, \bar{\theta}, t) \frac{\partial u^\alpha(\bar{x}, t)}{\partial t} + \frac{1}{m} \frac{\partial p_t(\bar{x}, \bar{\theta}, t)}{\partial x^\beta} = -m^{-1} (\beta_{tt}^{\alpha\beta} J_t^\alpha(\bar{x}, \bar{\theta}, t) + \beta_{tr}^{\alpha\beta} J_r^\alpha(\bar{x}, \bar{\theta}, t)),$$

$$\frac{\partial J_r^\alpha(\bar{x}, \bar{\theta}, t)}{\partial t} + n(\bar{x}, \bar{\theta}, t) \frac{\partial \omega^\alpha(\bar{x}, t)}{\partial t} + I_{\alpha\lambda}^{-1} \frac{\partial}{\partial \theta_r} (a^{\gamma\mu} (p_r(\bar{x}, \bar{\theta}, t))) =$$

$$= -I_{\alpha\lambda}^{-1} (\beta_{rt}^{\alpha\beta} J_t^\alpha(\bar{x}, \bar{\theta}, t) + \beta_{rr}^{\alpha\beta} J_r^\alpha(\bar{x}, \bar{\theta}, t)),$$

$$\frac{\partial \sigma_t^{\alpha\beta}(\bar{x}, \bar{\theta}, t)}{\partial t} - \chi_{t,t}^{\alpha\beta\rho\lambda} \sigma_t^{\rho\lambda}(\bar{x}, \bar{\theta}, t) - \chi_{t,r}^{\alpha\beta\rho\lambda} \sigma_r^{\rho\lambda}(\bar{x}, \bar{\theta}, t) - \chi_{t,tr}^{\alpha\beta\rho\lambda} \sigma_{tr}^{\rho\lambda}(\bar{x}, \bar{\theta}, t) =$$

$$= -p_t \left\{ \frac{\partial u^\alpha(\bar{x}, t)}{\partial x^\beta} \right\} - \frac{5}{2} p_t \delta^{\alpha\beta} \operatorname{div} \bar{u}(\bar{x}, t) - p_t \delta^{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\sigma} \omega^\sigma(\bar{x}, t)),$$

(8)

$$\frac{\partial \sigma_{rr}^{\alpha\beta}(\bar{x}, \bar{\theta}, t)}{\partial t} - \chi_{r,t}^{\alpha\beta\rho\lambda} \sigma_t^{\rho\lambda}(\bar{x}, \bar{\theta}, t) - \chi_{r,r}^{\alpha\beta\rho\lambda} \sigma_r^{\rho\lambda}(\bar{x}, \bar{\theta}, t) - \chi_{r,tr}^{\alpha\beta\rho\lambda} \sigma_{tr}^{\rho\lambda}(\bar{x}, \bar{\theta}, t) = 0,$$

$$\frac{\partial \sigma_{rt}^{\alpha\beta}(\bar{x}, \bar{\theta}, t)}{\partial t} - \chi_{r,t}^{\alpha\beta\rho\lambda} \sigma_t^{\rho\lambda}(\bar{x}, \bar{\theta}, t) - \chi_{r,r}^{\alpha\beta\rho\lambda} \sigma_r^{\rho\lambda}(\bar{x}, \bar{\theta}, t) - \chi_{r,tr}^{\alpha\beta\rho\lambda} \sigma_{tr}^{\rho\lambda}(\bar{x}, \bar{\theta}, t) =$$

$$= -p_r \delta^{\alpha\beta} \operatorname{div} \bar{u}(\bar{x}, t) - p_r \delta^{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\sigma} \omega^\sigma(\bar{x}, t)).$$

Обратные значения величин $\mathcal{B}^{\alpha\beta}$ и $\mathcal{X}^{\alpha\beta\rho\lambda}$ равны характерным временам релаксации.

