

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени академика М.С. Осими

На правах рукописи

УДК:532.1+532.7+532.13+532.72+538.9 +538.93

Абдурасулов Анвар Абдурасулович

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ
И ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ЖИДКОСТЯХ С
ПРОИЗВОЛЬНЫМИ ФОРМАМИ МОЛЕКУЛ

Диссертация на соискание учёной степени доктора физико-математических
наук по специальности: 01.04.02 – Теоретическая физика

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор,
академик Национальной академии наук Таджикистана, Заслуженный деятель
науки и техники Таджикистана, лауреат Международной премии «Звезды
Содружества» **ОДИНАЕВ САИДМУХАМАД**

Душанбе - 2025

Список сокращений и условных обозначений

ББГК – Боголюбова, Борна, Грина, Кирквуда

ЦУ – цепочка уравнений

КУ – кинетические уравнения

НФР – неравновесная функция распределения

РФР – радиальная функция распределения

ПЙ- Перкуса Йевики

МББА- N-(n-метоксибензилиден-т-бутиланилин)

ПАА – п-азоксианизол

ЖК – жидкие кристаллы

НЖК – нематические жидкие кристаллы

НЖК-ИЖ – нематический жидкий кристалл-изотропная жидкость

КФ - коррелятивные функции

ЭСЗ – экспериментально согласованные значения

$\vec{x}_i(x_i; y_i; z_i), \vec{\theta}_i(\theta_i; \psi_i; \varphi_i)$ -набор декартовых и угловых координат

$\vec{u}(\vec{x}, t)$ и $\vec{\omega}(\vec{x}, t)$ – макроскопические скорости поступательного и вращательного движения жидкости.

$\vec{s}(\vec{x}, t)$ и $\vec{\Omega}(\vec{x}, t)$ – пространственные и угловые смещения.

m и I – масса и момента инерции молекул

ν частота динамического процесса.

k, k_0, k_{\max} – различные значения волнового вектора.

k_B - постоянная Больцмана

$\langle \dots \rangle_0, \langle \dots \rangle_L, \langle \dots \rangle_t, \dots$ усреднение по равновесному, локально-равновесному и неравновесному статистическому ансамблю.

$\hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta})$ – значения динамических величин в фазовом пространстве.

$P_m(\vec{x}, \vec{\theta}, t) = \langle \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle$ – средние макроскопические значения динамических величин.

$P_{t,r,tr,\dots}^{\alpha\beta\gamma\dots}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)$ – ранг и происхождение динамических величин: верхние индексы $\alpha, \beta, \gamma, \dots = x; y; z$ - пространственные компоненты динамических

величин; нижние индексы: значения динамических величин, обусловленные трансляционными (t), вращательными (r) степенями свободы молекул и их взаимодействиями (tr).

$J_{t,r}^{\alpha}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)$ – компоненты векторов потока числа частиц

$P_{t,r,tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)$ – компоненты тензора переноса импульса и момента импульса.

$\sigma_{t,r,tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) = P \delta^{\alpha\beta} - P_{t,r,tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)$ – компоненты тензоров напряжений.

$S_{t,r}^{\alpha}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)$ – компоненты векторов потока энергии (тепла).

$\beta_t, \beta_r, \beta_{tr}$ – коэффициенты внутреннего трения жидкости

$\tau_t, \tau_r, \tau_{tr}$ – характерные времена трансляционной (t), вращательной (r) и перекрёстной (tr) релаксации.

$\Delta_t, \Delta_r, \Delta_{tr}$ – коэффициенты подвижности.

D_t, D_r, D_{tr} – коэффициенты диффузии.

D_t^T, D_r^T, D_{tr}^T – коэффициенты термодиффузии.

M_t^D, M_r^D, M_{tr}^D и $M_t^{DT}, M_r^{DT}, M_{tr}^{DT}$ – модули диффузионной и термодиффузионной упругости.

η – ориентационный параметр порядка

$\eta_{st}, \eta_{sr}, \eta_{str}$ и $\eta_{vt}, \eta_{vr}, \eta_{vtr}$ – сдвиговая и объёмная вязкость

$\mu_{st}, \mu_{sr}, \mu_{str}$ и μ_{vt}, μ_{vr}, μ – сдвиговые и объёмные модули упругости

Содержание	Стр.
Введение	7
Глава I. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО И ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА И РЕЛАКСАЦИИ В ЖИДКОСТЯХ	25
1.1. Обзор экспериментальных исследований явления переноса и релаксации в плотных газах и жидкостях	25
1.2. Анализ состояния молекулярно-статистической теории явлений переноса и релаксации в жидкостях	41
Глава 2. МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ЖИДКИХ СИСТЕМАХ С ПРОИЗВОЛЬНЫМИ ФОРМАМИ МОЛЕКУЛ	55
2.1. Основные понятия, определения и обоснование методов исследования явлений переноса и релаксации в жидких системах	55
2.2. Физическая модель, основные параметры, принципы и определение исследуемого жидкого объекта и используемого метода.	61
2.3. Локальные законы сохранения динамических параметров, характеризующих неравновесное состояние жидких систем	66
2.4. Приближение локально-равновесного статистического ансамбля	73
2.5. Неравновесная функция распределения для ассиметричных жидких систем	78
Глава 3. СИСТЕМА УРАВНЕНИЯ ОБОБЩЁННОЙ (РЕЛАКСАЦИОННОЙ) ГИДРОДИНАМИКИ ЖИДКОСТЕЙ С ПРОИЗВОЛЬНЫМИ ФОРМАМИ МОЛЕКУЛ	83
3.1. Система уравнений обобщённой гидродинамики жидкой системы с произвольными формами молекул	83
3.2. Система уравнений обычной гидродинамики и недиссипативные процессы	86
3.3. Релаксационные источники и диссипативные процессы.....	89
3.4. Краткий анализ полученных результатов и сравнение их с	

литературными информациями	98
Глава 4. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ПРОСТЫХ ОДНОАТОМНЫХ ЖИДКОСТЯХ	109
4.1. Общая схема определения динамических параметров переноса в жидкостях	109
4.2. Трансляционные релаксационные явления и динамические процессы переноса массы в простых одноатомных жидкостях	112
4.3. Численные расчёты зависимости параметров динамического процесса переноса массы в жидком аргоне от температуры, плотности и частоты	117
4.4. Исследование динамических вязкоупругих свойств простых жидкостей - жидкого аргона	129
4.5. Частотная дисперсия динамических параметров переноса массы и импульса в простых жидкостях	135
Глава V. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В МНОГОАТОМНЫХ ЖИДКОСТЯХ	141
5.1. Упрощенные уравнения обобщенной гидродинамики для исследования динамического процесса переноса массы в многоатомных жидкостях	141
5.2. Исследование закономерностей зависимости параметров динамического процесса переноса массы в неполярных многоатомных жидкостях от температуры, плотности и частоты	144
5.3. Динамические вязкоупругие свойства многоатомных жидкостей	162
5.4. Численные расчеты зависимости динамических вязкоупругих параметров многоатомных жидкостей от температуры, плотности и частоты внешнего возмущения	165
Глава VI. РАВНОВЕСНЫЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ОРИЕНТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ	182

6.1. Термодинамические методы описания равновесных теплофизических свойств нематических жидких кристаллов	183
6.2. Аномальные свойства равновесных теплофизических параметров НЖК при переходе в изотропную фазу	187
6.3. О вкладе флуктуации ориентационного порядка в аномальное поведение теплофизических параметров НЖК в окрестности точки фазового перехода НЖК – ИЖ	192
6.4. Исследование зависимости коэффициентов ориентационной упругости нематических жидких кристаллов от температуры и давления	198
6.5. Молекулярно-статистическое описание равновесных свойств теплофизических параметров НЖК	201
6.6. Исследование ориентационных упругих свойств нематических жидких кристаллов в локально-равновесном приближении	212
6.7. Динамический процесс переноса массы в НЖК	218
6.8. Исследование ориентационных динамических вязкоупругих свойств нематических жидких кристаллов	238
Выводы и заключения	248
Рекомендации по применению полученных в диссертации результатов	253
Список использованной в диссертации литературы	255
Список публикаций	284

Введение

Актуальность темы исследования. В природе жидкое состояние вещества самая распространённая и широко используемая среда. Это среда, в которой, или в присутствии которой, происходят различные физические, химические, биологические и другие процессы. Исследование физических свойств жидкостей, поэтому, актуально не только в научно-практическом аспекте изучения самих жидкостей, но и в плане выяснения природы и механизмов многих явлений, происходящих и в этих смежных областях.

С открытием и широким использованием жидкокристаллических веществ, понятие жидкого состояния и область его применения значительно расширились. В перспективе возможны появления новых представлений о структуре и форме нахождения вещества в жидком состоянии. Вероятно, поэтому, проблемы исследования жидкостей продолжают оставаться как одной из актуальных задач современной физики от состояния изученности которой зависят решения многих вопросов молекулярной физики, теплофизики, акустики, биофизики и других областей науки.

При эксплуатации и в естественных условиях нахождения, жидкости подвергаются различного рода внешним возмущениям, и в большинстве случаев находятся в динамическом неравновесном состоянии. Известно, что теплофизические свойства жидкостей при динамических условиях существенно отличаются от их таких же свойств, при медленных и статических процессах.

Влияние внешних возмущений на разные жидкости не одинаков, а зависит от их молекулярной структуры и от механизмов, происходящих в них внутренних релаксационных процессов. Например, установлено, что переносные свойства жидкостей, при низкочастотных динамических процессах, когда $v\tau \ll 1$ (τ - характерное время внутренних релаксационных процессов, v - частота внешнего возмущения) характеризуются низкочастотными (статическими) значениями коэффициентов переноса, а при высокочастотных процессах, когда $v\tau \gg 1$, высокочастотными значениями соответствующих модулей упругости. В областях релаксации, где $v\tau \sim 1$, переносные свойства

жидкостей определяются, как динамическими значениями коэффициентов переноса, так и динамическими значениями соответствующих им модулей упругости.

Исследования неравновесных теплофизических, в том числе переносных свойств жидкостей, с учётом особенностей молекулярной структуры жидкостей и механизмов, происходящих в них внутренних релаксационных процессов при динамических процессах, поэтому, является актуальной задачей физики жидкого состояния.

Если описать теплофизические свойства жидкостей вообще, явления переноса в том числе, исходя из уравнения обычной гидродинамики, которые формируются на основе законов сохранения с использованием известных выражений Фика, Ньютона и Фурье для потоков переноса, значения коэффициентов переноса остаются не определёнными и механизмы происходящих в жидкостях внутренних релаксационных процессов не выясненными.

При использовании уравнений обобщённой (релаксационной) гидродинамики, которые формулируются на основе общих и строгих методов неравновесной статистической теории жидких систем, материальные соотношения между потоками и градиентами по форме остаются такими же, как в обычной гидродинамики. Однако, в этом случае входящие в эти выражения коэффициенты переноса будут зависеть от радиуса действия градиентов и длительности их приложения. Это позволяет выйти за рамки сплошной среды и учесть роль молекулярной структуры в формировании переносных свойств жидкостей, расширить область применения законов гидродинамики от макроскопических до микроскопических масштабов.

Вместе с этим, проблема создания единой, последовательной и строгой молекулярно-статистической теории жидкостей, позволяющей качественно и количественно описать неравновесные свойства жидкостей при различных динамических процессах, пока далеко от завершения. Если молекулярно-статистическая теория простых жидких систем, опирающихся в основном на

модель жидкостей, состоящих из упругих сферических молекул развита относительно хорошо, исследования динамических неравновесных свойств более сложных жидких систем, являются эпизодическими и находятся на стадии формирования.

В аспекте вышеизложенного анализа, как основными направлениями исследования настоящей диссертационной работы определены: формулировка более общей физической модели сложных жидких систем, чем модель жидкостей с упругими сферическими молекулами; построение последовательной, внутренне согласованной молекулярно-статистической теории сложных жидкостей; определение замкнутых систем уравнения обобщённой гидродинамики, позволяющее описать динамические процессы переноса в сложных жидких системах; исследование вклады особенностей структуры жидкостей, механизмов происходящих в них внутренних релаксационных процессов и характера внешних возмущений в динамические свойства параметров переноса, которые являются актуальными задачами физики жидкого состояния.

Степень изученности темы диссертации. Несмотря на трудности, связанные с особенностями структуры и свойства жидкостей (отсутствие простой идеальной модели, как модели идеального газа или идеального кристалла, отсутствие подходящего малого параметра, и т.д.) теория жидкого состояния сумела успешно развиваться [1-5]. На начальных этапах исследования жидкость представляли, как плотный газ. Для описания свойства жидкостей использовали установленные для газов законы и уравнения.

Выяснилось, что вблизи точки плавления многие свойства жидкостей похожи на свойства твёрдых тел. На этой основе, почти параллельно появились и укреплялись представления, что жидкость это рыхлое твёрдое тело. Начинали развиваться разные квазикристаллические подходы в теории жидкостей («дырочная» теория или теория свободного объёма в их разновидных вариантах) [5]. В целом, главная задача молекулярно-статистическая теория равновесного состояния жидкостей – установление связь между физическими свойствами

равновесных теплофизических параметров жидкостей и особенностей их молекулярной структуры, в общем виде была решена [3].

Заметные успехи были достигнуты и в области создания статистической теории неравновесных процессов в жидкостях [1-3]. Были выполнены многочисленные работы по усовершенствованию кинетического уравнения Больцмана для описания неравновесных свойства плотных газов и жидкостей. Удачными в этом направлении можно считать работы Энскога и его последователей, которыми были получены аналитические выражения для коэффициентов переноса, учитывающие размеры молекул и их взаимодействия.

С открытием ближнего радиального порядка в жидкостях начинали развиваться и новые молекулярно-статистические методы описания их свойств. Один из основных вариантов этих подходов является теория коррелятивных функции распределения молекул и связанный с ним метод кинетических уравнений [2,3]. Главная идея этого подхода, заключается в отказе от попытки определения N – частичных функции распределения и определении одночастичных, двухчастичных, трёх-частичных и s -частичных функции распределения. Утверждается, что для описания теплофизических свойств жидкостей с учётом наличия в них ближнего радиального порядка, достаточно знание и использование одно-частичные и двух-частичные функции распределения молекул.

Этот подход позволяет описать, как равновесные, так и неравновесные свойства в основном простых жидкостей [2,3]. Для описания неравновесных свойств жидкостей в этих подходах, появляется необходимость формулировки кинетических уравнений (КУ) для одночастичных, двухчастичных и много-частичных коррелятивных функции распределения молекул, с учётом вкладов взаимодействия (флуктуации) различных масштабов [1,2,3].

Начиная с 70-х годов прошлого века, в центре внимания специалистов находится относительно простой, современный, сравнимый по общности с методом кинетических уравнений, метод неравновесного статистического оператора (НСО) или метод неравновесной функции распределения (НФР) для

классических систем [6, 7]. По мнению автора, этот метод не содержит некоторые ограничения, характерные другим методам молекулярно-статистического описания неравновесных свойств жидкостей. Его можно успешно применять и для описания неравновесных свойств жидкостей, состоящих из сложных молекул [8]. Одной из главных задач диссертации является обобщение метода НФР для описания неравновесных теплофизических и переносных свойств сложных жидких систем.

Связь темы диссертации с выполнением государственных тем и научных программ: Результаты диссертации входили в итоговые и календарные отчёты плановых НИР кафедры физики Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими, вошли в итоговые отчёты государственных тем, приведённых в списке публикации по теме диссертации под номерами 33-А, 34-А, 35-А, 45-А.

Общая характеристика работы.

Основные цели исследования диссертации: - построение последовательной, внутренне согласованной молекулярно-статистической теории сложных жидких систем, состоящих из жёстких молекул произвольной формы, на основе обобщения метода НФР;

- формулировка и использование более общего, чем модель жидкостей из твёрдых сферических молекул, модель жидкости, состоящей из жёстких молекул произвольной формы, позволяющей описать явления переноса и релаксации в сложных асимметричных жидких системах;

- вывод замкнутых систем уравнения обобщённой гидродинамики и определение общих аналитических выражений для динамических параметров переноса асимметричных жидкостей; детализация и упрощение полученных результатов для описания явлений переноса и релаксации в конкретных классах жидкостей;

Для реализации отмеченных целей планировалась решение следующих задач:

- значительным **увеличением** **числа** динамических величин,

определяющих неравновесное состояние жидкой системы и более корректным **учётом угловых координат** для описания положения сложных молекул в фазовом пространстве, **обобщить** метод НФР для исследования явлений переноса и релаксации в сложных асимметричных жидкостях;

- **выбирать** в качестве физической модели сложных жидких систем, жидкой системы, состоящей из жёстких молекул произвольной формы, с массами m и моментом инерции I ; сформулировать последовательную, внутренне согласованную и более общую модель жидкости, чем модель жидкостей из твёрдых сферических молекул;

- **сформулировать** замкнутые системы уравнения обобщенной гидродинамики, позволяющие исследовать динамические процессы переноса массы, импульса и момента импульса в сложных жидких системах, состоящих из жёстких молекул произвольной формы; **упростить** полученные аналитические результаты для описания свойства динамических параметров переноса в простых одноатомных и многоатомных жидкостях, а также в нематических жидких кристаллах;

- **исследовать** особенности поведения динамических параметров переноса рассматриваемых моделей жидкостей, при предельно высокочастотных и предельно низкочастотных динамических процессах; также в релаксационных областях ($\nu\tau \sim 1$);

- **провести** численные расчёты закономерностей зависимости динамических параметров переноса одноатомных и многоатомных жидкостей, а также нематических жидких кристаллов от температуры, плотности, давления и частоты внешнего возмущения; сопоставить результаты с экспериментальными данными.

Объектами исследования являются сложные асимметричные жидкие системы, состоящие из жёстких молекул произвольной формы.

Предметами исследования являлись теоретические исследования и аналитические описания закономерностей зависимости основных параметров переноса и релаксации в сложных жидких системах, от изменения

термодинамических параметров состояния и частоты внешнего возмущения в общем виде и для конкретного класса жидкостей.

Научная новизна полученных результатов.

Методы и объекты исследования классические и использованы многими исследователями. Предложенная более общая модель сложных жидких систем, состоящих из жёстких молекул произвольной формы и обобщённое выражение НФР с учётом не сохраняющихся динамических величин с использованием угловых координат, **являются относительно новыми**. Все приведённые в диссертации результаты на основе их использования, получены автором **впервые**. В частности

1. **Предложена** более общая, чем модель простых жидкостей, состоящих из упругих сферических молекул модель сложных жидкостей, состоящая из одинаковых жёстких молекул произвольной формы.

2. **Значительным увеличением** числа динамических величин, характеризующих неравновесное состояние жидкой системы и **учётом угловых координат** для описания положения несферических молекул в фазовом пространстве, метод НФР **обобщён** для описания динамических процессов переноса и релаксационных явлений в сложных асимметричных жидкостях.

3. **Сформулирована** замкнутая компактная система уравнений баланса динамических величин, характеризующих неравновесное состояние жидкой системы и выражение для НФР, которые позволяют корректно **учитывать вклады**, как **гидродинамических**, так и **релаксационных** источников в временные эволюции динамических параметров состояния жидкой системы, при равновесных, локально-равновесных и неравновесных процессах;

4. **Получена** замкнутая система уравнения обобщённой гидродинамики, позволяющая исследовать динамические процессы переноса массы, импульса, и момента импульса в сложных асимметричных жидкостях, с учётом вкладов, происходящих в них внутренних термических релаксационных процессов и частоты внешних возмущений.

5. **Проведён** анализ молекулярных механизмов, происходящих в

асимметричных жидкостях внутренних релаксационных процессов. **Показано**, что все содержащиеся в уравнениях обобщённой гидродинамики асимметричных жидкостей характерные времена релаксации, выражаются через три основные характерные времена - трансляционные (τ_t), вращательные (τ_r) и прекрестные (τ_{tr}) релаксационные процессы.

Исследованы докинетические межмолекулярные процессы и **выявлено**, что на промежутках времени между столкновениями на сложные несферические молекулы со стороны соседних молекул действуют случайные силы $F(t)$ и моменты сил $N(t)$, которые делают их движения возмущёнными и диссипативными. Эти диссипации учитываются через соответствующие равновесные корреляторы $\langle F(0)F(t) \rangle_0$, $\langle N(0)N(t) \rangle_0$, $\langle F(0)N(t) \rangle_0$ в выражениях характерных времен релаксации и обеспечивают необратимость уравнения переноса в рассматриваемых моделях жидкостей.

6. **Показано**, что упрощённые с учётом условия $\frac{\tau_t}{\tau_{tr}} \cdot \frac{\tau_r}{\tau_{tr}} \ll 1$, система уравнения обобщённой гидродинамики, удовлетворительно описывает динамические процессы переноса массы и импульса в простых одноатомных жидкостях, состоящих из гладких упругих сферических молекул.

7. **Упрощённая**, с учётом условия $\frac{\tau_t}{\tau_{tr}} \cdot \frac{\tau_r}{\tau_{tr}} \gg 1$, система уравнения обобщённой гидродинамики **применена** для исследования динамических процессов переноса массы, импульса и момента импульса в полярных и неполярных многоатомных жидкостях; **получены** конкретные аналитические выражения для динамических коэффициентов переноса, учитывающие вклады молекулярной структуры жидкостей и происходящих в них термических релаксационных процессов.

8. **Показана** возможность существования дополнительных, связанных с не сферичностью молекул коэффициентов вязкости и динамических модулей упругости в многоатомных жидкостях. **Выявлено**, что в определении свойства динамических параметров переноса многоатомных жидкостей определяющую роль играют перекрытые релаксационные процессы, но в них вносят вклад и все три имеющиеся в рассматриваемой жидкости релаксационные процессы.

Кривые дисперсии параметров переноса многоатомных жидкостей содержат, как минимум **две релаксационные области** с характерными временами релаксации

$$\tau_{tr} \text{ и } \tau_{эф} = \frac{10}{3} (\tau_{tr})^2 \frac{\tau_t + \tau_r}{\tau_t \tau_r}.$$

9. **Проведены** численные расчёты зависимостей характерных времён релаксации, коэффициентов внутреннего трения, подвижности, диффузии, термодиффузии, сдвиговой и объёмной вязкости многоатомных жидкостей от температуры, плотности и частоты внешнего возмущения, Для неполярных многоатомных жидкостей (жидкого азота и жидкого кислорода) использован потенциал парного межмолекулярного взаимодействия молекул Адхамова-Часовских; а для полярных многоатомных жидкостей (жидкого аммиака и воды) потенциал Штокмайера. Получены хорошие согласия теоретических и экспериментальных результатов;

10. Термодинамическим методом **исследованы** ориентационные аномальные поведения равновесных теплофизических параметров НЖК в окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ. **Определены** аналитические выражения для ориентационного параметра порядка, ориентационных аномальных частей теплофизических параметров нематических жидких кристаллов, которые позволяют описать зависимости этих параметров от температуры и давления, в том числе в окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ.

11. **Определены** молекулярные компоненты регулярной части теплоёмкости НЖК. **Получено** общее аналитическое выражение для теплоёмкости НЖК, позволяющее описать зависимость теплоёмкости НЖК от температуры и давления, как в нематической, так и в изотропной фазах. **Выявлено** одно, из возможных, условие существования ближнего ориентационного порядка (short order) в изотропной окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ.

12. Термодинамическими и молекулярно-статистическими методами **исследованы** ориентационные упругие свойства НЖК. **Определены** аналитические выражения, позволяющие описать закономерность зависимости

ориентационных модулей упругости НЖК от температуры и давления при деформациях типа поперечного изгиба (splay), кручения (torsion) и продольного изгиба (band). Полученные результаты проявляют хорошие **соответствия** между собой и с экспериментальными данными.

13. Упрощённые, с учётом условия $\frac{\tau_t}{\tau_{tr}} \cdot \frac{\tau_r}{\tau_{tr}} \ll 1$ уравнения обобщенной гидродинамики, где определяющую роль играют вращательные релаксационные процессы, **использованы** для исследования динамических ориентационных процессов переноса массы и момента импульса в НЖК. **Получены** аналитические выражения и проведены численные расчёты закономерностей зависимости коэффициента вращательного внутреннего трения, характерного времени вращательной релаксации, коэффициентов вращательной подвижности, диффузии и термодиффузии, ориентационных вязкостей, а также соответствующих им динамических модулей упругости от температуры, плотности и давления. **Выявлены** качественные соответствия теоретических расчётов с экспериментальными результатами.

14. Проанализировано поведение динамических параметров переноса рассматриваемых моделей жидкости при **предельно низкочастотных** и **предельно высокочастотных** динамических процессах. **Выяснено**, что динамические процессы переноса в этих жидкостях, при низкочастотных процессах описываются низкочастотными значениями коэффициентов переноса, механизм переноса является диффузионным и уравнение переноса дифференциальным уравнением второго порядка параболического типа. **При высокочастотных процессах** динамические процессы переноса характеризуются высокочастотными значениями динамических модулей упругости, механизм переноса становится волновым и уравнение переноса дифференциальным уравнением второго порядка гиперболического типа.

Теоретические и научно-практические значения результатов

Предложенная в диссертации более общая, чем модель жидкости с упругими сферическими молекулами модель жидкости, может быть использована, как базовая модель при исследовании равновесных и

неравновесных теплофизических свойств сложных асимметричных жидких систем.

Упрощённые в 4-6 главах диссертации результаты, не только позволяют исследовать динамические процессы переноса массы, импульса и момента импульса в одноатомных и многоатомных жидкостях, а также в нематических жидких кристаллах, но и позволяют выявить связанные с не сферичностью молекул дополнительные коэффициенты переноса и других эффектов в сложных жидких системах.

Полученные в диссертации аналитические выражения и формулы могут быть использованы для определения и расчёта, как равновесных, так и динамических теплофизических параметров, и коэффициентов переноса асимметричных жидкостей при различных условиях эксплуатации.

Приведённые в диссертации результаты численных расчётов значения теплофизических величин и параметров переноса жидкостей в широком диапазоне изменения температуры, плотности, давления и частоты внешнего возмущения, могут быть использованы, как банк данных о значениях этих параметров при соответствующих условиях эксплуатации рассмотренных классов жидкостей.

Выявленная в диссертации связь теплофизических параметров и динамических коэффициентов переноса жидкостей с формой, размером, массой и энергией взаимодействия молекул, может быть использована, как физическая основа создания новых жидких материалов с заданными теплофизическими и другими физико-техническими свойствами.

Имеющиеся в диссертации материалы, могут быть полезны докторантам, аспирантам, соискателям, магистрам и студентам старших курсов физических, физико-химических и технологических специальностей при чтении ими спецкурсов, выполнении ими диссертационных и дипломных работ.

Вносимые к защите положения:

1) **физическая модель** жидкой системы, состоящая из жёстких молекул произвольной формы:

2) **обобщённое** значительным увеличением число динамических величин, характеризующие неравновесное состояние жидкой системы, и более корректным использованием угловых координат для описания положения несферических молекул в фазовом пространстве **выражения равновесной, локально- равновесной и неравновесной функции распределения молекул;**

3) **замкнутые системы уравнений обобщённой гидродинамики,** позволяющие исследовать динамические процессы переноса массы импульса и момента импульса в асимметричных жидких системах в широком диапазоне изменения параметров состояния и частоты возмущения;

4) **упрощённые,** с учётом особенностей, структуры конкретных моделей асимметричных жидкостей уравнения обобщённой гидродинамики и выражения для обобщённых динамических коэффициентов переноса простых и многоатомных жидкостей, а также нематических жидких кристаллов;

5) **результаты** анализа поведения динамических параметров переноса при предельно высокочастотных и предельно низкочастотных динамических процессах, определение условий превалирования переносных или упругих свойств (диффузионного или волнового механизмов переноса) в жидкостях;

б) **результаты** численных расчётов закономерностей зависимости динамических параметров переноса простых одноатомных и многоатомных жидкостей, а также нематических жидких кристаллов от температуры, плотности, давления и частоты.

Достоверность полученных в диссертации результатов обеспечивались использованием апробированных методов исследования, сопоставлением полученных результатов с результатами известных работ и с экспериментальными данными. Получением известных частных результатов из найденных общих выражений при предельных переходах.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

Содержание и результаты диссертационной работы полностью соответствует пункту 1 паспорта специальности 01.04.02 - Теоретическая физика - «Теория конденсированного состояния макроскопических и микроскопических

классических и квантовых систем. Исследование различных состояний вещества и физических процессов в них. Статистическая физика и кинетическая теория равновесных и неравновесных систем» и частично соответствуют с пунктами 5. «Развитие теории и исследование общих свойств и законов нелинейной динамики неравновесных систем» и 6. «Моделирование физических явлений».

Личный вклад. Направление исследования, цели и задачи диссертационной работы сформулированы вместе с научным консультантом. Некоторые численные расчёты на компьютере проведены совместно с соискателями, аспирантами и соавторами опубликованных работ. Все остальные аналитические расчёты, выводы уравнения и их решения, анализ и оформления результатов в диссертации и в научных публикациях, результаты, отражённые в разделах «Научная новизна», «Теоретические и практические значения», «Положения, вносимые к защите», «Выводы и заключения» диссертации выполнены лично диссертантом.

Апробация и реализация результатов диссертации

Основные результаты диссертации были неоднократно обсуждены и получили одобрения на научных семинарах Физико-технического института (ФТИ) имени С.У. Умарова Национальной академии наук Таджикистана (НАНТ), Таджикского национального университета (ТНУ), Таджикского технического университета (ТТУ) имени академика М.С. Осими. Материалы диссертации были доложены на следующих Международных, всесоюзных и республиканских научных, научно-практических конференциях: Конференция илмии байналмилалӣ «Физикаи муҳитҳои конденсӣ» бахшида ба 50-солагии Донишгоҳи давлатии миллии Тоҷикистон», 24-25 юни соли 1997, Душанбе; Международной конференции «Физика конденсированного состояния» посвящённой 70-летию академика А.А. Адхамова, 3-4 сентября 1998г. – ФТИ имени С.У. Умарова. – Душанбе; Научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава ТГНУ посвящённой «Дню науки». - Душанбе. – 2000; Научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава ТГНУ посвящённое «Дню науки». – Душанбе. -

2001; Международной конференции «Физики конденсированного состояния. Душанбе, 11–12 октября 2001г.; Научно–теоретической конференции, посвящённой 50 -летию Таджикского национального университета. – Душанбе. - 1998; Международной конференции по физике конденсированного состояния и экологических систем». 5–6 октября 2004г. ФТИ имени С.У. Умарова. – Душанбе; 3rd International conference Physics of Liquids matter: modern problems. May 27–31, 2005, Kyiv, Ukraine; Международной конференции «Вклады Авиценны и Эйнштейна в развитии естествознания», посвящённая 100–летию СТО Эйнштейна. 7 ноября 2005 г. - Хатлонский госуниверситет имени Н. Хисрава. - Курган-Тюбе; Научно–теоретической конференции «Современные проблемы физики и астрофизики» посвящённой 100–летию СТО и 40–летию Физического факультета ТГНУ. 2005. Душанбе; Международной конференции «Физика конденсированного состояния и экологических систем», 30–31 октября 2006г. ФТИ имени С.У. Умарова. Душанбе; II Международной научно–практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке», 15–16 марта 2007. ТТУ им. академика М.С. Осими, Душанбе; III Международной научно–практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке». 22–24 мая 2008г. ТТУ им. академика М.С. Осими. Душанбе; VII Международной конференции «Лиотропные жидкие кристаллы и наноматериалы», 22–25 сентября 2009г. - Иваново (Россия); International Conference Physics of Liquids matter: modern problems. May 21–24, 2010. - Kyiv, Ukraine; EMLG–JMLG Annual Meeting 2010: Complex liquids. Modern trends in exploration, understanding and application. September 5–9, 2010. - L’viv, Ukraine; EMLG/JMLG Annual Meeting: New outlook on molecular liquids; from short scale to long scale dynamics. 11–15 September 2011. - Warsaw, Poland; EMLG/JMLG Annual Meeting: Molecular association in fluid faces and at fluid interfaces. 5–9 September 2012. Eger, Hungary; VIII Международной научно–практической конференции «Перспективы развития науки и образования 3–4 ноября 2016. ТТУ им. академика М.С. Осими, Душанбе; VIII Международной научно–практической конференции «Перспективы развития науки и

образования», 3–4 ноября 2016г. - ТТУ им. академика М.С. Осими. Душанбе; Международной конференции “Проблемы современной физики” (посв. 110 лети академика. С.У. Умарова и 90 лети академика А.А. Адхамова). ФТИ имени С.У. Умарова. Душанбе; Международной научно–практической конференции «Электроэнергетика Таджикистана: проблемы и пути их решения». 19 декабря 2019г. - Филиал МЭИ в г. Душанбе; Международной научно–практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых учёных «Мухандис–201». Естественные науки. ТТУ им. академика М.С. Осими. Душанбе; Научно–практической конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния и ядерной физики». 19 февраля 2020 г. Таджикский национальный университет. Душанбе; Международной научно–практической конференции «Электроэнергетика Таджикистана. Проблемы энергосбережения, энергоэффективности и использования возобновляемых источников энергии». 29–30 апреля 2021 г. Филиал МЭИ в г. Душанбе; Международной научно–практической конференции «Технические науки и инженерное образование для устойчивого развития», 12–13 ноября 2021г. - ТТУ им. академика М.С. Осими. –Душанбе; Республиканской научно–практической конференции “Наука–основа инновационного развития”. ТТУ им. академика М.С. Осими. 2022г. Душанбе; VIII Международной конференции «Современные проблемы физики». 21–22 октября 2022г.- ФТИ имени С.У. Умарова. Душанбе; VIII Республиканской научно–практической конференции «Наука основа инновационного развития». апрель 2023г. ТТУ им. академика М.С. Осими. Душанбе; Научно–практической конференции «Развитие и достижения физической науки в годы независимости». 25-26 августа 2023 г. ФТИ имени С.У. Умарова, Душанбе; Международной конференция «Современные технологии научного приборостроения и информационно–измерительных систем», 23 июня 2023г. Научно–технологический центр уникального приборостроения Российской Академии наук. Москва; Международной научной конференции «Физические и технические науки в пространстве СНГ». 29–30 ноября 2024г Душанбе, ФТИ имени С.У. Умарова; 14 Международной теплофизической

школы (МТФШ-14) «Теплофизические исследования и возобновляемая энергетика» (ОНЛАЙН). 9-10 декабря 2024г. ТГУ им. академика М.С. Осими. Душанбе-Тамбов-Казань.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 86 научных работах, в том, числе в 32 реферируемых ВАК-ом при Президенте РФ журналах, список которых приведён в конце диссертации

Объём и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка цитированной литературы. Основное содержание диссертации изложено на 253 страницах компьютерного набора, 52 рисунков и 40 таблиц. Список литературы содержит 304 ссылок.

Ключевые слова: молекулярно-статистическая теория, явление переноса, релаксационные процессы, термическая релаксация, диффузия, вязкоупругие параметры, простые и многоатомные жидкости; нематические жидкие кристаллы.

Краткие содержания глав диссертации.

Во введении обоснована актуальность темы, определена цели и задачи диссертационной работы. Коротко анализирована состояние научных исследований по направлению темы диссертации, приведена научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, положения, вносимые к защите.

В первой главе проведён анализ состояния экспериментальных и теоретических работ по исследованию явлений переноса и релаксации в чистых однокомпонентных жидкостях. Здесь же приведена обоснование выбора темы диссертации и основные аналитические выражения, которые составляют методическую основу диссертации.

Во второй главе описаны используемые в диссертации основные понятия, определения, физическая модель, принципы и методы исследования явлений переноса и релаксации в сложных асимметричных жидких системах. Сформулирована замкнутая система уравнений баланса динамических величин характеризующих неравновесного состояния сложных асимметричных жидких

систем. Метод неравновесных функции распределения обобщена для описания сложных жидкостей, состоящих из жёстких молекул произвольной формы.

В третьей главе определены гидродинамические и релаксационные источники. В приближение независимости переноса массы, импульса и энергии друг от друга сформулированы замкнутые системы уравнения обобщённой гидродинамики, позволяющие исследовать динамические процессы переноса в сложных жидких системах.

В четвёртой главе рассмотрена жидкие системы, где обмен энергия между одинаковыми степенями свободы молекул происходит быстрее чем обмен энергия между различными степенями свободы молекул. Упрощённые с учётом особенности структуры таких жидкостей уравнения обобщённой гидродинамики, в которых определяющую роль играют трансляционные степени свободы использованы для описания исследования явления переноса в простых одноатомных жидкостях. Показано, что полученные в диссертации результаты более общие и содержат в себе результаты теории жидкостей, состоящих из упругих сферических молекул.

В пятой главе исходные уравнения обобщённой гидродинамики упрощены с учётом особенностей структуры жидких систем в которых обмен энергия между различными степенями свободы молекул происходит быстрее чем между одинаковыми степенями свободы. Упрощённые результаты использованы для изучения динамических процессов переноса массы, импульса и момента импульса в неполярных и полярных многоатомных жидкостях. Показано, что в таких многоатомных жидкостях определяющую роль играют перекрёстные релаксационные процессы, но существенный вклад вносят и трансляционные и вращательные релаксационные процессы. Выявлена дополнительные, связанные с несферичностью молекул коэффициенты переноса. Получена хорошие соответствия теоретических результатов с экспериментальными данными.

В шестой главе термодинамическими и молекулярно-статистическими методами исследованы равновесные теплофизические свойства нематических

жидких кристаллов НЖК). Получены аналитические выражения, которые позволяют описать зависимость теплоёмкости НЖК от температуры, плотности и давления в нематических и изотропных фазах. Исследованы ориентационные упругие свойства НЖК при ориентационных деформациях типа поперечного изгиба (splay), кручения (torsion) и продольного изгиба (band). Получены хорошие согласия с экспериментальными данными. Упрощённые уравнения обобщённой гидродинамики, где определяющую роль играют вращательные релаксационные процессы, использованы для исследования динамического переноса массы и момента импульса в НЖК.

Глава I. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО И ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА И РЕЛАКСАЦИИ В ЖИДКОСТЯХ

В этой главе анализируются результаты экспериментального и теоретического исследования явлений переноса и релаксации в чистых однокомпонентных жидкостях. Больше обращено внимание работам, где исследована закономерность зависимости параметров переноса жидкостей от изменения термодинамических параметров состояния и частоты возмущения. По мере возможности обсуждены работы по исследованию частотной дисперсии коэффициентов переноса и их связь с происходящими в жидких системах внутренних релаксационных процессов. В основном анализированы классические теоретические работы по молекулярно-статистическому описанию явления переноса и релаксации в однокомпонентных жидкостях.

1.1. Обзор экспериментальных исследований явлений переноса и релаксации в плотных газах и жидкостях.

В начале рассмотрим зависимость коэффициентов переноса массы от температуры, плотности и давления в жидкостях. При этом обращаем больше внимание на диффузионный процесс переноса массы в однокомпонентных жидкостях. Под термином диффузия подразумеваем процесс переноса вещества из одной области в другую в пределах одной фазы [63-71]. Часто в литературе такие диффузии в чистых однокомпонентных веществах называются самодиффузией [71]. При необходимости, чтобы отличить межкомпонентную диффузию, будем отмечать их термином взаимной диффузии.

Диффузию часто представляют, как наглядный пример иллюстрации необратимых процессов, и изучение диффузионных механизмов позволяет глубже понимать не только процессы переноса массы, но и физические принципы процессов переноса вообще. Диффузия является непосредственным отражением характера постоянного хаотического теплового движения молекул, которое является основным фактором переноса в газах и жидкостях.

Диффузионный механизм переноса составляет основу переноса тепла, количество движения, заряда и т.д. [72]. Диффузионный механизм составляет физическую основу явления переноса в жидкостях, особенно при статических и медленных гидродинамических процессах, что неоднократно будет констатировано в диссертационной работе.

Установлено, что физический перенос массы происходит при наличии: градиента плотности (диффузия); градиента давления (барродиффузия); градиента температуры (термодиффузия); градиента полей внешних сил (гравитационная диффузия); градиента концентрации (молекулярная диффузия), и при перемещении жидкости с определённой скоростью - конвекция и т.д.

В работах [63-72] приведены некоторые результаты исследования закономерностей зависимости коэффициента диффузии от изменения температуры, плотности и давления. В справочных работах [73-75] показано, что значения коэффициентов диффузии в жидкостях с увеличением температуры растут, потому что при повышении температуры тепловое движение молекул усиливается и процесс их взаимного проникновения ускоряется. В работе [73] отмечена почти линейная зависимость коэффициента диффузии от температуры.

Реально по существующим в литературе информациям характер зависимости коэффициентов диффузии от температуры более сложный. В работе [74], например, для коэффициента диффузии приведена температурная зависимость типа $D \sim T^{3/2}$, T^2 . По материалам работ [4,72-75] можно отметить, что температурная зависимость диффузии имеет степенной характер типа $D(T) \sim T^n$, и для многих жидкостей значение $n = 1,6 \div 2,2$.

Составленные на основе обработки экспериментальных кривых методом наименьших квадратов (или другими методами с использованием современных ЭВМ) экстраполяционные выражения для зависимости коэффициентов диффузии от термодинамических параметров состояния имеют формы степенного многочлена типа $D(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$, значения коэффициентов определяются по результатам обработки экспериментальных данных. Следует отметить, что в отличие от коэффициентов вязкости и

теплопроводности характер температурной зависимости коэффициента диффузии одинаковый в жидкой и в газовой фазе.

В работе [65] на основе анализа зависимости коэффициента диффузии жидкого металла от плотности предложена эмпирическая зависимость степенного характера $\frac{D\rho}{(D\rho)_0} = 1 + 0,53432\rho_{\Pi} - 0,030182\rho_{\Pi}^2 - 0,029725\rho_{\Pi}^3$. Здесь, $\rho_{\Pi} = \frac{\rho}{\rho_c}$ – приведённые значения плотности, ρ_c - критическое значение плотности. Согласно этому выражению в области $\rho_r > 1$ (жидкая фаза) обнаружено резкое уменьшение $D(\rho)$ и слабый рост в области $\rho_r > 1$ (газовая фаза) с увеличением плотности ρ .

Экспериментально установлено, что увеличение давления приводит к замедлению диффузионного процесса в жидкостях. Это соответствует выше приведённым обсуждениям относительно $D(\rho)$, ибо влияние P и ρ почти эквивалентны. В работе [75], например, показана сильная зависимость коэффициента диффузии сероуглерода и ртути от давления.

Значения коэффициентов диффузии зависят от размера и массы молекул. Экспериментально показано, что [75] в водных растворах самое большое значение коэффициента взаимной диффузии у водорода. В чистых веществах молекулы одинаковые, но значения коэффициентов диффузии жидкостей с более тяжёлыми молекулами значительно меньше. Большие и тяжёлые молекулы плохо диффундируют, коэффициенты диффузии обратно пропорциональны размерам и массам молекул.

Для сложных жидкостей, в частности для нематических жидких кристаллов характер зависимости коэффициента диффузии от температуры такой же, как у простых жидкостей [80,81] - коэффициенты диффузии НЖК с увеличением температуры почти линейно растут. Однако, здесь, в нематической фазе коэффициенты диффузии анизотропны и кривые их температурной зависимости имеют три разных значения, которые при переходе в изотропную фазу сливаются в одну кривую.

Коэффициенты термодиффузии и барродиффузии экспериментально

исследованы значительно меньше. В работе [76] исследована термодиффузионная разность концентрации $\Delta\lambda=C_2-C_1$ и термодиффузионное отношение D_T/D для некоторых смесей газов при высоких температурах. Однако исходя из этих данных трудно говорить о зависимости коэффициентов термо- и барродиффузии от термодинамических параметров состояния.

В работе [64] созданием градиента температуры между пластинками на расстоянии 5 мм, на основе изменения температуры по толщине (от холодной к горячей) измерен и рассчитан коэффициент $\text{Cор} K_T$ и D_T . Здесь привлекает тот факт, что при некоторых измерениях значение K_T меняет знак на минус, а все значения D_T остаются положительными. По результатам этой работы трудно судить о характере зависимости коэффициента термодиффузии $D_T(\rho, T, P)$.

Многие исследователи [72,73,251] для описания зависимости коэффициента диффузии от изменения термодинамических параметров состояния используют экспериментально установленное отношение $\eta D/T = \text{const}$, где η -вязкость жидкости. В этом случае для зависимости коэффициента диффузии от термодинамических параметров состояния получим непростые выражения, потому что зависимость вязкость жидкости от этих параметров сложная.

В справочниках [72-74] приведены много разных эмпирических и полуэмпирических выражений для коэффициентов диффузии. Однако ни один из них точно не отражает закономерность зависимости коэффициента диффузии от изменения термодинамических параметров состояния.

Основным и характерным свойством жидкостей является текучесть, которая определяется значениями вязкоупругих параметров жидкости. Возможно, поэтому вязкоупругие свойства жидкостей изучены более подробно [82-100,253, 254], чем их диффузионные или теплопроводящие свойства.

Ещё Стоксом [77] была определена формула для экспериментального определения коэффициента вязкости жидкостей методом падающего шарика

$$\eta = \frac{d^2(\rho_{ш}-\rho_{ж})g}{18u_{\infty}}, \quad (1.1.1)$$

где, d – диаметр шарика, $\rho_{\text{ш}}$ и $\rho_{\text{ж}}$ – соответственно, плотность шарика и жидкости, u_{∞} – установившийся скорость падения шарика. Получил широкое применение «капиллярный метод» определения вязкости жидкостей, основанный на законе Пуазейля

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8QL}, \quad (1.1.2)$$

где: Q – количество жидкости, протекающей через капилляр за единицу времени; r – радиус и L – длина капилляра, соответственно; ΔP – разность давлений на концах капилляра.

Были разработаны и успешно используются различные современные методы экспериментального определения вязкости жидкостей (механические, акустические, резонансные, электронные и т.д.), которые дают достоверные данные о вязкоупругих свойствах жидкостей.

Согласно экспериментальным результатам (за исключением некоторых специфических условий) с увеличением температуры значения вязкости жидкостей уменьшаются, а с ростом плотности и давления увеличиваются.

С изменением температуры вязкость жидкостей почти из бесконечного значения при твёрдом состоянии может изменяться до мизерного значения в газовом состоянии [185]. Возможно, поэтому температурная зависимость вязкости жидкостей исследована больше, чем её зависимость от других параметров состояния [73, 74, 78 - 82].

Торп и Роджер [75] для температурной зависимости вязкости жидкостей определили нелинейную зависимость в виде $\eta = \eta_0(1 + \alpha t + \beta t^2)^{-1}$,

где η_0 – значение коэффициента вязкости исследуемой жидкости при температуре 0°C , α , β – определяемые из эксперимента параметры жидкости. Андраде [78] предлагал экспоненциальную зависимость вязкости жидкостей от температуры $\eta = \eta_0 e^{\frac{\varepsilon}{kT}}$, где ε – положительная постоянная.

Бачинский [73,74], исследуя температурную зависимость вязкости жидкостей, предложил формулу

$$\eta = \frac{C}{V - \omega}, \quad (1.1.3)$$

где C и ω – определяемые из эксперимента постоянные параметры жидкости. Хотя выражение Бачинского (1.1.3) не содержит явную зависимость от температуры он, пытаясь объяснить противоположный характер закономерности температурной зависимости вязкости в жидкостях и в газах, высказал ряд важных предположений. По мнению Бачинского, для формирования вязкоупругих свойств жидкостей определяющую роль играют взаимодействия молекул жидкости, а в формирование вязкости газов основной вклад вносят тепловые движения молекул. По идее Бачинского характер температурной зависимости вязкостей в жидкостях определяется взаимодействием, а в газах тепловым движением молекул. При нагревании объём жидкости расширяется, расстояния между молекулами увеличиваются, межмолекулярное взаимодействие ослабляются. Поэтому в жидкостях с увеличением температуры значения вязкости с ростом температуры уменьшаются.

В газах, наоборот, с повышением температуры скорость теплового движения молекул усиливается, процесс обмена импульсами между молекулами газа увеличивается, вязкость газов с ростом температуры растёт. При изохорных процессах объём жидкости с увеличением температуры не может увеличиваться, и при высоких температурах превалирует газовый механизм, жидкости ведут себя как плотный газ. В работах [68,69] предположение Бачинского (в основном теоретически) обобщается с учётом зависимости эффективного объёма молекул от взаимодействия молекул и параметров состояния. С использованием этого предположения описываются свойства коэффициентов переноса массы и других параметров жидкостей. В диссертационной работе неоднократно будем обращаться к механизму Бачинского.

Нелинейная зависимость вязкости сжиженных газов (азота и аргона) от температуры отмечена в [79,80]. В работе [81] для вязкости ассоциированных жидкостей предложено выражение

$$\eta = \eta_0 A_{CT} \rho^{\frac{5}{2}} T^{\frac{1}{2}} e^{\frac{n T_k}{2.8 T}}, \quad (1.1.4)$$

где η_0 и A_{CT} - постоянные относительно T и ρ параметры жидкости, n число молекул в ассоциации, T_k – температура кипения жидкости. Выражение (1.1.4) одновременно показывает и нелинейную зависимость вязкости от плотности. Видно, что с увеличением плотности значения вязкости увеличиваются, а с увеличением температуры уменьшаются.

Для всех типов жидкостей с увеличением давления вязкость растёт. Однако влияние изменения давления на вязкость жидкостей неодинаково для всех жидкостей и в разных областях значений давления. Оказывается, что вязкость сложных жидкостей более чувствительна к изменению давления [72 - 74]. При низких давлениях (до 2-3 тысячи атмосфер) зависимость вязкости жидкостей от давления почти линейная, а при более высоких давлениях становится быстрее [73]. В работах [82-85] проведено исследование зависимости вязкости жидкостей от температуры и давления, где отмечен нелинейный рост вязкости с увеличением давления.

Многие исследователи, чтобы показать связь закономерностей зависимости вязкоупругих параметров жидкостей от термодинамических параметров состояния с геометрической формой и взаимодействием молекул, ссылаются на классические экспериментальные работы Голика А.З. [86,87], где выясняется, что жидкости с одинаковыми молекулярными структурами имеют и одинаковые коэффициенты вязкости. Связь свойства вязкости со структурой жидкости отмечена и в работе [88].

В качестве иллюстрации зависимости вязкости от структуры и взаимодействия молекул жидкости можно констатировать и тот факт, что именно из-за особенностей структуры и взаимодействия молекул в жидкостях, кроме известной измеряемой в большинстве экспериментах сдвиговой вязкости, имеется ещё и объёмная вязкость [89,90]. В сложных жидких системах, например, в жидких кристаллах имеются 5 и более чисел вязкостей [100,215,216]. При этом в жидких кристаллах значения вязкоупругих коэффициентов становятся анизотропными, и их значения по направлению

средней ориентации молекул (директора) и перпендикулярного к нему направления отличаются.

В работах [91,92] исследована связь зависимости динамических вязкоупругих параметров жидкости от температуры с характером потенциала межмолекулярного взаимодействия. В [91] на основе сравнения результатов численных методов с экспериментальными данными утверждается, что использование модельного потенциала парного межмолекулярного взаимодействия Леннарда–Джонса типа (6-11) и (6-12) правильно описывает температурную зависимость вязкости жидкостей. В [92] рассмотрено влияние потенциалов типа потенциала Леннарда–Джонса на характер времени релаксации объёмной вязкости жидкостей, состоящих из молекул типа твёрдых шаров.

Определить объёмную вязкость традиционными вискозиметрическими методами невозможно, необходимы новые методы и подходы. Одним из таких удобных методов исследования объёмной вязкости жидкостей являются акустические методы [93-95]. Здесь по значениям так называемого сверхстоксовского поглощения звука определяются значения объёмной вязкости. От измеренного на эксперименте значения коэффициента поглощения акустических волн отнимается вычисленное по теории Стокса (где поглощение акустических волн происходит в основном за счет сдвигой вязкости и теплопроводности жидкостей) значение поглощения и полагают, что эта разница обусловлена объёмной вязкостью. Определённые таким способом значения объёмной вязкости в большинстве случаев дают удовлетворительные результаты.

Литовец с сотрудниками [96], разделяя коэффициенты поглощения сдвиговых и продольных акустических волн в вязких жидкостях, определили вклады этих вязкостей в акустические свойства жидкостей. Исследуя закономерность зависимости сдвиговой и объёмной вязкостей от температуры, давления и плотности, авторы показали, что для обеих вязкостей эти зависимости качественно одинаковые.

В работе [97] акустическим методом определена объёмная вязкость воды в температурном интервале от 7⁰С до 50⁰С. Было показано, что значение объёмной вязкости воды почти в три раза больше, чем её сдвиговая вязкость. Вместе с этим в ряде других экспериментальных работ [81,90, 98,99] показано, что вязкость жидкостей при постоянном значении плотности с увеличением температуры не уменьшается, а как в случае газов растёт. В частности, в [90] объёмная вязкость вначале при низких температурах несколько уменьшается, а затем в области высоких температур начинает нелинейно увеличиваться. Частично и схематически такие поведения объёмной вязкости жидкости при постоянном значении плотности можно объяснить механизмом Бачинского. Но необходимо иметь в виду и другие существенные факторы влияния (линии насыщения, фазовые превращения и. т.д.)

Относительно упругих свойств жидкостей и зависимости модулей упругости от изменения термодинамических параметров состояния в литературе меньше информации. В нормальных условиях в обычных жидкостях имеют место только модули упругости объёмного сжатия и расширения.

При динамических процессах согласно реологии жидкостей, изменение состояния жидкостей сопровождается как упругими, так и вязкими процессами [93]. Согласно модели Кельвина, под действием импульса внешнего возмущения параллельно происходят упругая деформация и вязкое течение элемента жидкости, а по модели Максвелла упругие деформации и вязкое течение происходят последовательно [22]. В обеих моделях вязкие и упругие свойства жидкости взаимно связаны, законы Гука и Ньютона работают одновременно. Как было отмечено в первом параграфе, динамические модули упругости определяются, как мнимые части выражения комплексных обобщённых кинетических коэффициентов, в данном случае комплексных обобщённых коэффициентов вязкостей а $\mu(v) = Im \eta(iv)$

В работах [89,90] акустическими методами определены динамические сдвиговые и объёмные модули упругости некоторых жидкостей. Показано, что вклады модулей упругости в динамических процессах переноса становятся

существенными в областях высоких частот, $\sim 10^8 \div 10^{10}$ Гц и выше.

Однако последнее время в серии работ [100-105] утверждается проявление сдвиговых упругих свойств жидкостей и при низких частотах $\sim 10^5$ Гц. Согласно идеи этих работ в состоянии покоя и при слабых градиентах в жидкостях существуют неустойчивые, временные локальные элементы структуры [106], некоторые называют их кластерами [107,108], которые стимулируют появление сдвиговых напряжений. Схема эксперимента в этих работах тоже простая. На горизонтальную поверхность кварцевой пластинки заносят толстый слой жидкости и сверху покрывают неподвижной твёрдой поверхностью. Через верхний слой в жидкость подаются сдвиговые колебания с частотой около 10^5 Гц. В результате в жидкости образуются стоячие сдвиговые волны, которые с помощью кварцевой пластинки резонансным способом регистрируются и определяются соответствующие акустические параметры объёмных сдвиговых волн в жидкостях.

Согласно экспериментальным результатам этих работ значение эффективной вязкости при слабых градиентах скорости в десятки раз больше, чем их табличные значения, измеренное при больших градиентах скоростей в обычных экспериментах.

Исследование вязкоупругих свойств жидкостей (нефти) при более низких частотах (0,5, 5, 50 Гц) проведено в работе [109]. Здесь экспериментально установлена линейная зависимость комплексного модуля сдвига от амплитуды сдвиговых возмущений, которая возможна при линейной зависимости величины вязкоупругих характеристик от модуля деформации среды. Имеются многие другие способы экспериментального исследования вязкоупругих параметров жидкостей (оптические, нейтронные, резонансные и другие [110]).

Сложные анизотропные жидкости, в частности нематические жидкие кристаллы характеризуются несколькими значениями модулей упругости. В большинстве случаев [111-116] в НЖК рассматриваются три так называемые ориентационные коэффициенты упругости Франка, к которым мы будем обращаться в диссертации. В работах [113,114,116] показано, что все три,

связанные с деформациями типа поперечного изгиба (splay) - K_{11} , кручения (torsion) - K_{22} и продольного изгиба (band) - K_{33} , имеют качественно одинаковые зависимости от температуры, и с увеличением температуры нелинейно уменьшаются. Прямых экспериментальных данных нет, но по общим информациям цитированных источников с увеличением плотности и давления значения коэффициентов упругости нелинейно растут. В работе [121] отмечены следующие соотношения значений этих ориентационных коэффициентов упругости: $K_{22} < K_{11} < K_{33}$; и $0,5 < \frac{K_{33}}{K_{11}} < 3,0$; $0,5 < \frac{K_{22}}{K_{11}} < 0,8$. Показано, что эти отношения разные для разных нематических жидких кристаллов и изменяются в зависимости от температуры.

Из анализа и сопоставления публикации последних лет следует, что, если раньше поиск новых вязкоупругих свойств и новые закономерности связи вязкоупругих свойств с другими параметрами жидкостей исследовались в областях высоких частот, то сейчас такие исследования в большей части стали проводиться в областях низких частот возмущения.

В диссертации динамические процессы переноса тепла не рассматриваются. Однако термоупругие процессы являются одним из важных компонентов явлений переноса в жидкостях. В рамках приведённых в диссертации результатов можно рассмотреть только стационарные процессы переноса тепла. В связи с полезностью информации коротко обсуждаем лишь некоторые результаты экспериментального исследования термоупругих свойств жидкостей.

Экспериментальному исследованию теплопроводности жидкостей также посвящено много работ [117-125]. Согласно литературной информации теплопроводность жидкостей в $10 \div 1000$ раз больше теплопроводности соответствующих газов [73,74]. Ниже температуры кипения значение коэффициентов теплопроводности многих жидкостей лежит в диапазоне $(0.08 \div 0.25) 10^{-4}$ Вт/мК.

Теплопроводность жидкостей с увеличением плотности растёт [119-121]. Как показано в этих работах, зависимость λ от ρ явно нелинейная.

Как правило, с ростом давления λ растёт, и эта зависимость в области низких температур и высоких давлений почти линейная. Отклонение от линейной зависимости проявляется явно в области низких давлений и высоких температур, которое соответствует газовому состоянию.

Несмотря на обилие экспериментальных данных по измерению стационарных значений коэффициентов переноса в жидкостях, пока ещё комплексные исследования, позволяющие исследовать и оценить вклады характера теплового движения молекул, коллективных и индивидуальных тепловых мод, закономерность взаимодействия молекул в поведении коэффициентов переноса жидкостей, не имеются.

За исключением нескольких работ по компьютерно-числовым исследованиям [123-127] по исследованию частотной зависимости динамических параметров переноса фактически нет экспериментальных исследований. Как было отмечено во введении, поведение коэффициентов переноса при динамических процессах существенно отличается от таких же свойств при медленных, статических процессах и сильно зависят как от частоты динамического процесса, так и от механизмов, происходящих в самих жидкостях внутренних релаксационных процессов. Именно релаксационные процессы определяют динамические поведения параметров переноса жидкостей при различных условиях испытания или эксплуатации.

Под релаксационными процессами подразумевают широкий круг явлений, сопровождающих физические системы при возвращении их к равновесному состоянию. Если под действием какого-либо внешнего возмущения внешние параметры жидкой системы испытывают внезапные изменения, другие параметры не успевают мгновенно изменяться и принимать значения, соответствующие новому значению этого внешнего параметра. Для этого требуется определённое время. Процесс восстановления нового равновесного соотношения между параметрами состояния системы после изменения их значения под действием внешнего возмущения называется релаксационным процессом [251-252]. Время, в течение которого устанавливается новое

равновесное соотношение между параметрами состояния, называется характерным временем релаксации процесса [252].

Релаксируют почти все физические параметры жидких систем. Мы рассмотрим только происходящие в жидкостях внутренние молекулярные релаксационные процессы. Разделяем их при этом на **термические** и **структурные** релаксационные процессы [126,127]. Под термином термических релаксационных процессов подразумеваем обменные между одинаковыми и различными степенями свободы молекул релаксационные процессы. В диссертации ограничиваемся рассмотрением жидких систем, состоящих и жёстких твёрдых молекул, которые обладают только поступательными и вращательными степенями свободы, и рассмотрим обменные релаксационные процессы только между ними.

Как правило, для большинства жидкостей $\tau_t \ll \tau_r \ll \tau_k, \dots$, где τ_t, τ_r, τ_k - характерны времена трансляционной, вращательной, колебательной релаксации, соответственно. По оценкам многих исследователей, время установления равновесного распределения энергии по поступательным степеням свободы молекул порядка $\tau_t \sim 10^{-13}$ с. Это самое короткое время релаксации молекулярного масштаба в жидкостях [5,128,258].

В работе [126], на основе данных, полученных ультразвуковыми методами, связь между временами вращательной релаксации (τ_r) и поступательной релаксацией (τ_t) для газов даётся соотношением $\tau_r \sim (5-300)\tau_t$. Меньшее значение соответствует тяжёлым газам (тяжелее N_2), а большее - лёгким - водороду. Следовательно, для тяжёлых газов характерное время трансляционной и вращательной релаксации может быть почти одного и того же порядка. Возможно, такие же соотношения между характерными временами трансляционной и вращательной релаксацией сохраняется и для жидкостей.

Процесс установления равновесия между различными степенями свободы (между поступательными и вращательными степенями свободы) мы называли перекрёстными (или интерференционными) релаксационными процессами с характерными временами релаксации τ_{rt} и τ_{tr} [257,258]. Утверждается, что

такие перекрёстные релаксационные процессы становятся существенными для жидких систем со сложными формами молекул, и не всегда $\tau_{rr} = \tau_{rr}$.

Если в жидкости имеет место несколько внутренних релаксационных процессов с характерными временами релаксации $\tau_1 < \tau_2 < \dots < \tau_k, \dots, \tau_n$. Для динамических параметров переноса жидкости в данном динамическом процессе с частотой ν определяющий вклад вносит тот релаксационный процесс, для которого выполняется условие $\nu\tau_k \sim 1$ [253,126]. Эта область частот называется релаксационной областью жидкости с характерным временем релаксации τ_k . В этой области динамические параметры переноса сами становятся функцией частоты динамического процесса.

Динамические коэффициенты переноса с увеличением частоты процесса уменьшаются, а динамические модули упругости с ростом частоты увеличиваются. В предельно низкочастотных и предельно высокочастотных динамических процессах коэффициенты переноса и модули упругости имеют определённые постоянные значения, которые в большинстве случаев поддаются экспериментальному измерению. По этим предельным значениям можно определить значения других важных динамических теплофизических параметров жидкостей, в частности характерных времён релаксации. Такой подход широко используется при акустических исследованиях параметров переноса жидкостей [22,93].

Согласно современным представлениям, жидкость — это не плотный газ и не рыхлое твёрдое тело, а имеет собственную структуру с наличием ближнего радиального порядка. Под действием разного рода внешних возмущений молекулы жидкости не только получают избыточный импульс, и нарушается равновесное распределение молекул, но и происходит искажение равновесной радиальной структуры жидкости. Процесс перехода жидкости к новой равновесной структуре называют структурным релаксационным процессом [253,254]. В сложных жидких системах, кроме радиальной структуры, могут иметь место ориентационные и другие в зависимости от формы и расположения молекул в жидкости структуры.

Природа и механизм структурных релаксационных процессов в жидкостях отличаются от механизма термических релаксационных процессов. Если термические релаксационные процессы характеризуются выделенными, одиночными значениями характерных времён релаксации, структурные релаксационные процессы в большинстве случаев характеризуются непрерывным спектром характерных времён релаксации [22,93]. Вместе с этим в сложных и даже в простых жидкостях могут иметь место структурные релаксации с выделенными характерными временами релаксации [90,128,129,130]. Многие авторы «перескоков»-ую релаксацию в «дырочных» моделях жидкостей относят к структурной релаксации с выделенным характерным временем структурной релаксации.

Отличить характерное время термических и структурных релаксаций друг от друга можно по их температурной зависимости [90,129,130,30-А]. Характерное время термических релаксационных процессов с ростом температуры, как правило, увеличивается, а характерное время структурных релаксационных процессов с ростом температуры уменьшается [90, 259, 260].

Учёт структурных и термических релаксационных процессов позволил многим авторам правильно описать результаты экспериментов по измерению динамических вязкоупругих параметров жидкостей [254].

В целом, большинство исследователей связывают совпадение или разделение областей дисперсии сдвиговой и объёмной вязкостей и другие динамические свойства жидкостей с особенностями молекулярной структуры и механизмов, протекающих в жидкостях внутренних релаксационных процессов. Согласно этим представлениям в жидкостях, где преобладают структурные релаксационные процессы с непрерывным спектром характерного времени релаксации, области дисперсии сдвиговой и объёмной вязкости могут совпадать. Если в жидкости преобладают релаксационные процессы с дискретным спектром характерных времён релаксации, то области дисперсии $\eta_S(\nu)$ и $\eta_V(\nu)$ могут быть разнесены.

В последние годы появился ряд работ [134-138], в которых методом

неравновесной молекулярной динамики проведён численный расчёт значения сдвиговой вязкости метана и аргона. Методы молекулярной динамики, которые называют математическими или машинными экспериментами, хотя трудно называть их реальными экспериментами, во многих случаях дают очень хорошую информацию о недоступных пока современным физическим экспериментам эффектах. Рассчитанные значения коэффициента сдвиговой вязкости при нулевой частоте этим методом результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными для аргона. Низкочастотные асимптотики коэффициента сдвиговой вязкости характеризуются неаналитической зависимостью типа $\omega^{1/2}$ от частоты. Анализ этой особенности показывает, что долговременная асимптотика автокорреляционной функции связанных со сдвиговой вязкостью потоков при больших временах затухает по закону $t^{-3/2}$.

В конце параграфа остановимся на серии работ Харьковской школы [89,90,98,99,129], которые близки к нашим исследованиям. Здесь исследована зависимость коэффициентов сдвиговой и объёмной вязкости жидкого аргона, жидкого криптона, жидких азота и кислорода и других, а также соответствующие им значения сдвиговых и объёмных модулей упругости от температуры и частоты. Определены и значения характерных времён релаксации.

В работе [90], где рассматриваются двухатомные жидкости (жидкий азот и жидкий кислород), характерное время структурной релаксации определено не только для структурной релаксации в конфигурационном пространстве координат центров инерции молекул, но и для ориентационной структуры в пространстве углов. В этой работе порядок характерных времён структурных и термических релаксационных процессов одинаков. Высказывается мнение о возможности вхождения характерных термических или структурных времён релаксации в выражения динамических вязкоупругих параметров жидкостей в виде различных комбинаций. Мы в диссертации неоднократно будем обращаться к этим работам.

Из приведённого выше небольшого анализа экспериментальных результатов можно увидеть, что сведения о динамических свойствах коэффициентов переноса и о механизмах влияния происходящих в жидкостях релаксационных процессов в их поведении отрывочные и не дают полную целостную картину динамических неравновесных процессов в жидкостях. С другой стороны, имеющиеся экспериментальные результаты послужат основанием для создания и развития различных теоретических моделей жидкостей и механизмов, происходящих в них релаксационных процессов и основой для проверки правильности полученных теоретических результатов.

1.2 Анализ состояния молекулярно-статистической теории явлений переноса и релаксации в жидкостях

Первые и простые выражения коэффициентов диффузии, вязкости и теплопроводности можно получить из элементарной кинетической теории идеальных газов [1], $D = \frac{1}{3} \bar{l} \bar{v}$, $D = \frac{1}{3} \rho \bar{l} \bar{v}$, $D = \frac{1}{3} \rho \bar{l} \bar{v} C_V$, где \bar{l} - среднее значение длины свободного пробега молекул, \bar{v} - средняя тепловая скорость движения молекул, ρ -плотность и C_V - теплоемкость газа при постоянном объёме.

Более строгие выражения коэффициентов переноса можно получить на основе решения соответствующего кинетического уравнения. Однако существующие строгие кинетические уравнения, например, кинетическое уравнение Больцмана, пригодно для описания явления переноса в разреженных газах. Поэтому были предприняты многочисленные попытки обобщения кинетического уравнения Больцмана для описания свойства плотных газов и жидкостей.

Одной из наиболее удачных попыток в этом плане является работа Энскога [4,18]. Он, представляя молекулы жидкости в виде твёрдых шаров определённого размера с учётом только парных столкновений молекул для коэффициентов диффузии, вязкости и теплопроводности жидкостей, определил выражения [18]

$$D = \frac{3}{8n\sigma^2} \left(\frac{kT}{\pi m}\right)^{3/2} = \frac{6\eta}{5\rho}, \quad \frac{\eta}{\eta_0} = \left(\frac{b_0}{V}\right) \left(\frac{1}{y} + \frac{4}{5} + 0,7614y\right), \quad (1.2.1)$$

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \left(\frac{b_0}{V}\right) \left(\frac{1}{y} + \frac{6}{5} + 0,755y\right).$$

Здесь, η_0 и λ_0 – вязкость и теплопроводность идеального газа, b_0 -собственный объем молекул, V -объем газа. Величина y - может быть определена из выражения для сжимаемости газа. Имеются и различные другие модификации этих выражений [4].

Существенным моментом теории Энскога является представление переноса импульса и энергии из двух частей. Первая часть – перенос импульса и энергии пересечением молекул при движении выделенного элемента площади; вторая часть обусловлена передачей импульса и энергии при столкновении с молекулами, находящимися по разным сторонам выделенной площади, т.е. перенос энергии и импульса через “столкновение” молекул. Такой способ передачи энергии характерно для плотного газа (можно сказать жидкости) из твёрдых сфер. Поскольку при втором способе переноса молекулы газа не пересекают выделенную площадь, перенос массы этим способом не осуществляется и коэффициент диффузии не имеет «столкновительной» части.

Однако как теория Энскога, так и другие теории, построенные на основе обобщения уравнения Больцмана, непосредственно для описания жидкостей не могут быть применены. Более того, представление жидкостей, как бесструктурный плотный газ, как непрерывное продолжение газового состояния с увеличением плотности, даже с учётом взаимодействия молекул (например, в модели Ван дер Ваальса) тоже к заметным результатам не привели.

Почти параллельно проводились исследования жидкостей со стороны твёрдого состояния. В рамках предположения о том, что вблизи точки плавления жидкость - это рыхлое твёрдое тело, были развиты различные квазикристаллические модели жидкостей. Согласно квазикристаллическим представлениям [3,6,4,12] как в её более старом “ячеечном” варианте (или теории свободного объема), так и в её более поздней форме “дырочной” теории, предполагается, что из-за наличия отталкивания соседних молекул каждая молекула может находиться лишь в некоторой малой области - “ячейке”

жидкости. В “дырочном” варианте предусматривается наличие свободных, вакантных “ячеек”.

Квазикристаллические модели сильно упрощают вычисление конфигурационного интеграла и удобны для проведения расчёта теплофизических свойств жидкостей [6]. Тепловые движения молекул в этих моделях состоят в основном из их колебательного движения около временных положений равновесия в ячейках. Время временного пребывания молекул в ячейках (время оседлой жизни молекул по Френкелю) в теории свободного объема зависит главным образом от двух независимых факторов [3,4]: 1. образование достаточно большого количества вакансий (дырок) поблизости молекул; 2. наличие у самой молекулы достаточной энергии, чтобы она могла вырваться из окружения соседей, т.е. преодолевать некоторый потенциальный барьер ΔU .

Время пребывания молекул в окружении соседних частиц - время «оседлой жизни» молекул определяется как $\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta U}{kT}}$. Если отождествить τ с характерными временами внутренних релаксационных процессов, то она будет относиться к структурным релаксационным процессам, которые с увеличением температуры уменьшаются (когда, $\Delta U > 0$). Другими словами, с увеличением температуры нарушение структуры жидкостей (ближнего порядка в них) происходит быстрее, и молекулы меньше задерживаются в «оседлом» положении. Коэффициенты диффузии и вязкости жидкостей в рамках этой теории определяются как [4]

$$D = \frac{\chi^2}{6\tau_0} e^{-\frac{\Delta U}{kT}} \quad \text{и} \quad \eta = \frac{kT\tau_0}{\pi a \chi^2} e^{\frac{\Delta U}{kT}} \quad (1.2.2)$$

которые хорошо описывают температурную зависимость коэффициентов диффузии и вязкости большинства жидкостей. Здесь, τ_0 - период колебания молекул в ячейке около положения равновесия.

Перенос массы и импульса объясняется плотностью концентрации и скоростью преодоления барьера молекулами, и этот процесс носит случайный характер. Например, приложенные к жидкости сдвиговые напряжения вызывают

несимметричные искажения барьера и приводят к преимущественному направлению потока [4]. Поэтому в этой теории поток импульса и диффузии тесно связаны, коэффициенты диффузии и вязкости имеют схожие механизмы.

Анализ проведённых расчётов показывает, что различные модели квазикристаллического подхода лучше описывают теплофизические свойства жидкостей с более сложными формами молекул, чем простые жидкости. Перенос энергии происходит при непосредственном “столкновении” соседних колеблющихся молекул, наподобие передачи энергии “столкновениями” в модели Энского.

В так называемой теории абсолютных скоростей реакции [4,122], где в коэффициентах переноса скорость теплового движения молекул заменяется скоростью звука и перенос энергии совершается не посредством “столкновения” соседних молекул, а посредством гипер акустических упругих волн. Главная суть таких подходов заключается в том, что движение молекул в них представляется коррелированным, коллективным [259,260, 261].

В другом методе - методе временных корреляционных функций (ВКФ) [45,46] коэффициенты переноса определяются через равновесные корреляторы соответствующих потоков. Успехи метода во многом зависят от выбора динамических величин и способов описания их временной эволюции, а также от определения отношения между динамическими величинами разного характера. Для решения перечисленных задач был разработан ряд дополнительных методов, в частности метод проекционных операторов [43, 44, 139]. Метод ВКФ в сочетании с методами проекционных операторов широко применяется для исследования неравновесных процессов в жидкостях. В работе [141], например, получена обобщённая гидродинамика для модели жидкости Ван-дер-Ваальса.

Несмотря на трудности вычисления корреляционных функции метод ВКФ удобен для описания динамических процессов и анализа пространственно-временного поведения кинетических коэффициентов. В работе [15] показано, что в приближении взаимодействующих мод автокорреляционная функция

потока тепла при больших временах имеет выше отмеченную “долговременную хвост”, т.е. затухает по закону $t^{-\frac{3}{2}}$, что является равносильно подтверждению, что при низких частотах коэффициент теплопроводности имеет асимптотику $\nu^{\frac{1}{2}}$.

В общем виде, в методе ВКФ кинетические коэффициенты выражаются через равновесные корреляционные функции соответствующих потоков

$$L_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{kT} \int_0^\infty \langle J_\alpha(t) J_\beta(t + t_1) \rangle_0 dt_1 \quad (1.2.3)$$

Коэффициенты диффузии, например, определяются через временные корреляционные функции потока числа частиц, коэффициенты вязкости через корреляции соответствующих компонентов тензоров переноса импульса и т.п. В общем виде кинетические коэффициенты включают все возможные формы корреляции и взаимодействия, поэтому точное аналитическое определение этих коэффициентов с учётом всех возможных форм корреляции - трудная и почти невыполнимая задача.

Приведённые выше теории определения коэффициентов переноса из точки зрения строгого молекулярно-статистического подхода считаются несколько формальными. В частности, компьютерное моделирование структуры жидкостей [134-138] указывает на недостаточную обоснованность «ячеечной» структуры жидкостей и показывает, что все молекулы жидкости участвуют в плавной диффузионной миграции [137]. По этим и по ряду других причин в теории жидкостей появилась тенденция отхода от позиции модельных представлений, и интенсивно стали развиваться строгие статистические методы и численные решения аналитических уравнений.

В этом плане открытие ближнего радиального порядка в жидкостях с помощью рассеяния рентгеновских лучей и медленных нейтронов [20,21] дало качественно новую основу для построения статистической теории жидкостей с учётом этих новых представлений об их структуре. Оказалось, что жидкость — это и не рыхлое твёрдое тело, и не плотный газ, а самостоятельное агрегатное состояние вещества со своей особенностью структуры. В частности, с учётом этих представлений о структуре жидкостей был развит метод коррелятивных

функций и связанный с ним метод кинетических уравнений для описания явлений переноса и релаксации в жидкостях [5,6,12-16,22,143-146].

Важным и основным моментом этих строгих статистических подходов является необходимость определения статистической функции распределения неравновесного состояния жидких систем $f_N(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N, t)$, где $\vec{q}_i = \{\vec{x}_i; \vec{p}_i\}$ - координаты, определяющие положения I -ой молекулы в фазовом пространстве. Если известно значение $f_N(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N, t)$ в произвольный момент времени (например, в виде равновесной статистической функции распределения Гиббса или функции распределения Максвелла по скоростям), можно определить почти все другие термодинамические параметры жидкой системы. Однако, чтобы определить значения функции распределения молекул в любой момент времени, необходимо иметь уравнение, описывающее закономерность изменения этой функции по времени [252,252].

Одним из таких известных уравнений является уравнение Лиувилля [139, 140]. Однако уравнение Лиувилля имеет ряд ограничений. Во-первых, оно является сложным дифференциальным уравнением для N -частичной функции распределения молекул в фазовом пространстве и решать его в общем виде невозможно, ибо невозможно определить явный вид потенциальной энергии взаимодействия N молекул. Во-вторых, уравнение Лиувилля является обратимым по времени уравнением, тогда как неравновесные процессы, которые должны быть описаны этим уравнением, необратимы. Поэтому были сделаны многочисленные попытки приспособить уравнение Лиувилля для описания неравновесных процессов в плотных газах и жидкостях, т.е. превратить его в кинетическое уравнение.

Одной из удачных попыток такого рода являются работы Боголюбова [5], Кирквуда [143-145], Борна и Грина [146]. Главная идея этих работ заключается в том, что в них вместо N -частичных функций распределения молекул используют одно-, двух-, и S -частичные функции распределения молекул, которые определяются соотношением

$$f_s(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N, t) = V^s \int_V \dots \int_V f_N(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N, t) d\vec{q}_{s+1} \dots d\vec{q}_N. \quad (1.2.4)$$

Однако полученные таким образом цепочки уравнения (цепочки уравнения Боголюбова) для изменения S-частичных функций распределения по времени и координат являются незамкнутыми. В уравнения для одночастичных функций распределения входили двухчастичные функции распределения, а уравнение для двухчастичных функций распределения содержало трёхчастичные функции распределения молекул. Таким образом, образовалась бесконечная цепочка взаимосвязанных уравнений. Проблема необходимости определения многочастичных взаимодействий здесь не снималась. Чтобы решать проблемы замкнутости цепочки уравнения для коррелятивных функций распределения, предполагали [139, 140], что для описания жидкостей более существенную роль играют первые две коррелятивные функции: одночастичные - $f_1(\vec{q}_1, t)$ и двухчастичные - $f_2(\vec{q}_1, \vec{q}_2, t)$. Одночастичные функции распределения описывают хаотическое распределение свободных независимых частиц жидкости и газов, отвечают за кинетические процессы в импульсном пространстве. Двухчастичные функции распределения определяют состояние пары взаимодействующих (коррелирующих) молекул в пространстве и описывают неравновесные процессы, связанные с радиальной структурой жидкостей в конфигурационном пространстве пары молекул [5,6,13,22]. С учётом таких предположений было решено оборвать цепочку уравнений для коррелятивной функции на втором уравнении, выразив трёхчастичные функции распределения, входящие в уравнения для двухчастичных функций распределения, через двухчастичные и одночастичные функции распределения. Один из таких способов замыкания цепочки уравнения Боголюбова известен под названием принцип «суперпозиционного» приближения Кирквуда [6,22,143]

$$f_3(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, t) = \frac{f_2(\vec{q}_1, \vec{q}_2, t) f_2(\vec{q}_1, \vec{q}_3, t) f_2(\vec{q}_2, \vec{q}_3, t)}{f_1(\vec{q}_1, t) f_1(\vec{q}_2, t) f_1(\vec{q}_3, t)}. \quad (1.2.5)$$

Для решения проблемы обеспечения необратимости уравнений для коррелятивной функции также была использована идея Д. Кирквуда и его последователей [143-145] о коэффициенте внутреннего трения жидкости. В этой идее особое место занимает корреляция действующих на молекулы случайных сил, на промежутках между столкновениями молекул и масштаб времени τ , в

течение которого полностью ослабевают эти начальные корреляции и наступают условия “стохатизации” процесса. Поскольку корреляция взаимодействующих частиц определяется автокорреляционной функцией случайных сил, понятие времени в течение которого полностью ослабевают начальные корреляции означает, что, когда $t_1 > \tau$, $\langle F(t)F(t + t_1) \rangle \rightarrow 0$, т.е. t_1 это промежуток времени, в течение которого система теряет память о первоначальном взаимодействии. Этот динамический процесс “потери памяти” происходит с трением, что приводит к диссипации и необратимости в уравнениях для изменения статистических функций распределения по времени.

На основе полученных таким образом замкнутых кинетических уравнений для одночастичных $f_1(\vec{q}_1, t)$ и двухчастичных $f_2(\vec{q}_1, \vec{q}_2, t)$ функций распределений были исследованы явления переноса в простых жидкостях [15-22]. В частности, в рамках предположения, что неравновесное состояние жидкости вызвано наличием стационарных градиентов температуры и скорости, для коэффициентов вязкости чистых классических жидкостей были получены выражения [13,144,145]

$$\eta_s = \frac{\pi\beta n^2}{15kT} \int_0^\infty \Phi'(r)g_0(r)\psi_2(r)r^3 dr, \quad \eta_v = \frac{\pi\beta n^2}{9kT} \int_0^\infty \Phi'(r)g_0(r)\psi_0(r)r^3 dr \quad (1.2.6)$$

где, n - число частиц в единице объема, $g_0(r)$ - равновесная радиальная функция распределения, $\Phi(r)$ - потенциал парного взаимодействия, k_B - постоянная Больцмана, $r = \frac{r}{\sigma}$ - безразмерное взаимное расстояние молекул, σ -диаметр молекул, β - известный нам коэффициент внутреннего трения жидкости. Параметры $\psi_0(r)$ и $\psi_2(r)$ являются решением системы соответствующих дифференциальных уравнений и выражаются через производные $g_0(r)$.

Расчёты кинетических коэффициентов по этим выражениям давали неплохие согласующиеся с экспериментальными данными результаты. Однако были отмечены некоторые недостатки в этих работах. По-видимому, при усреднении по сравнительно большому промежутку времени τ - время полного ослабления корреляции и потери памяти теряется часть динамической информации о состоянии системы. Кроме того, “столкновительный” член типа

Фоккера-Планка учитывает только вклад дальнедействующей части энергии взаимодействия молекул, а вклад более сильной отталкивающей её части в формировании необратимости цепочки кинетических уравнений не учитывается.

Чтобы устранить недостатки последнего характера в работе [13], было предложено в кинетическое уравнение, содержащее как интегралы столкновения типа Энскога, учитывающие только короткодействующие взаимодействия, так и интегралы столкновения типа Фоккера-Планка, связанного с дальнедействующим взаимодействием частиц. В соответствии с этим полученные ими выражения для потенциальной части коэффициентов переноса состоят из двух частей – часть, обусловленная короткодействующими и часть, обусловленная дальнедействующими взаимодействиями молекул.

Проведённые в работе [123] расчёты и экспериментальное измерение коэффициентов переноса простых жидкостей в широком интервале температур и давления показали удовлетворительное качественное согласие результатов работы) - K_{22} с экспериментом.

В работе [14] было показано, что задача построения кинетических уравнений для плотных газов и жидкостей может быть решена, если отказаться от условия полного ослабления начальных корреляций на времени много меньшем времени парных столкновений. По его мнению, условия полного ослабления начальных корреляций является сильным приближением. Ослабляется лишь влияние мелкомасштабных флуктуаций, а крупномасштабные флуктуации затухают сравнительно медленно и должны учитываться при построении кинетических уравнений.

Исходя из этих представлений путём усреднения по мелкомасштабным флуктуациям на основе цепочки уравнения Боголюбова в работах [22,148] было получено кинетическое уравнение для сглаженных одночастичных и двухчастичных функций распределения в следующем виде

$$\hat{L}_{\vec{x}_1} f_1(\vec{q}_1, t) - n \int \hat{\theta}_{12} f_2(\vec{q}_1, \vec{q}_2, t) dx = \beta \frac{\partial}{\partial p_1^\alpha} \left[\frac{p_1^\alpha}{m} f_1(\vec{q}_1, t) + k_B T \frac{\partial f_1(\vec{q}_1, t)}{\partial p_1^\alpha} \right]$$

$$(\hat{L}_{\vec{x}_1, \vec{x}_2} - \hat{\theta}_{12}) f_2(\vec{q}_1, \vec{q}_2, t) - n \int (\hat{\theta}_{13} - \hat{\theta}_{23}) f_3(\vec{q}_1, q, \vec{q}_3, t) d\vec{q}_3 =$$

$$= \sum_{i=1}^2 \beta \frac{\partial}{\partial P_i^\alpha} \left[\frac{\bar{P}_i^\alpha}{m} f_2(\vec{q}_1, \vec{q}_2, t) + k_B T(\vec{q}_1, t) \frac{\partial f_2(\vec{q}_1, \vec{q}_2, t)}{\partial P_i^\alpha} \right] + \quad (1.2.7)$$

$$+ \sum_{i=1}^2 \beta^* \frac{\partial}{\partial P_i^\alpha} \left[\frac{\bar{P}_i^\alpha}{m} + k_B T(\vec{x}_1, t) \frac{\partial}{\partial P_i^\alpha} \right] f_1(\vec{q}_1, t) f_1(\vec{q}_2, t),$$

где $\hat{L}_{\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_s} = \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \frac{\bar{P}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{x}_i}$, $\hat{\theta}_{ij} = \frac{\partial \varphi_{ij}}{\partial \vec{x}_i} \frac{\partial}{\partial \bar{P}_i} + \frac{\partial \varphi_{ij}}{\partial \vec{x}_j} \frac{\partial}{\partial \bar{P}_j}$,

$\beta = \frac{m^2 n}{3(2\pi k_B T)^{3/2}} \int_0^\infty \varphi^2(\kappa) \kappa^3 d\kappa$ - коэффициент внутреннего трения, $\beta^* = \beta(q_0(r) - 1)$,

$g_0(r)$ - равновесная радиальная функция распределения, $\bar{P}_i^\alpha = P_i^\alpha - m u^\alpha(\vec{x}, t)$, $\vartheta(\vec{x}, t)$ и $T(\vec{x}, t)$ - локальные значения скорости и температуры, $\vec{q}_i = (\vec{x}_i, \vec{p}_i)$, \vec{x}_i и \vec{p}_i координата и импульс i -ой частицы, m -масса молекулы жидкости.

Преимущество системы кинетических уравнений (1.2.7) заключается в том, что они в правых частях содержат интегралы столкновения типа Фоккера-Планка и в левых частях содержат интегральные члены (операторы $\hat{\theta}_{ij}$), позволяющие корректно учитывать вклады парного взаимодействия молекул жидкости, в том числе короткодействующие силы. Система кинетических уравнений (1.2.7) с учётом «суперпозиционного» приближения Кирквуда (1.2.5) становится замкнутой, и её можно использовать для исследования динамического процесса переноса и релаксации в простых жидкостях.

С использованием уравнения (1.2.7) были исследованы структурные релаксационные процессы и явления переноса в простых жидкостях [149-153], в ионных жидкостях, растворах электролитов и магнитных жидкостях [148-163].

В работах [27-30] и [31-34] были сделаны попытки обобщить методы кинетических уравнений для описания явления переноса и релаксации в многоатомных жидкостях и плотных газах. В этих работах более подробно рассмотрен вклад вращательных степеней свободы и взаимосвязь между вращательными и поступательными степенями свободы молекул.

Например, в работах [32,33] модель жёсткой шероховатой сферы обобщена с учётом дальнедействующей части межмолекулярного потенциала. Для сглаженной по времени одночастичной функции распределения $f_1(\vec{x}_1, t)$ получено кинетическое уравнение типа уравнения Райса-Олнета для плотных газов с учётом вращательных степеней свободы молекул

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{p^\alpha}{m} \frac{\partial f_1}{\partial x^\alpha} + \frac{\partial}{\partial \theta^\alpha} (\dot{\theta}^\alpha f_1) + F^\alpha \frac{\partial f_1}{\partial p^\alpha} + N^\alpha \frac{\partial f_1}{\partial M^\alpha} = I_3 + \beta_{tt}^{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial p^\alpha} \left(\frac{\hat{p}^\beta}{m} f_1 + k_b T \frac{\partial f_1}{\partial p^\beta} \right) + \quad (1.2.8)$$

$$+ \beta_{tr}^{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial p^\alpha} \left(J_{\alpha\beta}^{-1} \hat{M}^\beta f_1 + k_b T \frac{\partial f_1}{\partial M^\alpha} \right) + \beta_{rtt}^{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial M^\alpha} \left(\frac{\hat{p}^\beta}{m} f_1 + k_b T \frac{\partial f_1}{\partial p^\beta} \right) + \beta_{rr}^{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial M^\alpha} \left(J_{\beta\gamma}^{-1} \hat{M}^\gamma f_1 + k_b T \frac{\partial f_1}{\partial M^\beta} \right)$$

где \vec{x} и $\vec{\theta}$ декартовые и угловые координаты частиц, а $\beta^{\alpha\beta}$ - соответствующие коэффициенты трения, I_3 –интеграл столкновений типа Энского, связанный с короткодействующими силами отталкивания. На основе кинетического уравнения (1.2.8) сформулировано уравнение обобщенной гидродинамики в $\{\vec{x}; \vec{\theta}\}$ пространстве и утверждается, что именно в $\{\vec{x}; \vec{\theta}\}$ конфигурационном пространстве связь между трансляционной и вращательной диффузией проявляется естественно. В этих же работах получены явные выражения и для тензоров коэффициента диффузии $D_{tt}^{\alpha\beta}, D_{t\gamma}^{\alpha\beta}, D_{\gamma tt}^{\alpha\beta}, D_{\gamma\gamma}^{\alpha\beta}$.

Как в идейном, так и в методическом плане к этим работам близко примыкают серии работ [17,35,36,42], которых сами авторы именуют как метод условных функций распределения. Основные результаты этих работ обобщены в монографии [17]. В этих работах также подробно исследованы явления переноса и релаксации в сложных молекулярных конденсированных средах с учётом вращательных степеней свободы молекул. Определены характерные времена релаксации, оценены дополнительные коэффициенты переноса, которые возникают из-за асимметрии в структуре молекул и потенциалов межмолекулярного взаимодействия.

Имеются попытки применения метода коррелятивных функций распределения для описания свойств анизотропных жидкостей – жидких кристаллов [41,200]. Однако в первой работе только устанавливается формальная связь между макроскопическими параметрами и микроскопическими характеристиками жидких кристаллов, а вторая работа посвящена описанию равновесных стационарных свойств твёрдых кристаллов, жидких и жидкокристаллических систем. Здесь фактически иллюстрируется возможность использования цепочки уравнения Боголюбова [5] для описания свойств упорядоченных систем - кристаллов.

В 70-ые годы прошлого века Зубаревым Д.Н. и его коллегами был предложен метод неравновесного статистического оператора (НСО) (или неравновесной функции распределения (НФР) для классических систем [51-58]. Данный метод относится к попыткам непосредственного обобщения и применения метода статистических ансамблей Гиббса для описания неравновесных систем. Он объединяет и обобщает в себе многие основные принципы других подходов и не содержит некоторые их недостатки и ограничения. Этому методу можно использовать для исследования систем с большими неоднородностями и для описания свойств систем вблизи точки фазовых переходов, где большие флуктуации.

Неравновесное состояние жидкой системы в этом методе описывается набором локальных значений динамических величин $\hat{P}_m(\vec{x})$, характеризующих неравновесное состояние жидкой системы. Исходя из условия максимума информационной энтропии, которое определяется суперпозицией параметров $\hat{P}_m(\vec{x})$, являющихся интегралами движения, составляется локально-равновесная функция распределения в виде [51,252, 254]:

$$f_L = Q_N \exp\{-\sum_m \int F_m(\vec{x}, t) \hat{P}_m(\vec{x}) d\vec{x}\} \quad (1.2. 9)$$

где $Q_N = \int \dots \int \exp\{-\sum_m \int F_m(\vec{x}, t) \hat{P}_m(\vec{x}) d\vec{x}\} d\Gamma$.

Локальные плотности динамических величин задаются выражениями

$$\hat{P}_m(\vec{x}) = \sum_{i=1}^N P_{mi} \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) \quad (1. 2.10)$$

где P_{mi} – молекулярное (микроскопическое) выражение $\hat{P}_m(\vec{x})$; $\delta(\vec{x} - \vec{x}_i)$ - дельта функции Дирака. Неизвестные макроскопические величины $F_m(\vec{x}, t)$ определяются из условия

$$\langle \hat{P}_m(\vec{x}) \rangle_t = \langle \hat{P}_m(\vec{x}) \rangle_L . \quad (1.2.11)$$

Здесь в отличие от метода кинетических уравнений изменение состояния жидкой системы по времени при неравновесных процессах описывается не с помощью изменения функции распределения $f(\vec{x}_i, \vec{p}_i, t)$ по времени (кинетические уравнения), а описывается с помощью уравнения изменения

плотности динамических величин, характеризующих неравновесное состояние жидкой системы $\hat{P}_m(\vec{x})$ по времени. Полагают, что уравнение изменения $\hat{P}_m(\vec{x})$ по времени в общем виде можно написать в форме законов сохранения

$$\frac{\partial \hat{P}_m(\vec{x})}{\partial t} + \vec{\nabla} \hat{J}_m(\vec{x}) = \hat{I}_m(\vec{x}), \quad (1.2.12)$$

где $\hat{J}_m(\vec{x})$ - динамические плотности потоков соответствующих величин, а $\hat{I}_m(\vec{x})$ - плотности источников производства этих величин $\hat{P}_m(\vec{x})$.

Чтобы из уравнения изменения динамических величин по времени типа (1.2.12) в фазовом пространстве получить макроскопические уравнения, позволяющие исследовать неравновесные свойства жидких систем, необходимо усреднять эти уравнения по соответствующему неравновесному статистическому ансамблю. Для построения неравновесной статистической функции распределения обобщают выражение локально-равновесной функции распределения (1.2.9) с учётом характера изменения динамических величин, характеризующих изменение состояния жидкой системы при интенсивных динамических процессах. Важное место в реализации этой цели занимает идея иерархии характерных времён Боголюбова [5]. С помощью иерархии времён выделяются гидродинамические и кинетические области неравновесных процессов. Необратимость достигается путём усреднения по мелкомасштабным флуктуациям, как по схеме выбора запаздывающих решений уравнения Шредингера в теории рассеяния в квантовой механике. В результате получают следующее выражение для НФР системы [51]

$$f_t = Q^{-1} \exp \left\{ - \sum_m \int \left[F_m(\vec{x}, t) \hat{P}_m(\vec{x}) - \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1} (F_m(\vec{x}, t + t_1) \frac{\partial \hat{P}_m(\vec{x}, t_1)}{\partial t_1} + \hat{P}_m(\vec{x}, t_1) \frac{\partial F_m(\vec{x}, t + t_1)}{\partial t_1}) \right] dt_1 d\vec{x} \right\}. \quad (1.2.13)$$

После усреднения системы уравнения (1.2.12) по НФР (1.2.13) совершается предельный переход $\varepsilon \rightarrow 0$ и получают макроскопические уравнения обобщенной гидродинамики, позволяющие исследовать явления переноса и релаксации в простых жидких системах.

В работе [51] высказывается интересная мысль, что в более общих случаях для описания неравновесного состояния системы, кроме плотности динамических величин, представляющих интегралы движения - плотность числа частиц $\hat{n}(\vec{x})$, плотность импульса $\hat{P}(\vec{x})$, плотность энергии $\hat{H}(\vec{x})$, можно использовать ещё и набор значения плотности других динамических параметров системы $\tau_k(\vec{x})$, не являющихся интегралами движения. Для учёта вклада этих параметров в экспоненту (1.2.13) необходимо добавить члены $\xi_k(\vec{x}, t)\hat{\tau}_k(\vec{x})$ ¹. Значения неизвестных макроскопических множителей $\xi_k(\vec{x}, t)$ определяются из условий (1.2.11).

Многие авторы [59-62] использовали метод НФР для исследования неравновесных свойств различных жидких систем. В [59], например, метод НФР был применён для описания жидких систем с внутренними вращениями. В работе [60] на основе метода НФР путём использования компонентов тензора напряжения в качестве динамического параметра, характеризующего неравновесное состояние жидкой системы, получена система уравнений гидродинамики типа уравнения Грэда для классических жидкостей. В [61, 217, 218, 265] и других работах этого автора путём значительного расширения локальных плотностей динамических величин, характеризующих состояние системы, исследованы кинетические и гидродинамические процессы в анизотропных жидкостях.

Одной из основных целей настоящей диссертационной работы является обобщение метода НФР [51-53] (точнее выражения 1.2.13) для описания динамических процессов переноса и релаксационных явлений в асимметричных жидких системах, состоящих из одинаковых жёстких молекул произвольной формы.

¹ Эту идею и возможность обобщения и применения метода НФР для описания свойства сложных жидких систем, высказывал сам автор метода Зубарев Д.Н. во время двух своих посещений ФТИ имени С.У. Умарова в начале 80-х годов, что и послужило основой проведения исследований по теме диссертации.

Глава 2. МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ЖИДКИХ СИСТЕМАХ С ПРОИЗВОЛЬНЫМИ ФОРМАМИ МОЛЕКУЛ

Это глава является общей и базовой. В ней приведены основные понятия, схемы и физические модели исследуемых жидких систем. Коротко изложено определение наиболее важных для молекулярно-статистического описания неравновесных свойств сложных асимметричных жидких систем, параметров. Предложена физическая модель исследуемой жидкой системы. Сформулирована замкнутая система уравнения эволюции динамических величин, характеризующих неравновесное состояние жидкой системы. Определено обобщённое выражение неравновесной функции распределения (НФР) сложных молекул для описания асимметричных жидкостей.

Ниже на основе приведённых в работах [1-А, 2-А, 6-А, 13-А, 19-А, 34-А, 77-А] результатов излагаем содержание второй главы диссертации.

2.1. Основные понятия, определения и обоснования методов исследования явлений переноса и релаксации в жидких системах

Явления переноса и релаксации связаны с тепловыми движениями и взаимодействиями молекул и относятся к неравновесным теплофизическим свойствам жидкостей и газов. Термодинамические методы описания теплофизических свойств систем основаны на двух взаимосвязанных методах макроскопического описания тепловых процессов – на методе уравнения состояния и методе термодинамических потенциалов.

В случае идеального газа, эти методы выражаются системой уравнения

$$TdS = dU + pdV, \quad U = C_V T, \quad pV = \nu RT. \quad (2.1.1)$$

Первое уравнение системы (2.1.1) представляет основное уравнение термодинамики, которое составляет основу метода термодинамических потенциалов, а второе и третье - калорические и термические уравнения состояния идеального газа. Известно, но необходимо напомнить, что термодинамические параметры системы имеют определённые значения только

при тепловом равновесном состоянии. Уравнения, связывающие эти термодинамические параметры, при различных термодинамических процессах также имеют смысл для равновесных термодинамических процессов.