В данной работе мы не учитываем наличия потока тепла в системе, поэтому ограничиваемся системой релаксационных уравнений (8). Эта система является замкнутой, но сложной системой релаксационных уравнений. Характерные времена релаксации являются сложными тензорными величинами. В частности, характерные времена релаксации диффузионных потоков имеют вид:

$$(\tau_{rr}^{\alpha\beta})^{-1} = m^{-1}\beta_{rr}^{\alpha\beta} = \frac{1}{3nkTm} \int_0^{\infty} dt \langle \hat{F}^{\alpha}(\bar{x}, \bar{\theta}) \tilde{F}^{\beta}(t) \rangle_0,$$

$$(\tau_{rr}^{\alpha\beta})^{-1} = I_{\alpha\lambda}^{-1} \beta_{rr}^{\lambda\beta} = \frac{1}{3nkTI_{\alpha\lambda}} \int_0^{\infty} dt \langle \hat{N}^{\lambda}(\bar{x}, \bar{\theta}) \tilde{N}^{\beta}(t) \rangle_0, \quad (9)$$

$$(\tau_{rr}^{\alpha\beta})^{-1} = m^{-1}\beta_{rr}^{\alpha\beta} = \frac{1}{3nkTm} \int_0^{\infty} dt \langle \hat{F}^{\alpha}(\bar{x}, \bar{\theta}) \tilde{N}^{\beta}(t) \rangle_0,$$

$$(\tau_{rr}^{\alpha\beta})^{-1} = I_{\alpha\lambda}^{-1} \beta_{rr}^{\lambda\beta} = \frac{1}{3nkTI_{\alpha\lambda}} \int_0^{\infty} dt \langle \hat{N}^{\lambda}(\bar{x}, \bar{\theta}) \tilde{F}^{\beta}(t) \rangle_0. \quad (10)$$

Величины $(\tau_{rr}^{\alpha\beta})^{-1}$ и $(\tau_{rr}^{\alpha\beta})^{-1}$ не имеют размерности времени и их условно, с точностью до множителя $J_t/J_r \sim \sqrt{m/I}$, можно назвать характерными временами релаксации. Как видно, характерные времена релаксации определяются через соответствующие равновесные корреляторы сила-сила $\langle \hat{F}^{\alpha}(\bar{x}, \bar{\theta}) \tilde{F}^{\beta}(t) \rangle_0$, момент-момент $\langle \hat{N}^{\alpha}(\bar{x}, \bar{\theta}) \tilde{N}^{\beta}(t) \rangle_0$ и сила-момент $\langle \hat{F}^{\alpha}(\bar{x}, \bar{\theta}) \tilde{N}^{\beta}(t) \rangle_0$ и момент сила $\langle \hat{N}^{\alpha}(\bar{x}, \bar{\theta}) \tilde{F}^{\beta}(t) \rangle_0$, которые можно определить, задавая парный потенциал взаимодействия молекул. Здесь, $\langle \dots \rangle_0$ – усреднение по равновесной статистической функции распределения Гиббса.

Более сложными являются характерные времена релаксации тензоров напряжения $\sigma^{\alpha\beta}(\bar{x}, \bar{\theta}, t)$, которые становятся тензорами четвертого порядка. Однако, с учетом особенностей структуры и характера релаксационных процессов, для конкретных моделей жидкостей их можно упростить и выразить через соответствующие корреляторы сила-сила, момент-момент, сила-момент и момент-сила.

Решая систему уравнений (8) относительно фурье-образов диффузионных потоков и тензоров напряжения, получим материальные соотношения, связывающие эти потоки с соответствующими градиентами плотности числа частиц и скорости движения жидкости. Коэффициенты, связывающие потоки и градиенты, определяют кинетические коэффициенты, т.е. обобщенные коэффициенты диффузии и вязкости жидкости. В общем виде полученные таким образом выражения для обобщенных коэффициентов являются громоздкими и сложными. В частности, для обобщенных коэффициентов диффузии $D_{rr}^{\alpha\beta}$ и объемной вязкости μ_{rr} имеем:

$$D_{ii}^{\alpha\beta}(v) = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial p_i(n, T)}{\partial n} \right)_T \frac{\tau_{ii}^{\gamma\sigma} (\delta^{\gamma\sigma} + i\nu \tau_{rr}^{\gamma\sigma})}{\Delta^{\alpha\beta}},$$

$$\mu_{\nu ii}(v) = \frac{1}{\Delta_1} \left(\frac{5}{3} p_i \tau_{ii} (1 + i\nu \tau_{tr, tr}) (1 + i\nu \tau_{rr}) - \frac{5}{3} p_i \tau_{ii} \frac{\tau_{tr, tr}}{\tau_{tr, r}} \frac{\tau_{rr}}{\tau_{r, tr}} + p_r \tau_{rr} \frac{\tau_{tr, tr}}{\tau_{tr, r}} \frac{\tau_{ii}}{\tau_{t, tr}} \right), \quad (11)$$