В уравнениях (2.1.1) U – внутренняя энергия, S – энтропия, T – температура, P – давление, V – объем идеального газа. В этой системе 5 неизвестных и 3 уравнения. Естественно, такая система уравнений не имеет общего аналитического решения. Задавая две переменные, например, объем и температура, можно применить эту систему для описания термодинамических свойств идеального газа в зависимости от изменения этих двух параметров.

Для более сложных систем число и характер термодинамических параметров, определяющих тепловое состояние системы, могут значительно изменяться и усложняться [140,256, 275]. В общем случае уравнения (2.1.1) для произвольных систем можно написать в более общем виде

$$T dS = dU + \sum_{i=1}^m F_i dp_i,$$

$$U = U(p_1, p_2, \dots, p_m, T), \quad F_i(p_1, p_2, \dots, p_m, T), \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (2.1.2)$$

где p_i – соответствующие термодинамические величины, описывающие термодинамическое состояние системы, и которые называют обобщёнными термодинамическими координатами [140], а F_i – сопряжённые этим координатам термодинамические силы, m – число необходимых для описания данной системы термодинамических величин (координат).

В приведённом выше выражении (2.1.1) роль термодинамических координат играют объем V и энтропия S , и роль термодинамического потенциала играет внутренняя энергия $U(S, V)$. В случае использования других независимых термодинамических переменных в качестве термодинамического потенциала могут быть использованы – свободная энергия системы $F(T, V)$, термодинамический потенциал Гиббса $\Phi(P, T)$ или энтальпия системы $H(P, S)$. Все термодинамические потенциалы равносильны и взаимосвязаны.

При исследовании неравновесных тепловых процессов, в том числе явлений переноса в термодинамических системах, в частности в жидкостях,

ситуация совершенно изменяется. Здесь можно говорить только о значении термодинамических параметров в небольшом макроскопическом объёме около некоторой точки пространства \vec{x}_i , содержащих достаточно большое количество молекул. Если процесс не стационарный, а динамический, тогда значение термодинамических параметров в этом небольшом локальном объёме изменяется и по времени. Так, что локальными значениями термодинамических параметров в этом случае становятся функции пространственных координат и времени – $P_i(\vec{x}, t)$.

Предполагается, что формы взаимосвязи изменения термодинамических величин, характеризующих неравновесное состояние системы в небольшом локальном объёме, остаются такими же, как в случае равновесных процессов, то есть, как в выражениях (2.1.1). Другими словами, взаимосвязь изменения плотности термодинамических величин в случае неравновесных процессов на основе (2.1.1) можно записать в виде

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \left(\frac{de}{dt} - \frac{p}{n} \frac{dn}{dt} \right) \quad (2.1.3)$$

где $n(\vec{x}, t) = \frac{N}{V}$ - локальная плотность числа частиц, $e(\vec{x}, t) = \frac{U}{V}$ - локальная плотность внутренней энергии, $s(\vec{x}, t) = \frac{S}{V}$ - локальная плотность энтропии неравновесной термодинамической системы, $T(\vec{x}, t)$ и $P(\vec{x}, t)$ – локальные значения температуры и давления.

Чтобы описать неравновесные теплофизические свойства системы термодинамическими методами, необходимо знать точные локальные значения термодинамических параметров $P_i(\vec{x}, t), T(\vec{x}, t), s(\vec{x}, t), e(\vec{x}, t), n(\vec{x}, t)$ в любой момент времени. Если принимать за независимые термодинамические параметры - температуру (Т) и давление системы (Р), для определения значения параметров - $s(\vec{x}, t), e(\vec{x}, t), n(\vec{x}, t)$, как минимум, необходимо определение и решение уравнения эволюции этих параметров по времени. Тогда основное уравнение термодинамики (2.1.3) можно использовать для описания неравновесных процессов в рассматриваемой системе.

В случае сложных систем число таких параметров, определяющих

неравновесное состояние термодинамической системы, может быть значительно больше [1-А, 252, 258]. Обозначим общее число плотности локальных динамических величин, необходимых для описания неравновесного состояния системы через $P_m(\vec{x}, t)$, m - число параметров ($P_1(\vec{x}, t) = n(\vec{x}, t)$, $P_2(\vec{x}, t) = e(\vec{x}, t)$ и т.д.). Почти все исследователи, в том числе автор [51] полагают, что характер временной эволюции неравновесных термодинамических параметров $P_m(\vec{x}, t)$ имеет вид известных законов сохранения²

$$\frac{\partial P_m(\vec{x}, t)}{\partial t} - \frac{\partial J_{p_m}^\alpha(\vec{x}, t)}{\partial x^\alpha} + I_{p_m}(\vec{x}, t) \quad (2.1.4)$$

где, $\vec{J}_{p_m}(\vec{x}, t)$ - плотность потока переноса термодинамического параметра $P_m(\vec{x}, t)$, а $I_{p_m}(\vec{x}, t)$ - источник производства $P_m(\vec{x}, t)$. Если величина $P_m(\vec{x}, t)$ - сохраняющаяся величина, тогда $I_{p_m}(\vec{x}, t) = 0$. Из вышеприведённых обсуждений следует, что задачи термодинамического описания неравновесных динамических процессов в жидких системах на основе (2.1.3) приведут к необходимости определения и решения уравнения сохранения типа (2.1.4).

Однако с помощью уравнения типа (2.1.4) невозможно описать закономерность временного изменения даже сохраняющихся величин, когда $I_{p_m} = 0$. Потому что система уравнения (2.1.4) в таком общем виде незамкнута, входящие в них потоки $\vec{J}_{p_m}(\vec{x}, t)$ и источники $I_{p_m}(\vec{x}, t)$ не определены через сами параметры $P_m(\vec{x}, t)$. Чтобы замкнуть и использовать систему уравнения (2.1.4), необходимо выразить потоки $\vec{J}_{p_m}(\vec{x}, t)$, через динамические величины $P_m(\vec{x}, t)$.

При обычных гидродинамических подходах эта задача для потоков таких сохраняющихся величин как плотность: число частиц $n(\vec{x}, t)$; импульса $\vec{p}(\vec{x}, t)$; и внутренняя энергия жидкости $e(\vec{x}, t)$, решается использованием известных экспериментальных законов Фика $-\vec{J}_n(\vec{x}, t) = -D \frac{\partial n(\vec{x}, t)}{\partial \vec{x}}$, Ньютона $-\sigma^{\alpha\beta}(\vec{x}, t) = -\eta \frac{\partial u^\alpha(\vec{x}, t)}{\partial x^\beta}$ и Фурье $\vec{S}_e(\vec{x}, t) = -\lambda \frac{\partial T(\vec{x}, t)}{\partial \vec{x}}$. В общем случае гидродинамические потоки можно определить материальными соотношениями типа соотношения Онзагера –

² В отличие от системы уравнения (1.2.12), система уравнения (2.1.4) – это макроскопические системы уравнения обобщенной гидродинамики, но не замкнутые.

$$J_{p_m}^\alpha(\vec{x}, t) = -\sum_{i=1}^m L_{i\alpha\beta} X_{p_m}^\alpha(\vec{x}, t) [164].$$

Значения входящих в эти потоки коэффициентов - диффузии (D), вязкости (η), теплопроводности (λ) и вообще значения кинетических коэффициентов $L_{i\alpha\beta}$ в таком подходе остаются неопределёнными. Они полагаются известными, заданными, их значение берётся либо из экспериментальных результатов, либо из других теорий. Определённые таким образом уравнения типа (2.1.4) называются уравнениями обычной гидродинамики и на их основе можно исследовать закономерность распределения поля плотности, импульса и энергии (тепла) в жидких системах с заданными значениями коэффициентов переноса. Это полезный и распространённый подход, который широко используется на практике. Но не это является главной целью диссертационной работы и данной главы.

При динамических процессах, как было отмечено в первой главе, сами коэффициенты переноса становятся зависимыми не только от изменения термодинамических параметров состояния, но и от длительности (частоты) приложения внешних возмущений. Зависящие от частоты внешнего возмущения коэффициенты переноса ($L_{i\alpha\beta}(\nu)$, где ν – частота внешнего возмущения) мы назвали **динамическими коэффициентами переноса**. Одной из основных задач диссертационной работы является исследование закономерностей зависимости значения динамических коэффициентов переноса рассматриваемой жидкости от изменения термодинамических параметров состояния и частоты внешнего возмущения.

Другими словами, в диссертационной работе на первый план выносятся задачи определения переносных и теплофизических свойств самой жидкой системы при различных динамических условиях нахождения. Исследование закономерностей и свойства полей распределения термодинамических параметров (плотности, скорости, температуры) в жидкой системе выносятся на второй план.

Установлено, что характер влияния одних и тех же возмущений (динамические процессы) на переносные свойства разных жидкостей не

одинаков, а зависит от молекулярной структуры жидкости и от механизмов, происходящих в них внутренних релаксационных процессов. Как было отмечено во введении и показано в первой главе, при низкочастотных процессах, когда $\nu\tau \ll 1$ (τ – характерное время внутреннего релаксационного процесса), переносные свойства жидкостей характеризуются низкочастотными значениями коэффициентов переноса, а при высокочастотных динамических процессах, когда $\nu\tau \gg 1$, жидкие системы ведут себя как упругое твердое тело, и динамический процесс переноса в них характеризуется высокочастотными значениями соответствующих модулей упругости. В релаксационной области $\nu\tau \sim 1$ вклад динамических коэффициентов переноса и динамических модулей упругости при определении переносных свойств жидкостей становится конкурирующим друг другу.

Следовательно, при теоретическом описании динамических процессов переноса в жидкостях необходимо получить такие аналитические выражения для динамических коэффициентов переноса, которые позволяли бы описать поведение коэффициентов переноса как в предельно высокочастотных, так и при предельно низкочастотных динамических процессах, а также в релаксационных областях.

Реализовать такие задачи возможно только на основе замкнутых систем уравнения обобщенной (релаксационной) гидродинамики, которые формулируются на основе строгих методов молекулярно-статистической теории жидкостей [3-19, 51]. В уравнениях обобщенной гидродинамики законы сохранения и материальные соотношения между потоками и градиентами по форме остаются такими же, как в уравнениях обычной гидродинамики, но в них сами коэффициенты переноса будут зависеть от радиуса действия градиентов и длительности их приложения. Этим самым в обычную гидродинамику включаются масштабные факторы длины и времени, что позволяет выйти за рамки сплошной среды и учесть роль молекулярной структуры среды.

В [15] отмечается, что эффект сплошной среды появляется во временных масштабах нескольких столкновений, и в пространственных размерах

нескольких десятков диаметров молекул. В [164] на основе анализа иерархии времён процессы переноса и другие неравновесные явления в жидкостях делятся на: - **гидродинамические**, когда при медленных процессах все релаксационные процессы уже отрелаксировались; - на **релаксационные** или **кинетические**, где межмолекулярные процессы существенно влияют на макроскопические свойства жидкостей; и на **докинетические**, где процессы влияют на законы движения и взаимодействия самих молекул. Отмечается, что уравнения обобщенной гидродинамики описывают кинетические и гидродинамические стадии неравновесных процессов в жидкостях. Следовательно, целью обобщённой гидродинамики является расширение области приложения обычной гидродинамики от макроскопических до микроскопических, кинетических масштабов [147].

Согласно вышеизложенному, если равновесные теплофизические свойства жидких систем можно исследовать в рамках основных уравнений равновесной термодинамики, для исследования динамических неравновесных свойств жидкостей, в частности явлений переноса и релаксации в них возникает необходимость формулировки замкнутых систем уравнения обобщенной гидродинамики. Последние формулируются на основе строгих и фундаментальных принципов молекулярно-статистической теории жидкостей, в настоящей диссертации на основе обобщения метода НФР.

В последующих параграфах этой главы делаются попытки обосновать и сформулировать более общую модель жидкости, чем модель жидкости со сферическими молекулами, в рамках этой модели и обобщённого метода НФР исследовать динамические процессы переноса в сложных жидких системах.

2.2. Физическая модель, основные параметры, принципы и определения исследуемого жидкого объекта и используемого метода

Рассмотрим жидкую систему, состоящую из N одинаковых жёстких молекул произвольной формы с массами m и моментами инерции [1-А, 10-А]. Положение таких несферических молекул в фазовом пространстве определим набором декартовых $\vec{x}_i(x_i; y_i; z_i)$ и угловых $\vec{\theta}_i(\theta_i; \psi_i; \varphi_i)$ координат, а также

соответствующих им компонентами импульса $\vec{P}_i (P_{xi}; P_{yi}; P_{zi})$ и момента импульса молекул $\vec{M}_i (M_{xi}; M_{yi}; M_{zi})$. Полагаем, что такие несферические молекулы обладают трансляционными (t) и вращательными (r) степенями свободы, свойства которых можно описать законами классической физики.

Микроскопическую модель жидкой системы зададим Гамильтонианом [258].

$$H(\vec{x}_i, \vec{\theta}_i, \vec{p}_i, \vec{M}_i) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\check{p}_i^2}{2m} + \frac{\check{M}_i^\alpha \check{M}_i^\beta}{2I_{\alpha\beta}} + \sum_{i \neq j=1}^N \Phi_{ij}(\vec{x}_{ij}, \vec{\theta}_i, \vec{\theta}_j) \right), \quad (2.2.1)$$

где: $\Phi_{ij}(\vec{x}_{ij}, \vec{\theta}_i, \vec{\theta}_j)$ - парный, но несферический потенциал взаимодействия молекул жидкости; $\check{p}_i^\alpha = p_i^\alpha - m u^\alpha(\vec{x}, t)$ и $\check{M}_i^\alpha = M_i^\alpha - I_{\alpha\beta} \omega^\beta(\vec{x}, t)$ - импульс и момент импульса молекул в сопровождающей жидкость системе координат; $u^\alpha(\vec{x}, t)$ и $\omega^\beta(\vec{x}, t)$ - макроскопические скорости поступательного и вращательного движения жидкости.

Уравнения движения молекул в фазовом пространстве задаём уравнениями движения в Гамильтоновой форме [11-А, 77-А]

$$\begin{aligned} \dot{\vec{x}}_i &= \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} = \frac{\vec{p}_i}{m}, & \dot{\vec{p}}_i &= -\frac{\partial H}{\partial \vec{x}_i} = \sum_{j \neq i=1}^N \vec{F}_{ij}, \\ \dot{\vec{\theta}}_i &= \hat{A} \frac{\partial H}{\partial \vec{M}_i} = \hat{A} \vec{\omega}_i = \hat{A} I^{-1} \vec{M}_i, & \dot{\vec{M}}_i &= -\hat{B} \frac{\partial H}{\partial \vec{\theta}_i} = \sum_{j \neq i=1}^N \vec{N}_{ij}, \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

где \hat{A} - оператор поворота системы координат (с элементами $a^{\alpha\beta}$ или \vec{a}), который изменяет угловые координаты $\vec{\theta}_i \{ \theta_i; \phi_i; \psi_i \}$ по времени сопоставляет компонент вектора угловой скорости $\vec{\omega} \{ \omega_x; \omega_y; \omega_z \}$ [165], \hat{B} - обратный \hat{A} оператор, $\hat{A}\hat{B} = \hat{I}$ - единичный оператор. Интересно заметить, что для случая несферических молекул [17, 37]

$$\vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji}; \quad \vec{N}_{ij} = -\vec{N}_{ji} - [\vec{x}_{ij} \vec{F}_{ij}]; \quad (2.2.3)$$

Неравновесное состояние жидкой системы определяем набором динамических величин, плотность которых в фазовом пространстве задается выражением

$$\hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}) = \sum_{i=1}^N P_{mi} \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) \delta(\vec{\theta} - \vec{\theta}_i), \quad (2.2.4)$$

где P_{mi} - микроскопическое (молекулярное) выражение данной динамической величины, $\delta(x)$ - дельта функции Дирака.

Полагаем, что неравновесное состояние жидкой системы при динамических процессах описывается набором сохраняющихся динамических величин $\hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta})$ и не сохраняющихся динамических величин $\hat{J}_m(\vec{x}, \vec{\theta})$, которые являются соответствующими потоками этих динамических величин. Следуя изложенному в предыдущем параграфе обсуждению на основе (2.1.4), уравнения временной эволюции сохраняющихся и не сохраняющихся динамических величин, характеризующих неравновесное состояние жидкой системы, запишем отдельно в виде [11-А, 77-А, 258]

$$\frac{\partial \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} + \vec{\nabla}_{\vec{x}, \vec{\theta}} \hat{J}_{m t, r, tr}(\vec{x}, \vec{\theta}) = 0, \quad \frac{\partial \hat{J}_{m t, r, tr}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} = \hat{A}_{m t, r}(\vec{x}, \vec{\theta}) + \hat{I}_{m t, r}(\vec{x}, \vec{\theta}), \quad (2.2.5)$$

$$\text{где: } \hat{A}_{m t, r} = -M_{t, r} \vec{\nabla}_{\vec{x}, \vec{\theta}} \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}), \quad \hat{I}_{m t, r}(\vec{x}, \vec{\theta}) = -\frac{\hat{J}_{m t, r, tr}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\tau_{m t, r, tr}} \quad (2.2.6)$$

- динамические плотности гидродинамических ($\hat{A}_{m t, r}$) и релаксационных ($\hat{I}_{m t, r}$) источников изменения несохраняющихся динамических величин $\hat{J}_{m t, r}$; $M_{t, r}$ - модуль упругости пространственной (t) и угловой (r) деформации \hat{P}_m ; $\tau_{m t, r, tr}$ - характерное время релаксации потока $\hat{J}_{m t, r, tr}$; $\vec{\nabla}_{\vec{x}, \vec{\theta}} = \frac{\partial}{\partial \vec{x}} + \vec{a} \frac{\partial}{\partial \vec{\theta}}$ - пространственный и угловой градиент. Индексы t, r, tr - указывают, что данная величина обусловлена трансляционными (t), вращательными (r) степенями свободы молекул жидкости и их взаимодействиями (tr). $\tau_{m t, r, tr}$ - соответствующее характерное время релаксации динамических величин $\hat{J}_{m t, r, tr}(\vec{x}, \vec{\theta})$. Заметим, что запись законов сохранения в виде (2.2.5), (2.2.6) имеет ряд преимуществ. В частности, на основе этих уравнений схематически в общем виде можно оценить ряд важных свойств жидких систем. Например, для стационарных процессов, когда $\frac{\partial \hat{J}_{m t, r, tr}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} = 0$, для соответствующих потоков получим $\hat{J}_{m t, r, tr}(\vec{x}, \vec{\theta}) = \tau_{m t, r} \hat{A}_{m t, r}(\vec{x}, \vec{\theta}) = -\tau_{m t, r, tr} M_{t, r} \vec{\nabla}_{\vec{x}, \vec{\theta}} \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta})$, которое подтверждает, что $M_{t, r}$ действительно является обобщённым модулем упругости.

Решая второе уравнение (2.2.5) относительно Фурье образа плотности

потока $\hat{J}_{mt,r,tr}(\vec{x}, \vec{\theta})$, получим $\hat{J}_{mt,rtr}(v) = \frac{\tau_{mt,r} M_{t,r}}{1 + i v \tau_{mt,r}} \vec{\nabla}_{\vec{x}, \vec{\theta}} \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta})$ подставляя которое в первом уравнении (2.2.5) для уравнения переноса сохраняющихся динамических величин, находим

$$(1 + i v \tau_{mt}) \frac{\partial \hat{P}_m(\vec{x}, v)}{\partial t} = \tau_{mt} M_t \frac{\partial^2 \hat{P}_m(\vec{x}, v)}{\partial \vec{x}^2} \quad (2.2.7)$$

Для простоты мы записали закон сохранения для жидких систем только с трансляционными степенями свободы и координат.

Из (2.2.7) следует, что при низкочастотных динамических процессах (когда $i v \tau_{mt} \rightarrow 0$) перенос динамической величины $\hat{P}_m(\vec{x})$ характеризуется стационарным значением коэффициента переноса $D_t = \tau_{mt} M_t$, и уравнение переноса (2.2.7) становится дифференциальным уравнением второго порядка в частных производных параболического типа $\frac{\partial \hat{P}_m(\vec{x})}{\partial t} = D_t \frac{\partial^2 \hat{P}_m(\vec{x})}{\partial \vec{x}^2}$. Механизм переноса в этом случае будет диффузионным.

При высокочастотных динамических процессах (где $i v \tau_{mt} \rightarrow \infty$) уравнение переноса (2.2.7) становится дифференциальным уравнением второго порядка в частных производных гиперболического типа $\frac{\partial^2 \hat{P}_m(\vec{x})}{\partial t^2} = M_t \frac{\partial^2 \hat{P}_m(\vec{x})}{\partial \vec{x}^2}$, процесс переноса описывается высокочастотным значением модуля упругости M_t , механизм переноса становится волновым.

Приведённым примером мы просто хотели отметить, что диффузионно-волновые механизмы переноса в нашем подходе заложены в исходных схемах и уравнениях диссертационной работы.

Здесь мы только схематически написали уравнения изменения динамических величин $\hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta})$. В третьей главе для каждой конкретной величины получаем уравнения типа (2.2.5), (2.2.6).

Однако уравнения типа (2.2.5), (2.2.6) для динамических величин в фазовом пространстве, пока ещё не являются уравнениями обобщённой гидродинамики и их невозможно использовать для исследования неравновесных свойств жидких систем. Чтобы из этих уравнений получить уравнения обобщённой гидродинамики и исследовать динамические процессы переноса и релаксационных явлений в жидкостях, необходимо усреднить их по

соответствующему статистическому ансамблю и определить входящие в (2.2.5) и (2.2.6) соответствующие потоки и источники.

Для построения подходящего статистического ансамбля, следуя схеме работы [51-53], исходим из выражения неравновесной статистической функции распределения молекул (1.2.13), которое для нашего случая с учётом угловых переменных для описания положения несферических молекул в фазовом пространстве переписем в виде [1-A,77-A, 254]

$$f(t) = \frac{e^{-A-B}}{\int \dots \int e^{-A-B} d\Gamma} \quad (2.2.7)$$

$$\text{где: } A = - \sum_m \int F_m(\vec{x}, t) \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}) d\vec{x} d\vec{\theta}; \quad (2.2.8)$$

$$B = - \sum_m \int \int_{-\infty}^0 e^{\epsilon t_1} \left[(F_m(\vec{x}, t + t_1) \frac{\partial \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}, t_1)}{\partial t_1} + \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}, t_1) \frac{\partial F_m(\vec{x}, t + t_1)}{\partial t_1}) \right] dt_1 d\vec{x} d\vec{\theta}; \quad (2.2.9)$$

$d\Gamma = d\vec{x}_1 d\vec{\theta}_1 d\vec{p}_1 d\vec{M}_1 \dots d\vec{x}_N d\vec{\theta}_N d\vec{p}_N d\vec{M}_N$ – элемент объема $12N$ - мерного фазового пространства; $F_m(\vec{x}, t)$ – неизвестные, сопряжённые с динамическими величинами $\hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta})$ макроскопические параметры жидкости, которые можно определить из условия (1.2.12) в виде

$$\langle \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_f = \langle \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_L. \quad (2.2.10)$$

Здесь, $\langle \dots \rangle_f$ – усреднение по неравновесному ансамблю (2.2.7), а $\langle \dots \rangle_L$ – усреднение по локально-равновесной функции распределения молекул, которое согласно (2.2.7) определяется выражением

$$f_L = \frac{e^{-A}}{\int \dots \int e^{-A} d\Gamma} \quad (2.2.11)$$

Если полагать $A > B$ с учётом (2.2.11), неравновесную статистическую функцию распределения молекул (2.2.7) в линейном приближении можно записать в виде

$$f(t) = f_L [1 - (B - \langle B \rangle_L)] = f_L + f_t, \quad (2.2.12)$$

$$\text{где } f_t = f_L (B - \langle B \rangle_L), \quad (2.2.13)$$

- осциллирующая, неравновесная часть НФР.

Заметим, что в силу малого значения τ_m для жидкостей ($\tau_m \sim 10^{-12}$ с), $\frac{\partial \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}, t_1)}{\partial t_1} \gg \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}, t_1)$ и осциллирующую часть НФР можно записать в виде

$$B \approx -\sum_m \int \int_{-\infty}^0 e^{\epsilon t_1} (F_m(\vec{x}, t + t_1) \hat{I}_m(\vec{x}, \vec{\theta}, t_1) dt_1) d\vec{x}, \quad (2.2.14)$$

где \hat{I}_m определяется выражением (2.2.6).

Следуя схеме работ [51-53], полагаем, что при статистических усреднениях выполняются тождества и неравенства:

$$\langle \hat{I}_m(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_f = \langle \hat{I}_m(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_t, \text{ и } \langle \hat{I}_m(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_L \equiv 0; \quad (2.2.15)$$

$\langle \frac{\partial \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial x} \rangle_f \equiv \frac{\partial \langle \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_f}{\partial x}$ - приближение квазисредних, которые мы автоматически перенесли к угловым производным, записав

$$\begin{aligned} \langle \frac{\partial \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial \theta} \rangle_f &\equiv \frac{\partial \langle \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_f}{\partial \theta}; \quad \langle \frac{\partial \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} \rangle_f \equiv \frac{\partial \langle \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_f}{\partial t}; \quad \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}) > \frac{\partial \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial x} \\ F_m(\vec{x}, t) > \frac{\partial F_m(\vec{x}, t)}{\partial x}, \quad \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}) > \frac{\partial (\hat{A} \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}))}{\partial \theta} \end{aligned} \quad (2.2.16)$$

Далее в рамках вышеизложенной схемы и предположений исследуем динамические процессы переноса и релаксационные явления в предложенной модели сложных асимметричных жидкостей, состоящих из жёстких молекул произвольной формы.

2.3 Локальные законы сохранения динамических параметров, характеризующих неравновесное состояние жидких систем

В работах [51-58] в качестве динамических плотностей величин, характеризующих неравновесное состояние жидких систем, используются динамические плотности сохраняющихся величин: динамическая плотность внутренней (полной) энергии жидкости - $\hat{H}(\vec{x})$; динамическая плотность импульса - $\hat{p}(\vec{x})$; и динамическая плотность числа частиц жидкости - $\hat{n}(\vec{x})$. Мы в этом параграфе для описания нестационарных процессов переноса и релаксационных явлений увеличили число динамических параметров, характеризующих неравновесное состояние асимметричных жидкостей за счёт динамических плотностей релаксирующих потоков с учётом угловых переменных и вращательных степеней свободы несферических молекул.

В сложных жидких системах, состоящих из несферических молекул, импульс элемента жидкости (молекул) не сохраняется, сохраняется их полный момент импульса. Следовательно, для рассматриваемой нами модели жидкости остаются две динамические плотности сохраняющихся величин: динамическая плотность числа частиц с учётом угловых переменных, которую можно записать в виде

$$\hat{n}(\vec{x}, \vec{\theta}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) \delta(\vec{\theta} - \vec{\theta}_i); \quad (2.3.1)$$

и динамическая плотность внутренней энергии

$$\hat{H}(\vec{x}, \vec{\theta}) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{\vec{M}_i^\alpha \vec{M}_i^\beta}{2I_{\alpha\beta}} + \sum_{i \neq j=1}^N \Phi_{ij}(\vec{x}_{ij}, \vec{\theta}_i, \vec{\theta}_j) \right) \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) \delta(\vec{\theta} - \vec{\theta}_i). \quad (2.3.2)$$

Дифференцируя (2.3.1) по времени, получим уравнения непрерывности

$$\frac{\partial \hat{n}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} + \frac{\partial (j_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) + u^\alpha(\vec{x}, t) \hat{n}(\vec{x}, \vec{\theta}))}{\partial x^\alpha} + \frac{\partial (a^{\alpha\beta} (j_r^\beta(\vec{x}, \vec{\theta}) + \omega^\beta(\vec{x}, t) \hat{n}(\vec{x}, \vec{\theta})))}{\partial \theta^\alpha} = 0, \quad (2.3.3)$$

которое представляет локальный закон сохранения числа частиц жидкости в фазовом пространстве. Здесь

$$j_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^\alpha}{m} \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) \delta(\vec{\theta} - \vec{\theta}_i); \quad (2.3.4a)$$

$$*3 \quad j_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{M}_i^\beta}{I_{\alpha\beta}} \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) \delta(\vec{\theta} - \vec{\theta}_i) \quad (2.3.4b)$$

- динамические плотности компонент векторов потока числа частиц, обусловленные поступательными (t) и вращательными (r) степенями свободы несферических молекул. Видно, что, если усредним (2.3.3) и интегрируем по всем углам, получим обычный закон сохранения числа частиц (вещества).

Уравнения (2.3.3) можно записать в виде (2.2.5)

$$\frac{\partial \hat{n}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} = \hat{A}_n(\vec{x}, \vec{\theta}), \quad (2.3.3a)$$

$$\text{где} \quad \hat{A}_n(\vec{x}, \vec{\theta}) = - \frac{\partial (j_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) + u^\alpha(\vec{x}, t) \hat{n}(\vec{x}, \vec{\theta}))}{\partial x^\alpha} - \frac{\partial (a^{\alpha\beta} (j_r^\beta(\vec{x}, \vec{\theta}) + \omega^\beta(\vec{x}, t) \hat{n}(\vec{x}, \vec{\theta})))}{\partial \theta^\alpha}$$

*3 Реально обозначение в (2.2.3) имеет вид $a^{\alpha\beta} \hat{j}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) = \sum_{i=1}^N a_i^{\alpha\beta} \frac{\vec{M}_i^\beta}{I_{\alpha\beta}} \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) \delta(\vec{\theta} - \vec{\theta}_i)$.

Однако учёт изменения $a_i^{\alpha\beta}$ по времени осложнили аналитические выражения и мы их не включили в диссертацию, а полагали $a_i^{\alpha\beta} = a^{\alpha\beta}$, т.е. одинаковыми для всех молекул.

- локальная плотность гидродинамического источника изменения плотности числа частиц. Так как плотность числа частиц - сохраняющаяся величина, плотность её релаксационного источника равна нулю ($\hat{I}_n(\vec{x}, \vec{\theta}) = 0$).

Уравнения (2.3.3) и (2.3.3а) незамкнутые, входящие в них потоки $\hat{j}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})$ и $\hat{j}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})$ неизвестны. Чтобы определить значения этих потоков в любой момент времени, необходимо знать закономерность изменения этих потоков по времени. Дифференцируя (2.3.4) по времени, находим:

$$\frac{\partial \hat{j}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} + \hat{n}(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{du^\alpha(\vec{x}, t)}{dt} + \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial x^\beta} \left(\hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) + m \hat{j}_t^\beta(\vec{x}, \vec{\theta}) u^\alpha(\vec{x}, t) \right) + \quad (2.3.5a)$$

$$+ \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial \theta^\beta} \left(a^{\beta\gamma} \left(\hat{P}_{tr}^{\alpha\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta}) + m \hat{j}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \omega^\gamma(\vec{x}, t) \right) \right) + \hat{j}_t^\beta(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{\partial u^\alpha(\vec{x}, t)}{\partial x^\beta} = \hat{I}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}),$$

$$\frac{\partial \hat{j}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} + I_{\alpha\beta}^{-1} \frac{\partial}{\partial x^\gamma} \left(\hat{P}_{rt}^{\gamma\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) + I_{\beta\sigma} \hat{j}_r^\sigma(\vec{x}, \vec{\theta}) u^\gamma(\vec{x}, t) \right) + \vec{n}(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{d\omega^\alpha(\vec{x}, t)}{dt} + \quad (2.3.5b)$$

$$+ J_r^\gamma(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{\partial \omega^\alpha(\vec{x}, t)}{\partial x^\gamma} + I_{\alpha\beta}^{-1} \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} \left(a^{\gamma\sigma} \left(\hat{P}_r^{\sigma\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) + I_{\beta\rho} \hat{j}_r^\rho(\vec{x}, \vec{\theta}) \omega^\sigma(\vec{x}, t) \right) \right) = \hat{I}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}).$$

$$\text{Где: } \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{P_i^\alpha P_i^\beta}{m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N F_{ij}^\alpha X_{ij}^\beta \right) \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}), \quad (2.3.6a)$$

$$\hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\bar{M}_i^\alpha \bar{M}_i^\beta}{I_{\beta\gamma}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N N_{ij}^{1\alpha} b_i^{\beta\gamma} \theta_{ij}^\gamma \right) \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}), \quad (2.3.6b)$$

$$\hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^\alpha \bar{M}_i^\beta}{I_{\beta\gamma}} \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}), \quad (2.3.6b)$$

$$\hat{P}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) = \sum_{i=1}^N \frac{\bar{M}_i^\alpha P_i^\beta}{m} \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}), \quad \hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) = \frac{m}{I_{\beta\gamma}} \cdot \hat{P}_{rt}^{\alpha\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta}), \quad (2.3.6g)$$

- динамические плотности компонент тензоров переноса импульса и момента импульса, обусловленные поступательными (t), вращательными (r) степенями свободы молекул и их перекрёстными взаимодействиями (tr), (rt):

$$\hat{I}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) = \frac{\hat{F}^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})}{m} = \frac{1}{m} \sum_{l=1}^N \sum_{j \neq i=1}^N F_{lj}^\alpha \delta(\vec{x}_l - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_l - \vec{\theta}) - \quad (2.3.7a)$$

$$- \frac{1}{m} \langle \sum_{l=1}^N \sum_{j \neq i=1}^N F_{lj}^\alpha \delta(\vec{x}_l - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_l - \vec{\theta}) \rangle_L,$$

$$\hat{I}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) = \frac{\hat{N}^\beta(\vec{x}, \vec{\theta})}{I_{\alpha\beta}} = \frac{1}{I_{\alpha\beta}} \sum_{l=1}^N \sum_{j \neq i=1}^N N_{lj}^\beta \delta(\vec{x}_l - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_l - \vec{\theta}) - \quad (2.3.7b)$$

$$- \frac{1}{I_{\alpha\beta}} \langle \sum_{l=1}^N \sum_{j \neq i=1}^N N_{lj}^\beta \delta(\vec{x}_l - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_l - \vec{\theta}) \rangle_L$$

- являются релаксационными источниками изменения потоков переноса массы, и по сути они представляют силу и момент силы, действующие на единицу массы

в единице объёма жидкости.

Уравнения (2.3.5) фактически являются уравнениями поступательного и вращательного движения единицы массы жидкости. Как видно в этих уравнениях, тензор перекрёстного переноса поступательного импульса вращательным движением молекул и перенос момента импульса поступательными движениями молекул - $\hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})$, $\hat{P}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})$ не имеют потенциальные части. В некоторых работах, где рассматриваются аналогичные задачи, такие перекрёстные тензоры в большинстве случаев состоят только из кинетических частей. Однако есть и работы, где тензоры перекрёстного переноса импульса и момента импульса имеют и потенциальные части, например, в [166].

Формально, по вышеиспользованной процедуре можно сформировать потенциальные части и для этих тензоров, как это сделано в [166], если предположить, что зависимость F_{ij} от θ_{ij} и N_{ij} от x_{ij} такая же, как зависимость F_{ij} от x_{ij} и N_{ij} от θ_{ij} . В рамках использованного в диссертации предположения о равноправности декартовых и угловых координат, реализовать такую задачу нетрудно. В данной главе мы решением такой задачи не занимаемся и для определения этих тензоров используем выражения (2.3.6в) и (2.3.6г), только с кинетическими частями. Более того, учитывая взаимные сходства и связь этих тензоров, в дальнейшем рассмотрим только динамику временного изменения одного из них.

Если записать уравнения (2.3.5) в виде законов сохранения (2.2.5), имеем

$$\frac{\partial j_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} = \hat{A}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) + \hat{I}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \quad (2.3.8a)$$

$$\frac{\partial j_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} = \hat{A}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) + \hat{I}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}), \quad (2.3.8б)$$

где
$$\hat{A}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) = \hat{n}(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{du^\alpha(\vec{x}, t)}{dt} + \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial x^\beta} \left(\hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) + m \hat{j}_t^\beta(\vec{x}, \vec{\theta}) u^\alpha(\vec{x}, t) \right) + \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial \theta^\beta} \left(a^{\beta\gamma} \left(\hat{P}_{tr}^{\alpha\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta}) + m \hat{j}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \omega^\gamma(\vec{x}, t) \right) + \hat{j}_t^\beta(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{\partial u^\alpha(\vec{x}, t)}{\partial x^\beta} \right), \quad (2.3.9a)$$

$$\hat{A}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) = I_{\alpha\beta}^{-1} \frac{\partial}{\partial x^\gamma} \left(\hat{P}_{rt}^{\gamma\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) + I_{\beta\sigma} \hat{j}_r^\sigma(\vec{x}, \vec{\theta}) u^\gamma(\vec{x}, t) \right) + \vec{n}(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{d\omega^\alpha(\vec{x}, t)}{dt} + J_t^\gamma(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{\partial \omega^\alpha(\vec{x}, t)}{\partial x^\gamma} + I_{\alpha\beta}^{-1} \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} \left(a^{\gamma\sigma} \left(\hat{P}_r^{\sigma\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) + I_{\beta\gamma} \hat{j}_r^\gamma(\vec{x}, \vec{\theta}) \omega^\sigma(\vec{x}, t) \right) \right) \quad (2.3.9б)$$

- представляют гидродинамические источники; а $\hat{I}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) = \frac{\hat{F}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})}{m}$,

$$\hat{I}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) = \frac{\hat{N}^\beta(\vec{x}, \vec{\theta})}{I_{\alpha\beta}} - \text{релаксационные источники (2.3.7)}.$$

Можно показать, что после усреднения и интегрирования уравнений движения (2.3.5) по углам в локально-равновесном приближении $\langle \hat{I}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_L = \langle \hat{I}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_L = 0$, получим уравнение движения Эйлера

$$\frac{du^\alpha(\vec{x}, t)}{dt} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x^\alpha} = 0, \quad \frac{d\omega^\alpha(\vec{x}, t)}{dt} = 0. \quad (2.3.10)$$

Система уравнения (2.3.5) и (2.3.8) также незамкнутая. В нее входят тензоры переноса импульса и момента импульса (2.3.6), значения которых не известны. Для того, чтобы знать значения этих тензоров в любой момент времени, опять необходимо определить закономерность их изменения по времени. Дифференцируя (2.3.6) по времени, получим более сложные уравнения для эволюции динамической плотности компонент тензоров переноса импульса и момента импульса молекул (2.3.6) по времени в виде

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} + m \hat{J}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{du^\beta(\vec{x}, t)}{dt} + m \hat{J}_t^\beta(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{du^\alpha(\vec{x}, t)}{dt} + \frac{\partial \hat{S}_t^{\alpha\beta\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial x^\gamma} + \\ & + \frac{\partial}{\partial x^\gamma} \left(u^\gamma(\vec{x}, t) \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \right) + \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} \left(a^{\gamma\sigma} \hat{S}_t^{\alpha\beta\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta}) \right) + \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} \left(a^{\gamma\sigma} \omega^\sigma(\vec{x}, t) \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \right) + \\ & + \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{\partial u^\beta(\vec{x}, t)}{\partial x^\gamma} + \hat{P}_t^{\alpha\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{\partial u^\beta(\vec{x}, t)}{\partial x^\gamma} = \hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \end{aligned} \quad (2.3.11a)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \hat{P}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} + I_{\beta\lambda} \hat{J}_r^\lambda(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{du^\beta(\vec{x}, t)}{dt} + I_{\beta\lambda} \hat{J}_t^\beta(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{d\omega^\lambda(\vec{x}, t)}{dt} + \frac{\partial \hat{R}_t^{\alpha\beta\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial x^\gamma} + \\ & + \frac{\partial}{\partial x^\gamma} \left(u^\gamma(\vec{x}, t) \hat{P}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \right) + \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} \left(a^{\gamma\sigma} \hat{R}_t^{\alpha\beta\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta}) \right) + \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} \left(a^{\gamma\sigma} \omega^\sigma(\vec{x}, t) \hat{P}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \right) + \\ & + \hat{P}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) I_{\beta\lambda} \frac{\partial \omega^\lambda(\vec{x}, t)}{\partial x^\gamma} + \hat{P}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{\partial u^\alpha(\vec{x}, t)}{\partial x^\gamma} = \hat{I}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \end{aligned} \quad (2.3.11b)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} + I_{\gamma\beta} \hat{J}_r^\gamma(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{d\omega^\alpha(\vec{x}, t)}{dt} + \hat{J}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) I_{\gamma\beta} \frac{d\omega^\gamma(\vec{x}, t)}{dt} + \frac{\partial \hat{\pi}_t^{\alpha\beta\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial x^\gamma} + \\ & + \frac{\partial}{\partial x^\gamma} \left(u^\gamma(\vec{x}, t) \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \right) + \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} \left(a^{\alpha\sigma} \pi_r^{\alpha\beta\sigma}(\vec{x}, \vec{\theta}) \right) + \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} \left(a^{\gamma\sigma} \omega^\sigma(\vec{x}, t) \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \right) + \\ & + \hat{P}_{tr}^{\beta\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{\partial \omega^\alpha(\vec{x}, t)}{\partial x^\gamma} + \hat{P}_{rt}^{\alpha\gamma} \frac{I_{\beta\sigma}}{m} \frac{\partial \omega^\sigma(\vec{x}, t)}{\partial x^\gamma} = \hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}). \end{aligned} \quad (2.3.11b)$$

Здесь: $\hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j=1}^N \left(F_{ij}^\alpha P_{ij}^\beta + F_{ij}^\beta P_{ij}^\alpha \right) \delta(\vec{x}_i, -\vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}) -$
 $-\frac{1}{2m} \langle \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j=1}^N \left(F_{ij}^\alpha P_{ij}^\beta + F_{ij}^\beta P_{ij}^\alpha \right) \delta(\vec{x}_i, -\vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}) \rangle_L,$ (2.3.12a)

$$\hat{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) = -\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j=1}^N \left(F_{ij}^\alpha M_{ij}^\beta + N_{ij}^\beta P_{ij}^\alpha \right) \delta(\vec{x}_i, -\vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}) -$$

$$-\frac{1}{2m} \langle \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j=1}^N (F_{ij}^\alpha M_{ij}^\beta + N_{ij}^\beta P_{ij}^\alpha) \delta(\vec{x}_i, -\vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}) \rangle_L, \quad (2.3.12б)$$

$$\hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) = \frac{1}{2I_{\alpha\lambda}} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j=1}^N (N_{ij}^\lambda M_{ij}^\beta + M_{ij}^\lambda N_{ij}^\beta) \delta(\vec{x}_i, -\vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}) -$$

$$-\frac{1}{2I_{\alpha\lambda}} \langle \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j=1}^N (N_{ij}^\lambda M_{ij}^\beta + M_{ij}^\lambda N_{ij}^\beta) \delta(\vec{x}_i, -\vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}) \rangle_L \quad (2.3.12в)$$

- являются соответствующие релаксационные источники системы уравнения баланса динамических компонент тензоров переноса импульса и момента импульса (2.3.6).

Систему уравнения (2.3.11) можно записать в виде обобщённых законов сохранения

$$\frac{\partial \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} = \hat{A}_t^{\alpha\beta} \beta(\vec{x}, \vec{\theta}) + \hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}), \quad \frac{\partial \hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} = \hat{A}_{tr}^{\alpha\beta} \beta(\vec{x}, \vec{\theta}) + \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}), \quad (2.3.13)$$

$$\frac{\partial \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} = \hat{A}_r^{\alpha\beta} \beta(\vec{x}, \vec{\theta}) + \hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}),$$

где гидродинамические источники $\hat{A}_t^{\alpha\beta}$, $\hat{A}_r^{\alpha\beta}$ и $\hat{A}_r^{\alpha\beta}$ определяются членами в левых частях системы уравнения (2.3.11).

Система уравнения (2.3.11) тоже незамкнутая и для её замыкания необходимо знание значений тензоров $\hat{S}_t^{\alpha\beta\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta})$, $\hat{R}_t^{\alpha\beta\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta})$, $\hat{\pi}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta})$, обусловленных поступательными (t) и вращательными (r) степенями свободы молекул. Очевидно, что процедура бесконечности цепочки уравнения баланса динамических величин, как в случае цепочки уравнения коррелятивных функций, будет продолжаться до бесконечности. Возникает необходимость обрыва этой цепочки на каком-то уровне. Следуя работе [19], выражаем тензоры третьего порядка $\hat{S}^{\alpha\beta\gamma}$, через векторы переноса тепла (энергии) \hat{S}^α

$$\hat{S}^{\alpha\beta\gamma}, \hat{R}^{\alpha\beta\gamma}, \hat{\pi}^{\alpha\beta\gamma} \approx \frac{1}{5} (\hat{S}_t^\alpha \delta_{\beta\gamma} + \hat{S}_t^\beta \delta_{\alpha\gamma} + \hat{S}_t^\gamma \delta_{\alpha\beta}). \quad (2.3.14)$$

Следует отметить, в таком приближении пренебрегаем тройные корреляции, выражаем их через парные корреляции как в случае коррелятивных функций.

Чтобы определить выражение потоков энергии, рассмотрим уравнения временной эволюции динамической плотности внутренней энергии. Дифференцируя (2.3.2) по времени, находим.

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \hat{H}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} + m \hat{j}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{du^\alpha(\vec{x}, t)}{dt} + I_{\alpha\beta} \hat{j}_r^\beta(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{d\omega^\beta(\vec{x}, t)}{dt} + \frac{\partial}{\partial x^\gamma} (u^\gamma(\vec{x}, t) \hat{H}(\vec{x}, \vec{\theta}) + S_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})) + \\
& \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{\partial u^\beta(\vec{x}, t)}{\partial x^\alpha} + \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\beta}(\omega^\beta(\vec{x}, t) \hat{H}(\vec{x}, \vec{\theta}) + \hat{S}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})) + \\
& + \hat{P}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \frac{\partial \omega^\beta(\vec{x}, t)}{\partial x^\alpha} = 0.
\end{aligned} \tag{2.3.15}$$

где $\hat{S}_t^\gamma(\vec{x}, \vec{\theta}) = \sum_{i=1}^N \left\{ \left(\frac{\tilde{p}_i^2}{2m} + \frac{\tilde{M}_i^\alpha \tilde{M}_i^\beta}{2I_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i=1}^N \Phi_{ij}(\vec{x}_{ij}, \vec{\theta}_i, \vec{\theta}_j) \right) \frac{\tilde{p}_i^\gamma}{m} + \right.$

$$\left. + \frac{1}{4} \sum_{j \neq i=1}^n [F_{ij}^\alpha \frac{(\tilde{p}_i^\alpha + \tilde{p}_j^\alpha)}{m} x_{ij}^\gamma] \right\} \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta}), \tag{2.3.16a}$$

$$\begin{aligned}
\hat{S}_r^\gamma(\vec{x}, \vec{\theta}) = \sum_{i=1}^N \left\{ \left(\frac{\tilde{p}_i^2}{2m} + \frac{\tilde{M}_i^\alpha \tilde{M}_i^\beta}{2I_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i=1}^N \Phi_{ij}(\vec{x}_{ij}, \vec{\theta}_i, \vec{\theta}_j) \right) I_{\gamma\sigma}^{-1} \tilde{M}_i^\sigma + \right. \\
\left. + \frac{1}{4} \sum_{j \neq i=1}^n (N_{ij}^\alpha - [\vec{x}_{ij} \vec{F}_{ij}^\alpha]) I_{\alpha\sigma}^{-1} (\tilde{M}_i^\sigma + \tilde{M}_j^\sigma) b_i^{\gamma\rho} \theta_{ij}^\rho \right\} \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{\theta}_i - \vec{\theta})
\end{aligned} \tag{2.3.16b}$$

- являются динамическими плотностями векторов потоков энергии (тепла), обусловленными поступательными (t) и вращательными (r) степенями свободы несферических молекул жидкости. Здесь тоже возникает необходимость определения значений этих потоков в любой момент времени [258].

Очевидно, что уравнения изменения потоков энергии $\hat{S}_t^\gamma(\vec{x}, \vec{\theta})$ и $\hat{S}_r^\gamma(\vec{x}, \vec{\theta})$ по времени будут более сложными, чем уравнение изменения потоков переноса импульса и момента импульса (2.3.11). Потому что на языке импульсных моментов функции распределения молекул поток энергии (тепла) является импульсным моментом более высокого порядка, чем плотность энергии $\hat{H}(\vec{x}, \vec{\theta}) \sim \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{p}_i^2}{2m}$ или плотность тензоров переноса импульса $\hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \sim \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{p}_i^\alpha \tilde{p}_i^\beta}{m}$, т.е. моментом третьего порядка ($\hat{S}_t^{\alpha\beta\gamma}(\vec{x}, \vec{\theta}) \sim \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{p}_i^\alpha \tilde{p}_i^\beta \tilde{p}_i^\gamma}{m^2}$, $\hat{S}_r^\gamma(\vec{x}, \vec{\theta}) \sim \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{p}_i^2 \tilde{p}_i^\gamma}{2m^2}$). Если определить уравнения изменения векторов плотности потоков энергии \hat{S}_t^γ и \hat{S}_r^γ входящие в них тензора переноса уже будут величинами четвёртого импульсного порядка. Так как в диссертации рассмотрение динамических термоупругих свойств асимметричных жидкостей не предусматривается, для замыкания системы уравнения временной эволюции динамических величин, характеризующих неравновесное состояние асимметричных жидкостей, будем ограничиваться выражениями (2.3.16) для потоков энергии.

С учётом выражения (2.3.16) система уравнения баланса динамических

величин, характеризующих неравновесное состояние жидкости (2.3.2), (2.3.5), (2.3.11) и (2.3.14), в приближении независимости переноса массы, импульса и энергии друг от друга, будет замкнутой, если определить соответствующие релаксационные источники $\hat{I}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})$, $\hat{I}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})$, $\hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})$, $\hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})$, и $\hat{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})$.