где

$$\Delta^{\alpha\beta} = \delta^{\alpha\beta} (\delta^{\gamma\sigma} + i\nu \tau_{ii}^{\gamma\sigma}) (\delta^{\gamma\sigma} + i\nu \tau_{rr}^{\gamma\sigma}) - \frac{\tau_{ii}^{\gamma\sigma} \tau_{rr}^{\gamma\sigma}}{\tau_{tr}^{\alpha\gamma} \tau_{rt}^{\gamma\beta}},$$

$$\Delta_1 = (1 + i\nu \tau_{ii}) (1 + i\nu \tau_{tr, tr}) (1 + i\nu \tau_{rr}) - (1 + i\nu \tau_{ii}) \frac{\tau_{tr, tr}}{\tau_{tr, r}} \frac{\tau_{rr}}{\tau_{r, tr}} - (1 + i\nu \tau_{rr}) \frac{\tau_{tr, tr}}{\tau_{tr, r}} \frac{\tau_{ii}}{\tau_{t, tr}}, \quad \tau = \tau^{\alpha\beta\alpha\beta}.$$

Разделяя реальные и мнимые части этих выражений, мы можем получить аналитические выражения для динамических коэффициентов диффузии и вязкости, а также для соответствующих им динамических модулей упругости, которые позволяют описать явления переноса в сложных жидкостях с асимметричными молекулами. Вследствие сложности этих выражений применить их для описания переносных свойств конкретных жидкостей очень трудно.

Однако, особенности молекулярной структуры жидкостей и характер происходящих в них внутренних релаксационных процессов позволяют наложить определенные условия, значительно упрощающие выражения для коэффициентов переноса и соответствующих модулей упругости и их применение к описанию конкретных жидких систем. Например, пренебрегая релаксационной зависимостью различных компонент данного векторного (или тензорного) потока друг с другом, мы можем ограничиться только диагональными элементами тензоров времен релаксации $\tau_{ii}^{\gamma\sigma}$, $\tau_{tr}^{\gamma\sigma}$ и $\tau_{rr}^{\gamma\sigma}$. Полагая слабыми влияния несовпадающих компонент градиентов термодинамических параметров на формирование гидродинамических потоков, также можно снизить ранг входящих в (11) тензорных величин.

Упростим выражения (11) исходя из следующих предположений относительно времен релаксации.

1. Пусть $\tau_{ii}^{\gamma\sigma} \ll \tau_{tr}^{\gamma\sigma}$, $\tau_{tr}^{\gamma\sigma} \ll \tau_{rr}^{\gamma\sigma}$, что соответствует жидкой системе с почти гладкими сферическими молекулами, в которой динамический процесс переноса характеризуется в основном трансляционным релаксационным процессом. В этом случае выражения для динамических коэффициентов диффузии и соответствующих им динамических модулей диффузионной упругости принимают простой вид. В частности, для динамического коэффициента диффузии и динамического модуля диффузионной упругости, обусловленных поступательными степенями свободы молекул, получим:

$$D_{ii}(v) = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial p_i(\bar{x}, \bar{\theta}, t)}{\partial n} \right)_T \frac{\tau_{ii}}{1 + v^2 \tau_{ii}^2}, \quad M_{ii}^D(v) = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial p_i(\bar{x}, \bar{\theta}, t)}{\partial n} \right)_T \frac{v^2 \tau_{ii}^2}{1 + v^2 \tau_{ii}^2}. \quad (12)$$

Аналогичные выражения можно получить для динамических коэффициентов термодиффузии и конвекции. Исходя из выражений типа (12), можно исследовать динамические параметры переноса массы в простых жидкостях.

При низкочастотных процессах, когда $\nu \rightarrow 0$, модуль диффузионной упругости стремится к нулю и диффузионные свойства жидкости описываются статическим значением коэффициента диффузии

$$D_{ii}(0) = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial p_i(\bar{x}, \bar{\theta}, t)}{\partial n} \right)_T \tau_{ii}. \quad (13)$$

В области высоких частот ($\nu \rightarrow \infty$) динамический коэффициент диффузии стремится к нулю, а диффузионные свойства жидкости характеризуются высокочастотным значением диффузионного модуля упругости

$$M_{ii}^D(\infty) = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial p_i(\bar{x}, \bar{\theta}, t)}{\partial n} \right)_T. \quad (14)$$

Аналогичным образом можно определить и динамические вязкоупругие параметры для таких простых жидких систем. В частности, для динамического коэффициента объемной вязкости и динамического модуля объемной упругости находим:

$$\mu_{\nu_{ii}}(\nu) = \frac{5}{3} \frac{p_i \tau_{ii}}{[1 + (\nu \tau_{ii})^2]}, \quad M_{\nu_{ii}}(\nu) = \frac{5}{3} \frac{p_i (\nu \tau_{ii})^2}{[1 + (\nu \tau_{ii})^2]}. \quad (15)$$

Асимптотическое поведение динамических вязкоупругих параметров в областях предельно высоких и предельно низких частот будет таким же, как и поведение динамических диффузионных характеристик жидкости.

2. Условие $\tau_{rr} \ll \tau_{rr}, \tau_{rr} \ll \tau_{ii}$ по нашему мнению соответствует жидким системам, состоящим из удлинённых, стержнеобразных молекул. В переносные свойства таких жидкостей существенный вклад вносят вращательные релаксационные процессы с характерным временем τ_{rr} . Для соответствующих динамических параметров переноса массы получим:

$$D_{rr}(\nu) = \frac{1}{I} \left(\frac{\partial p_r(\bar{x}, \bar{\theta}, t)}{\partial n} \right)_T \frac{\tau_{rr}}{1 + \nu^2 \tau_{rr}^2}, \quad M_{rr}^D(\nu) = \frac{1}{I} \left(\frac{\partial p_r(\bar{x}, \bar{\theta}, t)}{\partial n} \right)_T \frac{\nu^2 \tau_{rr}^2}{1 + \nu^2 \tau_{rr}^2},$$

$$\mu_{\nu_{rr}}(\nu) = \frac{p_r \tau_{rr}}{1 + (\nu \tau_{rr})^2}, \quad M_{\nu_{rr}}(\nu) = \frac{p_r (\nu \tau_{rr})^2}{1 + (\nu \tau_{rr})^2}. \quad (16)$$

Данную модель можно применить для изучения динамического поведения коэффициентов переноса в нематических жидких кристаллах.

Нетрудно показать, что для таких систем обобщенный тензор коэффициентов вязкости имеет пять отличных от нуля компонент, что согласуется с имеющимися в литературе данными.

Как видно из рассмотренных выше случаев, динамические свойства параметров массопереноса и их асимптотическое поведение в областях предельно высоких и низких частот являются схожими. Только в динамические коэффициенты массопереноса и соответствующие им модули упругости в конкретных моделях асимметричных жидко-

стей существенный вклад вносит тот релаксационный процесс, который имеет наименьшее значение характерного времени релаксации.

Для нас представляют интерес именно эти два случая. Возможны также ещё два случая.

3. Условия $\tau_{ii}, \tau_{rr} \ll \tau_{ri}, \tau_{ir}$ справедливы для жидкостей, состоящих из твердых и сильно шероховатых сферических молекул, где центральные столкновения преимущественно приводят к обмену энергией между поступательными степенями свободы, а нецентральные – к обмену энергией между вращательными степенями свободы молекул.

4. Условия $\tau_{ii}, \tau_{rr} \gg \tau_{ri}, \tau_{ir}$ соответствуют случаю, когда обмен энергией между различными степенями свободы облегчен по сравнению с обменом энергией между одинаковыми степенями свободы.

Полученные выражения (12) – (16) позволяют исследовать динамические процессы переноса в конкретных жидкостях, в частности, в простых жидкостях и в нематических жидких кристаллах.

В качестве иллюстрации приведем результаты численного расчета параметров массопереноса для жидкого аргона, который относится к жидкостям с почти гладкими сферическими молекулами, на основе из выражений (12).