Уравнения (2.3.15) можно записать в виде обобщённых законов сохранения

$$\frac{\partial \hat{H}(\vec{x}, \vec{\theta})}{\partial t} = \hat{A}_H(\vec{x}, \vec{\theta}), \quad (2.3.17)$$

где $\hat{A}_H(\vec{x}, \vec{\theta})$ – локальная плотность гидродинамического источника изменения плотности энергии определяется из (2.3.15).

Полученная в этом параграфе замкнутая система уравнений изменения локальных плотностей динамических величин, характеризующих неравновесное состояние жидких систем, послужит основанием для определения статистических функций распределения и уравнений обобщённой гидродинамики, позволяющие описать динамические процессы переноса массы, импульса и момента импульса в жидких системах, состоящих из одинаковых жёстких молекул в произвольной форме.

2.4. Приближение локально-равновесного статистического ансамбля

Заметим, что в работах [51-53] при формулировке статистических функций распределения угловые ориентации молекул (угловые переменные) не использовались. В качестве динамических величин были использованы только динамические плотности сохраняющихся величин – плотность энергии, плотность числа частиц и плотность импульса молекул. Здесь в диссертационной работе, как было показано в предыдущих параграфах, для описания положений молекул в фазовом пространстве наравне с пространственными координатами используются и угловые координаты. Кроме того, число динамических величин, характеризующих неравновесное состояние жидкости за счёт несохраняющихся величин, значительно расширяется (см. таблицу 2.1).

Исходя из таблицы 2.1. в (2.2.7), разделим вклады сохраняющихся и несохраняющихся динамических величин $\hat{P}_m(\vec{x}', \vec{\theta}')$. Введём обозначения:

$$A = \sum_{m=1}^2 \int F_m(\vec{x}', t) \hat{P}_m(\vec{x}', \vec{\theta}') dd\vec{x}' d\vec{\theta}' = \int [\beta(\vec{x}', t) \hat{H}(\vec{x}', \vec{\theta}') + v(\vec{x}', t) \hat{n}(\vec{x}', \vec{\theta}')] d\vec{x}' d\vec{\theta}' \quad (2.4.2)$$

$$\begin{aligned}
C = \sum_{m=3}^9 \int F_m(\vec{x}', t) \hat{P}_m(\vec{x}', \vec{\theta}') d\vec{x}' d\vec{\theta}' = & \int [d_t^\alpha(\vec{x}', t) (\vec{x}', \vec{\theta}') + d_r^\alpha(\vec{x}', t) \hat{J}_r^\alpha(\vec{x}', \vec{\theta}') + \\
& + \xi_t^{\alpha\beta}(\vec{x}', t) \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}', \vec{\theta}') + \xi_r^{\alpha\beta}(\vec{x}', t) \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}', \vec{\theta}') + \xi_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}', t) \hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}', \vec{\theta}') + \\
& + q_t^\alpha(\vec{x}', t) \hat{S}_t^\alpha(\vec{x}', \vec{\theta}') + q_r^\alpha(\vec{x}', t) \hat{S}_r^\alpha(\vec{x}', \vec{\theta}')] d\vec{x}' d\vec{\theta}' \quad (2.4.3)
\end{aligned}$$

Таблица 2.1. Использованный нами набор динамических величин, характеризующих неравновесное состояние асимметричных жидкостей ($\hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta})$), и соответствующие им макроскопические параметры ($F_m(\vec{x}, t)$)

Число динамических величин -m	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	сохраняющие		несохраняющие. динамические величины						
Локальные плотности динамических величин, характеризующих неравновесное состояние жидкости - $\hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta})$	\hat{H}	\hat{n}	\hat{J}_t^α	\hat{J}_r^α	$\hat{P}_t^{\alpha\beta}$	$\hat{P}_r^{\alpha\beta}$	$\hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}$	\hat{S}_t^γ	\hat{S}_r^γ
Сопряжённые этим величинам макроскопические параметры - $F_m(\vec{x}, t)$	β	$\nu = \beta\mu$	d_t^α	d_r^α	$\xi_t^{\alpha\beta}$	$\xi_r^{\alpha\beta}$	$\xi_{tr}^{\alpha\beta}$	q_t^α	q_r^α

Видно, что в выражение (2.4.3) входят макроскопические параметры d^α , q^α и $\xi^{\alpha\beta}$, которые мы полагаем величинами малости первого порядка относительно значения самих величин. Тогда с учётом этого выражения (2.4.2) и (2.4.3) выражения (2.4.1) можем записать в виде

$$f_L = f_l(C - \langle C \rangle_L), \quad (2.4.4)$$

$$\text{где } f_l = \frac{e^{-A}}{\int \dots \int e^{-A} d\Gamma}, \quad (2.4.5)$$

- значение локально-равновесной функции распределения молекул в приближении сохраняющихся динамических величин.

Предполагая отклонение системы от равновесного состояния незначительным, разлагаем значения макроскопических параметров системы около их локально-равновесного значения, и ограничимся малыми членами первого порядка, т.е.

$$\begin{aligned}
\beta(\vec{x}', t) &= \beta(\vec{x}, t) + \left(\frac{\partial \beta(\vec{x}, t)}{\partial \vec{x}'} \right) (\vec{x}' - \vec{x}) + \dots, \\
\nu(\vec{x}', t) &= \nu(\vec{x}, t) + \left(\frac{\partial \nu(\vec{x}, t)}{\partial \vec{x}'} \right) (\vec{x}' - \vec{x}) + \dots, \\
u^\alpha(\vec{x}', t) &= u^\alpha(\vec{x}, t) + \dots, \quad \omega^\alpha(\vec{x}', t) = \omega^\alpha(\vec{x}, t) + \dots,
\end{aligned} \quad (2.4.6)$$

$$d^\alpha(\vec{x}', t) = d^\alpha(\vec{x}, t) + \dots, \quad \xi^\alpha(\vec{x}', t) = \xi^\alpha(\vec{x}, t) + \dots, \quad q^\alpha(\vec{x}', t) = q^\alpha(\vec{x}, t) + \dots,$$

В рамках приближения (2.4.6) выражение (2.4.5) в виде:

$$f_l = f_0(1 - \phi) \quad (2.4.7)$$

- представляет значение локально-равновесной функции распределения в линейном приближении по неоднородностям сохраняющихся величин.

$$f_0 = \frac{e^{-\beta(\vec{x}, t)(H - \mu(\vec{x}, t)N)}}{\int \dots \int e^{-\beta(\vec{x}, t)(H(t) - \mu(\vec{x}, t)N)} d\Gamma^0} \quad (2.4.8)$$

- локальное значение канонического распределения Гиббса, $\beta(\vec{x}, t) = \frac{1}{k_B T(\vec{x}, t)}$;
 $H = \iint \hat{H}(\vec{x}', \vec{\theta}') d\vec{x}' d\vec{\theta}'$ – значение гамильтониана (2.2.1); $N = \iint \hat{n}(\vec{x}', \vec{\theta}') d\vec{x}' d\vec{\theta}'$ – число молекул жидкости; $\mu(\vec{x}, t)$ – значение химического потенциала, приходящего на одну молекулу. Локальность f_0 обеспечивается через её зависимость от координаты и времени через макроскопические параметры: - температура $T(\vec{x}, t)$; химический потенциал - $\mu(\vec{x}, t)$; макроскопические скорости поступательного и вращательного движения жидкости $u^\alpha(\vec{x}', t)$ и $\omega^\alpha(\vec{x}', t)$.
 Величина

$$\phi = \frac{\partial \beta(\vec{x}, t)}{\partial x^\alpha} \iint d\vec{x}' d\vec{\theta}' (x'^\alpha - x^\alpha) (\hat{H}(\vec{x}', \vec{\theta}') - \langle \hat{H}(\vec{x}', \vec{\theta}') \rangle_0) + \frac{\partial v(\vec{x}, t)}{\partial x^\alpha} \iint d\vec{x}' d\vec{\theta}' (x'^\alpha - x^\alpha) (\hat{n}(\vec{x}', \vec{\theta}') - \langle \hat{n}(\vec{x}', \vec{\theta}') \rangle_0), \quad (2.4.9)$$

в линейном приближении учитывает вклады неоднородностей полей температуры и плотности в закономерность распределения молекул жидкости и в конечном счёте определяет вклад диффузионных и термоупругих процессов в локально-равновесные вязкоупругие свойства жидкости. С учётом вышеприведённого анализа на основе выражения (2.4.3), (2.4.4), (2.4.7) и (2.3.8) для локально-равновесной функции распределения молекул в линейном приближении получим выражение

$$f_L = f_0 \left[1 - \phi - d_t^\alpha(\vec{x}, t) \bar{J}_t^\alpha(t) - d_r^\alpha(\vec{x}, t) \bar{J}_r^\alpha(t) - \xi_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, t) \bar{P}_t^{\alpha\beta}(t) - \xi_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, t) \bar{P}_{tr}^{\alpha\beta}(t) - \xi_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, t) \bar{P}_r^{\alpha\beta}(t) - q_t^\alpha(\vec{x}, t) \bar{S}_t^\alpha(t) - q_r^\alpha(\vec{x}, t) \bar{S}_r^\alpha(t) \right]. \quad (2.4.10)$$

Здесь: $\bar{J}_t^\alpha(t) = \sum_{i=1}^N \frac{\bar{P}_i^\alpha}{m}$; $\bar{J}_r^\alpha(t) = \sum_{i=1}^N I_{\alpha\beta}^{-1} \bar{M}_i^\alpha$; $\bar{P}_t^{\alpha\beta}(t) = \sum_{i=1}^n \frac{\bar{P}_i^\alpha \bar{M}_i^\beta}{I_{\beta\gamma}}$;

$$\begin{aligned}
\bar{P}_t^{\alpha\beta}(t) &= \sum_{i=1}^n \left(\frac{\bar{p}_i^\alpha \bar{p}_i^\beta}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N F_{ij}^\alpha x_{ij}^\beta \right) - P_t \delta^{\alpha\beta}; \\
\bar{P}_r^{\alpha\beta}(t) &= \sum_{i=1}^n \left(\frac{\bar{M}_i^\alpha \bar{M}_i^\beta}{2I_{\beta\gamma}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N N_{ij}^\alpha b_{ij}^{\beta\gamma} \theta_{ij}^\gamma \right) - P_r \delta^{\alpha\beta}; \\
\bar{S}_t^\gamma(t) &= \sum_{i=1}^n \left(\bar{H}_i \frac{\bar{p}_i^\gamma}{m} + \frac{1}{4} \sum_{i \neq j=1}^N F_{ij}^\alpha x_{ij}^\gamma \frac{\bar{p}_i^\alpha + \bar{p}_j^\alpha}{m} \right); \\
\hat{S}_r^\gamma(t) &= \sum_{i=1}^N \bar{H} I_{\gamma\sigma}^{-1} \bar{M}_i^\sigma + \frac{1}{4} \sum_{j \neq i=1}^n (N_{ij}^\alpha - [\bar{x}_{ij} \bar{F}_{ij}]^\alpha) I_{\alpha\beta}^{-1} (\bar{M}_i^\beta + \bar{M}_j^\beta) b_i^{\beta\gamma} \theta_{ij}^\gamma; \\
P_t \delta^{\alpha\beta} &= \iint \langle \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}', \vec{\theta}') \rangle_0 d\vec{x}' d\vec{\theta}', \quad P_r \delta^{\alpha\beta} = \iint \langle \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}', \vec{\theta}') \rangle_0 dx' d\vec{\theta}'
\end{aligned} \tag{2.4.11}$$

- потоки переноса и гидростатические давления, обусловленные поступательными и вращательными степенями свободы молекул жидкости: а $\langle \hat{J}_t^\alpha(\vec{x}', \vec{\theta}') \rangle_0 = \langle \hat{J}_r^\alpha(\vec{x}', \vec{\theta}') \rangle_0 = \langle \hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}', \vec{\theta}') \rangle_0 = \langle \hat{S}_t^\alpha(\vec{x}', \vec{\theta}') \rangle_0 = \langle \hat{S}_r^\alpha(\vec{x}', \vec{\theta}') \rangle_0 \equiv 0$ в силу их нечётности по импульсу молекул (\bar{p}_i) и по моменту импульса молекул (\bar{M}_i).

Чтобы использовать локально – равновесный статистический ансамбль (2.4.10) для статистического усреднения системы уравнения временной эволюции динамических величин, характеризующих неравновесное состояние жидкой системы (2.3.3) - (2.3.10), необходимо определить входящие в (2.4.10) неизвестные макроскопические параметры $d^\alpha(\vec{x}, t)$, $\xi^{\alpha\beta}(\vec{x}, t)$ и $q^\alpha(\vec{x}, t)$. Как было отмечено в первой главе и в первом параграфе этой главы, неизвестные макроскопические параметры $F_m(\vec{x}, t)$ определяются из условия (2.2.10) - $\langle \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_t = \langle \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_L$.

Для определения неизвестных множителей $d^\alpha(\vec{x}, t)$ необходимо усреднить динамическую плотность потоков частиц $\hat{J}^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})$ по статистическому ансамблю (2.4.10). Для определения $q^\alpha(\vec{x}, t)$ надо усреднить динамическую плотность потоков тепла $\hat{S}^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta})$, а для определения $\xi^{\alpha\beta}(\vec{x}, t)$ динамическую плотность тензоров переноса импульса $\hat{P}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})$ по локально-равновесному статистическому ансамблю (2.4.10). В результате получим:

$$\begin{aligned}
J_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}, t) &= -d_t^\alpha(\vec{x}, t) \langle \hat{J}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{J}_t^\alpha(t) \rangle_0 - q_t^\alpha(\vec{x}, t) \langle \hat{J}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{S}_t^\alpha(t) \rangle_0; \\
J_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}, t) &= -d_r^\alpha(\vec{x}, t) \langle \hat{J}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{J}_r^\alpha(t) \rangle_0 - q_r^\alpha(\vec{x}, t) \langle \hat{J}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{S}_r^\alpha(t) \rangle_0; \\
S_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}, t) &= -q_t^\alpha(\vec{x}, t) \langle \hat{S}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{S}_t^\alpha(t) \rangle_0 - d_t^\alpha(\vec{x}, t) \langle \hat{J}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{S}_t^\alpha(t) \rangle_0; \\
S_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}, t) &= -q_r^\alpha(\vec{x}, t) \langle \hat{S}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{S}_r^\alpha(t) \rangle_0 - d_r^\alpha(\vec{x}, t) \langle \hat{J}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{S}_r^\alpha(t) \rangle_0.
\end{aligned} \tag{2.4.12}$$

При выводе (2.4.12) оказалось, что корреляция между потоками массы и тепла, обусловленными трансляционными и вращательными степенями свободы - $\langle \hat{S}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{S}_r^\alpha(t) \rangle_0, \langle \hat{J}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{S}_t^\alpha(t) \rangle_0, \langle \hat{J}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{J}_r^\alpha(t) \rangle_0 \equiv 0$, равны нулю. Это значит, что в локально-равновесном приближении перенос массы и тепла трансляционными и вращательными степенями свободы происходит независимо друг от друга.

Решая систему (2.4.12) относительно макроскопических параметров $d^\alpha(\vec{x}, t)$ и $q^\alpha(\vec{x}, t)$, для простого случая независимости потоков числа частиц и потоков тепла $\langle \hat{S}^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{J}^\beta(t) \rangle_0 = \langle \hat{S}^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_0 \langle \bar{J}^\beta(t) \rangle_0 \equiv 0$, получим:

$$d_t^\beta(\vec{x}, t) = \frac{-J_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\langle J_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{J}_t^\beta(t) \rangle_0}; \quad d_r^\beta(\vec{x}, t) = \frac{-J_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\langle J_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{J}_r^\beta(t) \rangle_0}; \quad (2.4.13)$$

$$q_t^\beta(\vec{x}, t) = \frac{-S_t^\alpha(\vec{r}, \vec{\theta}, t)}{\langle \hat{S}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{S}_t^\beta(t) \rangle_0}; \quad q_r^\beta(\vec{x}, t) = \frac{-S_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\langle \hat{S}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{S}_r^\beta(t) \rangle_0}. \quad (2.4.14)$$

Заметим, что в общем виде в выражения d_t^β, d_r^β входят потоки S_t^α, S_r^α , в выражения q_t^β, q_r^β , потоки J_t^α, J_r^α .

Аналогичным образом, усредняя значения динамических плотностей компонент тензоров $\hat{P}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta})$ по локально-равновесному статистическому ансамблю (2.4.10) с учётом (2.3.6) коэффициентов для макроскопических коэффициентов $\xi^{\alpha\beta}$, находим

$$\xi_t^{\gamma\sigma}(\vec{x}, t) = \frac{\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\langle \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{P}_t^{\gamma\sigma}(t) \rangle_0}, \quad \xi_r^{\gamma\sigma}(\vec{x}, t) = \frac{\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\langle \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{P}_r^{\gamma\sigma}(t) \rangle_0}, \quad \xi_{tr}^{\gamma\sigma}(\vec{x}, t) = \frac{\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\langle \hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{P}_{tr}^{\gamma\sigma}(t) \rangle_0}. \quad (2.4.16)$$

Выражение (2.4.16) было получено с учетом упрощающего условия

$$\langle \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{P}_t^{\gamma\sigma}(t) \rangle_0 \langle \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{P}_r^{\gamma\sigma}(t) \rangle_0 \gg \langle \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{P}_r^{\gamma\sigma}(t) \rangle_0 \langle \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \bar{P}_t^{\gamma\sigma}(t) \rangle_0, \quad (2.4.17)$$

которое подразумевает рассмотрение жидких систем, где корреляция тензоров потоков импульса, обусловленных одинаковыми степенями свободы, гораздо больше, чем корреляция тензоров потоков импульса, обусловленных разными степенями свободы молекул. Заметим, что при выводе (2.4.16) были использованы обозначения [167]

$$\bar{P}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) = \langle \hat{P}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_t - \langle \hat{P}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_l = \langle \hat{P}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_t - \delta^{\alpha\beta} P(\vec{x}, \vec{\theta}, t) = -\sigma^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) \quad (2.4.17)$$

Теперь все входящие в выражение локально-равновесной функции распределения молекул (2.4.10) неизвестные макроскопические величины определены выражениями (2.4.13) - (2.4.15). Они выражены через значения микроскопических, определённых в рамках рассматриваемой нами статистической модели жидких систем, значения потоков динамических величин, характеризующих неравновесное состояние жидкости. Микроскопические выражения потоков числа частиц - $J_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}, t)$ и $J_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}, t)$, потоков импульса и момента импульса молекул - $P_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)$, $P_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)$ и потоков тепла - $S_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}, t)$ и $S_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}, t)$, обусловленные поступательными степенями свободы молекул (t), вращательными степенями свободы молекул (r) и взаимодействиями вращательных и поступательных степеней свободы (tr), задаются выражениями (2.3.4), (2.3.6) и (2.3.14), соответственно.

Следует отметить, что при использовании упрощающего условия (2.4.17) часть физических информаций, содержащихся в исходных выражениях, теряются. Прямые релаксационные вклады тензоров $\sigma_t^{\alpha\beta}$ и $\sigma_r^{\alpha\beta}$ во временные изменения друг друга пренебрегаются.

2.5. Неравновесная функция распределения для ассиметричных жидких систем.

Функция локально-равновесного распределения молекул (или локально-равновесный статистический ансамбль) (2.3.10) с учётом (2.3.13) - (2.3.15) позволяет определить средние значения динамических величин, характеризующих неравновесное состояние системы и тем самым даёт возможность описать равновесные и недиссипативные процессы в сложных ассиметричных жидких системах. Однако в рамках локально – равновесного приближения невозможно описать диссипативные процессы переноса, особенно при высокочастотных и высокоинтенсивных динамических процессах, когда сами коэффициенты переноса становятся динамическими и зависящими от длительности приложения внешних возмущений.

Как было отмечено во введении и в первой главе, получить уравнения обобщённой гидродинамики и описать динамические неравновесные свойства

жидкостей с учётом особенностей молекулярной структуры жидкости и вкладов, происходящих в жидкости внутренних релаксационных процессов в широком диапазоне изменения частоты внешнего возмущения, возможно только на основе подходящего неравновесного статистического ансамбля (НФР).

Для построения, подходящего НФР, будем следовать схемам работ [51-53], и исходить из определения (1.2.13). Только в нашем случае, согласно нашей физической модели жидкости плотность динамических величин, характеризующих неравновесное состояние жидкости, будет зависеть от угловых координат, и их числа будут значительно больше (см. таблицу (2.1)). С учётом этого выражения (1.2.13) перепишем в виде

$$f_t = Q^{-1} \exp \left\{ - \sum_m \iint \left[F_m(\vec{x}, t) \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}) - \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1} (F_m(\vec{x}, t + t_1) \frac{\partial \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}, t_1)}{\partial t_1} + \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}, t_1) \frac{\partial F_m(\vec{x}, t + t_1)}{\partial t_1}) dt_1 \right] d\vec{x} d\vec{\theta} \right\}. \quad (2.5.1)$$

Используя полученные в параграфах 2.3 и 2.4. результаты, раскрывая суммы, используя уравнения баланса динамических величин и группируя члены с соответствующими динамическими величинами в линейном приближении по отклонению параметров состояния системы от их локально-равновесного значения согласно работе [1-А] для неравновесной статистической функции распределения, получим выражения

$$\begin{aligned} f(t) = f_L + f_t = f_L (1 - \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1} dt_1 [A_0(\vec{x}, t + t_1) \tilde{n}(t_1) + A(\vec{x}, t + t_1) \tilde{H}(t_1) + \\ + A_t^\alpha(\vec{x}, t + t_1) \tilde{J}_t^\alpha(t_1) + A_r^\alpha(\vec{x}, t + t_1) \tilde{J}_r^\alpha(t_1) + A_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, t + t_1) \tilde{P}_t^{\alpha\beta}(t_1) + \\ + A_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, t + t_1) \tilde{P}_{tr}^{\alpha\beta}(t_1) + A_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, t + t_1) \tilde{P}_r^{\alpha\beta}(t_1) + A_t^\alpha(\vec{x}, t + t_1) \tilde{S}_t^\alpha(t_1) + \\ + A_r^\alpha(\vec{x}, t + t_1) \tilde{S}_r^\alpha(t_1) + d_t^\alpha(\vec{x}, t + t_1) \frac{\tilde{F}^\alpha(t_1)}{m} + d_r^\alpha(\vec{x}, t + t_1) I_{\alpha\beta}^{-1} \tilde{N}^\beta(t_1) + \\ + \xi_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, t + t_1) \tilde{I}_t^{\alpha\beta}(t_1) + \xi_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, t + t_1) \tilde{I}_{tr}^{\alpha\beta}(t_1) + \xi_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, t + t_1) \tilde{I}_r^{\alpha\beta}(t_1) + \\ + q_t^\alpha(\vec{x}, t + t_1) \tilde{K}_t^\alpha(t_1) + q_r^\alpha(\vec{x}, t + t_1) \tilde{K}_r^\alpha(t_1)]. \end{aligned} \quad (2.5.2)$$

Где макроскопические коэффициенты $A_0, A, A_t^\alpha, A_r^\alpha, A_t^{\alpha\beta}, A_r^{\alpha\beta}, A_{tr}^{\alpha\beta}$ выражаются через известные макроскопические параметры $T, v = \beta\mu; u^\alpha, \omega^\beta, d_t^\alpha, d_r^\alpha, \xi_t^{\alpha\beta}, \xi_{tr}^{\alpha\beta}, \xi_r^{\alpha\beta}, q_t^\alpha, q_r^\alpha$ и их производные по времени и координат. Их конкретные выражения

приведены в [1-A].

Значения динамических величин со знаками \sim определяются как флуктуации динамических величин

$$\tilde{P}(t_1) = \iint d\vec{x}d\vec{\theta}(\hat{P}(\vec{x}, \vec{\theta}, t_1) - \langle \hat{P}(\vec{x}, \vec{\theta}, t_1) \rangle_L), \quad (2.5.3)$$

в частности $\tilde{n}(t_1) = \iint d\vec{x}d\vec{\theta}(\hat{n}(\vec{x}, \vec{\theta}, t_1) - \langle \hat{n}(\vec{x}, \vec{\theta}, t_1) \rangle_L) = \hat{N}(t_1) - \langle N \rangle_L$;

$\tilde{H}(t_1) = \hat{H}(t_1) - \langle \hat{H}(t_1) \rangle_L$ и определяют неравновесные, осциллирующие части сохраняющихся динамических величин – плотность числа частиц и энергии.

Если полагать, что и для макроскопических параметров $F_m(\vec{x}, t)$, которые определяются в рамках локально-равновесного приближения, выполняется условие

$$F_m(\vec{x}, t) > \frac{\partial F_m(\vec{x}, t)}{\partial x} \text{ и } F_m(\vec{x}, t) > \frac{\partial F_m(\vec{x}, t)}{\partial t}, \quad (2.5.4)$$

все макроскопические коэффициенты A , кроме коэффициентов $A_0(\vec{x}, t + t_1)$ и $A(\vec{x}, t + t_1)$ связанных с временными изменениями коэффициентов при сохраняющихся динамических величинах, становятся малыми величинами более высокого порядка. Тогда, выражение (2.5.2.) в линейном приближении принимает более простой вид

$$\begin{aligned} f(t) = f_L(1 - \phi^t - \int_{-\infty}^0 e^{\epsilon t_i} dt_1 [d_t^\alpha(\vec{x}, t + t_1)\hat{I}_t^\alpha(t_1) + d_r^\alpha(\vec{x}, t + t_1)\hat{I}_r^\alpha(t_1) + \\ + \xi_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, t + t_1)\tilde{I}_t^{\alpha\beta}(t_1) + \xi_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, t + t_1)\tilde{I}_{tr}^{\alpha\beta}(t_1) + \xi_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, t + t_1)\tilde{I}_r^{\alpha\beta}(t_1) + \\ + q_t^\alpha(\vec{x}, t + t_1)\tilde{K}_t^\alpha(t_1) + q_r^\alpha(x, t + t_1)\tilde{K}_r^\alpha(t_1)], \end{aligned} \quad (2.5.5)$$

$$\text{а } \phi^t = \int_{-\infty}^0 e^{\epsilon t_i} dt_1 [A_0(\vec{x}, t + t_1)(\hat{H}(t_1) - \langle \hat{H}(t_1) \rangle_L) + A(\vec{x}, t + t_1)(\hat{N}(t_1) - \langle N \rangle_L)] \quad (2.5.6)$$

- связанная с осцилляцией сохраняющихся динамических величин, член НФР.

Как видно из (2.4.5), основная осциллирующая часть НФР определяется значениями релаксационных источников уравнений изменения динамических величин по времени- $\hat{I}_t^\alpha, \hat{I}_r^\alpha, \hat{I}_t^{\alpha\beta}, \hat{I}_r^{\alpha\beta}, \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta}, \tilde{K}_t^\alpha, \tilde{K}_r^\alpha$.

Заметим, что аналогичные результаты можно легко получить, не прибегая к подробному использованию системы уравнения баланса динамических

величин, характеризующих неравновесное состояние жидкой системы и не проводя изнурительную группировку идентичных по степени малости и физической значимости членов выражения НФР, а просто исходить из анализа общих выражений (2.5.1). Полагая, что второй член (2.5.1) в осциллирующей части экспоненты меньше, чем первый, и в первом члене заменить $\frac{\partial \mathbb{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}, t_1)}{\partial t_1}$ на $\tilde{I}_m(\vec{x}, \vec{\theta}, t_1)$. Тогда в линейном приближении находим

$$f(t) = f_L \left\{ 1 - \phi^t - \sum_m \iint d\vec{x} d\vec{\theta} \int_{-\infty}^0 e^{\epsilon t_1} \left(F_m(\vec{x}, t + t_1) \tilde{I}_m(\vec{x}, \vec{\theta}, t_1) \right) dt_1 \right\}. \quad (2.5.7)$$

Выражение (2.5.7), по сути, одинаково с выражением (2.5.5).

Используя сформулированные в этой главе выражения локально-равновесной и неравновесной статистической функции распределения, можно исследовать динамические процессы переноса и другие неравновесные явления в жидких системах, состоящих из жёстких молекул произвольной формы.

Основные результаты второй главы:

1. **предложена** более общая, чем модель жидкостей с упругими сферическими молекулами, модель сложных асимметричных жидкостей, состоящих из жёстких одинаковых молекул произвольной формы; **предполагается**, что такие молекулы обладают только поступательными и вращательными степенями свободы, которые можно описать законами классической физики;

2. значительным увеличением числа динамических величин, характеризующих неравновесное состояние жидкой системы, и равноправным использованием угловых и пространственных координат для определения положения несферических молекул в фазовом пространстве, метод НФР [51] **обобщён** для описания неравновесных свойств асимметричных жидкостей.

3. **сформулирована** замкнутая система уравнения баланса динамических величин, характеризующих неравновесное состояние асимметричных жидкостей, которая составляет основу для исследования явлений переноса и релаксации в рассматриваемой модели жидкости;

4. **получено** аналитическое выражение для локально-равновесной функции распределения молекул, определены значения входящих в выражение НФР неизвестных макроскопических множители;

5. в линейном приближении по отклонению значения параметров жидкой системы от их равновесного значения сформулировано аналитическое выражение для НФР рассматриваемой модели жидкости.

Глава 3. СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ ОБОБЩЁННОЙ (РЕЛАКСАЦИОННОЙ) ГИДРОДИНАМИКИ ЖИДКОСТЕЙ С ПРОИЗВОЛЬНЫМИ ФОРМАМИ МОЛЕКУЛ

В этой главе на основе полученных в предыдущей главе результатов сформулирована замкнутая система уравнения обобщённой гидродинамики, позволяющая описать динамические процессы переноса массы, импульса и момента импульса в жидких системах, состоящих из жёстких молекул произвольной формы. Отметим, что в полученных здесь уравнениях обобщённой гидродинамики также сохраняются две характерные для обычной гидродинамики ограничения. Первое – размеры системы должны быть гораздо больше длины свободного пробега молекул, а время процесса больше некоторого времени столкновения молекул. Второе – градиенты термодинамических параметров не должны быть слишком большими, чтобы не нарушались линейные соотношения между потоками и термодинамическими силами.

3.1. Система уравнения обобщённой гидродинамики жидкой системы с произвольными формами молекул

Усредняя по НФР (2.4.5) систему уравнения баланса динамических величин, характеризующих неравновесное состояние жидкой системы - выражения (2.3.2), (2.3.5), (2.3.11), (2.3.14) в общем виде получим систему уравнения обобщенной гидродинамики исследуемой жидкой системы. С целью сокращения выражений и избежание громоздкости не будем полностью указывать аргументы величин, имея в виду: $\hat{P}_m = \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta})$; $P_m = \langle \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_t = \langle \hat{P}_m(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_L = P_m(\vec{x}, \vec{\theta}, t)$; $F_m = F_m(\vec{x}, t)$. При необходимости будем указать соответствующие аргументы. С учётом отмеченных предположений исходную систему уравнения обобщенной гидродинамики записываем в виде:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial (J_t^\alpha + u^\alpha n)}{\partial x^\alpha} + \frac{\partial (a^{\alpha\beta} J_r^\beta + \omega^\beta n)}{\partial \theta^\alpha} = 0, \quad (3.1.1)$$

$$\frac{\partial e}{\partial t} + m J_t^\alpha \frac{du^\alpha}{dt} + \frac{\partial}{\partial x^\gamma} (S_t^\gamma + u^\gamma e) + I_{\alpha\beta} J_r^\alpha \frac{d\omega^\beta}{dt} + \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\beta} (\omega^\beta e + S_r^\beta)) + P_t^{\alpha\beta} \frac{\partial u^\beta}{\partial x^\alpha} + P_{tr}^{\alpha\beta} \frac{\partial \omega^\beta}{\partial x^\alpha} = 0; \quad (3.1.2)$$

$$\frac{\partial J_t^\alpha}{\partial t} + n \frac{du^\alpha}{dt} + \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial x^\beta} (P_t^{\alpha\beta} + J_t^\alpha u^\beta) + \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial \theta^\beta} (a^{\beta\gamma} (P_{tr}^{\alpha\gamma} + J_t^\alpha \omega^\gamma)) + J_t^\beta \frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\beta} = \langle \hat{I}_t^\alpha \rangle_t, \quad (3.1.3a)$$

$$\frac{\partial J_r^\alpha}{\partial t} + \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial x^\beta} (P_{tr}^{\alpha\beta} + J_r^\alpha u^\beta) + n \frac{d\omega^\alpha}{dt} + J_t^\beta \frac{\partial \omega^\alpha}{\partial x^\beta} + I_{\alpha\beta}^{-1} \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\sigma} (P_r^{\sigma\beta} + J_r^\beta \omega^\sigma)) = \langle \hat{I}_r^\alpha \rangle_t, \quad (3.1.3b)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial P_t^{\alpha\beta}}{\partial t} + m J_t^\alpha \frac{du^\beta}{dt} + m J_t^\beta \frac{du^\alpha}{dt} + \frac{\partial S_t^{\alpha\beta\gamma}}{\partial x^\gamma} + \frac{\partial}{\partial x^\gamma} (u^\gamma P_t^{\alpha\beta}) + \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\sigma} S_r^{\alpha\beta\sigma}) + \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\sigma} \omega^\sigma P_t^{\alpha\beta}) + \\ & + P_t^{\alpha\gamma} \frac{\partial u^\beta}{\partial x^\gamma} + P_t^{\beta\gamma} \frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\gamma} = \langle \hat{I}_t^{\alpha\beta} \rangle_t \end{aligned} \quad (3.1.4a)$$

$$\begin{aligned} & - \frac{\partial P_r^{\alpha\beta}}{\partial t} + I_{\gamma\beta} J_r^\gamma \frac{d\omega^\alpha}{dt} + I_{\gamma\beta} J_r^\alpha \frac{d\omega^\beta}{dt} + \frac{\partial R_t^{\alpha\beta\gamma}}{\partial x^\gamma} + \frac{\partial}{\partial x^\gamma} (u^\gamma P_r^{\alpha\beta}) + \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\sigma} R_r^{\alpha\beta\sigma}) + \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\sigma} \omega^\sigma P_r^{\alpha\beta}) + \\ & + P_{tr}^{\alpha\gamma} \frac{\partial \omega^\beta}{\partial x^\gamma} + P_{tr}^{\beta\gamma} \frac{\partial \omega^\alpha}{\partial x^\gamma} = \langle \hat{I}_r^{\alpha\beta} \rangle_t \end{aligned} \quad (3.1.4b)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial P_{tr}^{\alpha\beta}}{\partial t} + \frac{1}{m} J_r^\alpha \frac{du^\beta}{dt} + \frac{1}{m} J_t^\beta \frac{d\omega^\alpha}{dt} + \frac{\partial \Pi_t^{\alpha\beta\gamma}}{\partial x^\gamma} + \frac{\partial}{\partial x^\gamma} (u^\gamma P_{tr}^{\alpha\beta}) + \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\sigma} \Pi_r^{\alpha\beta\sigma}) + \\ & + \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\sigma} \omega^\sigma P_{tr}^{\alpha\beta}) + P_{tr}^{\alpha\gamma} I_{\beta\lambda} \frac{\partial \omega^\lambda}{\partial x^\gamma} + P_{tr}^{\alpha\gamma} \frac{\partial u^\beta}{\partial x^\gamma} = \langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta} \rangle_t \end{aligned} \quad (3.1.4b)$$

С учётом выражения (2.3.13) левые части системы уравнения обобщённой гидродинамики (3.1.1) - (3.1.4) становятся замкнутыми, и градиенты тензоров третьего ранга принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_t^{\alpha\beta\gamma}}{\partial x^\gamma} &= \frac{1}{5} \left(\frac{\partial S_t^\alpha}{\partial x^\gamma} \delta_{\beta\gamma} + \frac{\partial S_t^\beta}{\partial x^\gamma} \delta_{\alpha\gamma} + \frac{\partial S_t^\gamma}{\partial x^\gamma} \delta_{\alpha\beta} \right) = \frac{2}{5} \overline{\left\{ \frac{\partial S_t^\alpha}{\partial x^\beta} \right\}}, \text{ по аналогии: } \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\sigma} S_r^{\alpha\beta\gamma}) = \frac{2}{5} \overline{\left\{ \frac{\partial a^{\gamma\beta} S_r^\alpha}{\partial \theta^\gamma} \right\}}; \\ \frac{\partial R_t^{\alpha\beta\gamma}}{\partial x^\gamma} &= \frac{2}{5} \overline{\left\{ \frac{\partial S_t^\alpha}{\partial x^\beta} \right\}}; \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\sigma} R_r^{\alpha\beta\gamma}) = \frac{2}{5} \overline{\left\{ \frac{\partial a^{\gamma\beta} R_r^\alpha}{\partial \theta^\gamma} \right\}}; \frac{\partial \Pi_t^{\alpha\beta\gamma}}{\partial x^\gamma} = \frac{2}{5} \overline{\left\{ \frac{\partial \Pi_t^\alpha}{\partial x^\beta} \right\}}; \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\sigma} \Pi_r^{\alpha\beta\gamma}) = \frac{2}{5} \overline{\left\{ \frac{\partial a^{\gamma\beta} \Pi_r^\alpha}{\partial \theta^\gamma} \right\}}. \end{aligned}$$

По сути, величина $S_t^\alpha, S_r^\alpha, R_t^\alpha, R_r^\alpha, \Pi_t^\alpha, \Pi_r^\alpha$ – компоненты соответствующих векторов потока энергии (тепла) (2.3.14). Только из-за с учётом размерности тензоров переноса импульса $P_t^{\alpha\beta}, P_r^{\alpha\beta}$ и $P_{tr}^{\alpha\beta}$, необходимо привести в соответствие и значения потоков тепла. В диссертации задача исследования динамического переноса тепла не ставится, а влияние диффузионных, вязкоупругих и термоупругих свойств жидкостей друг на друга пренебрегаются. Поэтому определением выражений и приведением в соответствие значений этих потоков в диссертации заниматься не будем.

Для исследования динамических вязкоупругих свойств жидкостей вместо тензоров переноса импульса $P^{\alpha\beta}$ удобно использовать значения тензоров напряжений $\sigma^{\alpha\beta}$, согласно соотношениям [167]

$$P_t^{\alpha\beta} = -\sigma_t^{\alpha\beta} + P_t \delta^{\alpha\beta}, \quad P_r^{\alpha\beta} = -\sigma_r^{\alpha\beta} + P_r \delta^{\alpha\beta}, \quad P_{tr}^{\alpha\beta} = -\sigma_{tr}^{\alpha\beta}. \quad (3.1.5)$$

Девииатор скорости $\frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\beta}$ можно разделить на симметричные и антисимметричные части:

$$\frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\beta} + \frac{\partial u^\beta}{\partial x^\alpha} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\beta} - \frac{\partial u^\beta}{\partial x^\alpha} \right) = \left\{ \frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\beta} \right\} + \frac{\delta^{\alpha\beta}}{3} \left(\frac{\partial u^\gamma}{\partial x^\gamma} \right) + \frac{1}{2} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} [\text{rot} \vec{u}]^\gamma \quad (3.1.6),$$

где $\left\{ \frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\beta} \right\} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\beta} + \frac{\partial u^\beta}{\partial x^\alpha} - \frac{2}{3} \delta^{\alpha\beta} \frac{\partial u^\gamma}{\partial x^\gamma} \right)$ – бесследная часть девииатора скоростей; $\frac{\delta^{\alpha\beta}}{3} \left(\frac{\partial u^\gamma}{\partial x^\gamma} \right)$ – её диагональная часть, а $\frac{1}{2} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} [\text{rot}]^\gamma = \left(\frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\beta} - \frac{\partial u^\beta}{\partial x^\alpha} \right)$ – антисимметричная часть этого девииатора.

Заметим, что сами векторы потоков числа частиц - J^α , тепла - S^α и тензора напряжений - $\sigma^{\alpha\beta}$ являются малыми величинами первого порядка. Тогда с учётом этих обозначений в линейном приближении по отклонению значений термодинамических параметров состояния от своих равновесных значений и в рамках предположений независимости процессов переноса массы, импульса и тепла друг от друга, система уравнений обобщенной гидродинамики (3.1.1) - (3.1.4) принимает более компактный вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} = A_n; \quad \frac{\partial e}{\partial t} = A_e \quad (3.1.7)$$

$$\frac{\partial J_t^\alpha}{\partial t} = A_t^\alpha + \langle \hat{I}_t^\alpha \rangle_t; \quad \frac{\partial J_r^\alpha}{\partial t} = A_r^\alpha + \langle \hat{I}_r^\alpha \rangle_t \quad (3.1.8)$$

$$\frac{\partial \sigma_t^{\alpha\beta}}{\partial t} = A_t^{\alpha\beta} + \langle \hat{I}_t^{\alpha\beta} \rangle_t; \quad \frac{\partial \sigma_r^{\alpha\beta}}{\partial t} = A_r^{\alpha\beta} + \langle \hat{I}_r^{\alpha\beta} \rangle_t; \quad \frac{\partial \sigma_{tr}^{\alpha\beta}}{\partial t} = \langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta} \rangle_t. \quad (3.1.9)$$

Где: $A^n = -\frac{\partial(J_t^\alpha + u^\alpha n)}{\partial x^\alpha} - \frac{\partial(a^{\alpha\beta}(J_r^\beta + \omega^\beta n))}{\partial \theta^\alpha}$; $A_e = -\frac{\partial(S_t^\alpha + u^\alpha e)}{\partial x^\alpha} - \frac{\partial(a^{\alpha\beta}(S_r^\beta + \omega^\beta e))}{\partial \theta^\alpha} - P_t \delta^{\alpha\beta} \left(\frac{\partial u^\beta}{\partial x^\alpha} \right)$

$$A_t^\alpha = -n \frac{du^\alpha}{dt} - \frac{1}{m} \left(\frac{\partial P_t}{\partial n} \right)_T \frac{\partial n}{\partial x^\alpha} - \frac{1}{m} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T} \right)_n \frac{\partial T}{\partial x^\alpha}; \quad (3.1.10a)$$

$$A_r^\alpha = -n \frac{d\omega^\alpha}{dt} - I_{\alpha\beta}^{-1} \left(\frac{\partial P_r}{\partial n} \right)_T \frac{\partial}{\partial \theta^\beta} (a^{\gamma\beta} n) - \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n \frac{\partial}{\partial \theta^\beta} (a^{\gamma\beta} T); \quad (3.1.10b)$$

$$A_t^{\alpha\beta} = \delta^{\alpha\beta} \frac{dP_t}{dt} - P_t \left\{ \frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\beta} \right\} - \frac{5}{3} P_t \delta^{\alpha\beta} \frac{\partial u^\gamma}{\partial x^\gamma} - P_t \delta^{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\sigma} \omega^\sigma); \quad (3.1.11a)$$

$$A_r^{\alpha\beta} = \delta^{\alpha\beta} \frac{dP_r}{dt} - P_r \delta^{\alpha\beta} \frac{\partial u^\gamma(\vec{x}, t)}{\partial x^\gamma} - P_r \delta^{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\sigma} \omega^\sigma) \quad (3.1.11b)$$

- соответствующие гидродинамические источники.

Система уравнения (3.1.7) - (3.1.11) составляет основу исследования явлений переноса и релаксации в жидкостях. Однако пока входящие в эти уравнения производные макроскопических скоростей поступательного и

вращательного движения жидкостей по времени - $\frac{du^\alpha(\vec{x},t)}{dt}$ и $\frac{d\omega^\alpha(\vec{x},t)}{dt}$ и аналогичные производные давления жидкости, обусловленные поступательными (t) и вращательными (r) степенями свободы несферических молекул - $\frac{dP_t}{dt}$ и $\frac{dP_r}{dt}$, остаются неизвестными, а релаксационные источники - $\langle \hat{I}_t^\alpha \rangle_t$, $\langle \hat{I}_r^\alpha \rangle_t$, $\langle \hat{I}_t^{\alpha\beta} \rangle_t$, и $\langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta} \rangle_t$ неопределёнными. Ниже и в следующих параграфах этой главы приводим некоторые результаты определения этих производных и релаксационных источников в рамках локально-равновесного и неравновесного статистического ансамбля.

3.2. Система уравнений обычной гидродинамики и недиссипативные процессы.

В приближении локально-равновесного статистического ансамбля значения релаксационных источников ($\langle \hat{I}_t^\alpha \rangle_L$, $\langle \hat{I}_r^\alpha \rangle_L$, $\langle \hat{I}_t^{\alpha\beta} \rangle_L$, $\langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta} \rangle_L$ и $\langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta} \rangle_L$) равны нулю, и система уравнения (3.1.7) - (3.1.11) представляет систему уравнения обычной гидродинамики. Поскольку мы пренебрегли вкладами релаксационных процессов, полученная в рамках локально-равновесного приближения уравнений обычной гидродинамики позволяют описать только обратимые и недиссипативные процессы. В этом приближении вклады диссипативных величин (диффузия, вязкость, теплопроводность, и т.д.) не учитываются. Если рассмотреть идеальную жидкость, состоящую из сферических молекул, где нет угловых ориентаций, система уравнения (3.1.7) - (3.1.11) переходит в систему уравнений гидродинамики Эйлера

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\alpha} = 0, \quad \frac{\partial e}{\partial t} + (P + e) \frac{\partial u^\gamma}{\partial x^\gamma} = 0, \quad \rho \frac{du^\alpha}{dt} + \frac{\partial P}{\partial x^\beta} = 0, \quad \frac{d\omega^\alpha}{dt} = 0 \quad (3.2.1)$$

При выводе (3.2.1) было предположено, что все $\frac{\partial}{\partial \theta^\gamma}$, $\int \vec{j} d\vec{\theta}$ и $\int \frac{\partial}{\partial \vec{\theta}} (\quad) d\vec{\theta} \rightarrow 0$. Из результатов (3.2.1) следует, что информация о гидродинамике идеальных жидкостей содержится в исходных уравнениях обобщенной гидродинамики (3.1.7) - (3.1.11) и в предельных случаях можно их вывести и использовать. Отметим, что такие же локально-равновесные значения системы

уравнения (3.1.7) - (3.1.11) для асимметричных жидких систем и в линейном приближении будут несколько сложными. В частности, первые два уравнения – законы сохранения числа частиц и энергии будут иметь вид;

$$\frac{\partial n}{\partial t} + n \frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\alpha} + n \frac{\partial (a^{\alpha\beta} \omega^\beta)}{\partial \theta^\alpha} = 0; \quad (3.2.2a)$$

$$\frac{\partial e}{\partial t} + (P_t + e) \frac{\partial u^\gamma}{\partial x^\gamma} + P_t \delta^{\alpha\beta} \left\{ \frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\beta} \right\} + \frac{1}{2} P_t \delta^{\alpha\beta} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} [\text{rot} \vec{u}]^\gamma + e \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\beta} \omega^\beta) = 0. \quad (3.2.2б)$$

Эти уравнения будем использовать для более корректного определения изменения динамических величин, определяющих неравновесное состояние жидкости по времени в гидродинамических источниках, в частности при определении закономерности изменения давлений жидкости по времени.

В уравнениях движения (3.1.8), кроме производных потоков числа частиц J_t^α и J_r^α по времени, содержатся ещё производные макроскопических скоростей по времени - $\frac{du^\alpha}{dt}$ и $\frac{d\omega^\alpha}{dt}$. Можно обсуждать некоторые способы исключения этих производных в гидродинамических источниках, в частности с помощью уравнений движения Эйлера. Однако анализы показали, что при этом, как бы жидкость течёт по направлению градиента давлений, т.е. в сторону увеличения давления, что некорректно и противоречит физической природе жидкостей. Поэтому эти производные были сохранены в (3.1.8) как конвективные силы, действующие на единицу массы жидкости и способствующие конвективному переносу массы в рассматриваемых классах жидкостей.

Для исключения производных давления жидкости по времени $\frac{dP_t}{dt}$ и $\frac{dP_r}{dt}$ в выражениях (3.1.11) записывали их в виде

$$\frac{dP_t}{dt} = \left(\frac{\partial P_t}{\partial n} \right)_T \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{c_V} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T} \right)_n \frac{\partial e}{\partial t}, \quad \frac{dP_r}{dt} = \left(\frac{\partial P_r}{\partial n} \right)_T \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{c_V} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n \frac{\partial e}{\partial t} \quad (3.2.3)$$

Из выражения (3.2.2) поставляли значения $\frac{\partial n}{\partial t}$ и $\frac{\partial e}{\partial t}$ в (3.2.3), и (3.2.3) в (3.1.11). В результате, для гидродинамических источников $A_t^{\alpha\beta}$ и $A_r^{\alpha\beta}$ получили более корректные выражения [20-А, 23-А, 67-А]

$$\begin{aligned} A_t^{\alpha\beta} &= - \left[P_t - \frac{P_t}{2c_V} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T} \right)_n \right] \left\{ \frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\beta} \right\} - \left[\frac{5}{2} P_t - n \left(\frac{\partial P_t}{\partial n} \right)_T - \frac{(e+P_t)}{c_V} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T} \right)_n \right] \delta^{\alpha\beta} \left(\frac{\partial u^\gamma}{\partial x^\gamma} \right) + \\ &- \left[P_t - n \left(\frac{\partial P_t}{\partial n} \right)_T - \frac{e}{c_V} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T} \right)_n \right] \delta^{\alpha\beta} \frac{\partial (a^{\gamma\rho} \omega^\rho)}{\partial \theta^\gamma} - \frac{P_t}{c_V} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T} \right)_n \frac{\epsilon_{\alpha\beta\gamma}}{2} (\text{rot} \vec{u})^\gamma \\ A_r^{\alpha\beta} &= - \frac{P_t}{c_V} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n \left\{ \frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\beta} \right\} - \left[P_r - n \left(\frac{\partial P_r}{\partial n} \right)_T - \frac{(e+P_t)}{c_V} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n \right] \delta^{\alpha\beta} \left\{ \frac{\partial u^\gamma}{\partial x^\gamma} \right\} - \end{aligned} \quad (3.2.4a)$$

$$-\left[P_r - n \left(\frac{\partial P_r}{\partial n}\right)_T + \frac{e}{c_v} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n\right] \delta^{\alpha\beta} \frac{\partial(a^{\gamma\rho}\omega^\rho)}{\partial\theta^\gamma} - \frac{P_t}{c_v} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n \frac{\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}}{2} (\text{rot}\vec{u})^\gamma. \quad (3.2.4б)$$

Можно легко показать, что коэффициенты при пространственных и угловых градиентах макроскопических скоростей поступательного u^α и вращательного ω^α движения жидкости являются соответствующие модули упругости асимметричных жидкостей.

Для этого в (3.2.4) от градиентов макроскопических скоростей u^α и ω^α переходим к градиентам пространственных (s^α) и угловых (Ω^α) смещений, записав $\frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\beta} = \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial s^\alpha}{\partial x^\beta}$, $\frac{\partial(a^{\gamma\rho}\omega^\rho)}{\partial\theta^\gamma} = \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial(a^{\gamma\rho}\Omega^\rho)}{\partial\theta^\gamma}$. Подставляя (3.2.4) с учетом этого в (3.1.9), опускаем, затем по обе части уравнения производных по времени получим, для компонент тензоров напряжения в локально-равновесном приближении получим выражения:

$$\begin{aligned} \sigma_t^{\alpha\beta} = & -\left[P_t - \frac{P_t}{2c_v} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right] \left\{\frac{\partial s^\alpha}{\partial x^\beta}\right\} - \left[\frac{5}{2}P_t - n \left(\frac{\partial P_t}{\partial n}\right)_T - \frac{(e+P_t)}{c_v} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right] \delta^{\alpha\beta} \left(\frac{\partial s^\gamma}{\partial x^\gamma}\right) + \\ & -\left[P_t - n \left(\frac{\partial P_t}{\partial n}\right)_T - \frac{e}{c_v} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right] \delta^{\alpha\beta} \frac{\partial(a^{\gamma\rho}\Omega^\rho)}{\partial\theta^\gamma} - \frac{P_t}{c_v} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n \frac{\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}}{2} (\text{rot}\vec{s})^\gamma \end{aligned} \quad (3.2.5а)$$

$$\begin{aligned} \sigma_r^{\alpha\beta} = & -\frac{P_t}{c_v} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n \left\{\frac{\partial s^\alpha}{\partial x^\beta}\right\} - \left[P_r - n \left(\frac{\partial P_r}{\partial n}\right)_T - \frac{(e+P_t)}{c_v} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n\right] \delta^{\alpha\beta} \left\{\frac{\partial s^\gamma}{\partial x^\gamma}\right\} - \\ & -\left[P_r - n \left(\frac{\partial P_r}{\partial n}\right)_T + \frac{e}{c_v} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n\right] \delta^{\alpha\beta} \frac{\partial(a^{\gamma\rho}\Omega^\rho)}{\partial\theta^\gamma} - \frac{P_t}{c_v} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n \frac{\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}}{2} (\text{rot}\vec{s})^\gamma, \sigma_{tr}^{\alpha\beta}=0. \end{aligned} \quad (3.2.5б)$$

Согласно закону Гука коэффициенты, связывающие тензора напряжений с тензорами деформации, являются соответствующими модулями упругости жидкости

$$\begin{aligned} \mu_{ts}^t &= \left[P_t - \frac{P_t}{c_v} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right]; & \mu_{tv}^t &= \left[\frac{5}{2}P_t - n \left(\frac{\partial P_t}{\partial n}\right)_T - \frac{(e+P_t)}{c_v} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right]; \\ \mu_{Bs}^t &= \frac{1}{2} \frac{P_t}{c_v} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n & \mu_{Bv}^t &= \left[P_t - n \left(\frac{\partial P_t}{\partial n}\right)_T - \frac{e}{c_v} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right] \\ \mu_{ts}^r &= \frac{P_t}{c_v} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n; & \mu_{tv}^r &= \left[P_r - n \left(\frac{\partial P_r}{\partial n}\right)_T - \frac{(e+P_t)}{c_v} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n\right] \\ \mu_{Bs}^r &= \frac{1}{2} \frac{P_t}{c_v} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n; & \mu_{rv}^r &= \left[P_r - n \left(\frac{\partial P_r}{\partial n}\right)_T + \frac{e}{c_v} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n\right]. \end{aligned} \quad (3.2.6б)$$

С учетом (3.2.6) выражения (3.2.4) для гидродинамических источников $A_t^{\alpha\beta}$ и $A_r^{\alpha\beta}$ можно записать в виде

$$A_t^{\alpha\beta} = -\mu_{ts}^t \left\{\frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\beta}\right\} - \mu_{tv}^t \delta^{\alpha\beta} \left(\frac{\partial u^\gamma}{\partial x^\gamma}\right) - \mu_{Bv}^t \delta^{\alpha\beta} \frac{\partial(a^{\gamma\rho}\omega^\rho)}{\partial\theta^\gamma} - \mu_{Bs}^t \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} (\text{rot}\vec{u})^\gamma \quad (3.2.7а)$$

$$A_r^{\alpha\beta} = -\mu_{ts}^r \left\{\frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\beta}\right\} - \mu_{tv}^r \delta^{\alpha\beta} \left(\frac{\partial u^\gamma}{\partial x^\gamma}\right) - \mu_{rv}^r \delta^{\alpha\beta} \frac{\partial(a^{\gamma\rho}\omega^\rho)}{\partial\theta^\gamma} - \mu_{Bs}^r \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} (\text{rot}\vec{u})^\gamma \quad (3.2.7б)$$

Согласно вышеприведенной информации изменение сохраняющихся и несохраняющихся величин, характеризующих неравновесное состояние жидкой системы по времени в локально-равновесном приближении, определяется значениями соответствующих гидродинамических источников жидкой системы. Гидродинамические источники жидкой системы в свою очередь определяются значениями внутренней энергии жидкости (e) и давлениями жидкости (P_t и P_r). Молекулярные выражения плотности внутренней энергии e , давления жидкости P_t и P_r можно определить, усредняя выражения (2.3.2) и (2.3.6) по локально-равновесной функции статистического распределения Гиббса (2.4.8), которые принимают вид

$$e(T, n) = \langle \hat{H}(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_o = 3nk_B T + \frac{n^2}{2} \int \Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij}) g_o(x_{ij}, \theta_{ij}) d\vec{x}_{ij} d\vec{\theta}_{ij} \quad (3.2.8)$$

$$\left. \begin{matrix} P_t(T, n) \\ P_r(T, n) \end{matrix} \right\} = \frac{1}{3} \left\{ \begin{matrix} \langle \hat{P}_t^{\alpha\alpha}(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_o \\ \langle \hat{P}_r^{\alpha\alpha}(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_o \end{matrix} \right\} = nk_B T - \frac{n^2}{6} \int \left\{ \begin{matrix} \frac{\partial \Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij})}{\partial x_{ij}} x_{ij} \\ \frac{\partial \Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij})}{\partial \theta_{ij}} \theta_{ij} \end{matrix} \right\} g_o(x_{ij}, \theta_{ij}) d\vec{x}_{ij} d\vec{\theta}_{ij} \quad (3.2.9)$$

Выражения (3.2.8) и (3.2.9) фактически являются калорическими и термическими уравнениями состояния жидкости и позволяют исследовать равновесные и локально-равновесные теплофизические свойства жидкостей. Эти выражения по форме идентичны, но по содержанию более общие, чем имеющиеся в литературе подобные выражения. В них учтены вращательные степени свободы и угловые ориентации несферических молекул.

Таким образом, в этом параграфе задача исследования неравновесных свойств жидкостей и определения соответствующих модулей упругости с учётом уравнений состояния (3.2.8) и (3.2.9) сводятся к задаче определения значений потенциала парного межмолекулярного взаимодействия - $\Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij})$ и равновесной радиальной функции распределения молекул жидкости - $g_o(x_{ij}, \theta_{ij})$.

3.3. Релаксационные источники и диссипативные процессы

Чтобы система уравнения (3.2.7) - (3.2.11) стала замкнутой системой уравнения обобщённой гидродинамики и позволяла исследовать динамические диссипативные процессы переноса в сложных асимметричных жидких системах, необходимо определить неравновесные средние значения входящей в них

плотности релаксационных источников $\langle \hat{I}_t^\alpha \rangle_t$, $\langle \hat{I}_r^\alpha \rangle_t$, $\langle \hat{I}_t^{\alpha\beta} \rangle_t$, $\langle \hat{I}_r^{\alpha\beta} \rangle_t$, и $\langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta} \rangle_t$ по соответствующему неравновесному статистическому ансамблю. При обсуждении второй главы было отмечено, что среднее значение источников по локально - равновесному статистическому ансамблю равно нулю ($\langle \hat{I}_m \rangle_L \equiv 0$), а вклад Φ^t существенен только при усреднении сохраняющихся динамических величин. Следовательно, для статистического усреднения релаксационных источников целесообразно исходить из выражения (2.4.7) для НФР в виде

$$f_t = f_0 \sum_m \iint d\vec{x} d\vec{\theta} \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1} (F_m(\vec{x}, t + t_1) \hat{I}_m(\vec{x}, \vec{\theta})) dt_1 \quad (3.3.1)$$

или в раскрытой форме

$$\begin{aligned} f_t = f_0 \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1} dt_1 [& d_t^\alpha(\vec{x}, t + t_1) \tilde{I}_t^\alpha(t_1) + d_r^\alpha(\vec{x}, t + t_1) \tilde{I}_r^\alpha(t_1) + \\ & + \xi_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, t + t_1) \tilde{I}_t^{\alpha\beta}(t_1) + \xi_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, t + t_1) \tilde{I}_{tr}^{\alpha\beta}(t_1) + \xi_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, t + t_1) \tilde{I}_r^{\alpha\beta}(t_1) + \\ & + q_t^\alpha(\vec{x}, t + t_1) \tilde{K}_t^\alpha(t_1) + q_r^\alpha(x, t + t_1) \tilde{K}_r^\alpha(t_1)], \end{aligned} \quad (3.3.2)$$

Здесь: f_0 – локально-равновесная статистическая функция распределения Гиббса, определяемая выражением (2.4.8), является чётной функцией импульса и момента импульса молекул; релаксационные источники \tilde{I}_t^α и \tilde{I}_r^α не зависят от импульса и момента импульса молекул; а релаксационные источники $\tilde{I}_t^{\alpha\beta}$, $\tilde{I}_r^{\alpha\beta}$ и $\tilde{I}_{tr}^{\alpha\beta}$ являются нечетными функциями импульса и момента импульса молекул. Так как в диссертации динамические процессы переноса тепла не рассматриваются, можно положить $q_t^\alpha, q_r^\alpha \equiv 0$. При определении других коэффициентов ограничится их линейными локальными значениями

$$\begin{aligned} d^\alpha(\vec{x}, t + t_1) &\approx d^\alpha(\vec{x}, t) + \left(\frac{\partial d^\alpha(\vec{x}, t + t_1)}{\partial t_1} \right)_{t_1=t'} (t - t') + \dots, \\ \xi^{\alpha\beta}(\vec{x}, t + t_1) &\approx \xi^{\alpha\beta}(\vec{x}, t) + \left(\frac{\partial \xi^{\alpha\beta}(\vec{x}, t + t_1)}{\partial t_1} \right)_{t_1=t'} (t - t') + \dots, \quad q^\alpha \equiv 0. \end{aligned}$$

С учётом этих предположений для неравновесных средних значений релаксационных источников можно записать следующие выражения

$$\langle \hat{I}_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_t = -d_t^\beta(\vec{x}, t) \int_0^t dt' \langle \hat{F}^\alpha(0) \tilde{F}^\beta(t') \rangle_0 - d_r^\beta(\vec{x}, t) \int_0^t dt' \langle \hat{F}^\alpha(0) \tilde{N}^\beta(t') \rangle_0, \quad (3.3.3a)$$

$$\langle \hat{I}_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}) \rangle_t = -d_t^\beta(\vec{x}, t) \int_0^t dt' \langle \hat{N}^\alpha(0) \tilde{F}^\beta(t') \rangle_0 - d_r^\beta(\vec{x}, t) \int_0^t dt' \langle \hat{N}^\alpha(0) \tilde{N}^\beta(t') \rangle_0, \quad (3.3.3b)$$

Заметим, что при выводе (3.3.3) совершено смещение начала времени

интегрирования от $t_1 = -\infty$ к $t' = 0$, заменой $t + t_1 = t'$ $dt_1 = dt'$, а в завершении выполнен предельный переход $\varepsilon \rightarrow 0$.

Подставляя в (3.3.3) значения d_t^β и d_r^β из (2.4.13а), получим:

$$\langle \hat{I}_t^\alpha \rangle_t = -B_t^{\alpha\beta} J_t^\beta - B_{tr}^{\alpha\beta} J_r^\beta; \quad \langle \hat{I}_r^\alpha \rangle_t = -B_{rt}^{\alpha\beta} J_t^\beta - B_r^{\alpha\beta} J_r^\beta. \quad (3.3.4)$$

Здесь, коэффициенты

$$B_t^{\alpha\beta} = \frac{\int_0^t dt' \langle \hat{F}^\alpha \hat{F}^\gamma(t') \rangle_0}{\langle J_t^\beta \hat{J}_t^\gamma(t) \rangle_0} = (\tau_t^{\alpha\beta})^{-1}, \quad B_{tr}^{\alpha\beta} = \frac{\int_0^t dt' \langle \hat{F}^\alpha \hat{N}^\gamma(t') \rangle_0}{\langle J_r^\beta(\vec{x}, \vec{\theta}) \hat{J}_r^\gamma(t) \rangle_0} = (\tau_{tr}^{\alpha\beta})^{-1}, \quad (3.3.5а)$$

$$B_{rt}^{\alpha\beta} = \frac{\int_0^t dt' \langle \hat{N}^\alpha \hat{F}^\gamma(t') \rangle_0}{\langle J_t^\beta \hat{J}_t^\gamma(t) \rangle_0} = (\tau_{rt}^{\alpha\beta})^{-1}, \quad B_r^{\alpha\beta} = \frac{\int_0^t dt' \langle \hat{N}^\alpha \hat{N}^\gamma(t') \rangle_0}{\langle J_r^\beta \hat{J}_r^\gamma(t) \rangle_0} = (\tau_r^{\alpha\beta})^{-1}. \quad (3.3.5б)$$

имеют размерность частоты, т.е. обратного размера времени. Если подставим (3.3.4) в (3.1.13), увидим, что параметры $\tau^{\alpha\beta}$ действительно играют роль характерного времени релаксации. Однако время является скалярной величиной, тогда как $\tau^{\alpha\beta}$ тензорной величиной второго ранга. Для того чтобы $\tau^{\alpha\beta}$ стала скалярной величиной, необходимо свёртывать её по индексам, полагая $\alpha = \beta$. Как увидим позже, такое предположение исключает вклады релаксации не совпадающих компонент векторов J_t^β и J_r^β во временные изменения компоненты собственного и другого вектора. Кроме того, входящие в (3.3.5), следовательно, и в (3.1.13) параметры $\tau_{tr}^{\alpha\beta}$ и $\tau_{rt}^{\alpha\beta}$, из-за разных размерностей векторов J_t^β и J_r^β не имеют размерность времени.

Чтобы выяснить реальные значения и свойства характерных времён релаксации с учётом высказанных замечаний, проводим расчёт и упрощение выражения $\tau^{\alpha\beta}$. Подставляя в (3.3.5) значения \hat{J}_t^β , \hat{J}_r^β , \hat{F}^α и \hat{N}^α из (2.2.4) и (2.2.7), находим

$$(\tau_{tt}^{\alpha\beta})^{-1} = \frac{1}{m^2} \frac{\int_0^t dt' \langle F^\alpha F^\alpha(t') \rangle_0}{\langle \vartheta^2 \rangle_0} \delta^{\alpha\beta} = \frac{1}{m^2} \frac{\int_0^t dt' \langle FF(t') \rangle_0}{\frac{3k_0 T}{m}} \delta^{\alpha\beta} = \frac{\delta^{\alpha\beta}}{\tau_t} \quad (3.3.6а)$$

$$(\tau_{tr}^{\alpha\beta})^{-1} = \frac{1}{mI} \frac{\int_0^t dt' \langle FN(t') \rangle_0}{\frac{3k_0 T}{I}} \delta^{\alpha\beta} = \sqrt{\frac{I}{m}} \frac{\delta^{\alpha\beta}}{\tau_{tr}}, \quad (\tau_{rt}^{\alpha\beta})^{-1} = \frac{1}{Im} \frac{\int_0^t dt' \langle NF(t') \rangle_0}{\frac{3k_0 T}{m}} = \sqrt{\frac{m}{I}} \frac{\delta^{\alpha\beta}}{\tau_{tr}}, \quad (3.3.6б)$$

$$(\tau_r^{\alpha\beta})^{-1} = \frac{1}{I^2} \frac{\int_0^t dt' \langle NN(t') \rangle_0}{\frac{3k_0 T}{I}} \delta^{\alpha\beta} = \frac{\delta^{\alpha\beta}}{\tau_r}, \quad \text{а} \quad \left(\frac{\tau_{tr}^{\alpha\beta}}{\tau_{rt}^{\alpha\beta}} \right) = \frac{I}{m}. \quad (3.3.6в)$$

$$\text{Здесь: } \tau_t = \frac{m}{\beta_t}, \beta_t = \frac{1}{3k_0T} \int_0^t dt' \langle F(0)F(t') \rangle_0 \quad (3.3.7a)$$

$$\tau_r = \frac{I}{\beta_r}, \beta_r = \frac{1}{3k_0T} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle N(0)N(t'') \rangle_0 \quad (3.3.7б)$$

$$\tau_{tr} = \frac{\sqrt{mI}}{\beta_{tr}}, \beta_{tr} = \frac{1}{3k_0T} \int_0^t dt' \langle F(0)N(t') \rangle_0 \quad (3.3.7в)$$

- являются характерными временами трансляционной (τ_t), вращательной (τ_r) и перекрестной (интерференционной) между поступательными и вращательными степенями свободы молекул релаксации (τ_{tr}); а β_t , β_r и β_{tr} – соответствующие коэффициенты внутреннего трения, обусловленные поступательными (t), вращательными (r) степенями свободы молекул и взаимодействиями этих степеней свободы (tr). Равновесные корреляторы $\langle F(0)F(t') \rangle_0$; $\langle N(0)N(t'') \rangle_0$ и $\langle F(0)N(t') \rangle_0$ показывают, что на промежутках между столкновениями на несферические молекулы со стороны соседних молекул действуют случайные силы $F(t')$ и случайные моменты сил $N(t')$, которые делают их поступательные и вращательные движения с трением, с диссипацией энергии. Вклады этих диссипаций на свойства жидкости учитываются через соответствующие характерные времена релаксации τ_t , τ_r и τ_{tr} . Необходимо отметить, что все полученные скалярные характерные времена релаксации τ_t , τ_r и τ_{tr} имеют размерность времени. Только размерность тензорных времен релаксации $\tau_{tr}^{\alpha\beta}$ и $\tau_{rt}^{\alpha\beta}$ отличаются размерностями множителей $\sqrt{\frac{I}{m}}$ и $\sqrt{\frac{m}{I}}$.

Подставляя (3.3.6), (3.3.7) в (3.3.4), получим

$$\langle \hat{I}_t^\alpha \rangle_t = \frac{F^\alpha}{m} = -\frac{J_t^\alpha}{\tau_t} - \sqrt{\frac{I}{m}} \frac{J_r^\alpha}{\tau_{tr}}, \quad \langle \hat{I}_r^\alpha \rangle_t = \frac{N^\alpha}{I} = -\sqrt{\frac{m}{I}} \frac{J_t^\alpha}{\tau_{tr}} - \frac{J_r^\alpha}{\tau_r} \quad (3.3.8)$$

Здесь все характерные времена релаксации имеют размерности времени. Множители $\sqrt{\frac{I}{m}}$ и $\sqrt{\frac{m}{I}}$ синхронизируют размерность членов, с учётом разные размерности потоков числа частиц J_t^α и J_r^α .

Подставляя (3.3.8) в (3.1.8), получим замкнутую систему уравнения обобщённой гидродинамики для потоков числа частиц J_t^α , J_r^α в виде

$$\frac{\partial J_t^\alpha}{\partial t} + \frac{J_t^\alpha}{\tau_r} + \sqrt{\frac{l}{m}} \frac{J_r^\alpha}{\tau_{tr}} = A_t^\alpha; \quad \frac{\partial J_r^\alpha}{\partial t} + \sqrt{\frac{m}{l}} \frac{J_t^\alpha}{\tau_{tr}} + \frac{J_r^\alpha}{\tau_r} = A_r^\alpha. \quad (3.3.9)$$

Гидродинамические источники A_t^α и A_r^α определяются выражениями (3.1.10).

Система уравнения (3.3.9) позволяет исследовать динамический процесс переноса массы в жидких системах, состоящих из жёстких молекул произвольной формы.

По аналогичной схеме можно определяются и релаксационные источники $\langle \hat{I}_t^{\alpha\beta} \rangle_t$, $\langle \hat{I}_r^{\alpha\beta} \rangle_t$ и $\langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta} \rangle_t$. Согласно выражению (2.3.12) релаксационные источники $\hat{I}^{\alpha\beta}$ являются нечетными функциями импульса и момента импульса молекул. Поэтому $\langle \hat{I}_t^{\alpha\beta} \hat{\Gamma}_r^{\gamma\sigma}(t') \rangle_o \equiv \langle \hat{I}^{\alpha\beta} \hat{I}^{\gamma\sigma}(t') \rangle_o \equiv 0$. Вклады тепловых релаксационных источников переноса тепла, \tilde{K}_t^α и \tilde{K}_r^α , здесь также не рассматриваются. С учетом сказанного в рамках линейного приближения для среднего значения релаксационных источников $\hat{I}^{\alpha\beta}$ по неравновесному статистическому ансамблю (3.3.2) находим:

$$\langle \hat{I}_t^{\alpha\beta} \rangle_t = -\xi_t^{\gamma\sigma} \int_0^t \langle \hat{I}_t^{\alpha\beta} \hat{\Gamma}_t^{\gamma\sigma}(t') \rangle_o dt' - \xi_{tr}^{\gamma\sigma} \int_0^t \langle \hat{I}_t^{\alpha\beta} \hat{\Gamma}_{tr}^{\gamma\sigma}(t') \rangle_o dt'; \quad (3.3.10a)$$

$$\langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta} \rangle_t = -\xi_{tr}^{\gamma\sigma} \int_0^t \langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta} \hat{\Gamma}_{tr}^{\gamma\sigma}(t') \rangle_o dt' - \xi_r^{\gamma\sigma} \int_0^t \langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta} \hat{\Gamma}_r^{\gamma\sigma}(t') \rangle_o dt' - \xi_t^{\gamma\sigma} \int_0^t \langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta} \hat{\Gamma}_t^{\gamma\sigma}(t') \rangle_o dt'; \quad (3.3.10б)$$

$$\langle \hat{I}_r^{\alpha\beta} \rangle_t = -\xi_{tr}^{\gamma\sigma} \int_0^t \langle \hat{I}_r^{\alpha\beta} \hat{\Gamma}_{tr}^{\gamma\sigma}(t') \rangle_o dt' - \xi_r^{\gamma\sigma} \int_0^t \langle \hat{I}_r^{\alpha\beta} \hat{\Gamma}_r^{\gamma\sigma}(t') \rangle_o dt'. \quad (3.3.10в)$$

Подставляя в (3.3.10) упрощенные значения $\xi^{\alpha\beta}(\vec{x}, t)$ из (2.4.16), и (3.3.10), а результаты в (3.1.9) для уравнения изменения тензоров напряжения по времени, получим

$$\frac{\partial \sigma_t^{\alpha\beta}}{\partial t} + \frac{\sigma_t^{\gamma\rho}}{\tau_{tt}^{\alpha\beta\gamma\rho}} + \frac{\sigma_{tr}^{\gamma\rho}}{\tau_{ttr}^{\alpha\beta\gamma\rho}} = A_t^{\alpha\beta}; \quad \frac{\partial \sigma_r^{\alpha\beta}}{\partial t} + \frac{\sigma_{tr}^{\gamma\rho}}{\tau_{trr}^{\alpha\beta\gamma\rho}} + \frac{\sigma_r^{\gamma\rho}}{\tau_{rr}^{\alpha\beta\gamma\rho}} = A_r^{\alpha\beta}; \quad (3.3.11)$$

$$\frac{\partial \sigma_{tr}^{\alpha\beta}}{\partial t} + \frac{\sigma_{tr}^{\gamma\rho}}{\tau_{trtr}^{\alpha\beta\gamma\rho}} + \frac{\sigma_r^{\gamma\rho}}{\tau_{trr}^{\alpha\beta\gamma\rho}} + \frac{\sigma_t^{\gamma\rho}}{\tau_{trt}^{\alpha\beta\gamma\rho}} = 0,$$

где $\tau_{tt}^{\alpha\beta\gamma\rho} = \frac{\langle \hat{P}_t^{\rho\nu} \hat{P}_t^{\nu\sigma}(t) \rangle_o}{\int_0^t \langle \hat{I}_t^{\alpha\beta} \hat{\Gamma}_t^{\gamma\sigma}(t') \rangle_o dt'}$; $\tau_{ttr}^{\alpha\beta\gamma\rho} = \frac{\langle \hat{P}_{tr}^{\rho\nu} \hat{P}_{tr}^{\nu\sigma}(t) \rangle_o}{\int_0^t \langle \hat{I}_t^{\alpha\beta} \hat{\Gamma}_{tr}^{\gamma\sigma}(t') \rangle_o dt'}$

$$\tau_{trtr}^{\alpha\beta\gamma\rho} = \frac{\langle \hat{P}_{tr}^{\rho\nu} \hat{P}_{tr}^{\nu\sigma}(t) \rangle_o}{\int_0^t \langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta} \hat{\Gamma}_{tr}^{\gamma\sigma}(t') \rangle_o dt'}; \quad \tau_{trr}^{\alpha\beta\gamma\rho} = \frac{\langle \hat{P}_{tr}^{\rho\nu} \hat{P}_r^{\nu\sigma}(t) \rangle_o}{\int_0^t \langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta} \hat{\Gamma}_r^{\gamma\sigma}(t') \rangle_o dt'}; \quad (3.3.12)$$

$$\tau_{trt}^{\alpha\beta\gamma\rho} = \frac{\langle \hat{P}_t^{\rho\nu} \hat{P}_{tr}^{\nu\sigma}(t) \rangle_o}{\int_0^t \langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta} \hat{\Gamma}_t^{\gamma\sigma}(t') \rangle_o dt'}; \quad \tau_{rr}^{\alpha\beta\gamma\rho} = \frac{\langle \hat{P}_r^{\rho\nu} \hat{P}_r^{\nu\sigma}(t) \rangle_o}{\int_0^t \langle \hat{I}_r^{\alpha\beta} \hat{\Gamma}_r^{\gamma\sigma}(t') \rangle_o dt'};$$

$$\tau_{rr}^{\alpha\beta\gamma\rho} = \frac{\langle \hat{p}_r^{\rho\nu} \hat{p}_r^{\gamma\sigma}(t) \rangle_0}{\int_0^t \langle \hat{p}_r^{\alpha\beta} \hat{p}_r^{\gamma\sigma}(t') \rangle_0 dt'}.$$

Входящие в (3.3.11) тензоры четвертого ранга $\tau^{\alpha\beta\mu\nu}$ имеют размерность времени и являются соответствующими характерными временами релаксации. Однако, как в предыдущем случае, реальное время является скалярной величиной, и не все $\tau^{\alpha\beta\mu\nu}$ имеют размерность времени. В (3.3.11) первые нижние индексы τ указывают на происхождение тензора напряжения, временные изменения которого рассматриваются. Второй нижний индекс указывает на происхождение тензора, релаксационный вклад которого рассматривается во временном изменении первого тензора. Например τ_{ttr} , обозначает релаксационный вклад тензора напряжения, обусловленного взаимодействием трансляционных и вращательных степеней свободы ($\sigma_{tr}^{\alpha\beta}$) во временные изменения тензора напряжения, обусловленного трансляционными степенями свободы молекул ($\sigma_t^{\alpha\beta}$). Здесь характерные времена релаксации τ с тремя нижними индексами из-за разных размерностей тензоров $\sigma_t^{\alpha\beta}$, $\sigma_r^{\alpha\beta}$ и $\sigma_{tr}^{\alpha\beta}$ не имеют размерность времени. Кроме того, в системе уравнений (3.3.11) отсутствуют члены, учитывающие прямые релаксационные корреляции компонент тензоров $\sigma_t^{\alpha\beta}$, $\sigma_r^{\alpha\beta}$ с характерными временами релаксации τ_{tr} и τ_{rt} . Это является следствием упрощающего условия (2.4.15).

Теперь, остается снизить ранг тензоров $\tau^{\alpha\beta\gamma\rho}$, положив $\alpha = \gamma, \beta = \rho$, что позволяет рассмотреть только релаксационные вклады совпадающих компонент тензоров напряжений. Кроме того, необходимо привести в соответствие размерность релаксационных параметров. Для этого проводим детальный анализ и расчет выражения входящих в (3.3.11) характерных времен релаксации, которые имеют вид:

Вычисление равновесных корреляторов компонент тензоров переноса импульса довольно сложная задача. Мы с целью упрощения и оценочных расчётов проводили расчёты только кинетических частей этих корреляторов. Даже при этом произведение импульсов $\langle p_i^\alpha p_i^\beta p_i^\gamma p_i^\sigma \rangle_0$ являются тензорными

величинами. Чтобы наши расчёты численно были более близки к корректно вычисленным результатам, провели компонентный расчёт значения каждого члена (с учётом $p_i^\alpha = p_{ix}i^\alpha + p_{iy}j^\alpha + p_{iz}k^\alpha$) и для каждой компоненты использовали интегралы Пуассона $I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$; $I_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}$;
 $I_4 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}}$.

Например, $\frac{\langle p_i^4 \rangle_0}{\langle p_i^2 \rangle_0} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} p_i^4 f_0 d\Gamma}{\int_{-\infty}^{+\infty} p_i^2 f_0 d\Gamma} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (p_x^4 + p_y^4 + p_z^4) + 2(p_x^2 p_y^2 + p_x^2 p_z^2 + p_y^2 p_z^2) e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z}{\int_{-\infty}^{+\infty} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z}$,

$$\frac{\langle p_i^4 \rangle_0}{\langle p_i^2 \rangle_0} = \frac{\frac{15}{4} \sqrt{\pi^3 (2mkT)^7}}{\frac{3}{2} \sqrt{\pi^3 (2mkT)^5}} = 5mkT. \text{ Аналогично, } \frac{\langle M_i^4 \rangle_{0\vec{m}_i}}{\langle M_i^2 \rangle_{0\vec{m}_i}} = 5IkT.$$

Используя эти значения, из выражения (3.3.13) для характерных времён релаксации с учётом выражения (2.2.9), для релаксационных источников $\hat{I}^{\alpha\beta}$, до точности постоянного множителя определили выражения характерных времён релаксации в виде:

$$\begin{aligned} \tau_{tt}^{\alpha\beta\gamma\rho} &\approx \frac{\delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\rho} \frac{1}{m^2} \langle p_i^4 \rangle_0}{\frac{1}{m^2} \langle p_i^2 \rangle_0 \int_0^t \langle F(t') F(0) \rangle_0 dt'} = \frac{\delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\rho} 5mk_B T}{\int_0^t \langle F(t') F(0) \rangle_0 dt'} = \delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\rho} \tau_{tt} = \delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\rho} \frac{5}{3} \tau_t; \\ \tau_{rr}^{\alpha\beta\gamma\rho} &\approx \frac{\delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\rho} \frac{1}{I^2} \langle M_i^4 \rangle_0}{\frac{1}{I^2} \langle M_i^2 \rangle_0 \int_0^t \langle N(t') N(0) \rangle_0 dt'} = \frac{\delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\rho} 5Ik_B T}{\int_0^t \langle N(t') N(0) \rangle_0 dt'} = \delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\rho} \tau_{rr} = \delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\rho} \frac{5}{3} \tau_r; \\ \tau_{ttr}^{\alpha\alpha\beta\gamma} &\approx \frac{\delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\rho} \frac{1}{I^2} \langle M_i^2 p_i^2 \rangle_0}{\frac{1}{2mI} \langle p_i^2 \rangle_0 \int_0^t \langle F(t') N(0) \rangle_0 dt'} = \frac{\delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\rho} 6mk_B T}{\int_0^t \langle F(t') N(0) \rangle_0 dt'} = \delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\rho} \sqrt{\frac{m}{I}} 2\tau_{tr} \\ \tau_{trtr}^{\alpha\beta\gamma\rho} &\approx \frac{\delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\rho} \langle M_i^2 p_i^2 \rangle_0}{\langle M_i^2 \rangle_0 \int_0^t \langle F(t') F(0) \rangle_0 dt + \langle p_i^2 \rangle_0 \int_0^t \langle N(t') N(0) \rangle_0 dt} = \delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\rho} \frac{4\tau_t \tau_r}{\tau_t + \tau_r} \\ \tau_{trr}^{\alpha\beta\gamma\rho} &\approx \frac{\delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\rho} \frac{1}{2I^2} \langle M_i^4 \rangle_0}{\frac{1}{2I^2} \langle M_i^2 \rangle_0 \int_0^t \langle F(t') N(0) \rangle_0 dt'} = \frac{\delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\rho} 10Ik_B T}{\int_0^t \langle F(t') N(0) \rangle_0 dt'} = \delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\rho} \frac{10}{3} \sqrt{\frac{I}{m}} \tau_{tr}; \\ \tau_{trt}^{\alpha\beta\gamma\rho} &\approx \frac{\delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\rho} \frac{1}{I^2} \langle p_i^4 \rangle_0}{\frac{1}{2Im} \langle p_i^2 \rangle_0 \int_0^t \langle F(t') N(0) \rangle_0 dt'} = \frac{\delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\rho} 10mk_B T}{\int_0^t \langle F(t') N(0) \rangle_0 dt'} = \delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\rho} \frac{10}{3} \sqrt{\frac{I}{m}} \tau_{tr}; \\ \tau_{rrt}^{\alpha\beta\gamma\rho} &\approx \frac{\delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\rho} \frac{1}{I^2} \langle M_i^2 p_i^2 \rangle_0}{\frac{1}{2I^2} \langle M_i^2 \rangle_0 \int_0^t \langle F(t') N(0) \rangle_0 dt'} = \frac{\delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\rho} 6mk_B T}{\int_0^t \langle F(t') N(0) \rangle_0 dt'} = \delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\rho} \sqrt{\frac{m}{I}} 2\tau_{tr}; \end{aligned} \quad (3.3.13)$$

Вставляя (3.3.13) в (3.3.11) для компонент тензоров $\sigma^{\alpha\beta}$, получили замкнутую систему уравнения обобщенной гидродинамики в виде

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \sigma_t^{\alpha\beta}}{\partial t} + \frac{\sigma_t^{\alpha\beta}}{\tau_{tt}} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{I}{m}} \frac{\sigma_{tr}^{\alpha\beta}}{\tau_{tr}} &= A_t^{\alpha\beta}, \\
\frac{\partial \sigma_{tr}^{\alpha\beta}}{\partial t} + \frac{\sigma_{tr}^{\mu\nu}}{\tau_{tr\,tr}} + \frac{3}{10} \sqrt{\frac{m}{I}} \frac{\sigma_r^{\mu\nu}}{\tau_{tr}} + \frac{3}{10} \sqrt{\frac{m}{I}} \frac{\sigma_t^{\mu\nu}}{\tau_{tr}} &= 0, \\
\frac{\partial \sigma_r^{\alpha\beta}}{\partial t} + \frac{\sigma_r^{\mu\nu}}{\tau_{rr}} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{I}{m}} \frac{\sigma_{tr}^{\mu\nu}}{\tau_{tr}} &= A_r^{\alpha\beta}.
\end{aligned} \tag{3.3.14}$$

Корректированные в рамках рассматриваемых приближений выражения гидродинамических источников $A_t^{\alpha\beta}$ и $A_r^{\alpha\beta}$ приведены в (3.2.7).

По причине $\langle \hat{I}_t^{\alpha\beta} \hat{I}_r^{\gamma\sigma}(t') \rangle_o = 0$, $\tau_{tr}^{\alpha\beta\gamma\rho} = \tau_{rt}^{\alpha\beta\gamma\rho} = \infty$, в (3.3.1) и (3.3.14) нет прямые релаксационные вклады тензоров $\sigma_t^{\alpha\beta}$ в $\sigma_r^{\alpha\beta}$ в временные изменение друг друга.

Из определения характерных времен релаксации (3.3.13) видно, что все входящие в уравнения (3.3.9) и (3.3.14) характерные времена релаксации взаимно связаны. Характерные времена релаксации динамического процесса переноса импульса и момента импульса - τ_{tt} , τ_{rr} , $\tau_{tr\,tr}$, $\tau_{t\,tr}$, $\tau_{r\,tr}$, $\tau_{tr\,t}$, $\tau_{tr\,r}$ выражаются через характерное время процессов переноса массы - τ_t , τ_r , τ_{tr} в виде

$$\begin{aligned}
\tau_{tt} &= \frac{5}{3} \tau_t; \quad \tau_{rr} = \frac{5}{3} \tau_r; \quad \tau_{tr\,tr} = \frac{4\tau_t\tau_r}{\tau_t + \tau_r}; \\
\tau_{t\,tr} = \tau_{r\,tr} &= 2 \sqrt{\frac{m}{I}} \tau_{tr}; \quad \tau_{tr\,t} = \tau_{tr\,r} = \frac{10}{3} \sqrt{\frac{I}{m}} \tau_{tr}
\end{aligned} \tag{3.3.15}$$

В целом, системы уравнения (3.3.9) и (3.3.14) представляют замкнутую систему уравнения обобщенной (релаксационной) гидродинамики для компонент векторов переноса массы - J_t^α, J_r^α и тензоров напряжения $\sigma_t^{\alpha\beta}, \sigma_r^{\alpha\beta}, \sigma_{tr}^{\alpha\beta}$, обусловленные поступательными (t), вращательными (r) степенями свободы молекул и взаимодействиями этих степеней свободы (tr). Они позволяют описать динамические процессы переноса массы, импульса и момента импульса в жидких системах, состоящих из одинаковых жёстких молекул произвольной формы в приближении независимости диффузионных, вязкоупругих и термоупругих процессов друг от друга. Кроме того, эти уравнения позволяют учитывать только релаксационные вклады совпадающих компонент

релаксирующих параметров. В них прямые релаксационные корреляции компонент векторов J_t^α и J_r^α и тензоров $\sigma_t^{\alpha\beta}$, $\sigma_r^{\alpha\beta}$ не учтены.

Несмотря на многочисленные упрощающие предположения и приближения полученные замкнутые системы уравнения обобщенной гидродинамики (3.3.9) и (3.3.14) позволяют исследовать динамические процессы переноса массы, импульса, момента импульса и механизмы термических релаксационных явлений в различных классах асимметричных жидких систем. В частности, были рассмотрены динамические процессы переноса массы, импульса и момента импульса в простых одноатомных жидкостях [13-А,20-А,21-А,23-А,50-А, 51-А,62-А,63-А], в нематических жидких кристаллах [3-А,4-А,10-А,13-А,25-А,26-А 29-А,57-А], в полярных и неполярных многоатомных жидкостях [23-А, 28-А, 32-А, 62-А,67-А, 74-А,75-А,76-А, 79-А,81-А].

В наших ранних работах система уравнений обобщенной гидродинамики для векторов J_t^α , J_r^α и тензоров $\sigma_t^{\alpha\beta}$, $\sigma_r^{\alpha\beta}$, $\sigma_{tr}^{\alpha\beta}$ для исследования динамических процессов переноса массы, импульса и момента импульса решались как система линейных алгебраических уравнений относительно Фурье образов компонент этих векторов и тензоров. Для обобщённых коэффициентов переноса были получены сложные громоздкие аналитические выражения. Затем эти выражения с помощью упрощающих условий были упрощены для описания явлений переноса в конкретных классах жидкостей.

Удобства системы уравнения обобщенной гидродинамики (3.3.9) и (3.3.14) заключается и в том, что, не решая системы уравнения для Фурье-образов потоков массы и импульса, можно их упростить и использовать для исследования процессов переноса в конкретных классах жидкостей. При этом процедура проведения расчетов значительно упрощается и достоверность результатов повышается. Представив Фурье-образы потоков массы и тензоров напряжений согласно [218] в виде $\{J^\alpha(v), \sigma^{\alpha\beta}(v)\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ivt} \{J^\alpha(t), \sigma^{\alpha\beta}(t)\} dt$, где $\frac{\partial J^\alpha(t)}{\partial t} = ivJ^\alpha(v)$, для Фурье-образов уравнения (3.3.9) и (3.3.14) получим:

$$J_t^\alpha(1 + iv\tau_t) + \sqrt{\frac{I}{m}} \frac{\tau_t}{\tau_{tr}} J_r^\alpha = \tau_t A_t^\alpha; \quad (3.3.16a)$$

$$J_r^\alpha (1 + iv\tau_r) + \sqrt{\frac{m}{I}} \frac{\tau_r}{\tau_{tr}} J_t^\alpha = \tau_r A_r^\alpha; \quad (3.3.166)$$

$$\sigma_t^{\alpha\beta} (1 + iv\tau_{tt}) + \frac{1}{2} \frac{\tau_{tt}}{\tau_{tr}} \sqrt{\frac{I}{m}} \sigma_{tr}^{\alpha\beta} = \tau_{tt} A_t^{\alpha\beta}; \quad (3.3.17a)$$

$$\sigma_r^{\alpha\beta} (1 + iv\tau_{rr}) + \frac{1}{2} \frac{\tau_{rr}}{\tau_{tr}} \sqrt{\frac{I}{m}} \sigma_{tr}^{\alpha\beta} = \tau_{rr} A_r^{\alpha\beta}; \quad (3.3.17b)$$

$$\sigma_{tr}^{\alpha\beta} (1 + iv\tau_{tr}) + \frac{3}{10} \sqrt{\frac{m}{I}} \frac{\tau_{tr}}{\tau_{tr}} (\sigma_t^{\mu\nu} + \sigma_r^{\mu\nu}) = 0, \quad (3.3.17b)$$

ГДЕ: $\tau_t, \tau_r, \tau_{tr}$ – характерные времена трансляционной, вращательной и обменной релаксации, определяемые выражениями (3.3.7); $P_t(v)$ и $P_r(v)$ – Фурье-образы давления жидкости, которые в локально-равновесном приближении определяются выражениями (3.2.9);

$$A_t^\alpha(v) = -ivn(v)u^\alpha(v) - \frac{1}{m} \left(\frac{\partial P_t(v)}{\partial n} \right)_T \frac{\partial n(v)}{\partial x^\alpha} - \frac{1}{m} \left(\frac{\partial P_t(v)}{\partial T} \right)_n \frac{\partial T(v)}{\partial x^\alpha}, \quad (3.3.18a)$$

$$A_r^\alpha(v) = -ivn(v)\omega^\alpha(v) - I_{\alpha\beta}^{-1} \left(\frac{\partial P_r(v)}{\partial n} \right)_T \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\beta} n(v)) - \left(\frac{\partial P_r(v)}{\partial T} \right)_n \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\beta} T(v)) \quad (3.3.18b)$$

- Фурье-образы гидродинамических источников системы уравнений для векторов $J_t^\alpha(v)$ и $J_r^\alpha(v)$; а

$$A_t^{\alpha\beta}(v) = -\mu_{ts}^t(v) \left\{ \frac{\partial u^\alpha(v)}{\partial x^\beta} \right\} - \mu_{tv}^t(v) \delta^{\alpha\beta} \left(\frac{\partial u^\gamma(v)}{\partial x^\gamma} \right) + \\ - \mu_{bv}^t(v) \delta^{\alpha\beta} \frac{\partial (a^{\gamma\rho} \omega^\rho(v))}{\partial \theta^\gamma} - \mu_{bs}^t(v) \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} (rot \vec{u}(v))^\gamma \quad (3.3.19a)$$

$$A_r^{\alpha\beta}(v) = -\mu_{ts}^r(v) \left\{ \frac{\partial u^\alpha(v)}{\partial x^\beta} \right\} - \mu_{tv}^r(v) \delta^{\alpha\beta} \left\{ \frac{\partial u^\gamma(v)}{\partial x^\gamma} \right\} - \\ - \mu_{rv}^r(v) \delta^{\alpha\beta} \frac{\partial (a^{\gamma\rho} \omega^\rho(v))}{\partial \theta^\gamma} - \mu_{rs}^r(v) \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} (rot \vec{u}(v))^\gamma \quad (3.3.19b)$$

- гидродинамические источники системы уравнения изменений тензоров напряжения по времени, где соответствующие модули упругости определяются выражениями (3.2.6)

Систему уравнения обобщённых гидродинамических уравнений (3.3.16) - (3.3.19), теперь можно использовать для исследования динамических процессов переноса массы и количества движения в конкретных жидких системах.

3.4. Краткий анализ полученных результатов и сравнение их с литературными информациями.

В этом параграфе с целью обоснованности и достоверности использованных во второй и третьей главе предположений, а также полученных результатов, проводим краткий анализ и сравниваем их с имеющейся в литературе информацией.

В выражениях (3.3.8) F^α и N^α по сути представляют действующую на единицу объема жидкость силу и момента сил, а J_t^α и J_r^α относительные скорости поступательного и вращательного движения этого же объема жидкости. Поэтому с целью удобства их сравнения с имеющимися в литературе информациями перепишем (3.3.8) в виде

$$F^\alpha = -\beta_t J_t^\alpha - \beta_{tr} J_r^\alpha, \quad N^\alpha = -\beta_{tr} J_t^\alpha - \beta_r J_r^\alpha, \quad \beta_{rt} = \beta_{tr} . \quad (3.4.1)$$

Коэффициенты, связывающие действующие на элемент жидкости силы со скоростью движения этого элемента жидкости, при их перемещении в пространстве в литературе называются соответствующими коэффициентами внутреннего трения (или сопротивления) жидкости.

Система уравнения типа (3.4.1) для движения броуновских частиц была получена и использована в работе [173]. Однако здесь надо быть внимательным и осторожным при использовании понятия коэффициента сопротивления и коэффициента внутреннего трения. Например, в известном экспериментальном законе Стокса (измерение вязкость жидкостей методом падающего шарика), также используется понятие коэффициенты трансляционного и вращательного внутреннего трения (или сопротивления) жидкости $\beta_t = 6\pi\eta_t a$ и $\beta_r = 6\pi\eta_r a^3$, где a - радиус шарообразной частицы твердого тела. В этих выражениях коэффициенты внутреннего трения и вязкость прямо пропорциональны. Значение β зависит от геометрических размеров инородной частицы. Видимо, здесь уместно использование термина – коэффициента сопротивления жидкости движению инородного тела. Коэффициент внутреннего трения жидкости - это

характерный параметр данной жидкости и не должен зависеть от параметров инородных тел.

Коэффициент внутреннего трения Кирквуда [12,13,22,143] определен на основе взаимодействия молекул, и в аналитических выражениях [6,22,101] обратно пропорционален коэффициенту вязкости ($\eta_t = \mu\tau = \frac{\mu_t m}{\beta_t}$ и $\eta_r = \frac{\mu_r I}{\beta_r}$), где μ – модуль упругости жидкости. Здесь значение β также зависит от геометрических параметров молекул (от массы молекул - m и момента инерции молекул - $I \sim ma^2$). Здесь эти молекулярные параметры являются постоянными для данной жидкости параметрами и уместно использование термина коэффициент внутреннего трения, а не сопротивления.

В этих двух противоречивых соотношениях для β и η мы придерживаемся и используем последнее - Кирквудовское соотношение. По нашему мнению, несмотря на многие схематические сходства коэффициентов β в выражениях Стокса и Кирквуда, они имеют разные физические механизмы и смысл. Коэффициенты внутреннего трения Кирквуда за счет внутренних механизмов (случайных взаимодействий молекул) создают вязкость, а коэффициент внутреннего трения (сопротивления) в выражениях Стокса определяет сопротивление жидкой среды движению инородного тела и связан с вязкостью среды и с результатами проявления внутреннего трения.

В работе [93] используются более удачные термины – «молекулярная вязкость» и «макроскопическая вязкость» жидкости. Согласно нашей физической модели и теоретических расчетов, будет показано, что характер закономерностей зависимости динамических вязкоупругих параметров от изменения термодинамических параметров состояния определяется взаимодействиями молекул и структурой жидкости, которые учитываются в модулях упругости через термические и калорические уравнения состояния.

Вклад термических релаксационных процессов (коэффициенты внутреннего трения) изменяет качество зависимостей, но не изменяет их характер [93]. Именно по этой причине коэффициенты внутреннего трения и

вязкости жидкостей с увеличением температуры уменьшаются, хотя аналитически они обратно пропорциональны.

Из вышесказанного следует, что рассмотренные нами коэффициенты внутреннего трения жидкости правильно отражают содержание и механизмы формирования диссипативных процессов и могут быть использованы для описания релаксационных явлений и динамических процессов переноса в рассматриваемой модели асимметричных жидкостей.