Важным параметром, который учитывает особенности молекулярной структуры жидкости является коэффициент внутреннего трения

$$\beta_{ii} = \frac{1}{3nkT} \int_0^{\infty} dt \langle \hat{F}(\bar{x}, \bar{\theta}) \tilde{F}(t) \rangle_0, \quad (17)$$

знание которого позволяет вычислить характерные времена релаксации и, следовательно, значения динамических коэффициентов переноса. Важен и выбор уравнения состояния для определения термодинамических параметров. Однако, в данной работе мы не конкретизируем вид уравнения состояния и вместо величин $D_{ii}(v)$ и $M_{ii}^D(v)$ используем $D_{ii}(v)kT/(\partial p/\partial n)_T$ и $M_{ii}^D(v)kT/(\partial p/\partial n)_T$, где kT – значение $(\partial p/\partial n)_T$ для идеального газа.

Для проведения численного расчета коэффициента трения β_{ii} согласно (17) и других динамического параметров жидкого аргона используем два подхода:

1. Парный потенциал межмолекулярного взаимодействия выбрали в виде

$$\Phi^*(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq 1 \\ 4 \left(\frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6} \right), & r > 1, \end{cases} \quad (18)$$

где $\Phi^*(r)$ – безразмерная потенциальная энергия взаимодействия двух молекул, ϵ – глубина потенциальной ямы, $r = r_{ij}/\sigma$ – безразмерное взаимное расстояние, σ – эффективный диаметр взаимодействующих молекул. Численные расчеты провели используя явный вид равновесного канонического распределения Гиббса.

Результаты расчета показали, что значения коэффициента трения $\beta_{ii}(T)$ и времени релаксации $\tau_{ii}(T)$ отличаются от их экспериментальных значений и слабо реагируют на изменение плотности жидкости.

2. Для учета влияния радиальной равновесной структуры жидкости на ее переносные свойства в формуле (17) от многочастичной равновесной функции распределе-

ния Гиббса перешли к двухчастичной функции распределения и для коэффициента внутреннего трения жидкости получили выражение

$$\beta_{\text{и}} = 20,41 \cdot 10^{-13} \frac{n^*}{T^*} \int_0^{\infty} (\Phi^*(r))^2 g_0(r) r^2 dr, \quad \frac{c}{c} \quad (19)$$

Равновесную радиальную функцию распределения $g_0(r)$ выбрали в виде [4]

$$g_0(r) = \begin{cases} y(1), & r \leq 1, \\ e^{-\frac{\Phi^*(r)}{T^*}} y(r), & 1 < r < 2, \\ e^{-\frac{\Phi^*(r)}{T^*}}, & r \geq 2. \end{cases} \quad (20)$$

Расчетные значения коэффициента внутреннего трения $\beta_{\text{и}}$ и характерного времени трансляционной релаксации близки к их экспериментальным значениям и хорошо реагируют на изменение плотности жидкости.

Результаты численного расчета температурной зависимости параметров $\beta_{\text{и}}$ и $\tau_{\text{и}}$ (рис. 1) и зависимости динамического коэффициента диффузии $D_{\text{и}}$ и, соответствующего ему динамического модуля диффузионной упругости $M_{\text{и}}^D$ от частоты (рис. 2) правильно описывают поведение переносных параметров жидкого аргона. Это дает основание полагать, что полученные выражения и выбранные модели могут быть использованы для исследования динамических параметров переноса более сложных жидких систем – нематических жидких кристаллов (НЖК). Однако, при этом возникают серьезные трудности.

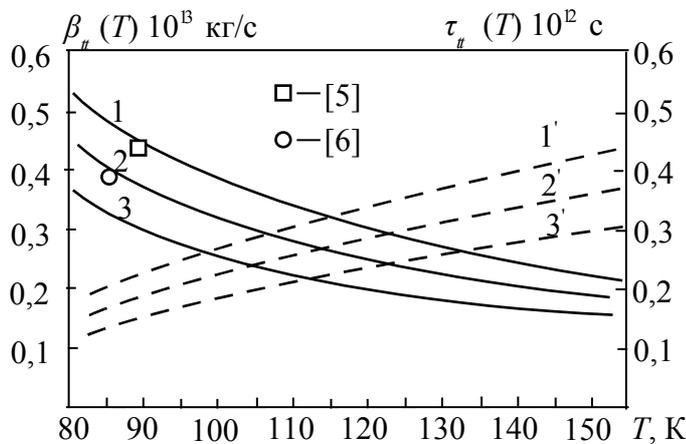


Рис. 1. Зависимость параметров $\beta_{\text{и}}$ и $\tau_{\text{и}}$ от температуры T :