Если решить систему уравнения (3.4.1) относительно компонент векторов J_t^α, J_r^α , получим выражения

$$J_t^\alpha = \Delta_t F^\alpha - \Delta_{tr} N^\alpha, \quad J_r^\alpha = \Delta_r N^\alpha - \Delta_{rt} F^\alpha, \quad (3.4.2)$$

где коэффициенты:

$$\Delta_t = \frac{\beta_r}{\beta_t \beta_r - (\beta_{tr})^2}; \quad \Delta_r = \frac{\beta_t}{\beta_t \beta_r - (\beta_{tr})^2}; \quad \Delta_{tr} = \frac{\beta_{tr}}{\beta_t \beta_r - (\beta_{tr})^2}; \quad \Delta_{rt} = \Delta_{tr} \quad (3.4.3)$$

связывающие фактически скорости поступательного и вращательного движения элемента жидкости с силой F^α и моментом сил N^α в литературе называются коэффициентами подвижности жидкости.

Как видно из (3.4.2), перекрёстные потоки направлены против основных трансляционных и вращательных потоков и уменьшают их значения. В случае отсутствия взаимодействия между поступательными и вращательными степенями свободы молекул ($\beta_{tr} = 0$) поступательные потоки, вызванные силами F^α в пространстве координат, и вращательные потоки, вызванные моментом сил N^α в пространстве углов, протекают независимо друг от друга с коэффициентами подвижностей

$$\Delta_t = \frac{1}{\beta_t}, \quad \Delta_r = \frac{1}{\beta_r}, \quad \text{и} \quad J_t^\alpha = \Delta_t F^\alpha; \quad J_r^\alpha = \Delta_r N^\alpha. \quad (3.4.4)$$

В литературе [2,3,172] отмечается, что впервые связь $D = \Delta k_B T$ между коэффициентом диффузии и коэффициентом подвижности жидкости была получена Эйнштейном. Умножая (3.4.4) на $k_B T$, получим выражения для соответствующих коэффициентов диффузии жидкости:

$$D_t = \frac{k_B T \beta_r}{\beta_t \beta_r - (\beta_{tr})^2}; \quad D_r = \frac{k_B T \beta_t}{\beta_t \beta_r - (\beta_{tr})^2}; \quad D_{tr} = \frac{k_B T \beta_{tr}}{\beta_t \beta_r - (\beta_{tr})^2}; \quad D_{rt} = D_{tr} \quad (3.4.5)$$

Пренебрегая перекрёстными эффектами (положив β_{tr}), получим известные соотношения, связывающие коэффициенты диффузии и коэффициенты внутреннего трения жидкости [3,172]:

$$D_t = \frac{k_B T}{\beta_t}, \quad D_r = \frac{k_B T}{\beta_r}, \quad D_{rt} = D_{tr} = 0. \quad (3.4.6)$$

Подставляя в (3.4.6) выражение Стокса и Эйнштейна для β_t и β_r , получим известную связь коэффициентов диффузии и вязкости [2,172] в виде

$$D_t = \frac{k_B T}{6\pi a \eta_t}, \quad D_r = \frac{k_B T}{8\pi a^3 \eta_r} \quad (3.4.7)$$

Следует отметить, что в выражениях (3.4.7) параметр a это размер падающего шарика или броуновской частицы, т.е. геометрические размеры инородных для жидкости вещества. Логически, теплофизические параметры вещества не должны зависеть от параметров другого вещества. Следовательно, выражения (3.4.7) могут отражать связь между коэффициентами диффузии и вязкости жидкости только при определённом эксперименте и способе измерения вязкости (например, в опыте с падающим шариком).

В полученных нами теоретических выражениях для модели сложных асимметричных жидкостей таких противоречий нет. m , I и a в наших выражениях являются физическими параметрами молекул самой жидкости.

Теперь, рассмотрим некоторые следствия системы уравнения обобщенной гидродинамики. Для стационарных случаев, когда все $\frac{\partial}{\partial t} = 0$, система уравнения обобщенной гидродинамики для векторов J_t^α и J_r^α (3.3.9) принимает вид:

$$J_r^\alpha + \sqrt{\frac{I}{m}} \frac{\tau_t}{\tau_r} J_t^\alpha = \tau_t A_t^\alpha; \quad \sqrt{\frac{m}{I}} \frac{\tau_r}{\tau_t} J_t^\alpha + J_r^\alpha = \tau_r A_r^\alpha. \quad (3.4.8)$$

$$\text{Где, } A_t^\alpha = -\frac{1}{m} \left(\frac{\partial P_t}{\partial n} \right)_T \frac{\partial n}{\partial x^\alpha} - \frac{1}{m} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T} \right)_n \frac{\partial T}{\partial x^\alpha}; \quad (3.4.9a)$$

$$A_r^\alpha = -I_{\alpha\beta}^{-1} \left(\frac{\partial P_r}{\partial n} \right)_T \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\beta} n) - I_{\alpha\beta}^{-1} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n \frac{\partial}{\partial \theta^\gamma} (a^{\gamma\beta} T); \quad (3.4.9b)$$

-выражения гидродинамических источников для стационарного случая, а $\tau_t = \frac{m}{\beta_t}$, $\tau_r = \frac{l}{\beta_r}$, $\tau_{tr} = \frac{\sqrt{ml}}{\beta_{tr}}$ - соответствующие характерные времена релаксации.

Решая систему уравнения (3.4.8) относительно компонент векторов потока частиц J_t^α и J_r^α с учетом (3.4.9) для коэффициентов диффузии D и термодиффузии D^T . обусловленные поступательными (t) и вращательными (r) степенями свободы молекул, получим выражения:

$$\begin{aligned} D_t &= \frac{\tau_t}{1 - \frac{\tau_t \tau_r}{\tau_{tr}^2}} \frac{1}{m} \left(\frac{\partial P_t(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\partial n} \right)_T; & D_t^T &= \frac{\tau_t}{1 - \frac{\tau_t \tau_r}{\tau_{tr}^2}} \frac{1}{m} \left(\frac{\partial P_t(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\partial T} \right)_n; \\ D_{tr} &= \sqrt{\frac{l}{m}} \frac{\tau_t \tau_r}{\tau_{tr} \left(1 - \frac{\tau_t \tau_r}{\tau_{tr}^2} \right)} \frac{1}{l} \left(\frac{\partial P_r(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\partial n} \right)_T; & D_{tr}^T &= \sqrt{\frac{l}{m}} \frac{\tau_t \tau_r}{\tau_{tr} \left(1 - \frac{\tau_t \tau_r}{\tau_{tr}^2} \right)} \frac{1}{l} \left(\frac{\partial P_r(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\partial T} \right)_n; \\ D_r &= \frac{\tau_r}{1 - \frac{\tau_t \tau_r}{\tau_{tr}^2}} \frac{1}{l} \left(\frac{\partial P_r(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\partial n} \right)_T; & D_r^T &= \frac{\tau_r}{1 - \frac{\tau_t \tau_r}{\tau_{tr}^2}} \frac{1}{l} \left(\frac{\partial P_r(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\partial T} \right)_n; \end{aligned} \quad (3.4.10)$$

Как видно, эти результаты гораздо общие, чем результаты (3.4.5). Полагая, что взаимодействие между поступательными и вращательными степенями свободы более слабое, чем взаимодействие между одинаковыми степенями свободы ($\frac{\tau_t \tau_r}{\tau_{tr}^2} \ll 1$), получим:

$$D_t = \frac{1}{\beta_t} \left(\frac{\partial P_t}{\partial n} \right)_T; \quad D_t^T = \frac{1}{\beta_t} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T} \right)_n; \quad D_r = \frac{1}{\beta_r} \left(\frac{\partial P_r}{\partial n} \right)_T; \quad D_r^T = \frac{1}{\beta_r} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n; \quad D_{tr}, D_{tr}^T = 0. \quad (3.4.11)$$

Выражения (3.4.11) можно переписать в виде

$$D_t = \tau_t M_t^D; \quad D_t^T = \tau_t M_t^{DT}; \quad D_r = \tau_r M_r^D; \quad D_r^T = \tau_r M_r^{DT}; \quad (3.4.12)$$

$$M_t^D = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial P_t}{\partial n} \right)_T; \quad M_t^{DT} = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T} \right)_n; \quad M_r^D = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial P_r}{\partial n} \right)_T; \quad M_r^{DT} = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n \quad (3.4.13)$$

- соответствующие модули диффузионной (M_t^D) и термодиффузионной (M_t^{DT}) упругости, обусловленные поступательными (t) и вращательными (r) степенями свободы молекул. В случае использования уравнений состояния идеального газа $P_t = P_r = nk_B T$ и $\left(\frac{\partial P_t}{\partial n} \right)_T = \left(\frac{\partial P_r}{\partial n} \right)_T = k_B$, выражения коэффициентов диффузии D_t и D_r в (3.4.11) полностью совпадают с выражениями в (3.4.5). Следовательно, и выражения (3.4.11) являются более общими и содержат в себе информацию о существующих в литературе выражениях типа (3.4.5). Конечно,

ещё более общим будет решение системы уравнений обобщенной гидродинамики для векторов J_t^α и J_r^α в исходном виде (3.3.9) или (3.3.16), используя которые будем исследовать динамические процессы переноса и релаксационных явлений в различных классах жидкостей в последующих главах.

Аналогичный анализ можно провести относительно части уравнения обобщенной гидродинамики для компонент тензоров напряжения $\sigma^{\alpha\beta}$ (3.3.14) или (3.3.17), где уже пренебрежены вклады корреляции компонент тензоров переноса импульса, обусловленные разными степенями свободы молекул и релаксации несовпадающих компонент тензоров напряжения во временные изменения компонент данного и другого тензора $\sigma^{\alpha\beta}$.

В частности, для случая стационарных процессов, когда $\frac{\partial}{\partial t} = 0$, систему уравнения (3.3.14) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \sigma_t^{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{I}{m}} \frac{\tau_{tt}}{\tau_{tr}} \sigma_{tr}^{\alpha\beta} &= \tau_{tt} A_t^{\alpha\beta}, \quad \sigma_r^{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{I}{m}} \frac{\tau_{rr}}{\tau_{tr}} \sigma_{tr}^{\alpha\beta} = \tau_{rr} A_r^{\alpha\beta}, \\ \sigma_{tr}^{\mu\nu} + \frac{3}{10} \sqrt{\frac{m}{I}} \frac{\tau_{tr}}{\tau_{tr}} (\sigma_t^{\mu\nu} + \sigma_r^{\mu\nu}) &= 0, \end{aligned} \quad (3.4.12)$$

решая которые относительно компонент тензоров $\sigma^{\alpha\beta}$, получим:

$$\begin{aligned} \sigma_t^{\alpha\beta} &= \frac{\tau_{tt}}{1 - \frac{\tau_t \tau_r}{\tau_{tr}^2}} A_t^{\alpha\beta} - \frac{\tau_t \tau_r}{\tau_{tr}^2} \frac{\tau_{rr}}{1 - \frac{\tau_t \tau_r}{\tau_{tr}^2}} A_r^{\alpha\beta}; \\ \sigma_r^{\alpha\beta} &= \frac{\tau_{rr}}{1 - \frac{\tau_t \tau_r}{\tau_{tr}^2}} A_r^{\alpha\beta} - \frac{\tau_t \tau_r}{\tau_{tr}^2} \frac{\tau_{tt}}{1 - \frac{\tau_t \tau_r}{\tau_{tr}^2}} A_t^{\alpha\beta}; \\ \sigma_{tr}^{\mu\nu} &= -\frac{3}{10} \sqrt{\frac{m}{I}} \frac{\tau_{tr}}{\tau_{tr}} (\sigma_t^{\mu\nu} + \sigma_r^{\mu\nu}) = 0. \end{aligned} \quad (3.4.13)$$

Здесь в каждом гидродинамическом источнике $A_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)$ и $A_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t)$, согласно выражению (3.2.7) или (3.3.24) по четыре члена с конкретными коэффициентами упругости, определяемые выражениями (3.2.9), в результате в (3.4.13) содержатся более 30 различных выражений для соответствующих коэффициентов вязкостей.

Если, как в случае процессов переноса массы, пренебрегать взаимодействиями между поступательными и вращательными степенями свободы молекул, положив $\beta_{tr} = 0$, выражения для тензоров $\sigma^{\alpha\beta}$ упрощаются и принимают вид:

$$\sigma_t^{\alpha\beta} = \tau_{tt} A_t^{\alpha\beta}; \sigma_r^{\alpha\beta} = \tau_{rr} A_r^{\alpha\beta}; \sigma_{tr}^{\alpha\beta} = 0 \quad (3.4.14)$$

и для коэффициентов вязкостей находим 8 различных значений вязкостей

$$\begin{aligned} \eta_{ts}^t &= \tau_{tt} \mu_{ts}^t; \eta_{tV}^t = \tau_{tt} \mu_{tV}^t; \eta_{BV}^t = \tau_{tt} \mu_{BV}^t; \eta_{BS}^t = \tau_{tt} \mu_{BS}^t; \\ \eta_{ts}^r &= \tau_{rr} \mu_{ts}^r; \eta_{tV}^r = \tau_{rr} \mu_{tV}^r; \eta_{BV}^r = \tau_{rr} \mu_{BV}^r; \eta_{BS}^r = \tau_{rr} \mu_{BS}^r, \end{aligned} \quad (3.4.15)$$

где модули упругости μ определяются выражениями (3.2.9).

В диссертации для простых жидкостей, состоящих из сферических молекул, получено всего два значения вязкости, а для жидких систем, состоящих из стержнеобразных молекул (простая модель нематических жидких кристаллов) как минимум 6 значений вязкостей и модулей упругости.

Как видно, стационарные значения коэффициентов вязкостей связаны с модулями упругости соотношением типа $\eta = \tau\mu$. Коэффициенты вязкости и модули упругости являются параметрами переноса при низкочастотных и высокочастотных динамических процессах. Следовательно, характерное время релаксации регулирует свойства переноса при динамических процессах.

Из проведенного краткого анализа и сопоставлений в этом параграфе следует, что полученные нами системы уравнения обобщенной гидродинамики для векторов потока числа частиц J_t^α и J_r^α и тензоров напряжений $\sigma_t^{\alpha\beta}$, $\sigma_r^{\alpha\beta}$ и $\sigma_{tr}^{\alpha\beta}$ являются более общими и содержат в себе информацию о существующих в литературе результатах. Проведённые сравнения дают основание сказать, что использованная нами физическая модель, полученные исходные уравнения и аналитические выражения являются более общими, обоснованными и их можно использовать для исследования динамических процессов переноса в сложных асимметричных жидкостях.

В конце главы хотим отметить относительную простоту и корректность приведённых в ней уравнений и выражений. В серии наших ранних работ [3-А, 4-А, 5-А, 8-А, 10-А, 43-А, 44-А] были сделаны попытки непосредственного

решения системы линейных алгебраических уравнений для Фурье-образов уравнения обобщенной гидродинамики для векторов потока числа частиц

$$\frac{\partial J_t^\alpha}{\partial t} + (\tau_t^{\alpha\beta})^{-1} J_t^\beta + (\tau_{tr}^{\alpha\beta})^{-1} J_r^\beta = A_t^\alpha; \quad \frac{\partial J_r^\alpha}{\partial t} + (\tau_{rt}^{\alpha\beta})^{-1} J_t^\beta + (\tau_r^{\alpha\beta})^{-1} J_r^\beta = A_r^\alpha,$$

с учетом выражения (3.1.10) для гидродинамических источников A_t^α, A_r^α . В результате, для Фурье-образов динамических потоков числа частиц $J_t^\beta(v)$ и $J_r^\beta(v)$ были получены сложные выражения

$$\begin{aligned} J_t^\beta(v) &= +\tilde{K}_{tt}^{\alpha\beta}(iv)u^\alpha - \tilde{K}_{tr}^{\alpha\beta}(iv)\omega^\alpha - \tilde{D}_{tt}^{\alpha\beta}(iv)\frac{\partial n'(v)}{\partial x^\alpha} - \\ &- \tilde{D}_{tr}^{\alpha\beta}(iv)\frac{\partial}{\partial \theta^\gamma}(a^{\gamma\alpha}n'(v)) - \tilde{T}_{tt}^{\alpha\beta}(iv)\frac{\partial T'(v)}{\partial x^\alpha} - \tilde{T}_{tr}^{\alpha\beta}(iv)\frac{\partial}{\partial \theta^\gamma}(a^{\gamma\alpha}T'(v)) \\ J_r^\beta(v) &= \tilde{K}_{rr}^{\alpha\beta}(iv)\omega^\alpha - \tilde{K}_{rt}^{\alpha\beta}(iv)u^\alpha - \tilde{D}_{rt}^{\alpha\beta}(iv)\frac{\partial n'(v)}{\partial x^\alpha} - \\ &- \tilde{D}_{rr}^{\alpha\beta}(iv)\frac{\partial}{\partial \theta^\gamma}(a^{\gamma\alpha}n'(v)) - \tilde{T}_{rt}^{\alpha\beta}(iv)\frac{\partial T'(v)}{\partial x^\alpha} - \tilde{T}_{rr}^{\alpha\beta}(iv)\frac{\partial}{\partial \theta^\gamma}(a^{\gamma\alpha}T'(v)), \end{aligned}$$

Обобщённые коэффициенты переноса массы в этих выражениях имели довольно сложный и громоздкий вид. Например, обобщённый коэффициент диффузии, обусловленный поступательными степенями свободы молекул, определялся выражением

$$\tilde{D}_{tt}^{\alpha\beta}(iv) = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial P_t(n,T)}{\partial n} \right)_T \frac{\tau_{tt}^{\gamma\sigma}(\delta^{\gamma\sigma} + iv\tau_{rr}^{\gamma\sigma})}{\delta^{\alpha\beta}(\delta^{\gamma\sigma} + iv\tau_{tt}^{\gamma\sigma})(\delta^{\gamma\sigma} + iv\tau_{rr}^{\gamma\sigma}) - \frac{\tau_{tt}^{\gamma\sigma}\tau_{rr}^{\gamma\sigma}}{\tau_{tr}^{\alpha\gamma}\tau_{rt}^{\beta\sigma}}}.$$

Более сложными являлись полученные на основе решения системы алгебраических уравнений типа (3.3.11) для Фурье-образов тензоров напряжения $\sigma^{\alpha\beta}(v)$ выражения и входящие в них обобщенные вязкоупругие коэффициенты. Например, выражение для обобщенного коэффициента сдвиговой вязкости определялся выражением

$$\begin{aligned} \eta_{Stt}(iv) &= P_t \frac{\left[(1+iv\tau_{rr})(1+iv\tau_{trtr}) - \frac{(\tau_{rr}\tau_{trtr})}{\tau_{tr}\tau_{trtr}} \right] \tau_{tt} \left[1 - \frac{1}{c_V} \left(\frac{\partial P_t(n,T)}{\partial T} \right)_n \right]}{(1+iv\tau_{tt})(1+iv\tau_{rr})(1+iv\tau_{trtr}) - (1+iv\tau_{tt}) \left(\frac{\tau_{rr}\tau_{trtr}}{\tau_{tr}\tau_{trtr}} \right) - (1+iv\tau_{rr}) \left(\frac{\tau_{tt}\tau_{trtr}}{\tau_{tr}\tau_{trtr}} \right)} * \\ &* \frac{-\frac{1}{c_V} \left(\frac{\partial P_r(n,T)}{\partial T} \right)_n \left[(1+iv\tau_{trtr}) \left(\frac{\tau_{tt}}{\tau_{tr}} \right) - \frac{(\tau_{tt}\tau_{trtr})}{\tau_{trtr}\tau_{trtr}} \right] \tau_{rr}}{(1+iv\tau_{trtr}) \left(\frac{\tau_{rr}\tau_{tt}}{\tau_{rt}\tau_{tr}} \right) - \frac{(\tau_{tt}\tau_{rr}\tau_{trtr})}{\tau_{rt}\tau_{trtr}\tau_{trtr}} - \frac{(\tau_{tt}\tau_{rr}\tau_{trtr})}{\tau_{trtr}\tau_{trtr}\tau_{tr}}}. \end{aligned}$$

Далее, эти сложные выражения упрощались с учетом особенностей структуры конкретных моделей асимметричных жидкостей. Например, полагая $\frac{\tau_{tt}^{\gamma\sigma} \tau_{rr}^{\gamma\sigma}}{\tau_{tr}^{\alpha\gamma} \tau_{rt}^{\gamma\beta}} \ll 1$, из (4.2.3) после ряда упрощений для обобщенного коэффициента

диффузии можно получить простое выражение $\tilde{D}_{tt}^{\alpha\beta}(i\nu) = \frac{\delta^{\alpha\beta}}{m} \left(\frac{\partial P_t(n,T)}{\partial n} \right)_T \frac{\tau_t}{(1+i\nu\tau_t)}$.

В предложенном в третьей главе подходе объем процедуры определения динамических коэффициентов переноса в несколько раз уменьшается.

Корректность и прозрачность полученных результатов улучшается. Удобства, полученные в третьей главе замкнутых систем уравнений обобщенной гидродинамики для векторов потоков числа частиц $J_t^\alpha(\nu)$ и $J_r^\alpha(\nu)$ (3.3.16) и для тензоров напряжения (3.3.17), заключаются в том, что не решая их можно упростить, и более простым способом получить те же результаты.

Процедуры вычисления при таком подходе гораздо упрощаются, математические операции проводятся со скалярными величинами, и с синхронизированными по размерности величинами. Например, для жидких систем, где обмен энергии между одинаковыми степенями свободы молекул происходит гораздо быстрее, чем обмен энергии между разными степенями свободы молекул, т.е., где выполняются условия $\frac{\tau_t}{\tau_{tr}}, \frac{\tau_r}{\tau_{tr}} \ll 1$, система уравнений обобщенной гидродинамики (3.3.16) и (3.3.17) принимает простой вид:

$$J_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu) = \frac{\tau_t}{(1+i\nu\tau_t)} A_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu); \quad (3.4.6a)$$

$$J_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu) = \frac{\tau_r}{(1+i\nu\tau_r)} A_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu); \quad (3.4.6b)$$

$$\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu) = \frac{\tau_{tt}}{(1+i\nu\tau_{tt})} A_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu); \quad (3.4.7a)$$

$$\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu) = \frac{\tau_{rr}}{(1+i\nu\tau_{rr})} A_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu); \quad (3.4.7b)$$

$$\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu) = 0. \quad (3.4.7b)$$

Где гидродинамические источники $A^\alpha(\nu)$ и $A^{\alpha\beta}(\nu)$ определяются выражениями (3.3.18) и (3.3.19).

Как видно, в таких классах жидкостей процессы переноса, обусловленные поступательными и вращательными степенями свободы молекул, как бы

происходят независимо друг от друга. Потому что, используя условия $\frac{\tau_t}{\tau_{tr}}, \frac{\tau_r}{\tau_{tr}} \gg 1$ пренебрегаем перекрестным взаимодействием вращательных и поступательных степеней свободы.

Исходя из этого можно полагать, что систему уравнений (3.4.6) и (3.4.7) можно использовать для исследования динамических процессов переноса только в тех жидких системах, где определяющую роль играют только трансляционные или только вращательные степени свободы молекул.

Выводы и заключения по третьей главе:

1. в рамках локально-равновесного приближения сформулирована система уравнений обычной гидродинамики и определены диффузионные и вязкоупругие модули упругости асимметричных жидкостей;

2. определены выражение для релаксационных источников, в приближении независимости диффузионных, вязкоупругих и термоупругих процессов друг от друга, и в линейном приближении по отклонениям значений термодинамических параметров от их равновесного значения получена замкнутая система уравнений обобщенной гидродинамики жидкостей, состоящих из жестких молекул произвольной формы;

3. проведен детальный анализ механизмов внутренних релаксационных процессов в жидкостях; показано, что все входящие в уравнения обобщенной гидродинамики характерные времена релаксации выражаются через три основных для данной жидкой системы времени: - трансляционная (τ_t), вращательная (τ_r) и перекрестная релаксация (τ_{tr});

4. анализирована докинетические процессы и установлено, что на промежутках между столкновениями на молекулы со стороны соседних молекул действуют случайные силы $F(t')$, случайные моменты сил $N(t')$, которые делают их поступательные и вращательные движения с «трением»; в результате происходит диссипация энергии и образуется необратимость, которые учитываются через равновесные корреляторы сила-сила - $\langle F(0)F(t') \rangle_0$, момент сила - момент сила - $\langle N(0)N(t') \rangle_0$ и сила - момент сила - $\langle F(0)N(t') \rangle_0$ в выражениях соответствующих времён релаксации;

5. проведён анализ полученных результатов и их сравнение с имеющимися в литературе информациями; показано, что полученные в третьей главе выражения более общие и в предельных случаях дают известные результаты.

Глава 4. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ПРОСТЫХ ОДНОАТОМНЫХ ЖИДКОСТЯХ

В 4-6 главах упрощённые с учётом особенностей структуры конкретного класса жидкостей результаты 2 и 3 главы будут использованы для описания явлений переноса и релаксации в простых одноатомных жидкостях, в многоатомных жидкостях и в нематических жидких кристаллах. В целом основные теплофизические, в том числе переносные свойства простых одноатомных жидкостей теоретически исследованы относительно хорошо. Здесь явления переноса и релаксации рассматриваются в двух аспектах. 1. Показать, что полученные в диссертации теоретические результаты более общие и в их упрощённых вариантах содержатся известные для простых жидкостей результаты. 2. Механизмы и свойства многих явлений в различных жидкостях почти одинаковы, а в простых жидкостях они исследованы более подробно. Апробировать поэтому полученные в диссертации теоретические результаты и закономерности в простых жидкостях более удобно и достоверно.

Исходя из этого в четвёртой главе рассматривается жидкая система, где обмен энергии между одинаковыми степенями свободы молекул происходит гораздо быстрее, чем обмен энергии между различными степенями свободы молекул. В рассматриваемой нами модели жидкой системы, состоящей из жёстких молекул произвольной формы, которые имеют только поступательные и вращательные степени свободы, это свойство математически записывается условием $\frac{\tau_t}{\tau_{tr}}, \frac{\tau_r}{\tau_{tr}} \ll 1$. Полагается, что упрощённые с учётом этой условия аналитические выражения, в которых определяющую роль играют поступательные степени свободы и трансляционные релаксационные процессы, позволяют описать динамические процессы переноса в простых одноатомных жидкостях. Согласно приведённой в конце третьей главы информации, такими выражениями являются уравнения (3.4.6а) и (3.4.7а).

4.1. Общая схема определения динамических параметров переноса в жидкостях

В диссертации под термином динамического процесса переноса

подразумеваются процессы, которые происходят в поле внешних сил, в основном периодического характера. Как было отмечено в первой главе коэффициенты переноса при таких динамических процессах зависят от частоты внешнего воздействия. Зависящие от частоты при градиентах термодинамических величин, скоростей или смещений коэффициентов будем называть обобщёнными коэффициентами переноса или обобщёнными модулями упругости [22,24], например: обобщённым коэффициентом вязкости $\eta(iv)$ или обобщённым модулем упругости $\mu(iv)$ жидкости, соответственно.

Значения обобщённых (комплексных) модулей упругости или обобщённых коэффициентов переноса жидкостей в диссертации определяются в смысле реологии вязко-эластичных свойств жидких систем [22,24]. Согласно вязко-эластичные модели жидкостей Кельвина, Максвелла, Кнезера и других реологическое уравнение вязкоупругого состояния жидкости можно записать в виде [167]

$$\sigma^{\alpha\beta} = -\mu \frac{\partial s^\alpha}{\partial x^\beta} - \eta \frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\beta} \quad (4.1.1)$$

где, $\sigma^{\alpha\beta}$ - тензор напряжения; $\frac{\partial s^\alpha}{\partial x^\beta}$ - тензор деформации; $\frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\beta}$ - тензор скоростей деформации; μ - модуль упругости жидкости; η - коэффициент вязкости жидкости; \vec{s} смещение элемента жидкости при деформациях; $u^\alpha = \frac{ds^\alpha}{dt}$ - скорость смещения элемента жидкости. Фактически, первая часть (4.1.1) представляет закон Гука, а вторая часть закон Ньютона в реологии жидкостей. Когда жидкость находится под действием периодического возмущения, величина деформации изменяется по закону $\vec{s}(v) = \vec{s}(0)e^{ivt}$ и $u^\alpha(v) = ivs^\alpha(v)$, в этом случае выражение (4.1.1) принимает форму

$$\sigma^{\alpha\beta}(v) = -\mu(v) \frac{\partial s^\alpha(v)}{\partial x^\beta} - iv\eta(v) \frac{\partial s^\alpha(v)}{\partial x^\beta} = -\tilde{\mu}(iv) \frac{\partial s^\alpha(v)}{\partial x^\beta} \quad , \quad (4.1.2)$$

Здесь, на основе закона Гука величина

$$\tilde{\mu}(iv) = \mu(v) + iv\eta(v) = \mu(v)(1 + iv\tau) \quad (4.1.3)$$

называется обобщённым (комплексным) модулем упругости жидкости, а $\tau = \eta/\mu$ - характерным временем релаксации данной вязкоупругой среды. Определяя реальные и мнимые части $\tilde{\mu}(iv)$, найдем динамический (диссипативный) коэффициент вязкости жидкости $\eta(v) = \frac{1}{v} Im\tilde{\mu}(iv)$ и соответствующий им динамический модуль упругости $\mu(v) = Re\tilde{\mu}(iv)$.

Если выражение (4.1.1) записать через тензор скоростей деформации, представляя смещение как $s^\alpha(v) = -i\frac{u^\alpha(v)}{v}$, получим

$$\sigma^{\alpha\beta}(v) = i\frac{\mu(v)}{v}\frac{\partial u^\alpha(v)}{\partial x^\beta} - \eta(v)\frac{\partial u^\alpha(v)}{\partial x^\beta} = -\tilde{\eta}(iv)\frac{\partial u^\alpha(v)}{\partial x^\beta} \quad (4.1.4)$$

Тогда, в этом случае величина

$$\tilde{\eta}(iv) = \eta(v) - i\frac{\mu(v)}{v} \quad (4.1.5)$$

называется обобщённым коэффициентом вязкости и из (4.1.5) динамические коэффициенты вязкости и соответствующие им динамические модули упругости определяются как $\eta(v) = Re\tilde{\eta}(iv)$, и $\mu(v) = v Im\tilde{\eta}(iv)$.

В работах [22,101] проанализировано поведение динамических коэффициентов вязкости и динамических модулей упругости различных моделей вязкоупругих жидкостей с одним или несколькими характерным временем релаксации.

Вторым важным моментом исследования динамических процессов переноса в диссертационной работе является то, что наличие диссипативной части (коэффициенты переноса) и упругой части (модулей упругости) считается общим и неотъемлемым для обобщённых коэффициентов любого динамического процесса переноса в жидкостях, в том числе для обобщённых коэффициентов динамического процесса переноса массы, тепла, импульса и т.д. В частности, с учётом этого предположения обобщённый коэффициент

динамического процесса переноса массы - обобщённый динамический коэффициент диффузии наподобие обобщённого коэффициента вязкости определяется в виде

$$J_n^\alpha(\nu) = i \frac{M^n(\nu)}{\nu} \frac{\partial n(\nu)}{\partial x^\alpha} - D(\nu) \frac{\partial n(\nu)}{\partial x^\alpha} = -\tilde{D}(i\nu) \frac{\partial n(\nu)}{\partial x^\alpha}, \quad \tilde{D}(i\nu) = D(\nu) - i \frac{M^n(\nu)}{\nu} \quad (4.1.6)$$

Приведённые здесь схемы определения значений кинетических коэффициентов и соответствующих им динамических модулей упругости (4.1.3), (4.1.5), (4.1.7) (4.1.9) в дальнейшем будут использованы для определения диссипативных и упругих частей коэффициентов переноса в различных классах жидкостей. В этой схеме динамический коэффициент диффузии $D(\nu)$ и соответствующий им динамический модуль диффузионной упругости $M^D(\nu)$ определяются выражениями $D(\nu) = \text{Re}\tilde{D}(i\nu)$, $M^D(\nu) = \nu \text{Im}\tilde{D}(i\nu)$.

4.2. Трансляционные релаксационные явления и динамические процессы переноса массы в простых одноатомных жидкостях.

В одноатомных простых жидкостях, молекулы которых представляются как гладкие упругие шары нет вращательных степеней свободы, нет и угловых зависимостей. В них определяющую роль играют поступательные степени свободы молекул и трансляционные релаксационные процессы. Как было отмечено в конце предыдущей главы, для описания динамического процесса переноса массы в таких жидкостях можно ограничиться уравнением (3.4.6а).

Подставляя выражение Фурье-образа гидродинамического источника A_t^α из (3.3.18а) в (3.4.6а) с учётом вышесказанных предположений для Фурье-образа динамического потока массы, обусловленного поступательными степенями свободы молекул $J_t^\alpha(\nu)$, получим:

$$J_t^\alpha(\nu) = -\tilde{\Delta}_t(i\nu) f^\alpha - \tilde{D}_t(i\nu) \frac{\partial n'(i\nu)}{\partial x^\alpha} - \tilde{D}_t^T(i\nu) \frac{\partial T'(i\nu)}{\partial x^\alpha}, \quad (4.2.1)$$

$$\tilde{\Delta}_t(i\nu) = \frac{1}{m} \frac{\tau_t}{(1+i\nu\tau_t)}, \quad \tilde{D}_t(i\nu) = \frac{\tau_t}{(1+i\nu\tau_t)} \frac{1}{m} \left(\frac{\partial P(\nu)}{\partial n} \right)_T, \quad \tilde{D}_t^T(i\nu) = \frac{\tau_t}{(1+i\nu\tau_t)} \frac{1}{m} \left(\frac{\partial P(\nu)}{\partial T} \right)_n \quad (4.2.2)$$

- соответствующие обобщённые коэффициенты подвижности - $\tilde{\Delta}_t(iv)$, диффузии - $\tilde{D}_t(iv)$ и термодиффузии - $\tilde{D}_t^T(iv)$ простых жидкостей. При определении $\tilde{\Delta}_t(iv)$ в (4.2.1) было учтено, что $ivmn(v)u^\alpha(v) = f^\alpha(v)$ является объёмная плотность действующей на элемент жидкости макроскопическая сила. (Во временных представлениях это $mn(\vec{x}, t) \frac{du^\alpha(\vec{x}, t)}{dt} = f^\alpha(\vec{x}, t)$ – второй закон Ньютона).

Определяя реальные и мнимые части выражения (4.2.2) согласно выражениям типа (4.1.5) и (4.1.6) - $(\tilde{D}(iv) = D(v) - i \frac{M^D(v)}{v})$, для динамических коэффициентов подвижности $\Delta_t(v)$, диффузии $D_t(v)$, термодиффузии $D_t^T(v)$ и для соответствующих им динамических модулей подвижной упругости $M_t^\Delta(v)$, диффузионной упругости $M_t^D(v)$, термодиффузионной упругости $M_t^{TD}(v)$ находим следующие выражения

$$\Delta_t(v) = \frac{\tau_t M_t^\Delta(\infty)}{(1 + (v\tau_t)^2)}, \quad D_t(v) = \frac{\tau_t M_t^D(\infty)}{(1 + (v\tau_t)^2)}, \quad D_t^T(v) = \frac{\tau_t M_t^{TD}(\infty)}{(1 + (v\tau_t)^2)_n} \quad (4.2.3a)$$

$$M_t^\Delta(v) = \frac{M_t^\Delta(\infty)(v\tau_t)^2}{(1 + (v\tau_t)^2)}, \quad M_t^D(v) = \frac{M_t^D(\infty)(v\tau_t)^2}{(1 + (v\tau_t)^2)}, \quad M_t^{TD}(v) = \frac{M_t^{TD}(\infty)(v\tau_t)^2}{(1 + (v\tau_t)^2)}, \quad (4.2.3b)$$

$$\text{где } M_t^\Delta(\infty) = \frac{1}{m}, \quad M_t^D(\infty) = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial P(\vec{x}, v)}{\partial n} \right)_T, \quad M_t^{TD}(\infty) = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial P(\vec{x}, v)}{\partial T} \right)_n \quad (4.2.4)$$

- соответствующие высокочастотные (статические) значения модулей упругости динамического процесса переноса массы.

Выражения (4.2.3) определяют динамические - частотнозависящие значения параметров переноса массы в простых жидкостях при релаксационных процессах с одним характерным временем релаксации $\tau_t = \frac{m}{\beta_t}$.

Если в исходном выражении (3.3.18) коэффициента при макроскопической скорости жидкости $u^\alpha(v)$ определить, как коэффициент конвективного переноса массы в место обобщённого коэффициента подвижности, получим выражение для обобщённого коэффициента конвекции жидкости - $\tilde{K}_t(iv) = ivn(v)\tilde{\Delta}_t(iv)$

$$K_t^K(v) = \frac{n(\vec{x}, v)\tau_t}{1 + (v\tau_t)^2}, \quad M_t^K(v) = \frac{n(\vec{x}, v)(v\tau_t)^2}{1 + (v\tau_t)^2}. \quad (4.2.5)$$

Из (4.2.5) следует, что при низкочастотных динамических процессах низкочастотный коэффициент конвективного переноса массы $K_t^K(0) = n(\vec{x}, v)\tau_t$, а

низкочастотный конвективный модуль упругости $M_t^k(0) = 0$. При высокочастотных динамических процессах, наоборот $K_t^k(\infty) = 0$, а $M_t^k(\infty) = n(v)$. При высокочастотных процессах жидкости ведут себя как твёрдое тело и в них конвективный перенос прекращается.

Как видно из (4.2.3) - (4.2.4), для исследования динамических коэффициентов массопереноса необходимо определение входящих в (4.2.4) значений производных давления $P_t(v)$ и значения коэффициента внутреннего трения жидкости β_t , которое определяется выражением $\beta_t = \frac{1}{3k_B T} \int_0^t \langle F(0)\tilde{F}(t) \rangle_o dt$.

Выражение для давления $P_t(v)$ определяется из (3.2.9) и для простых жидкостей принимает простой вид

$$P_t(T, n,) = nk_B T - \frac{n^2}{6} \int \frac{\partial \Phi_{ij}(x_{ij})}{\partial x_{ij}} x_{ij} g_o(x_{ij}) d\vec{x}_{ij}. \quad (4.2.6)$$

Определение равновесных корреляторов сила-сила $\langle F(0)\tilde{F}(t) \rangle_o$ довольно сложная задача и разными авторами решена по-разному. Видимо, одной из первых удачных попыток в этом направлении является работа [174], где на основе линейных траекторий и учёта короткодействующих взаимодействий коэффициент внутреннего трения выражается через пространственные Фурье-образы потенциала взаимодействия молекул и радиальной функции распределения. В работах [7,13] на основе анализа работы Кирквуда и [174] для β_t предлагается выражение

$$\beta_t^2 = \frac{\rho}{3} \int_0^\infty \nabla^2 \Phi(x_{ij}) g_o(x_{ij}) d\vec{x}_{ij}. \quad (4.2.7)$$

Выражение (4.2.7) широко используется при расчетах динамических коэффициентов переноса в простых жидкостях [22, 150-163].

Равновесные корреляторы случайных сил $\langle F(0)\tilde{F}(t) \rangle_o$ получены нами, как структурный элемент наших аналитических выражений. Здесь коррелируют значения случайных сил, взятые в разные моменты времени. Силы

межмолекулярного взаимодействия определяются как производные потенциальных энергий взаимодействия молекул по пространственным координатам - $F_i^\alpha = -\sum_{j \neq i=1}^N \frac{\partial \Phi_{ij}(x_{ij})}{\partial x_j}$. Потенциальные энергии взаимодействия молекул от времени не зависят. По независящим от времени потенциалов межмолекулярного взаимодействия определить зависящие от времени действующие на молекулы случайные силы невозможно.

Чтобы привести в соответствие имеющиеся потенциалы и силы, полагали, что за короткое время t между столкновениями взаимное расстояние взаимодействующих молекул успевает изменяться на малую величину $\Delta x_{ij} \approx \frac{p_{ij}}{m} t$. (это фактически является линейная траектория). Тогда, в линейном приближении действующая на молекулу сила успевает изменяться по времени по закону $\tilde{F}(t) = F(0) + \frac{\partial \tilde{F}(x_{ij})}{\partial x_{ij}} \frac{p_{ij}}{m} t + \dots$, следовательно,

$$\int_0^\tau \langle F(0) \tilde{F}(t_1) \rangle_o dt \approx \langle (F(0))^2 \rangle_o \tau + O(\tau^2), \quad (4.2.8)$$

где τ - промежуток времени, в течение которого полностью ослабевает корреляция между действующими на молекулы случайных сил. Для жидкостей согласно литературным данным она порядка $\tau \approx \check{\tau} 10^{-14}$ с. ($\check{\tau}$ - связанный с неопределённостью точного значения τ неизвестный множитель, который в наших выражениях входит, как подгоночный параметр, и может быть определён при сопоставлении конечных результатов с экспериментальными данными).

С учётом (4.2.8) в линейном приближение по τ для коэффициента внутреннего трения β_t получим простое выражение

$$\beta_t = \frac{\langle (F(0))^2 \rangle_o \tau}{3k_B T}. \quad (4.2.9)$$

Далее, исходя из (4.2.7) и (4.2.9), были проведены три варианта расчёта значений коэффициента внутреннего трения простых жидкостей [51-А, 63-А]:

1. усреднением $\langle (F(0))^2 \rangle_o$ в (4.2.9) по равновесному статистическому ансамблю Гиббса (2.4.8) без учета радиальной структуры жидкости для β_t было получено выражение

$$\beta_t = \frac{\tau}{24\pi k_B T} \frac{\int_0^\infty (\Phi'_{ij}(x_{ij}))^2 e^{-\frac{\Phi_{ij}(x_{ij})}{k_B T}} x_{ij}^2 dx_{ij}}{\int_0^\infty e^{-\frac{\Phi_{ij}(x_{ij})}{k_B T}} x_{ij}^2 dx_{ij}}. \quad (4.2.10)$$

2) усреднением (4.2.9) равновесным ансамблем Гиббса с учётом радиальной структуры в жидкостях для β_t определили выражение

$$\beta_t = \frac{2\pi n \tau}{3k_B T} \int_0^\infty (\Phi'(x_{ij}))^2 g_0(x_{ij}) x_{ij}^2 dx_{ij}. \quad (4.2.11)$$

При выводе (4.2.11) от многочастичных равновесных функций распределения молекул Гиббса переходили к двухчастичным, затем выразили двухчастичные функции распределения молекул через радиальную функцию распределения молекул согласно соотношению $f_2(\vec{q}_i, \vec{q}_j, t) = f_1(\vec{q}_i, t) f_1(\vec{q}_j, t) g_0(x_{ij})$, где $\vec{q}_i = \{\vec{x}_i; \vec{p}_i\}$ – набор переменных фазового пространства. Было учтено, что $n(\vec{x}, t) = \int f_1(\vec{q}_i, t) \prod_i d\vec{p}_i$ – плотность числа молекул.

3) численные расчёты по выражению (4.2.7).

Все три выражения коэффициентов внутреннего трения были приведены в удобные для проведения численных расчетов безразмерные формы [62-А, 63-А.]

$$\beta_t = B_0 \frac{1}{\tilde{T}} \frac{\int_0^\infty \left(\frac{\partial \tilde{\Phi}(r)}{\partial r}\right)^2 e^{-\frac{\tilde{\Phi}(r)}{\tilde{T}}} r^2 dr}{\int_0^\infty e^{-\frac{\tilde{\Phi}(r)}{\tilde{T}}} r^2 dr}, \quad B_0 = \frac{\epsilon \tau}{24\pi \sigma^2} \quad (4.2.12)$$

$$\beta_t = B \left(\tilde{n} \int_0^\infty \nabla^2 \tilde{\Phi}(r) g_0(r) r^2 dr \right)^{\frac{1}{2}}, \quad B = \left(\frac{8m\epsilon}{\sigma^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.2.13)$$

$$\beta_t = B_1 \frac{\tilde{n}}{\tilde{T}} \int_0^\infty \left(\frac{\partial \tilde{\Phi}(r)}{\partial r}\right)^2 g_0(r) r^2 dr, \quad B_1 = 4 \frac{\epsilon \tau}{\sigma^2} \quad (4.2.14)$$

где: $\tilde{\Phi}(r) = \frac{\Phi_{ij}(x_{ij})}{\epsilon}$ – безразмерное значение потенциальной энергии парного взаимодействия молекул; $\tilde{T} = \frac{k_B T}{\epsilon}$ – безразмерные значения температуры; $\tilde{n} = n \frac{\pi \sigma^3}{6}$ – безразмерные значения плотности жидкости; $r = \frac{x_{ij}}{\sigma}$ – безразмерное взаимное расстояние молекул; ϵ – энергетическая глубина потенциальной ямы; σ – эффективный диаметр молекул.

Выражения давления и его производных, которые необходимы для расчета модулей упругости динамического переноса массы в (4.2.4), были также

определены и приведены в удобной для проведения численных расчетов безразмерной форме

$$P_t(T, n) = B_2 \tilde{n} \tilde{T} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\tilde{n}}{\tilde{T}} \int \frac{\partial \tilde{\Phi}(r)}{\partial r} g_o(r) r^3 dr \right), \quad B_2 = \frac{6\epsilon}{\pi \sigma^3} \quad (4.2.15)$$

$$\left(\frac{\partial P(\tilde{x}, \nu)}{\partial n} \right)_T = B_3 \left(\tilde{T} - \frac{4\tilde{n}}{3} \int \frac{\partial \tilde{\Phi}(r)}{\partial r} g_o(r) r^3 dr \right), \quad B_3 = \epsilon \quad (4.2.16)$$

$$\left(\frac{\partial P(\tilde{x}, \nu)}{\partial T} \right)_n = B_4 \left(\tilde{n} - \frac{2}{3} \left(\frac{\tilde{n}}{\tilde{T}} \right)^2 \int \frac{\partial (\tilde{\Phi}(r))^2}{\partial r} g_o(r) r^3 dr \right), \quad B_4 = \frac{6k_B}{\pi \sigma^3}. \quad (4.2.17)$$

В выражениях (4.2.12) – (4.2.16) задача проведения численного расчёта значений β_t теперь связана с задачей определения и выбора потенциала межмолекулярного взаимодействия $\tilde{\Phi}(r)$ и равновесной радиальной функции распределения $g_o(r)$.

Здесь и далее при выборе $g_o(r)$ будем исходить из схемы в наших работах [31-А, 32-А], где для жидкой системы из упругих шаров было определено

$$\tilde{\Phi}(r) = \begin{cases} \infty, & \text{если } r \leq 1; \\ \left(\frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6} \right), & \text{если } 1 < r < \infty. \end{cases} \quad (4.2.18)$$

$$g_o(r) = \begin{cases} y(1), & r \leq 1 \\ e^{-\frac{\tilde{\Phi}(r)}{\tilde{T}}} y(r) & 1 \leq r \leq 2 \\ e^{-\frac{\tilde{\Phi}(r)}{\tilde{T}}} & r > 2, \end{cases} \quad (4.2.19)$$

$y(r)$ - бинарная функция распределения двух полостей, для которой на расстояниях $1 < r < 2$ было использовано выражение Вердхейма [31-А, 175]. Для контактного значения $y(r)$ на расстояниях $1 \leq r$ было выбрано выражение Карнахана и Старлинга [31-А, 22]

$$y(1) = \frac{2 - \rho^*}{2(1 - \rho^*)^3}. \quad (4.2.20)$$

Приведенные в настоящем разделе выражения и информации позволяют провести численные расчёты зависимостей динамических коэффициентов массопереноса в конкретных простых одноатомных жидкостях от температуры, плотности (давления) и от частоты внешнего возмущения.

4.3. Численные расчёты зависимости параметров динамического процесса переноса массы в жидком аргоне от температуры, плотности и частоты.

С целью иллюстрации возможности описания свойства динамических параметров переноса массы в простых одноатомных жидкостях с помощью приведённых в предыдущих разделах главы результатов рассмотрим их применение для описания параметров переноса массы в жидком аргоне. Выбор жидкого аргона связан с тем, что его теплофизические свойства достаточно хорошо исследованы, и проведены вычисления его различных теплофизических параметров [85,149,154,267,268].

В таблице 4.1 приведено значение молекулярных параметров жидкого аргона и соответствующие этим параметрам значения множителей $B_1 - B_4$ из выражения (4.3.12) – (4.3.17). Один из сложных моментов, численных расчётов, это определение значения вычисляемых параметров при заданных, реальных и связанных в данный момент друг с другом термодинамических параметров состояния. Из-за отсутствия точных уравнений состояния, позволяющих определить взаимно связанные и согласованные значения термодинамических параметров состояния конкретных жидкостей, мы брали такие значения термодинамических параметров из экспериментальных результатов.

Таблица 4.1. Значение молекулярных параметров и постоянных множителей B_1, B_2, B_3 для жидкого аргона

Масса молекулы $m \cdot 10^{27}$, кг	Диаметр молекулы $\sigma \cdot 10^{10}$, м	$\epsilon = 4\epsilon \cdot 10^{21}$, Дж	$B_1 \cdot 10^{14}$, кг/с	$B_2 \cdot 10^8$ Па	$B_3 \cdot 10^{14}$ (кг/с) ²	$B_4 \cdot 10^5$, Па/К
66,341	3,405	6,612	0,229	2.3	6,612	6,8

Например, для жидкого аргона экспериментально согласованные значения плотности и температуры при соответствующих значениях давлений заимствовали из экспериментальных результатов [83,84,123], которые представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Экспериментально согласованные значения давления, плотности, температуры для жидкого аргона [123]

$P, 10^5 \text{Па}$	400	300	200	100	80	60	40	20	10
$\rho, \text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	1429	1429	1426	1404	1400	1391	1387	1381	1378
$\tilde{\rho} = \frac{\pi \sigma^3 \rho}{6m}$	0.446	0.446	0.445	0.438	0.437	0.434	0.433	0.431	0.430
$T, \text{К}$	86	90	100	110	120	130	140	145	150
$\tilde{T} = kT/\varepsilon$	0.718	0.751	0.835	0.919	1.002	1.085	1.169	1.211	1.253

Следует отметить, что приведённые в диссертации результаты численных расчётов были проведены и получены в разное время разными методами и способами. Большинство из наших расчётов последнее время проводилось на базе компьютерных пакетных программ Математика 7 и EXSEL. Более ранние расчёты проводились с использованием доступных в своё время методами и оборудованиями. С другой стороны, сопоставление результатов, численных расчётов одних и тех же параметров, проведённых в разные времена разными методами, укрепляет достоверность полученных результатов. С целью оценки степени достоверности и обоснованности получаемых результатов, по мере возможности сравнивали численные теоретические результаты с экспериментальными данными и с результатами других известных теорий.

Результаты численных расчётов зависимости коэффициента внутреннего трения жидкого аргона β_t от температуры и на основе выражения (4.2.10) показали заниженные почти на два порядка значения [63-А]. Результаты от плотности не зависели. В литературе также отмечается, что расчёты теплофизических параметров, проведённых без учёта радиальной структуры жидкостей, дают заниженные газовые результаты.

Результаты численных расчётов β_t по формулам (4.2.13) и (4.2.14) оказались близкими друг другу и к экспериментальными данными. Так как выражение (4.2.14) было получено нами и входит в аналитические выражения динамических параметров переноса жидкостей, здесь и далее для расчётов β_t используем выражение (4.2.14). В таблице 4.3 приведены результаты численного расчёта зависимости коэффициента внутреннего трения жидкого аргона β_t от температуры и плотности по формуле (4.2.14). В таблице заметно увеличение

значения $\beta_t(\rho)$ с ростом плотности, что вполне соответствует установленным свойствам внутреннего трения жидкостей

Таблица 4.3. Результаты численного расчёта зависимости коэффициента внутреннего трения жидкого аргона ($\beta_t \cdot 10^{13}, \frac{\text{кг}}{\text{с}}$) от температуры и плотности

Т, К	Плотность $\rho, \text{кг/м}^3$								Эксперимент
	1402	1377	1312	1240	1160	1065	1031	968	
86	4,8726	4,7218	4,3538	3,9813	3,6038	3,1966	3,0601	2,8185	
90	4,8318	4,6753	4,2951	3,9127	3,5278	3,1158	2,9785	2,7363	5.0100
100	4,7733	4,6045	4,1974	3,7927	3,3907	2,9666	2,8268	2,5823	
110	4,7572	4,5778	4,1474	3,7232	3,3055	2,8696	2,7271	2,4792	
120	4,7674	4,5788	4,1278	3,6858	3,2537	2,8063	2,6609	2,4091	3.130
130	4,7941	4,5972	4,1276	3,6695	3,2239	2,7654	2,6170	2,3611	2,940
135	4,8115	4,6108	4,1326	3,6669	3,2149	2,7510	2,6012	2,3432	
140	4,8308	4,6264	4,1400	3,6670	3,2088	2,7397	2,5885	2,3284	

Уменьшение $\beta_t(T)$ с ростом температуры также согласуется с имеющимися в литературе информацией о температурной зависимости коэффициента внутреннего трения жидкостей [12,13,174] и с экспериментальными данными (см. последний столбец таблицы 4.3.)

Более слабая зависимость $\beta_t(T)$ при фиксированных значениях плотности (значение $\beta_t(T)$ по столбцам), чем при экспериментально согласованных значениях ρ и T (диагональные значения $\beta_t(T)$ по таблице), говорит об определяющей роли молекулярных взаимодействий в формировании характера зависимости теплофизических параметров жидкостей, в том числе коэффициента внутреннего трения от температуры. Здесь для коэффициента внутреннего трения и дальше будет заметно и для других параметров переноса близкие к экспериментальным данным являются теоретические значения этих параметров при экспериментально согласованных значений (ЭСЗ) температуры, плотности и давления, т.е. по таблице 4.2.

В таблице 4.4 представлены результаты численного расчёта зависимости характерного времени трансляционной релаксации ($\tau_t = \frac{m}{\beta_t}$) от температуры и плотности с использованием значения β_t из таблицы 4.3. Из таблицы видно, что с ростом температуры значение характерного времени трансляционной релаксации растёт, и при согласованных значениях плотности и температуры гораздо сильнее. Это естественно, потому что свойства времени релаксации

определяются через свойства коэффициента внутреннего трения, и особенности температурной зависимости τ_t и β_t будут одинаковыми, только взаимно обратными.

Таблица 4.4. Зависимость времени трансляционной релаксации жидкого аргона от температуры и плотности ($\tau_t = \frac{m}{\beta_t} \cdot 10^{13}, c$)

Т, К	Плотность $\rho, \text{кг/м}^3$							
	1402	1377	1312	1240	1160	1065	1031	968
86	1,3566	1,3999	1,5182	1,6603	1,8342	2,0678	2,1601	2,3452
90	1,3680	1,4138	1,5390	1,6894	1,8737	2,1214	2,2192	2,4157
100	1,3848	1,4356	1,5748	1,7428	1,9494	2,2281	2,3383	2,5597
110	1,3895	1,4439	1,5938	1,7754	1,9997	2,3035	2,4238	2,6662
120	1,3865	1,4436	1,6013	1,7934	2,0315	2,3554	2,4841	2,7438
130	1,3788	1,4378	1,6014	1,8013	2,0503	2,3903	2,5258	2,7995
135	1,3738	1,4336	1,5995	1,8026	2,0561	2,4028	2,5411	2,8209
140	1,3683	1,4288	1,5966	1,8026	2,0600	2,4127	2,5536	2,8389

Согласно литературным информациям увеличение времени релаксации с ростом температуры говорит о термической природе релаксационного процесса [129,30-А]. Уменьшение значения $\tau_t(\rho)$ с увеличением плотности также закономерно. В газах, где значение плотности незначительно, значения τ_t самые большие. На рис. 4.1 приведены результаты численного расчёта зависимости β_t и τ_t от температуры согласно таблицам 4.3 и 4.4 при трех

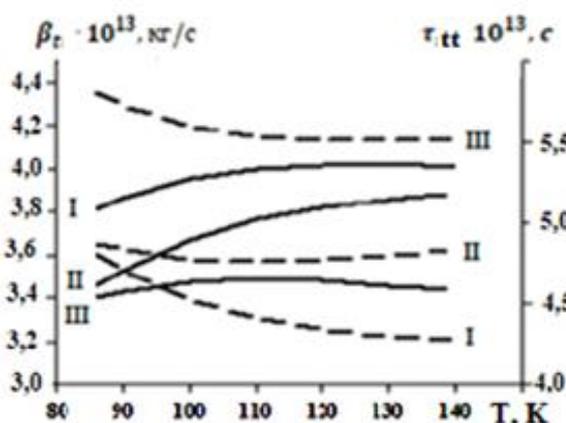


Рис.4.1. Температурные зависимости коэффициента внутреннего трения (пункт. линии) и времени релаксации (сплош. линии) для жидкого аргона, при плотностях (кг/м^3): I - 1160; II - 1312; III – 1402.

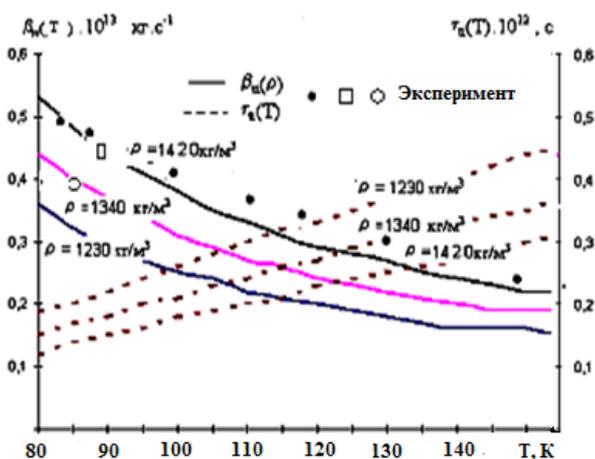


Рис.4.2. Зависимость коэффициента внутреннего трения (β_t - сплошные линии) и времени трансляционной релаксации (τ_t - пунктирные кривые) от температуры для жидкого аргона, при трех значениях плотности.

фиксированных значениях плотности.

На графиках рисунков явно заметны вышеупомянутые особенности $\beta_t(T)$ и $\tau_t(T)$ при фиксированных плотностях. Видны относительно слабые зависимости $\beta_t(T)$ и $\tau_t(T)$ при фиксированных значениях плотности, особенно при больших значениях ρ , где даже ощущается тенденция к изменению характера температурной зависимости на обратное. При согласованных значениях плотности и температуры (диагональные значения таблиц 4.3 и 4.4,) характер зависимости $\beta_t(T)$ и $\tau_t(T)$ более интенсивный и устойчивый по всему диапазону изменения температуры.

Аналогичные свойства $\beta_t(T)$ и $\tau_t(T)$ были отмечены и в наших ранних работах [13-А,47-А,51-А], где вычисления β_t по выражению (3.4.14) были проведены на ЭВМ старого поколения типа IBM 286 с использованием пакета Q-BASIC. С целью сопоставления эти результаты приведены на рис. 4.2. На этом рисунке нанесены результаты экспериментальных исследований (\square, \circ) и машинных моделирований (\bullet).

Согласно литературным данным характер зависимости теплофизических параметров, в том числе параметры переноса для газов и жидкостей отличаются, они в ряде случаев даже взаимно обратные. Например, с ростом температуры вязкость газов увеличивается, а вязкость жидкостей уменьшается. Это объясняется тем, что в определении характера температурной зависимости теплофизических свойств жидкостей, в том числе параметров переноса определяющую роль играют взаимодействия молекул, а в газах их тепловое движение.

При фиксированных плотностях (изохорные процессы) с повышением температуры объем жидкости не может расширяться, следовательно, взаимное расстояние молекул не может увеличиваться, в результате значение энергии взаимодействия, которое является причиной формирования вязкости жидкостей с ростом температуры, также не уменьшается (механизм Бачинского). Увеличение температуры при фиксированных плотностях, с другой стороны,

приводит к усилению теплового движения молекул и превалированию газового механизма. К этому вопросу будем возвращаться далее при рассмотрении вязкоупругих свойств жидкостей.

Сейчас, чтобы проверить обоснованность данного предположения, рассмотрим зависимость изобарных значений β_t и τ_t от температуры. Для этого в расчётных формулах для β_t и τ_t от переменных (n, T) переходим к переменным (P, T) . Используя законы идеального газа $P = nkT$ для безразмерной плотности жидкого аргона используем выражение $\tilde{n} = \frac{\bar{P}}{3200\bar{T}}$ (в ранних работах [51-А,63-А] $\tilde{n} = \frac{\bar{P}}{800\bar{T}}$, потому что тогда для энергетического параметра обезразмеривания потенциала Леннарда - Джонса использовали ϵ , а в настоящей работе использована $\epsilon = 4\epsilon$).

Если, вышеприведённые рассуждения обоснованные и наши аналитические выражения правильно отражают свойства простых жидкостей, тогда при фиксированных значениях давления (изобарные процессы), где объём жидкости может свободно изменяться, закономерность уменьшения $\beta_t(T)$ и увеличения $\tau_t(T)$ с ростом температуры должна сохраняться при любых значениях давления и по всему диапазону изменения температуры.

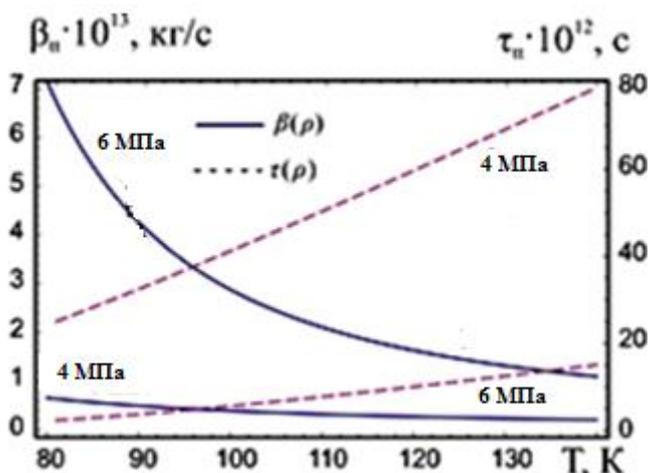


Рис. 4.3 Температурная зависимость коэффициента внутреннего трения (β_t) и времени трансляционной релаксации (τ_{tt}) для жидкого аргона, при давлениях: $40 \cdot 10^5$ Па и $60,5 \cdot 10^5$ Па.

Приведённые на рис. 4.3 результаты расчёта температурной зависимости $\beta_t(T)$ и $\tau_{tt}(T)$ при двух фиксированных значениях давления ($P_1 = 40 \cdot 10^5$ Па и $P_2 = 60,5 \cdot 10^5$ Па) подтверждают эти предположения. Из рис. 4.3 также следует, что наши аналитические выражения лучше отражают «жидкостную природу» исследуемых объектов, при высоких значениях давления (см. кривой при $P_2 = 60,5 \cdot 10^5$ Па).

Теперь, используя значения коэффициента внутреннего трения и времени трансляционной релаксации простых жидкостей β_t и τ_t , можно исследовать закономерности зависимости других параметров динамического переноса массы в этих жидкостях от температуры, плотности и частоты.

Таблица 4.5. Зависимость коэффициента подвижности жидкого аргона ($\Delta_t, 10^{13} \frac{c}{кг}$) от температуры и плотности

Т,К	Плотность $\rho, кг/м^3$							
	1402	1377	1312	1240	1160	1065	1031	968
86	0,2045	0,2110	0,2289	0,2503	0,2764	0,3117	0,3256	0,3535
90	0,2062	0,2131	0,2320	0,2547	0,2824	0,3198	0,3345	0,3641
100	0,2087	0,2164	0,2374	0,2627	0,2939	0,3359	0,3525	0,3859
110	0,2095	0,2177	0,2402	0,2676	0,3014	0,3419	0,3654	0,4019
120	0,2090	0,2176	0,2414	0,2703	0,3062	0,3424	0,3745	0,4136
130	0,2080	0,2167	0,2414	0,2715	0,3091	0,3473	0,3807	0,4220
135	0,2071	0,2161	0,2411	0,2717	0,3099	0,3622	0,3831	0,4252
140	0,2062	0,2154	0,2407	0,2717	0,3105	0,3637	0,3849	0,4279

В частности, используя значения β_t для жидкого аргона (табл.4.3.), можно легко определить зависимость значения коэффициента подвижности жидкого аргона $\Delta_t = \frac{1}{\beta_t}$ от температуры и плотности. Результаты расчета приведены в таблице 4.5. Закономерность зависимости коэффициента подвижности жидкостей Δ_t от температуры и плотности должна быть такой же, как у характерного времени релаксации τ_t . Поэтому повторно их обсуждать не будем.

Таблица 4.6. Результаты численного расчёта зависимости низкочастотных значений коэффициента диффузии жидкого аргона ($D_t, 10^{-8} \frac{м^2}{с}$) от температуры и плотности

Т,К	Плотность $\rho, кг/м^3$								Эксп. [12]
	1402	1377	1312	1240	1160	1065	1031	968	
86	0,2436	0,2513	0,2726	0,2981	0,3293	0,3713	0,3878	0,4211	0,190
90	0,2570	0,2657	0,2892	0,3174	0,3521	0,3986	0,4170	0,4539	0,235
100	0,2891	0,2997	0,3288	0,3639	0,4070	0,4652	0,4882	0,5344	0,345
110	0,3191	0,3316	0,3660	0,4077	0,4592	0,5290	0,5566	0,6123	
120	0,3474	0,3617	0,4012	0,4493	0,5090	0,5901	0,6223	0,6874	
130	0,3742	0,3902	0,4346	0,4889	0,5565	0,6487	0,6855	0,7598	
135	0,3872	0,4041	0,4508	0,5081	0,5795	0,6772	0,7162	0,7951	
140	0,3999	0,4176	0,4667	0,5269	0,6021	0,7052	0,7464	0,8298	

В третьей главе было показано, что, умножая коэффициент подвижности жидкостей на $k_B T$ для коэффициента диффузии, получим выражение $D_t = \frac{k_B T}{\beta_t}$. Результаты численного расчёта D_t от температуры и плотности по этому выражению приведены в таблице 4.6. Из таблицы следует, что порядок и численные значения коэффициента диффузии жидкого аргона, рассчитанного по формуле (3.4.6), совпадают с порядком

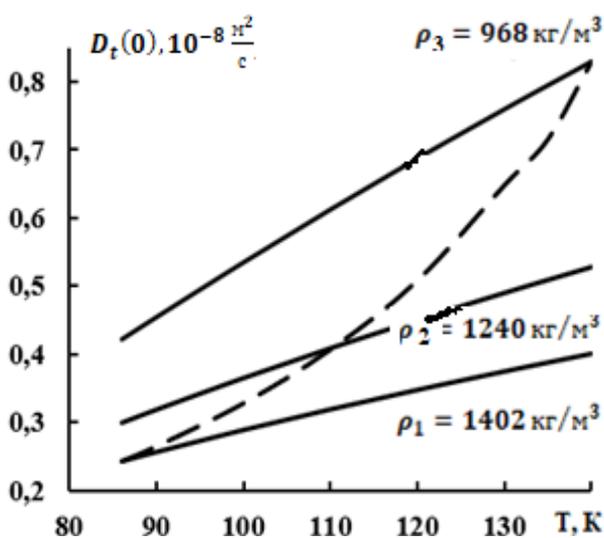


Рис. 4.4. Температурная зависимость коэффициента диффузии жидкого аргона от температуры при трех значениях плотности – сплошные линии и при ЭСЗ плотности и температуры – пунктирная линия.

ЭСЗ (пунктирная линия).

Зависимость изохорных значений коэффициента диффузии от температуры почти линейная. При согласованных значениях температуры и плотности температурная зависимость D_t усиливается, и становится существенно нелинейной. В литературе часто отмечается, что роль взаимодействия молекул в переносе массы и в диффузионные процессы незначительна. Масса переносится физическим перемещением и пресечением молекул выделенной площади, а не взаимодействием молекул. Видимо, это не совсем так. В результате взаимодействия движение молекул становятся коррелированными. Каждая молекула при своём движении как бы вовлекает другие соседние молекулы и создаёт

экспериментальных данных из [12], но количественно они незначительно большие. К сожалению, в [12] не указано при какой плотности проведены измерения.

На рис. 4.4 приведена закономерность зависимости коэффициента диффузии жидкого аргона от температуры при трёх значениях плотности (сплошные линии) и при

эффект сплошной среды. Поэтому форма и взаимодействие молекул, а также структура жидкости сильно влияют на процесс переноса массы в жидкостях.

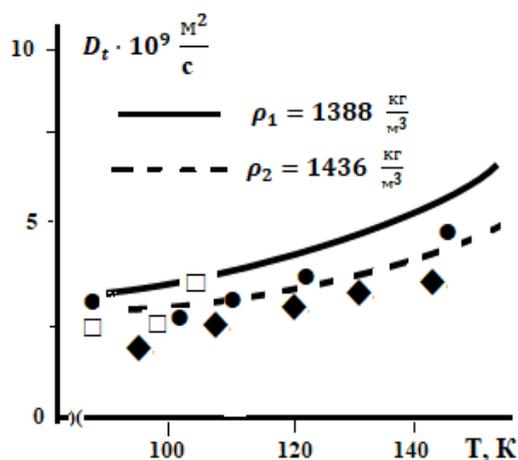


Рис.4.5. Результаты численного расчета зависимости коэффициента диффузии жидкого аргона от температуры при двух значениях плотности, с учетом вклада радиальной структуры жидкости

обзора [179].

Как видно из рис.4.5 с учётом радиальной структуры и использования более реального уравнения состояния, согласия наших теоретических результатов, особенно при высоких плотностях с экспериментальными данными улучшаются. Чтобы провести численные расчёты зависимости низкочастотных значений динамических коэффициентов термодиффузии, диффузии, конвекции, а также соответствующих им динамических модулей упругости от изменения термодинамических параметров состояния на основе общих исходных выражений (4.2.3), напишем их асимптотические значения в виде

$$D_t(0) = \tau_t M_t^D(\infty), D_t^T(0) = \tau_t M_t^{TD}(\infty), K_t(0) = \tau_t M_t^K(\infty), \quad (4.3.1)$$

$$M_t^D(\infty) = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial P(\vec{x}, \nu)}{\partial n} \right)_T, M_t^{TD}(\infty) = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial P(\vec{x}, \nu)}{\partial T} \right)_n, M_t^K(\infty) = n. \quad (4.3.2)$$

Значения характерного времени трансляционной релаксации можно взять по таблице 4.4. Производные давления можно вычислить по выражениям

На рис. 4.5 приведены результаты численного расчёта температурной зависимости низкочастотных значений коэффициента диффузии жидкого аргона при двух значениях температур с использованием уравнений состояния жидкости (производных давления по плотности и температуре [63,5-А,50-А,]. Здесь, на рис.4.5 ● - результаты машинного моделирования [135-138], а ◆, □ - экспериментальные результаты из

(4.2.16), (4.2.17) с использованием значения молекулярных параметров и постоянных множителей из таблицы 4.1.

Результаты численного расчёта зависимости диффузионного модуля упругости жидкого аргона от температуры и плотности по этим информациям приведены в таблице 4.7. а температурная зависимость $M_t^D(\infty)$ при трех фиксированных значениях плотности и ЭСЗ на рис. 4.6.

Таблица 4.7. Зависимость модуля диффузионной упругости жидкого аргона ($M_t^D(\infty), 10^5 \text{ М}^2/\text{с}^2$) от температуры и плотности

Темпер. Т, К	Плотность $\rho, \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$							
	1402	1377	1312	1240	1160	1065	1031	968
86	1,1009	1,1053	1,1166	1,1300	1,1480	1,1776	1,1916	1,2238
90	1,1194	1,1281	1,1506	1,1765	1,2090	1,2573	1,2785	1,3251
100	1,1549	1,1732	1,2215	1,2777	1,3465	1,4430	1,4832	1,5687
110	1,1795	1,2059	1,2769	1,3610	1,4646	1,6096	1,6695	1,7959
120	1,1970	1,2304	1,3211	1,4303	1,5667	1,7588	1,8384	2,0062
130	1,2101	1,2494	1,3574	1,4892	1,6558	1,8930	1,9917	2,2003
135	1,2157	1,2576	1,3734	1,5156	1,6965	1,9552	2,0632	2,2918
140	1,2207	1,2651	1,3883	1,5404	1,7350	2,0146	2,1318	2,3799

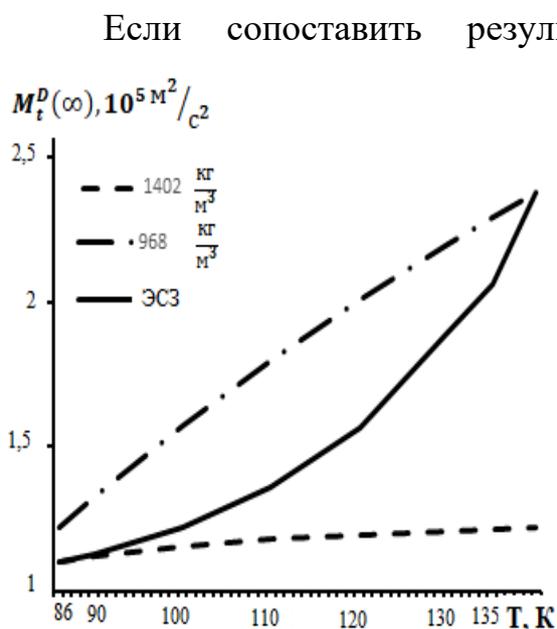


Рис.4.6. Температурная зависимость высокочастотного значения модуля диффузионной упругости жидкого аргона от температуры, при двух фиксированных значениях плотности (прерывистые линии) и ЭСЗ (сплошная линия).

Если сопоставить результаты численных расчётов зависимости коэффициента диффузии жидкого аргона $D_t(0)$ в таблице 4.5 и на рис.4.4. с результатами численного расчета аналогичных зависимостей динамического модуля диффузионной упругости $M_t^D(\infty)$, в таблице 4.7 и на рис.4.6, увидим, что они качественно одинаковые. Это является подтверждением отмеченного в третьей главе и существующего в литературе мнения о том, что характер зависимости диссипативных и упругих частей динамических параметров переноса в жидкостях от изменения термодинамических параметров состояния

должен быть одинаковым. Кроме того, из этого следует, что в формировании характера закономерности зависимости динамических параметров переноса от изменения термодинамических параметров состояния определяющую роль играет структура жидкостей, учитываемая через уравнение состояния в модулях упругости.

На рис. 4.4 зависимость $D_t(T)$ гораздо сильнее, чем зависимость $M_t^D(T)$ на рис. 4.6, что является следствием влияния времени трансляционной релаксации τ_t , которая также увеличивается с ростом температуры. Одинаковы зависимости $D_t(\rho)$ и $M_t^D(\rho)$, однако, трудно словесно и логически объяснить увеличение значения упругости жидкости (даже диффузионного) с уменьшением плотности в таблице 4.7.

В таблице 4.8 и на рис. 4.7, приведены результаты численного расчёта

Таблица 4.8. Зависимость низкочастотных значений коэффициента термической диффузии ($D_t^T, 10^{18} \text{ м}^2/\text{Кс}$)

Т, К	Плотность $\rho, \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$							
	1402	1377	1312	1240	1160	1065	1031	968
	Коэффициент термической диффузии							
86			2,1188	4,8898	7,6163	10,4091	11,2990	12,8041
90			3,6491	6,2084	8,7503	11,3815	12,2265	13,6640
100	3,5966	4,4542	6,5805	8,7623	10,9758	13,3232	14,0910	15,4152
110	5,9926	6,7363	8,6004	10,5449	12,5539	14,7301	15,4535	16,7164
120	7,6546	8,3234	10,0150	11,8042	13,6818	15,7531	16,4512	17,6830
130	8,8274	9,4448	11,0183	12,7022	14,4927	16,4987	17,1829	18,4011
135	9,2814	9,8791	11,4072	13,0509	14,8090	16,7921	17,4720	18,6875
140	9,6667	10,2475	11,7371	13,3470	15,0779	17,0429	17,7198	18,9344
	Модуль термодиффузионной упругости ($M_t^{TD}, 10^{30} \text{ м}^2/\text{Кс}^2$)							
86			7,5875	19,1488	32,9505	50,7700	57,5679	70,8279
90			13,2464	24,7388	38,6717	56,9523	64,0015	77,8565
100	11,7478	15,0821	24,4433	36,0204	50,4694	70,0206	77,7180	93,0741
110	19,6404	22,9427	32,3311	44,1581	59,2138	80,0315	88,3503	105,1280
120	25,0335	28,3422	37,8282	49,9326	65,5621	87,5217	96,3955	114,4420
130	28,7082	32,0319	41,6192	53,9696	70,0891	93,0201	102,3680	121,5070
135	30,0754	33,4060	43,0365	55,4911	71,8196	95,1700	104,7250	124,3430
140	31,1990	34,5349	44,2022	56,7477	73,2615	96,9891	106,7320	126,7870

зависимости коэффициента термической диффузии D_t^T и модуля термодиффузионной упругости M_t^{TD} жидкого аргона от температуры и плотности. Здесь также имеют место те же закономерности, что и для коэффициента диффузии и диффузионного модуля упругости. Только первые

четыре значения таблицы 4.7 оказались неправильно рассчитанными: - со знаками минус и с заниженными значениями. Поэтому кривые при плотности $\rho_1 = 1402 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ и ЭСЗ пересекли ось температуры.

Аналогичные расчёты были проведены и для значения коэффициента конвекции и конвективного модуля упругости жидкого аргона. Они по характеру почти такие же, как у других параметров динамического переноса массы в жидком аргоне. Мы их здесь в тексте не привели.

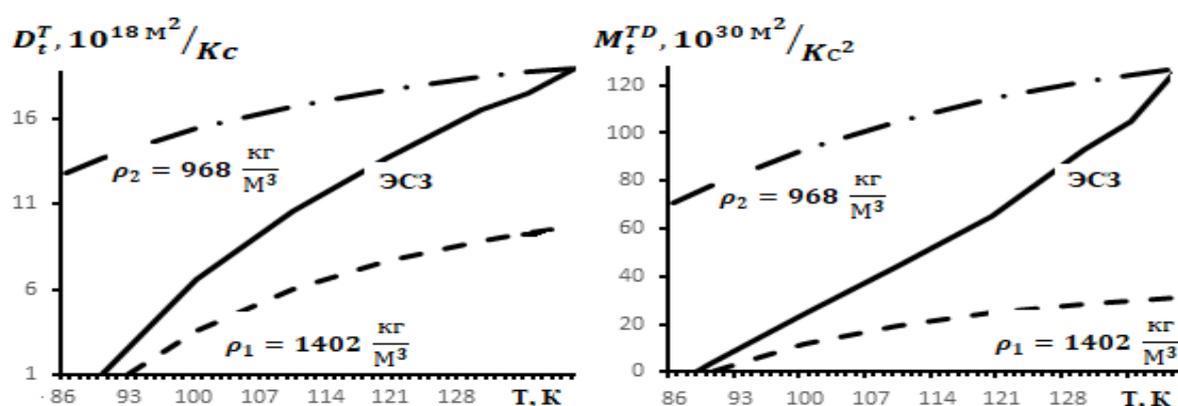


Рис. 4.7. Зависимость низкочастотных значений коэффициента термической диффузии (D_t^T) и высокочастотных значений модуля термодиффузионной упругости (M_t^{TD}) жидкого аргона от температуры при двух значениях плотности и ЭСЗ.

4.4. Исследование динамических вязкоупругих свойств простых жидкостей - жидкого аргона

Во втором разделе главы было отмечено, что выражение (4.2.7а)

$$\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \nu) = \frac{\tau_{tt}}{(1+iv\tau_{tt})} A_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \nu), \quad (4.4.1)$$

где определяющую роль играют трансляционные релаксационные процессы, позволяет описать динамические вязкоупругие свойства простых жидкостей, состоящих из гладких упругих сферических молекул [9-А, 20-А, 21-А, 23-А, 51-А, 62-А]. Входящий в (4.4.1) гидродинамический источник $A_t^{\alpha\beta}$ определяется выражением (3.2.7а), которой для простых жидкостей можно записать в виде

$$A_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) = - \left[P_t - \frac{P_t}{2c_V} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T} \right)_n \right] \left\{ \frac{\partial u^\alpha(\vec{x}, t)}{\partial x^\beta} \right\} - \left[\frac{5}{2} P_t - n \left(\frac{\partial P_t}{\partial n} \right)_T - \frac{(e+P_t)}{c_V} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T} \right)_n \right] \delta^{\alpha\beta} \left(\frac{\partial u^\gamma(\vec{x}, t)}{\partial x^\gamma} \right). \quad (4.4.2)$$

Заметим, что в выражениях (4.4.1) и (4.4.2) в отличие от (4.2.7а) и (3.2.7а) члены, связанные с угловыми переменными, опущены.

Вставляя (4.4.2) в (4.4.1), определяя затем реальные и мнимые части коэффициентов при градиентах скоростей с учётом выражений (4.1.4) и (4.1.5) для динамических коэффициентов сдвиговой вязкости ($\eta_s(\nu)$), объёмной вязкости ($\eta_V(\nu)$), а также и для соответствующих им динамических модулей упругости ($\mu_s(\nu)$ и $\mu_V(\nu)$), находим следующие выражения:

$$\eta_{s\,tt}(\nu) = \frac{\mu_{s\,tt}(\infty)\tau_{tt}}{1+(\nu\tau_{tt})^2}; \quad \eta_{V\,tt}(\nu) = \frac{\mu_{V\,tt}(\infty)\tau_{tt}}{1+(\nu\tau_{tt})^2}; \quad (4.4.3)$$

$$\mu_{s\,tt}(\nu) = \frac{\mu_{s\,tt}(\infty)(\nu\tau_{tt})^2}{1+(\nu\tau_{tt})^2}; \quad \mu_{V\,tt}(\nu) = \frac{\mu_{V\,tt}(\infty)(\nu\tau_{tt})^2}{1+(\nu\tau_{tt})^2}. \quad (4.4.4)$$

$$\text{Здесь: } \mu_{s\,tt}(\infty) = P_t - \frac{P_t}{2c_V} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T} \right)_n; \quad \mu_{V\,tt}(\infty) = \frac{5}{2} P_t - n \left(\frac{\partial P_t}{\partial n} \right)_T - \frac{(e+P_t)}{c_V} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T} \right)_n; \quad (4.4.5)$$

представляют высокочастотные (статические) значения модулей упругости простых жидкостей; $\tau_{tt} = \frac{5}{3} \tau_t$ – характерное время релаксации вязкоупругих параметров простых жидкостей, где $\tau_t = \frac{m}{\beta_t}$, а β_t определяется выражением (4.2.14). Входящие в (4.4.5) давление P_t и производные давления $\left(\frac{\partial P_t}{\partial n} \right)_T$ и $\left(\frac{\partial P_t}{\partial T} \right)_n$ для простых жидкостей определяются выражениями (4.2.15) - (4.2.17).

Так как значения и свойства β_t и τ_t для одноатомных жидкостей (жидкого аргона) были подробно исследованы в предыдущем параграфе, анализом свойства входящего в (4.4.3) и (4.4.4) характерного времени релаксации вязкоупругих параметров жидкости $\tau_{tt} = \frac{5}{3} \tau_t$ в этом параграфе повторно заниматься не будем.

Значения входящих в (4.4.5), плотность внутренней энергии (e) и теплоёмкость жидкости при постоянном объеме $c_V = \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_n$ - определим на основе калорического уравнения состояния (3.2.8), которое для простых жидкостей в безразмерной форме можно записать в виде

$$e(T, \rho) = C_1 \tilde{n} \tilde{T} \left(1 + 8 \frac{\tilde{n}}{\tilde{T}} \int \tilde{\Phi}(r) g_o(r) r^2 dr \right), \quad C_1 = \frac{9\epsilon}{\pi\sigma^3} \quad (4.4.6)$$

Отсюда для теплоёмкости жидкости при постоянном объёме находим

$$C_V = \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_n = C_2 \tilde{n} \left(1 + 8 \frac{\tilde{n}}{\tilde{T}^2} \int \left(\tilde{\Phi}(r) \right)^2 g_o(r) r^2 dr \right), \quad C_2 = \frac{9k_B}{\pi\sigma^3}. \quad (4.4.7)$$

При выводе (4.4.7) из (4.4.6) была учтена экспоненциальная зависимость $g_o(r)$ от температуры согласно (4.2.19). По выражению (4.4.7) можно провести численный расчёт зависимости теплоёмкости простых жидкостей при постоянном объёме от температуры $C_V(T)$. Можно показать, что выражение (4.4.7) является микроскопическим выражением теплоёмкости простых жидкостей и качественно правильно отражает зависимость теплоёмкости одноатомных жидкостей от температуры и плотности. К анализу выражения типа (4.4.7) вернёмся ещё в 6 главе, здесь отметим, что оценочные расчёты $C_V(T)$ на основе (4.4.7) показали близкие к справочным данным [74] результаты.

Для определения плотности внутренней энергии (e) и теплоёмкости единицы объема (C_V) будем исходить из выражения (4.4.6) и (4.4.7), где для жидкого аргона: $C_1 = 4,8 \cdot 10^8, \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3}$; $C_2 = 10 \cdot 10^5, \frac{\text{Дж}}{\text{К м}^3}$.

В качестве потенциала межмолекулярного взаимодействия молекул $\tilde{\Phi}(r)$ и равновесной радиальной функции распределения молекул $g_o(r)$ используем выражения (4.2.18) и (4.2.19).

Ниже в таблице 4.8 приведены результаты численного расчёта зависимости низкочастотного значения динамической сдвиговой вязкости жидкого аргона от температуры и плотности по формулам (4.4.3). В последнем столбце показаны результаты экспериментального определения сдвиговой вязкости жидкого аргона по работам [89, 128]. Уменьшение значения сдвиговой вязкости с ростом температуры и её увеличение с ростом плотности соответствует природе вязкости жидкостей. Более близкие к экспериментальным результатам значения теоретических расчётов в таблице 4.8 наблюдается при экспериментально-согласованных значениях температуры и плотности (диагональные значения).

Таблица 4.8. Численный расчёт зависимости низкочастотных значений сдвиговой вязкости жидкого аргона от температуры и плотности

ρ, T, K	1402 кг/м ³	1377 кг/м ³	1312 кг/м ³	1240 кг/м ³	1160 кг/м ³	1065 кг/м ³	1031 кг/м ³	968 кг/м ³	Эксп. [89]
86	0,2725	0,2576	0,2215	0,1857	0,1508	0,1154	0,1042	0,0853	0,272
90	0,2605	0,2467	0,2131	0,1797	0,1468	0,1132	0,1025	0,0844	0,245
100	0,2347	0,2231	0,1948	0,1661	0,1375	0,1079	0,0983	0,0821	0,199
110	0,2136	0,2038	0,1794	0,1545	0,1294	0,1030	0,0944	0,0797	0,155
120	0,1962	0,1877	0,1664	0,1445	0,1222	0,0985	0,0908	0,0774	0,123
130	0,1816	0,1741	0,1554	0,1359	0,1159	0,0945	0,0874	0,0752	0,092
135	0,1752	0,1681	0,1504	0,1320	0,1130	0,0926	0,0859	0,0742	0,079
140	0,1692	0,1626	0,1459	0,1284	0,1103	0,0908	0,0844	0,0731	0,073

В параграфе 3.2 была отмечена корректировка выражения гидродинамического источника $A_t^{\alpha\beta}$ с учетом более корректного определения закономерности изменения давления по времени $\left(\frac{\partial P_t}{\partial t}\right)$ в рамках локально-равновесного приближения. С целью выяснения влияния этой корректировки на значения динамических вязкоупругих параметров простых жидкостей на рис. 4.8 приведены результаты численного расчёта $\eta_{s\,tt}(T)$ при использовании $\left(\frac{\partial P_t}{\partial t}\right)$, как известный параметр (штрих пунктирная кривая), и с учётом определения

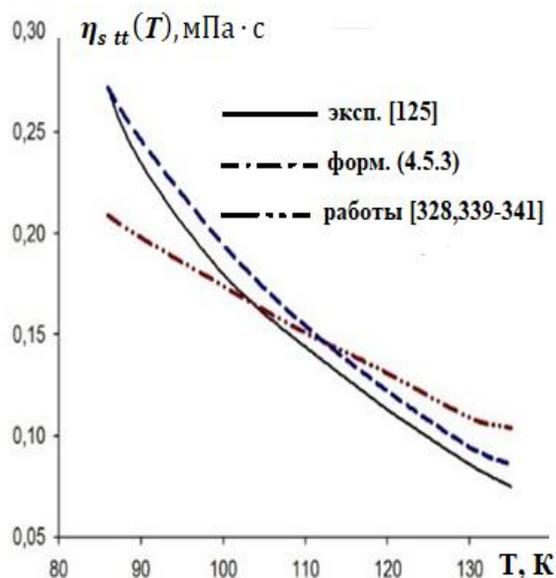


Рис.4.8. Зависимость значения коэффициента сдвиговой вязкости жидкого аргона от температуры, при $\rho = 1380 \frac{кг}{м^3}$

закономерности изменения $\left(\frac{\partial P_t}{\partial t}\right)$ в рамках локально-равновесного приближения (пунктирная кривая). Как видно, последний более близок к экспериментальным результатам (к сплошной кривой).

На рис. 4.9 приведены результаты численного расчета зависимости низкочастотных значений коэффициента сдвиговой вязкости жидкого аргона от температуры при трех фиксированных значениях плотности (кривые I, II, III) и при экспериментально-согласованных

значениях плотности и температуры (ЭСЗ) - пунктирная кривая. Видно, что закономерность зависимости низкочастотных значений сдвиговой вязкости $\eta_{s\,tt}(T)$ при ЭСЗ более интенсивный и близкий к экспериментальным результатам [89].

Закономерность зависимости низкочастотных значений сдвиговой вязкости жидкого аргона от плотности при трёх значениях температуры приведена на рис. 4.10, где наблюдается монотонное нелинейное увеличение

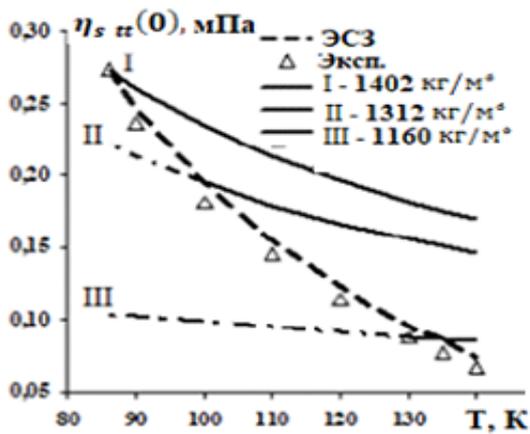


Рис. 4.9 Температурная зависимость низкочастотных значений сдвиговой вязкости жидкого аргона при трёх фиксированных значениях плотности

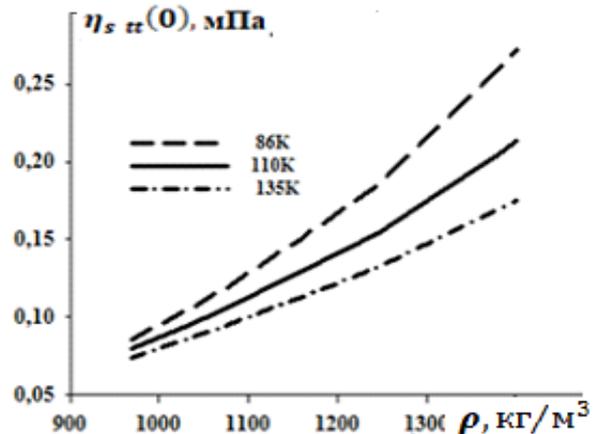


Рис. 4.10. Зависимость низкочастотных значений сдвиговой вязкости жидкого аргона от плотности при трёх фиксированных значениях температуры

ее слабые зависимости вязкости от температуры, при фиксированных плотностях, особенно при низких плотностях, что связано с определяющей ролью молекулярных взаимодействий в определении характера температурной зависимости вязкости. По своей физической природе объёмная вязкость, более сильно связан с взаимодействиями молекул, и его изохорные должен проявлять более слабые зависимости от температуры. С целью проверки этого предположения в таблице 4.9 и на рис. 4.11 и рис. 4.12 приведены результаты численного расчёта температурной зависимости сдвигового модуля упругости ($\mu_{s\,tt}(T)$), коэффициента объёмной вязкости ($\eta_{v\,tt}(T)$) и объёмного модуля упругости ($\mu_{v\,tt}(T)$) жидкого аргона при трёх значениях плотности.

Таблица 4.9. Величины численного расчёта температурной зависимости низкочастотных значений объёмной вязкости, модулей сдвиговой и объёмной упругости жидкого аргона при трех значениях плотности

Т, К	$\rho = 1402 \text{ кг/м}^3$			$\rho = 1240 \text{ кг/м}^3$			$\rho = 1031 \text{ кг/м}^3$		
	$\eta_v,$ мПа·с	$\mu_v,$ ГПа	$\mu_s,$ ГПа	$\eta_v,$ мПа·с	$\mu_v,$ ГПа	$\mu_s,$ ГПа	$\eta_v,$ мПа·с	$\mu_v,$ ГПа	$\mu_s,$ ГПа
86	0,6812	2,0011	0,8005	0,4643	1,1144	0,4458	0,2605	0,4806	0,1922
90	0,6512	1,9853	0,7941	0,4492	1,1089	0,4435	0,2562	0,4815	0,1926
100	0,5867	1,9632	0,7853	0,4153	1,1043	0,4417	0,2458	0,4872	0,1949
110	0,5340	1,9590	0,7836	0,3863	1,1091	0,4437	0,2361	0,4964	0,1986
120	0,4904	1,9670	0,7868	0,3613	1,1204	0,4482	0,2270	0,5081	0,2032
130	0,4540	1,9835	0,7934	0,3397	1,1361	0,4544	0,2186	0,5214	0,2086
135	0,4379	1,9942	0,7977	0,3300	1,1453	0,4581	0,2147	0,5285	0,2114
140	0,4231	2,0061	0,8025	0,3209	1,1551	0,4620	0,2109	0,5359	0,2143

Из сопоставления рисунков 4.9, 4.11 и рис 4.12 видно, что характер зависимости $\eta_{s\text{ } tt}$ и $\mu_{s\text{ } tt}$, $\eta_{v\text{ } tt}$ и $\mu_{v\text{ } tt}$, от температуры и плотности фактически одинаковый. Это означает, что закономерность зависимости вязкоупругих параметров жидкости от температуры формируется упругостью жидкости, а не временем релаксации. Температурная зависимость характерного время релаксации количественно корректирует степень зависимости динамических параметров жидкого аргона от температуры, но не изменяет характер зависимости (см. рис.4.12). В целом, по результатам наших исследований, одинаковое качество закономерности зависимости динамических вязкоупругих параметров простых жидкостей от изменения термодинамических параметров состояния имеет универсальный (общий) характер. Слабая температурная зависимость изохорных значений динамических вязкоупругих параметров жидкостей и более существенная температурная зависимость этих динамических вязкоупругих параметров при согласованных значениях температуры, плотности и давления также проявляет универсальный характер.

Все вышеприведённые результаты для простых жидкостей и сравнение их с экспериментальными данными [75, 68, 89, 188] показывают, что наши теоретические результаты при использовании экспериментально-согласованных значений (ЭСЗ) плотности, температуры проявляют больше соответствия с экспериментальными данными. Реально в любой физической системе ограничение одной из взаимосвязанных параметров изменяет закономерность

изменения и других параметров. Например, в данном случае ограничение изменения плотности приведет к изменению закономерности температурной зависимости параметров переноса жидкости.

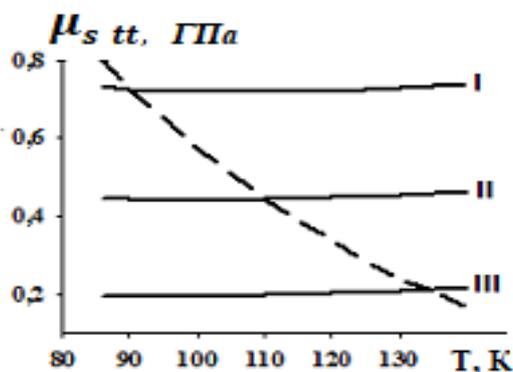


Рис. 4.11. Температурная зависимость сдвигового модуля упругости жидкого аргона при трёх значениях плотности: I- 1402 кг/м³; II-1240 кг/м³; III-1031 кг/м³ и экспериментально-согласованных значений плотности и температуры (АСЗ, пункт. линия).

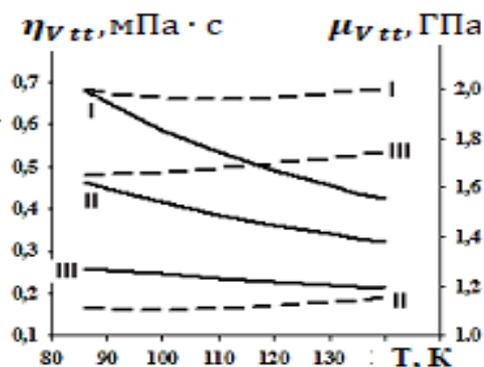


Рис.4.12. Температурные зависимости объёмной вязкости (сплошные линии) и модуля объёмной упругости (пунктирные линии) для жидкого аргона при плотностях: I - 1402 кг/м³; II - 1240 кг/м³; III – 1031 кг/м³.

Как было отмечено при фиксированных плотностях объем и взаимодействие молекул жидкости с повышением температуры не изменяются, а столкновение молекул усиливается. В результате, в жидкости вклад теплового движения молекул усиливается и жидкость проявляет свойства плотного газа. Подобное поведение простых жидкостей теоретически было обосновано показано академиком Адхамовым А.А. и его учениками [21,22]. Ими было определено, что вязкость простых жидкостей при постоянном объеме (плотности) ведёт себя как вязкость плотных газов и с ростом температуры увеличивается по закону \sqrt{T} .

С целью определения степени влияния ограничения параметров состояния на закономерность зависимости вязкоупругих параметров от температуры в Таблице 4.10 привели зависимости отношения $\eta_{vtt}(T)/\eta_{stt}(T)$ от температуры. Почти одинаковые значения отношений η_{vtt}/η_{stt} при различных значениях плотности и температуры говорят об одинаковом характере и степени

зависимости сдвиговой и объёмной вязкости жидкого аргона от температуры и плотности. Почти такие же результаты получены в теоретической [219] и экспериментальной [125] работах.