(-) – β_{ii} ; \square, \circ – эксперимент; (---) – τ_{ii} ; 1, 1' – $\rho = 1420 \text{ кг/м}^3$; 2, 2' – $\rho = 1340 \text{ кг/м}^3$; 3, 3' – $\rho = 1230 \text{ кг/м}^3$

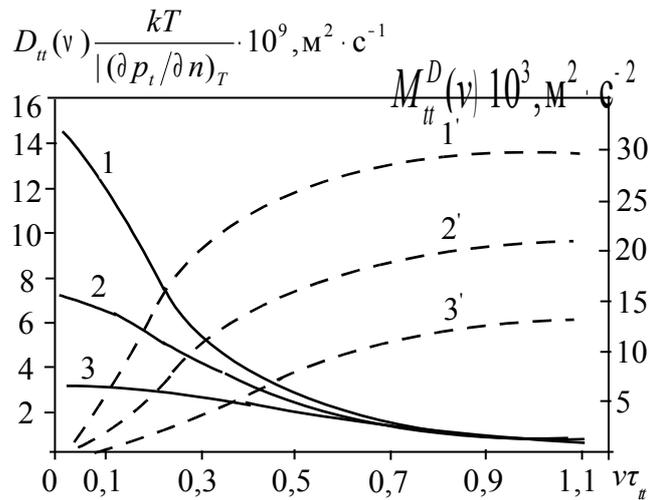


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии D_{ii} и модуля диффузионной упругости M_{ii}^D от $\nu\tau_{ii}$:

(-) – D_{ii} ; (---) – M_{ii}^D ; 1, 1' – $T = 150 \text{ К}$; 2, 2' – $T = 110 \text{ К}$; 3, 3' – $T = 80 \text{ К}$

Первая трудность связана с тем, что неизвестен потенциал парного взаимодействия для твердых эллипсоидов вращения или сфероцилиндров, которыми можно моделировать удлинённые молекулы ЖК. Такие молекулы при различных взаимных ориентациях будут контактировать на различных расстояниях между центрами масс, а не на расстоянии диаметра молекулы, как в случае сферических молекул. Наиболее строгим парным потенциалом взаимодействия молекул жидких кристаллов является потенциал Берне-Пехукаса [7], который успешно применяется для исследования свойств жидких кристаллов методами Монте-Карло и молекулярной динамики. Однако, вследствие

~~~~~

сложной структуры этот потенциал не может быть использован для прямых аналитических расчетов.

Во-вторых, структура системы с удлинёнными молекулами описывается не радиальной, а эллипсоидальной функцией распределения. Контактные значения эллипсоидальной функции распределения будут различными для различных ориентаций молекул.

В-третьих, для расчета коэффициентов переноса и соответствующих им модулей необходимо знать уравнение состояния изотропной фазы ЖК. Так как такое уравнение отсутствует, то при исследовании НЖК вероятно можно использовать уравнение Ван-дер-Ваальса, считая параметры  $b$  (собственный объем системы) и  $a$  (учитывающий притяжение молекул) подгоночными параметрами.

В настоящее время нами ведутся работы в направлении такого упрощения вида парного потенциала взаимодействия и эллипсоидальной функции распределения, которое позволит сохранить основные особенности поведения НЖК

### Список литературы

1. Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М. : Наука, 1971. 416 с.
2. Абдурасулов А. А. // Докл. АН РТ. 1998. Т. 41. № 2/3. С. 31 – 35.
3. Абдурасулов А. А. // Київський національний університет імені Т. Шевченка. Вісник. Фізика. 2002. Вып. 4. С. 52 – 56.
4. Адхамов А. А., Одинаев С. Абдурасулов А. // Докл. АН ТаджССР. 1989. Т. 32. № 8. С. 521 – 524.
5. Грей П. В. // Физика простых жидкостей. Статистическая теория. М. : Мир, 1971. С. 136 – 192.
6. Helfand E. // Phys. Fluids. 1961. Vol. 3. № 6. P. 681 – 691.
7. Berne B. J. et al. // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56. № 8. P. 4213 – 4216.

Поступила в редакцию 6.10.2009 г.