Таблица 4.10. Значения отношения $\eta_{V tt}(T)/\eta_{S tt}(T)$ при трех значениях плотности

Т, К	$\rho_1=1402 \text{ кг/м}^3$			$\rho_2 = 1240 \text{ кг/м}^3$			$\rho_3 =1031 \text{ кг/м}^3$		
	$\eta_{V tt},$ мПа·с	$\eta_{S tt},$ мПа·с	$\frac{\eta_{V tt}}{\eta_{S tt}}$	$\eta_{V tt},$ мПа·с	$\eta_{S tt},$ мПа·с	$\frac{\eta_{V tt}}{\eta_{S tt}}$	$\eta_{V tt},$ мПа·с	$\eta_{S tt},$ мПа·с	$\frac{\eta_{V tt}}{\eta_{S tt}}$
86	0,6812	0,2725	2,4998	0,4643	0,1857	2,5003	0,2605	0,1042	2,5000
90	0,6512	0,2605	2,4898	0,4492	0,1797	2,4997	0,2562	0,1025	2,4995
100	0,5867	0,2347	2,4998	0,4153	0,1661	2,5003	0,2458	0,0983	2,5005
110	0,5340	0,2136	2,5000	0,3863	0,1545	2,5003	0,2361	0,0944	2,5010
120	0,4904	0,1962	2,4995	0,3613	0,1445	2,5003	0,2270	0,0908	2,5000
130	0,4540	0,1816	2,5000	0,3397	0,1359	2,4996	0,2186	0,0874	2,5011
135	0,4379	0,1752	2,4994	0,3300	0,1320	2,5000	0,2147	0,0859	2,4944
140	0,4231	0,1692	2,5001	0,3209	0,1284	2,4992	0,2109	0,0844	2,4988

4.5. Частотная дисперсия динамических параметров переноса массы и импульса в простых жидкостях

Согласно выражениям (4.2.3) и (4.4.1) динамические процессы переноса массы и импульса в простых одноатомных жидкостях относятся к релаксационным процессам с одним характерным временем релаксации (τ_t). Поэтому закономерность зависимости всех динамических параметров переноса в простых жидкостях от частоты будут качественно одинаковыми. Определяя реальные и мнимые части (4.4.1) и с учетом (4.2.3) для динамических коэффициентов переноса и для соответствующих им динамических модулей упругости, находим выражения:

$$D_t(\nu) = \frac{D_t(0)}{(1+(\nu\tau_t)^2)}; D_t^T(\nu) = \frac{D_t^T(0)}{(1+(\nu\tau_t)^2)_n}; \eta_{S tt}(\nu) = \frac{\eta_{S tt}(0)}{1+(\nu\tau_{tt})^2}; \eta_{V tt}(\nu) = \frac{\eta_{V tt}(0)}{1+(\nu\tau_{tt})^2}; \quad (4.5.1a)$$

$$M_t^D(\nu) = \frac{M_t^D(\infty)(\nu\tau_t)^2}{(1+(\nu\tau_t)^2)}; M_t^{TD}(\nu) = \frac{M_t^{TD}(\infty)(\nu\tau_t)^2}{(1+(\nu\tau_t)^2)}; \mu_{S tt}(\nu) = \frac{\mu_{S tt}(\infty)(\nu\tau_{tt})^2}{1+(\nu\tau_{tt})^2}; \quad (4.5.1б)$$

$$\mu_{V tt}(\nu) = \frac{\mu_{V tt}(\infty)(\nu\tau_{tt})^2}{1+(\nu\tau_{tt})^2}.$$

Где: $M_t^D(\infty)$, $M_t^{TD}(\infty)$, $\mu_{S tt}(\infty)$, $\mu_{V tt}(\infty)$ - высокочастотные значения динамических модулей диффузионной, термодиффузионной, сдвиговой и объёмной вязкости простых жидкостей, соответственно; $D_t(0) = \tau_{tt}M_t^D(\infty)$, $D_t^T(0) = \tau_{tt}M_t^{TD}(\infty)$, $\eta_{S tt}(0) =$

$\tau_{tt}\mu_{s\,tt}(\infty)$, $\eta_{v\,tt}(0) = \tau_{tt}\mu_{v\,tt}(\infty)$ – низкочастотные значения динамических коэффициентов диффузии, термодиффузии, сдвиговой и объёмной вязкости.

Исходя из выражения (4.5.1) можно провести оценку асимптотического поведения динамических коэффициентов переноса и динамических модулей упругости простых жидкостей при предельно высокочастотных и предельно низкочастотных динамических процессах. При низкочастотных процессах, когда $\nu \rightarrow 0$, значения модулей упругости по закону ν^2 стремятся к нулю, а коэффициенты переноса к своим низкочастотным-статическим значениям - $D_t(0), D_t^T(0), \eta_{s\,tt}(0), \eta_{v\,tt}(0)$. При высокочастотных динамических процессах, когда $\nu \rightarrow \infty$, коэффициенты переноса по закону ν^{-2} стремятся к нулю, а модули упругости к своим высокочастотным значениям - $M_t^D(\infty), M_t^{TD}(\infty), \mu_{s\,tt}(\infty), \mu_{v\,tt}(\infty)$.

Следовательно, динамический процесс переноса массы и импульса в простых жидкостях при низкочастотных динамических процессах описываются низкочастотными - статическими значениями коэффициентов подвижности, диффузии, термодиффузии, конвекции, вязкости, а при высокочастотных динамических процессах высокочастотными значениями соответствующих им модулей упругости.

В диссертации это сильно не констатируется, но в литературе отмечается и по результатам диссертации легко можно показать, что, если потоки переноса определяются выражениями типа (4.4.1), или обобщённые динамические коэффициенты переноса определяются выражениями типа $\tilde{D}_t(i\nu) = \frac{\tau_t M_t^D}{(1+i\nu\tau_t)}$, при низкочастотных динамических процессах, когда ($\nu\tau_t \ll 1$), механизмы переноса будут диффузионными, уравнения переноса дифференциальными уравнениями второго порядка параболического типа, и процесс переноса характеризуется статическими значениями коэффициентов переноса. При высокочастотных процессах, когда ($\nu\tau_t \gg 1$), механизмы переноса будут волновыми, уравнения переноса дифференциальными уравнениями гиперболического типа, процессы переноса будут характеризоваться высокочастотными значениями модулей упругости.

Например, если в законе сохранения числа частиц $\frac{\partial n'}{\partial t} + \frac{\partial J_t^\alpha}{\partial x^\alpha} = 0$ будем использовать выражение потока числа частиц (3.4.6а) в виде $J_t^\alpha = -\frac{\tau_t M_t^D}{(1+i\nu\tau_t)}$ для переноса числа частиц (массы) в жидкостях получим уравнение $(1 + i\nu\tau_t) \frac{\partial n'}{\partial t} = \tau_t M_t^D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$, которое при $\nu\tau_t \ll 1$ станет дифференциальным уравнением второго порядка в частных производных параболического типа $\frac{\partial n'}{\partial t} = D_t \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$, а при высокочастотных динамических процессах, когда $\nu\tau_t \gg 1$ становится дифференциальным уравнением второго порядка в частных производных гиперболического типа $\frac{\partial^2 n'}{\partial t^2} = M_t^D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$, т.е. волновым уравнением [86-А].

В диссертации задачи исследования закономерностей распределения полей плотности, температуры, заряда в конкретных жидких системах, составление и решение краевых задач на основе стационарных или нестационарных уравнений переноса не рассматриваются. Цель приведения этих примеров — показать, что возможности рассмотрения таких задач в полученных нами исходных системах уравнений обобщенной гидродинамики содержатся.

Графики частотной дисперсии динамических коэффициентов переноса и динамических модулей упругости обратно пропорциональны. В областях частот, где значений коэффициентов переноса больше, значения модулей упругости становятся меньше.

Для иллюстрации сказанного на рис. 4.13 приведены результаты численного расчёта зависимости динамического коэффициента диффузии $D_t(\nu) \cdot 10^9, \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и соответствующего им динамического модуля диффузионной упругости $M_t^D(\nu) \cdot 10^3, \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$ для жидкого аргона при трёх значениях температуры от безразмерной частоты $\tilde{\nu} = (\nu\tau_t)$, по результатам наших ранних работ [3-А,5-А,45-А].

На рис. 4.13 чётко разделены области низких частот, где значение коэффициента диффузии значительно превышает значения модуля диффузионной упругости. В высокочастотной области, наоборот, вклад диффузионной упругости в переносе массы становится определяющим. Из рис.

4.13 также хорошо видно, что точка равна вероятности упругих и переносных свойств жидкости (точка пересечения изотермических кривых $D_t(\nu)$ и $M_t^D(\nu)$,

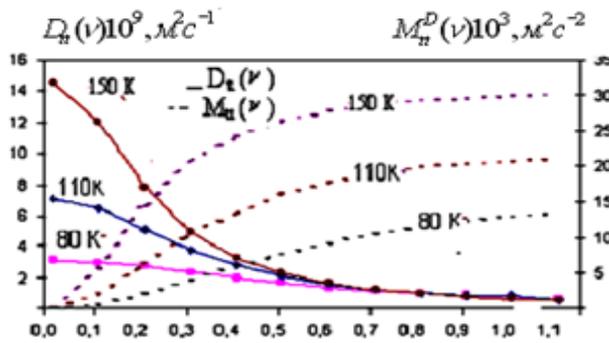


Рис.4.13. Частотная зависимость динамического коэффициента диффузии $D_t(\nu)$ и динамического модуля упругости $M_t^D(\nu)$ жидкого аргона при $\rho=1230 \text{ кг/м}^3$ и трёх значений температур.

отмеченных вертикальными прямыми линиями) с увеличением температуры смещается в сторону низких частот.

Заметим, что в приведённых аргументах $x = \nu\tau_t$ закономерность частотной зависимости приведённых коэффициентов переноса $\overline{D}_t(x)$ и приведённых динамических модулей упругости $\overline{M}_t(x)$, определяемые выражениями

$$\overline{D}_t(x) = \begin{cases} \frac{D_t(\nu)}{\tau_t M_t^D(\infty)}, \frac{D_t^T(\nu)}{\tau_t M_t^{TD}(\infty)}, \frac{K_t^K(\nu)}{\tau_t M_t^K(\infty)} \\ \frac{\eta_{stt}(\nu)}{\tau_{tt} \mu_{stt}(\infty)}, \frac{\eta_{vtt}(\nu)}{\tau_{tt} \mu_{vtt}(\infty)} \end{cases}, \quad \overline{M}_t(x) = \begin{cases} \frac{M_t(\nu)}{M_t^D(\infty)}, \frac{M_t^T(\nu)}{M_t^{TD}(\infty)}, \frac{M_t^K(\nu)}{M_t^K(\infty)} \\ \frac{\mu_{stt}(\nu)}{\mu_{stt}(\infty)}, \frac{\mu_{vtt}(\nu)}{\mu_{vtt}(\infty)} \end{cases},$$

могут быть записаны одним типом дисперсионных уравнений

$$\overline{D}_t(x) = \frac{1}{1+x^2}, \quad \overline{M}_t(x) = \frac{x^2}{1+x^2}. \quad (4.5.2)$$

Результаты численного расчёта частотной зависимости приведённых

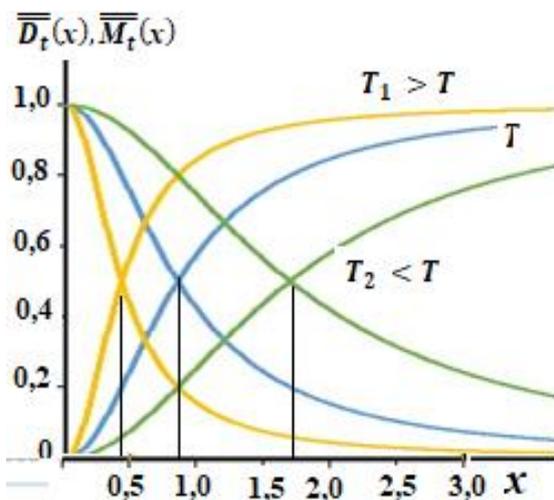


Рис. 4.14. Графики зависимости приведённых значений динамических коэффициентов переноса и приведённых динамических модулей упругости жидкого аргона от приведённой частоты при трёх значениях температуры.

коэффициентов переноса массы $\overline{D}_t(x)$ и приведённых модулей упругости жидкого аргона $\overline{M}_t(x)$ от приведенного аргумента $\nu\tau_t$, при трёх значениях температуры ($T_2 < T < T_1$) схематически отражены на рис.4.14. Как видно из этого рисунка, область равна вероятности диффузионных и упругих свойств (релаксационная область) с увеличением температуры смещается в сторону низких частот. Эти смещения связаны с тем, что с увеличением температуры значение

характерного времени релаксации $\tau_t(T)$ увеличивается и условие $\tau_t \nu \sim 1$ выполняется при меньших значениях частоты ν .

Согласно выражениям (4.5.2) динамические (частотные) поведения всех вязкоупругих параметров простых одноатомных жидкостей качественно одинаковы, они относятся к кривым дисперсии систем с одним характерным временем релаксации (в данном случае трансляционной релаксации с характерным временем τ_{tt}) и имеют вид кривых на рис. 4.12. Исходя из этого, полагаем, что рассматривать закономерность частотной дисперсии каждого коэффициента вязкости и модуля упругости в отдельности нет необходимости.

Основные моменты и результаты четвертой главы:

1. Упрощённая с учётом структура жидких систем где обмен энергии между одинаковыми степенями свободы молекул происходит гораздо быстрее, чем обмен энергии между различными степенями свободы (с учётом условия $\frac{\tau_{tt}}{\tau_{tr}}, \frac{\tau_{rr}}{\tau_{tr}} \ll 1$.) уравнения обобщённой гидродинамики, где определяющий роль играют трансляционные релаксационные процессы использованы для описания явлений переноса и релаксации в одноатомных простых жидкостях.

2 Показано, что в полученные в диссертации упрощённые результаты более общие чем результаты теории с использованием сферических молекул. Они позволяют описать почти все основные свойства явления переноса массы и импульса в простых жидкостях (в жидком аргоне).

3. Показана влияние особенности структуры и механизмы молекулярных процессов на характер зависимости динамических параметров переноса от температуры, плотности, давления и частоты внешнего возмущения.

4. Получена хорошие согласия теоретических результатов с экспериментальными данными, особенно в областях низких температур и больших плотностей (давления).

5. Дисперсия коэффициентов переноса простых жидкостей относятся к релаксационным процессам с одним характерным временем релаксации – трансляционной релаксации.

Глава V. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В МНОГОАТОМНЫХ ЖИДКОСТЯХ

По логике многоатомные жидкости являются сложными объектами исследования, и полученные нами уравнения обобщенной гидродинамики предназначены для исследования сложных жидких систем и нет необходимости их упрощения. Однако, как было это отмечено и показано в конце третьей главы, полученные общие аналитические выражения при этом являются громоздкими и нуждаются в упрощении. В нашей модели сложных жидких систем альтернативным условием упрощения уравнений и аналитических выражений для описания многоатомных жидкостей остается условие $\frac{\tau_t}{\tau_{tr}}, \frac{\tau_r}{\tau_{tr}} \gg 1$ (5а).

В литературе, например, в [173], отмечается, что условие (5а) выполняется для жидкостей с очень сложными формами молекул. Согласно наших результатов характерные времена релаксации обратно пропорциональны равновесным корреляторам $\langle F(0)F(t) \rangle_0, \langle N(0)N(t) \rangle_0, \langle N(0)F(t) \rangle_0$ и в некоторых квантомеханических расчётах указывают на значительные значения $\langle N(0)F(t) \rangle_0$ даже для двухатомных молекул. Экспериментальному или численному обоснованию условия 5а мы конкретно не занимались, но полученные на основы использования условия 5а упрощённые результаты в многих аспектах оказались интересными, и мы в этой главе рассмотрим некоторые из них.

5.1 Упрощенные уравнения обобщенной гидродинамики для исследования динамического процесса переноса массы в многоатомных жидкостях

Рассмотрим класс жидкостей, где перекрёстный обмен энергии между вращательными и трансляционными степенями свободы происходит быстрее, чем внутри самих вращательных или трансляционных степеней свободы, т.е., где выполняется условие (5а) [28-А, 43-А, 81-А]

Согласно приведённой в главах 1-4 информации в формировании динамических свойств параметров переноса жидкостей определяющую роль играет тот релаксационный процесс, который имеет наименьшее значение

характерного времени релаксации для данного объекта и процесса. По условию (5а) наименьшее значение имеет перекрёстный релаксационный процесс с характерным временем релаксации τ_{tr} . Следовательно, согласно условию (5а) для многоатомных жидкостей определяющими являются перекрёстные релаксационные процессы. Необходимо также отметить, что если для описания динамических процессов переноса в простых одноатомных жидкостях было достаточно использование упрощённых систем уравнения обобщённой гидродинамики с одним характерным временем релаксации τ_t , для описания динамических процессов переноса в сложных многоатомных жидкостях необходим учёт вкладов всех трёх релаксационных процессов с характерными временами релаксации τ_t , τ_r и τ_{tr} , сохраняя при этом определяющая роль τ_{tr} в формировании динамических свойств параметров переноса многоатомных жидкостей.

Выражение (3.4.1) для релаксационных источников уравнений переноса массы в многоатомных жидкостях с учётом условия (5а) можно записать в виде

$$F^\alpha = -\beta_{tr} J_r^\alpha, \quad N^\alpha = -\beta_{tr} J_t^\alpha. \quad (5.1.1)$$

Как видно, в этом случае потоки и силы связаны перекрёстно. Здесь, $\beta_{tr} = \frac{1}{3k_B T} \int_0^t dt' \langle F(0)N(t') \rangle_0$ - коэффициент внутреннего трения, обусловленного перекрёстным взаимодействием трансляционных и вращательных степеней свободы молекул, $\tau_{tr} = \frac{\sqrt{ml}}{\beta_{tr}}$. Обратное значение β_{tr} представляет коэффициент подвижности жидкости

$$\Delta_{tr} = \frac{1}{\beta_{tr}}, \quad (5.1.2)$$

Умножая (5.1.3) на $k_B T$, получим выражение для коэффициента диффузии многоатомных жидкостей в приближении идеального газа

$$D_{tr} = \frac{k_B T}{\beta_{tr}}. \quad (5.1.3)$$

С учетом уравнения состояния для перекрестных коэффициентов диффузии и термодиффузии получим выражения

$$D_{tr} = \frac{1}{\beta_{tr}} \left(\frac{\partial P_r}{\partial n} \right)_T; D_{tr}^T = \frac{1}{\beta_{tr}} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n. \quad (5.1.4)$$

Другие коэффициенты диффузии - D_t, D_r, D_t^T, D_r^T будут малыми величинами порядка $\sim \frac{\tau_{tr}^2}{\tau_t \tau_r}$.

Более общие зависящие от частоты динамического процесса выражения динамических параметров переноса массы для многоатомных жидкостей можно определить на основе системы уравнения обобщенной (релаксационной) гидродинамики (3.3.16). В линейном приближении и с учетом условия (5а) решение системы уравнения (3.3.16) относительно Фурье-образов векторов $J_t^\alpha(\nu)$ и $J_r^\alpha(\nu)$ принимает вид [28-А]

$$J_t^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu) = \frac{\tau_{tr}}{1+(\nu\tau_{tr})^2} \left(i\nu\tau_{tr} A_t^\alpha - \sqrt{\frac{l}{m}} A_r^\alpha \right); \quad (5.1.5)$$

$$J_r^\alpha(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu) = \frac{\tau_{tr}}{1+(\nu\tau_{tr})^2} \left(i\nu\tau_{tr} A_r^\alpha - \sqrt{\frac{m}{l}} A_t^\alpha \right). \quad (5.1.6)$$

Согласно (5.1.6) диссипативные (диффузионные) составляющие потоков $J_t^\alpha(\nu)$ и $J_r^\alpha(\nu)$ формируются гидродинамическими силами, соответствующими другой степени свободы, а упругие составляющие потоков создаются гидродинамическими силами, соответствующими этим самым степеням свободы. Из (5.1.6) также видна определяющая роль перекрестных релаксационных процессов с характерным временем релаксации τ_{tr} .

Определяя реальные и мнимые части обобщенных коэффициентов переноса выражения (5.1.6) согласно (4.1.7б) $J_n^\alpha(\nu) = - \left(D(\nu) - i \frac{M^n(\nu)}{\nu} \right) \frac{\partial n(\nu)}{\partial x^\alpha}$ с учетом выражения для гидродинамических источников A_t^α и A_r^α (3.3.23), для динамических коэффициентов переноса массы и соответствующих им динамических модулей упругости многоатомных жидкостей находим выражения:

$$D_{tr}(\nu) = \frac{\tau_{tr}}{1+(\nu\tau_{tr})^2} \frac{1}{\sqrt{ml}} \left(\frac{\partial P_r}{\partial n} \right)_T; \quad M_{tt}(\nu) = \frac{(\nu\tau_{tr})^2}{1+(\nu\tau_{tr})^2} \frac{1}{\sqrt{ml}} \left(\frac{\partial P_t}{\partial n} \right)_T;$$

$$D_{rt}(\nu) = \frac{\tau_{tr}}{1+(\nu\tau_{tr})^2} \frac{1}{\sqrt{ml}} \left(\frac{\partial P_t}{\partial n} \right)_T; \quad M_{rr}(\nu) = \frac{(\nu\tau_{tr})^2}{1+(\nu\tau_{tr})^2} \frac{1}{\sqrt{ml}} \left(\frac{\partial P_r}{\partial n} \right)_T;$$

$$\begin{aligned}
D_{tr}^T(v) &= \frac{\tau_{tr}}{1+(v\tau_{tr})^2} \frac{1}{\sqrt{m\bar{l}}} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n; & M_{tt}^T(v) &= \frac{(v\tau_{tr})^2}{1+(v\tau_{tr})^2} \frac{1}{\sqrt{m\bar{l}}} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T} \right)_n; \\
D_{rt}^T(v) &= \frac{\tau_{tr}}{1+(v\tau_{tr})^2} \frac{1}{\sqrt{m\bar{l}}} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T} \right)_n; & M_{rr}^T(v) &= \frac{(v\tau_{tr})^2}{1+(v\tau_{tr})^2} \frac{1}{\sqrt{m\bar{l}}} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n; \\
K_{tt}^K(v) &= K_{rr}^K(v) = \frac{n\tau_{tr}}{1+(v\tau_{tr})^2}; & M_{tr}^K(v) &= M_{rt}^K(v) = \frac{(v\tau_{tr})^2 n}{1+(v\tau_{tr})^2}.
\end{aligned} \tag{5.1.7}$$

В приближении идеального газа $D_{tr}(v) = D_{rt}(v)$, $D_{tr}^T = D_{rt}^T(v)$, $M_{tt}(v) = M_{rr}(v)$, $M_{tt}^T(v) = M_{rr}^T(v)$. В целом, все входящие в выражения (5.1.7) физические параметры определены в рамках приведенной во второй и третьей главах теории и на их основе можно исследовать закономерности зависимости динамических параметров массопереноса в многоатомных жидкостях от изменения термодинамических параметров состояния и частоты внешнего возмущения.

5.2. Исследование закономерностей зависимости параметров динамического процесса переноса массы в неполярных многоатомных жидкостях от температуры, плотности и частоты

С целью упрощения и конкретизации, исследуемых сложных многоатомных жидкостей, условно разделим их на полярные и неполярные многоатомные жидкости. К полярным жидкостям отнесём многоатомные жидкости, молекулы которых имеют явно выраженные электрические или магнитные дипольные моменты и взаимодействие между молекулами в них существенно зависит от взаимодействия их электрических или магнитных диполей. Электрические и магнитные моменты более высокого порядка (квадрупольные, октупольные и другие) не рассматриваются. Все оставшиеся жидкости отнесём к неполярным многоатомным жидкостям. В качестве объекта исследования рассмотрим только некоторые простые образцы неполярных и полярных жидкостей: жидкого азота; жидкого кислорода; жидкого аммиака; воды. Разделение жидкостей на полярные и неполярные осуществляется выбором потенциала межмолекулярного взаимодействия и предположением $\tau_t > \tau_r$ в полярных жидкостях и $\tau_t < \tau_r$ в неполярных жидкостях. Ниже на основе результатов работ [13-А,28-А,47-А,58-А,81-А] и другие материалы рассмотрим параметров динамического переноса массы в неполярных и

полярных многоатомных жидкостях.

Основными параметрами, описывающими неравновесные динамические процессы переноса массы в многоатомных жидкостях, являются характерные время внутренних релаксационных процессов τ_t, τ_r и τ_{tr} (или соответствующие им коэффициенты внутреннего трения β_t, β_r и β_{tr}). Следуя приведённой в параграфе 4.3 схеме, выражения коэффициентов внутреннего трения многоатомных жидкостей запишем в удобные для проведения численных расчётов безразмерной форме.

$$\beta_t = \frac{4\varepsilon\tau}{\sigma^2} \frac{\tilde{n}}{\tilde{T}} \int_0^\infty \left(\frac{\partial \tilde{\Phi}(r,\theta)}{\partial r} \right)^2 g_0(r,\theta) r^2 dr d\vec{\theta}, \quad B_t = 4 \frac{\varepsilon\tau}{\sigma^2} \quad (5.2.1.a)$$

$$\beta_r = B_r \frac{\tilde{n}}{\tilde{T}} \int_0^\infty \left(\hat{a} \frac{\partial \tilde{\Phi}(r,\theta)}{\partial \theta} \right)^2 g_0(r,\theta) r^2 dr d\vec{\theta}, \quad B_r = 4\varepsilon\tau \quad (5.2.1.б)$$

$$\beta_{tr} = B_{tr} \frac{4\varepsilon\tau}{\sigma} \frac{\tilde{n}}{\tilde{T}} \int_0^\infty \left(\frac{\partial \tilde{\Phi}(r,\theta)}{\partial r} \right) \left(\hat{a} \frac{\partial \tilde{\Phi}(r,\theta)}{\partial \theta} \right) g_0(r,\theta) r^2 dr d\vec{\theta}, \quad B_{tr} = \frac{4\varepsilon\tau}{\sigma}. \quad (5.2.1.в)$$

Нами были приведены к удобной для проведения численных расчетов форме выражения коэффициентов внутреннего трения β многоатомных жидкостей и проведены численные расчёты без учета радиальной структуры жидкости. Результаты, как в работе [63-А], оказались почти на два порядка меньше и от плотности не зависели. Здесь для описания динамических параметров переноса многоатомных жидкостей в основном будем использовать приведенные в (2.2.1) выражения β с учетом $g_0(r,\theta)$.

Вклады особенностей структуры в динамические теплофизические свойства жидкостей учитываем использованием калорических и термических уравнений состояния (3.2.9), (3.2.10). Для описания свойств параметров динамического процесса переноса массы в многоатомных жидкостях согласно выражению (5.1.9) достаточно знания производных давлений P_t и P_r , которые в безразмерных переменных можно записать в виде:

$$P_t(T, n) = \Pi_t \cdot \tilde{n}\tilde{T} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\tilde{n}}{\tilde{T}} \int \frac{\partial \tilde{\Phi}(r,\theta)}{\partial r} g_0(r,\theta) r^3 dr d\vec{\theta} \right), \quad \Pi_t = \frac{6\varepsilon}{\pi\sigma^3} \quad (5.2.2a)$$

$$P_r(T, n) = \Pi_r \cdot \tilde{n}\tilde{T} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\tilde{n}}{\tilde{T}} \int B \frac{\partial \tilde{\Phi}(r,\theta)}{\partial \theta} g_0(r,\theta) r^2 dr d\vec{\theta} \right), \quad \Pi_r = \frac{6\varepsilon}{\pi\sigma^3} \quad (5.2.2б)$$

$$\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n = \Pi_{tT} \cdot \left\{ n^* - \left(\frac{2n^*}{T^*}\right)^2 \int \frac{\partial(\tilde{\Phi}(r,\theta))^2}{\partial r} g_0(r,\theta) r^2 dr d\vec{\theta} \right\}; \quad \Pi_{tT} = \frac{6k}{\pi\sigma^3} \quad (5.2.3a)$$

$$\left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n = \Pi_{rT} \cdot \left\{ n^* - \left(\frac{2n^*}{T^*}\right)^2 \int \frac{\partial(\tilde{\Phi}(r,\theta))^2}{\partial \theta} g_0(r,\theta) br^2 dr d\vec{\theta} \right\}; \quad \Pi_{rT} = \frac{6k}{\pi\sigma^3} \quad (5.2.3б)$$

$$\left(\frac{\partial P_t}{\partial n}\right)_T = \Pi_t \cdot \varepsilon(T^* - 8n^* \int \frac{\partial\tilde{\Phi}(r,\theta)}{\partial r} g_0(r,\theta) r^3 dr d\vec{\theta}); \quad \Pi_t = \varepsilon \quad (5.2.3в)$$

$$\left(\frac{\partial P_r}{\partial n}\right)_T = \Pi_r \cdot (T^* - 8n^* \int \frac{\partial\tilde{\Phi}(r,\theta)}{\partial \theta} g_0(r,\theta) br^2 dr d\vec{\theta}). \quad \Pi_r = \varepsilon \quad (5.2.3г)$$

Как видно, и в случае многоатомных жидкостей задачи исследования динамических процессов переноса вещества на основе выражения (5.1.9), (5.2.1), (5.2.2), (5.2.3) сводятся к задаче выбора потенциала межмолекулярного взаимодействия $\Phi(r, \theta)$ и равновесной радиальной функции распределения молекул $g_0(r, \theta)$.

Радиальную функцию распределения согласно приведённым в четвёртой главе и в работах [31-А] результатам выбираем в виде

$$g_0(r, \theta) = \begin{cases} y(1), & r \leq 1 \\ e^{-\frac{\tilde{\Phi}(r,\theta)}{\tilde{r}}} y(r) & 1 \leq r \leq 2 \\ e^{-\frac{\tilde{\Phi}(r,\theta)}{\tilde{r}}} & r > 2. \end{cases} \quad (5.2.4)$$

Выражения $y(1)$ и $y(r)$ имеют такие же виды, как и в предыдущей главе.

В работах [181,79-А] для описания динамических вязкоупругих свойств неполярных многоатомных жидкостей в качестве потенциала межмолекулярного взаимодействия был использован потенциал парного взаимодействия несферических молекул Адхамова – Часовских [182].

$$\tilde{\Phi}(r, \theta) = \begin{cases} \infty, & \text{если } r \leq 1; \\ 4\varepsilon(\theta_{kl}) \left[\left(\frac{\sigma(\theta_{kl}, \theta_{kr}, \theta_{lr},)}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma(\theta_{kl}, \theta_{kr}, \theta_{lr},)}{r} \right)^6 \right], & \text{если } 1 < r < \infty. \end{cases} \quad (5.2.5)$$

где $\tilde{\Phi}(r, \theta) = \frac{\Phi_{kl}(r, \theta)}{\varepsilon_A}$ – безразмерный потенциал Адхамова – Часовских;

$$\varepsilon(\theta_{kl}) = \varepsilon_A (1 - \chi^2 \cos^2(\theta_{kl}))^{-1/2}; \quad \chi = \frac{\gamma^2 - 1}{\gamma^2 + 1}; \quad \gamma = \frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}};$$

$$\sigma(\theta_{kl}, \theta_{kr}, \theta_{lr},) = \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left[\frac{(\cos(\theta_{kr}) + \cos(\theta_{lr}))^2}{1 + \chi \cos(\theta_{kl})} + \frac{(\cos(\theta_{kr}) - \cos(\theta_{lr}))^2}{1 - \chi \cos(\theta_{kl})} \right] \right\}$$

ε_A - энергетический параметр - глубина потенциальной ямы, $r = x_{ij}/\sigma_{\perp}$ - безразмерное взаимное расстояние, σ_{\perp} - малая ось эллипсоидальных молекул, $\gamma = \frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}}$ - отношение длины и толщины молекул, $\theta_{kl}, \theta_{kr}, \theta_{lr}$ - углы между длинными осями молекул k, l и длинных осей молекул с вектором, соединяющим их центры (\vec{r}). Если молекулы жидкости сферические $\gamma = 1$; $\sigma_{\perp} = \sigma_{\parallel} = \sigma$; $\sigma(\theta_{kl}, \theta_{kr}, \theta_{lr},) = 1$; $\theta_{lr}, \equiv 0$; $\varepsilon(\theta_{kl}) \equiv \varepsilon_A$, и потенциал Адхамова-Часовских переходит в потенциал Леннарда-Джонса. Проведена идентификация, используемая в диссертационной работе, углов Эйлера с углами в потенциале Адхамова-Часовских: $\theta_{kl} = \theta$; $\theta_{kr} = \varphi$; $\theta_{lr} = \psi$.

Для удобства вычисления в таблице 5.1 приведены числовые значения

Таблица 5. 1. Значение некоторых молекулярных параметров жидкого аргона, азота, кислорода, аммиака и воды

Вещества	Масса молекулы $m \cdot 10^{27}$, кг	Диаметр молекулы $\sigma \cdot 10^{10}$, м	Момент инерции молекул $I \cdot 10^{46}$, кг·м ²	Энергетический параметр ε/k , К	Дипольный момент $d \cdot 10^{30}$, Кл·м
Аргон	66,34	3,405		119	
Азот	46,5	3,681	1,84	93,275	
Кислород	53,2	3,433	1,9	115,25	
Вода	29,9	2,65	0,32	380	6,1
Аммиак	28,24	2,6	0,36	320	4,9

молекулярных параметров простых неполярных (жидкого азота и жидкого кислорода) и полярных (жидкого аммиака и воды) многоатомных жидкостей [73]. Используя приведённые в таблице 5.1 значения молекулярных параметров жидкого кислорода, определим значения множителей в выражениях (5.2.2) и (5.2.3): $P_t = \frac{6\varepsilon}{\pi\sigma^3} = 7,512 \cdot 10^7 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3}$; $P_r = \frac{6\varepsilon}{\pi\sigma^3} = 7,512 \cdot 10^7 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3}$; $P_{tT} = \frac{6k}{\pi\sigma^3} = 0,652 \cdot 10^6 \frac{\text{Дж}}{\text{Км}^3}$; $P_{rT} = \frac{6k}{\pi\sigma^3} = 0,652 \cdot 10^6 \frac{\text{Дж}}{\text{Км}^3}$; $P_t = 0,159 \cdot 10^{20} \text{ Дж}$; $P_r = 0,159 \cdot 10^{20} \text{ Дж}$ - значения множителей в выражениях давлений и их производные (5.2.3) и (5.2.4) $B_t = 4 \frac{\varepsilon\tau}{\sigma^2} = 0,540 \cdot \tilde{\tau} \cdot 10^{-15} \frac{\text{кг}}{\text{с}}$, $B_r = 0,636 \cdot \tilde{\tau} \cdot 10^{-34} \frac{\text{кг}\cdot\text{м}^2}{\text{с}}$, $B_{tr} = \frac{4\varepsilon\tau}{\sigma} = 0,185 \cdot \tilde{\tau} \cdot 10^{-24} \frac{\text{кг}\cdot\text{м}}{\text{с}}$ - числовые значения множителей в выражениях коэффициентов внутреннего трения (5.2.2) для жидкого кислорода.

Здесь значение времени полного ослабления корреляции в промежутках между столкновениями молекул было определено как $\tau = \tilde{\tau} \cdot 10^{-14}$ с. Оценить порядок и значения коэффициентов внутреннего трения жидкостей сложно. Для жидкого аргона это только трансляционный коэффициент внутреннего трения и его порядка $\sim 10^{-12} \frac{\text{кг}}{\text{с}}$.

Таблица 5.2. Зависимость коэффициентов внутреннего трения и характерных времён релаксации жидкого кислорода от температуры и плотности

Температура, T, K	Плотность, кг/м ³							
	1190	1142	1090	1035	974	903	813	741
	$\beta_t \cdot 10^{13}, \text{ кг/с}$							
80	0,6517	0,5689	0,4920	0,4226	0,3575	0,2945	0,2301	0,1883
90	0,5743	8,1559	0,4335	0,3724	0,3151	0,2595	0,2027	0,1659
100	0,5206	0,4544	0,3930	0,3376	0,2856	0,2353	0,1838	0,1504
110	0,4816	0,4204	0,3635	0,3123	0,2642	0,2176	0,1700	0,1391
120	0,4522	0,3948	0,3414	0,2933	0,2481	0,2044	0,1597	0,1306
130	0,4296	0,3750	0,3243	0,2786	0,2357	0,1941	0,1517	0,1241
140	0,4117	0,3594	0,3108	0,2670	0,2259	0,1860	0,1453	0,1189
146	0,4027	0,3515	0,3040	0,2611	0,2209	0,1820	0,1422	0,1163
	$\tau_t = \frac{m}{\beta_{tt}}, 10^{-13} \text{ с}$							
80	8,1559	9,3435	10,8044	12,5775	14,8664	18,0480	23,1031	28,2317
90	9,2548	10,6025	12,2603	14,2722	16,8696	20,4799	26,2161	32,0358
100	10,2098	11,6965	13,5254	15,7449	18,6103	22,5931	28,9213	35,3415
110	11,0371	12,6442	14,6213	17,0207	20,1183	24,4238	31,2647	38,2051
120	11,7532	13,4646	15,5699	18,1250	21,4235	26,0084	33,2931	40,6838
130	12,3733	14,1750	16,3914	19,0813	22,5538	27,3806	35,0497	42,8303
140	12,9109	14,7909	17,1036	19,9103	23,5337	28,5702	36,5724	44,6911
146	13,1987	15,1207	17,4849	20,3542	24,0584	29,2072	37,3879	45,6876
	$\beta_{tr} \cdot 10^{24}, \text{ кгм/с}$							
80	1,9618	1,7124	1,4809	1,2721	1,0763	0,8865	0,6926	0,5667
90	1,7414	1,5200	1,3145	1,1292	0,9553	0,7869	0,6147	0,5031
100	1,5892	1,3872	1,1996	1,0305	0,8718	0,7181	0,5610	0,4591
110	1,4792	1,2912	1,1166	0,9592	0,8115	0,6684	0,5222	0,4273
120	1,3969	1,2194	1,0545	0,9058	0,7664	0,6313	0,4931	0,4036
130	1,3338	1,1642	1,0068	0,8649	0,7317	0,6027	0,4708	0,3853
140	1,2842	1,1209	0,9694	0,8327	0,7045	0,5803	0,4533	0,3710
146	1,2594	1,0993	0,9507	0,8167	0,6909	0,5691	0,4446	0,3638
	$\tau_{tr}, 10^{-12} \text{ с}$							
80	1,6199	1,8558	2,1460	2,4981	2,9527	3,5847	4,5887	5,6073
90	1,8249	2,0907	2,4176	2,8143	3,3265	4,0384	5,1695	6,3170
100	1,9997	2,2909	2,6492	3,0839	3,6451	4,4252	5,6647	6,9222
110	2,1484	2,4613	2,8461	3,3132	3,9162	4,7543	6,0859	7,4369
120	2,2749	2,6062	3,0137	3,5083	4,1467	5,0342	6,4442	7,8747
130	2,3827	2,7296	3,1565	3,6744	4,3431	5,2726	6,7494	8,2477
140	2,4747	2,8350	3,2783	3,8163	4,5108	5,4762	7,0100	8,5661
146	2,5234	2,8908	3,3428	3,8914	4,5995	5,5839	7,1479	8,7346

О других коэффициентах внутреннего трения точных данных нет. Поэтому мы о порядке коэффициентов внутреннего трения будем судить по порядку определяемых через них характерных времён релаксации.

В таблицах 5.2 с использованием значений молекулярных параметров из таблицы 5.1 приведены результаты численного расчёта зависимости коэффициентов внутреннего трения и характерных времён релаксации жидкого кислорода на основе выражения (5.2.1) с использованием потенциала Адхамова - Часовских (5.2.5).

Из результатов таблицы видно, что закономерность зависимости коэффициентов внутреннего трения и характерных времён релаксации от температуры и плотности для многоатомных жидкостей остаётся такой же, как для простых одноатомных жидкостей. Возрастание характерных времён релаксации τ_t и τ_{tr} с увеличением температуры говорит о термической природе этих релаксационных процессов. Однако здесь необходимо обратить внимание на одинаковые порядки обоих времён релаксации, и при этом значение τ_{tr} на 1,5-2 раза больше чем значение τ_t , что не соответствует условию (5а).

Конечно, наши расчёты оценочные, значения вычисляемых величин определяются до точности постоянных множителей, значения которых могут принимать двухзначные числа. В многих приведённых в диссертации численных результатах некоторые множители (особенно интегральные) полагались равной единице, а результаты оценили, как качественные. О возможности невыполнения условия (5а) и близкие значения τ_t , τ_{tr} и τ_r для тяжелых газов (жидкостей) было сказано и в предыдущих главах. Здесь, на основе приведенного рассуждения отметим, что видимо эти идентичности являются одной из причин удовлетворительного описания свойств простых многоатомных жидкостей, результатами теории одноатомных жидкостей состоящих из упругих сферических молекул.

В таблице 5.3 и на рис. 5.1 - 5.2. приведены результаты численного расчёта температурной зависимости коэффициентов внутреннего трения (β_t и β_{tr} - сплошные линии) и характерные времена релаксации (τ_{tr}, τ_t -

пунктирные линии) для жидких азота и кислорода с использованием потенциала Адхамова-Часовских (5.2.5), при согласованных значениях плотности и температуры. Расчёты проведены по выражениям (5.2.1) с учетом определения характерных времён релаксации, без поправки и подгонки значения параметров.

Таблица 5.3. Результаты численного расчёта зависимостей коэффициентов внутреннего трения и характерных времён релаксации для жидкого азота и жидкого кислорода при согласованных значениях температуры и плотности по формулам (5.2.1).

Жидкий азот						
$T(K)$	ρ кг/м ³	$\beta_t \cdot 10^{12}$ кг/с	$\beta_{tr} \cdot 10^{24}$ кг·м/с	$\tau_t \cdot 10^{12}$ с	$\tau_{tr} \cdot 10^{12}$ с	Экспер .[221]
68,08	848	0,4400	1,3802	1,05717	2,1196	
70,23	839	0,4105	1,2903	1,13296	2,2672	
80	774	0,2800	0,8874	1,66092	3,2965	3,02
90	744	0,2262	0,7225	2,05585	4,0492	2,64
100	688	0,1692	0,5441	2,74874	5,3770	2,93
110	623	0,1243	0,4022	3,74124	7,2744	3,88
115	581	0,1031	0,3345	4,51008	8,7451	7,53
120	527	0,0817	0,2655	5,9636	11,0167	12,4
Жидкий кислород						
80	1190	0,6517	1,9618	0,8156	1,6169	2,59
90	1142	0,5013	1,5200	1,0602	2,0907	2,21
100	1090	0,3930	1,1996	1,3525	2,6492	2,27
110	1035	0,3123	0,9592	1,7021	3,3132	2,48
120	974	0,2481	0,7664	2,1423	4,1467	2,73
130	903	0,1941	0,6027	2,7381	5,2726	3,44
140	813	0,1453	0,4533	3,6572	7,0100	5,58
146	741	0,1163	0,3638	4,5688	8,7346	11,15

Из приведённых в таблице и на рисунках результатов видно, что характер зависимости коэффициентов внутреннего трения и характерных времён релаксации многоатомных жидкостей качественно остаётся таким же, как в случае одноатомных жидкостей. Небольшие разломы в кривых $\beta_t(T)$ и $\beta_{tr}(T)$ для жидкого азота на рис. 5.2, видимо, связаны с разбросанностью использованных нами экспериментально-согласованных значений температуры и плотности для этой жидкости. В целом, согласно общим выражениям (5.2.1) - (5.2.6) значения динамических вязкоупругих параметров жидкого азота и жидкого кислорода могут отличаться только значениями постоянных

параметров ε, σ, m для этих жидкостей, которые не влияют на характер зависимости динамических параметров переноса от температуры и плотности.

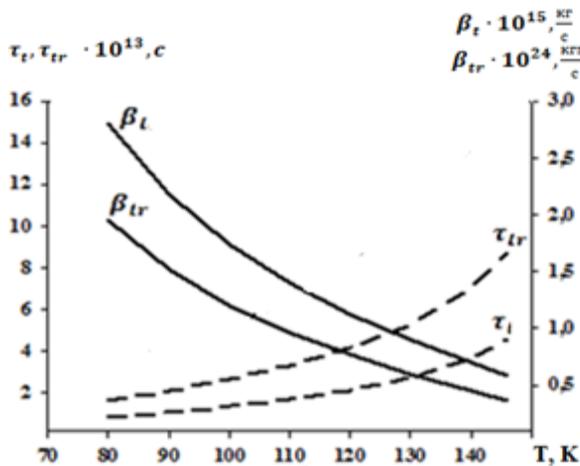


Рис.5.1. Температурная зависимость характерных времён релаксации (τ_{tr}, τ_t) и коэффициентов внутреннего трения (β_t, β_{tr}) жидкого кислорода.

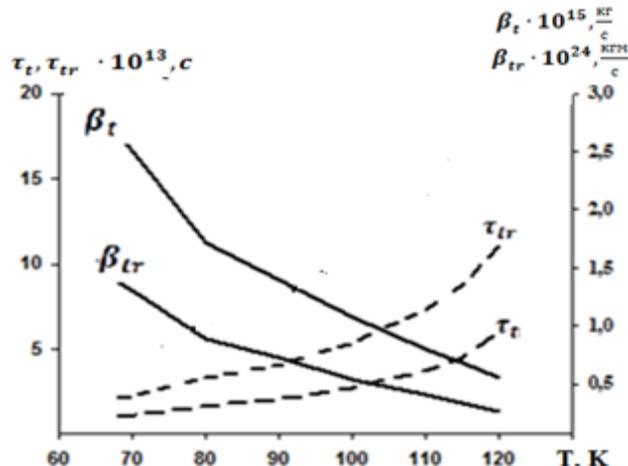


Рис. 5.2. Температурная зависимость коэффициентов внутреннего трения (β_{tt}, β_{tr}) и характерных времён релаксации (τ_{tr}, τ_{tt}) для жидкого азота.

На рис. 5.3 представлены результаты численного расчёта зависимости характерных времён релаксации и коэффициентов внутреннего трения жидкого азота и кислорода от температуры при трех фиксированных значениях плотности ($\rho_1 = 848 \text{ кг/м}^3, \rho_2 = 774 \text{ кг/м}^3, \rho_3 = 623 \text{ кг/м}^3$).

Заметное увеличение коэффициентов трения и уменьшения значения

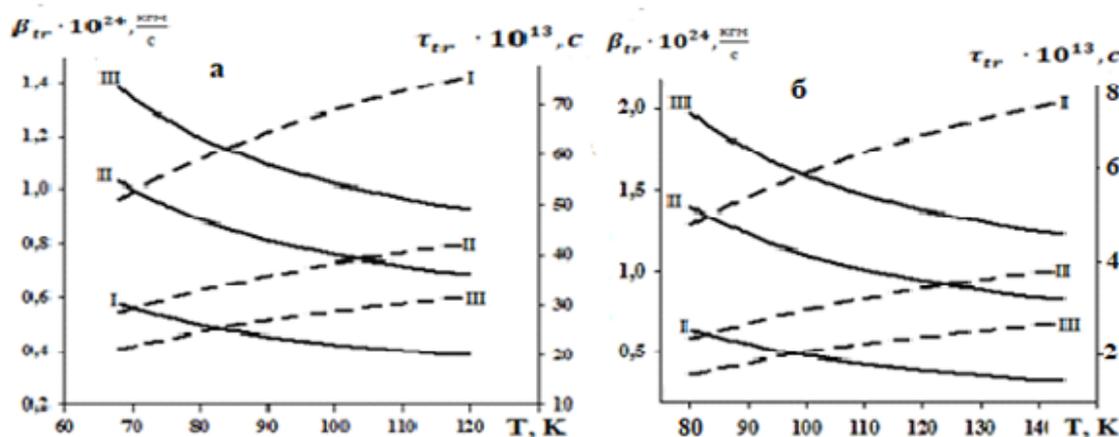


Рис. 5.3. Температурная зависимость коэффициента внутреннего трения β_{tr} (сплошные линии) и время релаксации τ_{tr} (пунктирные линии) для жидкого азота (а) и для жидкого кислорода (б) при плотностях (кг/м^3): I-623; II-774; III-848.

характерных времён релаксации с увеличением плотности вполне соответствуют отмеченным в первой главе характерным для жидкостей закономерностям.

Значительно слабые, чем на рис. 5.1. и 5.2, зависимость значения коэффициентов внутреннего трения и характерных времён релаксации жидкого азота от температуры при фиксированных значениях плотности и здесь свидетельствуют об определяющей роли взаимодействия молекул в определении характера температурной зависимости динамических параметров переноса в многоатомных жидкостях. Если сопоставить результаты изменения характерных времён релаксации жидкого азота в рассмотренном диапазоне температуры, можно убедиться, что при фиксированных значениях плотности значения τ_t и τ_{tr} изменяются примерно в 1,5 раза, а при экспериментально-согласованных значениях температуры и плотности примерно в 5 раз. Отсюда следует, что возможность изменения объёма усиливает температурную зависимость τ_t , τ_{tr} в 3-3,5 раза.

Аналогичные изменения имеют место и для характерных времён релаксации жидкого кислорода. Из анализа этих результатов можно сделать вывод, что изменение объёма почти одинаково влияет на характер температурных зависимостей характерных времён релаксации для всех неполярных многоатомных жидкостей.

Используя теперь значения β_t , β_r , β_{tr} , τ_t , τ_{tr} , а также P_t , P_r и их производные, можно вычислить закономерность зависимости динамических параметров переноса массы от температуры, плотности и частоты для неполярных многоатомных жидкостей.

Следуя последовательности изложения предыдущей главы, используя значения β_t , β_{tr} и исходя из выражений (5.1.5), определим значения соответствующих коэффициентов подвижности жидкого азота. В частности, используя значения β_{tr} из таблицы 5.3, можно легко определить закономерность температурной зависимости перекрёстного коэффициента подвижности жидкого азота и кислорода $\Delta_{tr} = \frac{1}{\beta_{tr}}$. Результаты численного расчета при ЭСЗ представлены в таблице 5.4 и на рис. 5.4. Из таблицы и из рисунка видно, что коэффициенты подвижности с ростом температуры, как и в случае одноатомных

жидкостей, нелинейно растут. Увеличение подвижности молекул с ростом температуры в жидкостях очевидный факт.

Таблица 5.4 Результаты численного расчёта зависимостей коэффициентов подвижности жидкого азота и жидкого кислорода при согласованных значениях температуры и плотность

Жидкий азот		Жидкий кислород	
T, K	$\Delta_{tr}, 10^{24} \text{ с/кг}\cdot\text{м}$	T, K	$\Delta_{tr}, 10^{24} \text{ с/кг}\cdot\text{м}$
68	0,7245	80	0,5097
70	0,7750	90	0,6579
80	1,1269	100	0,8336
90	1,3841	110	1,0425
100	1,8379	120	1,3048
110	2,4863	130	1,6592
115	2,9895	140	2,2060
120	3,7665	146	2,7488

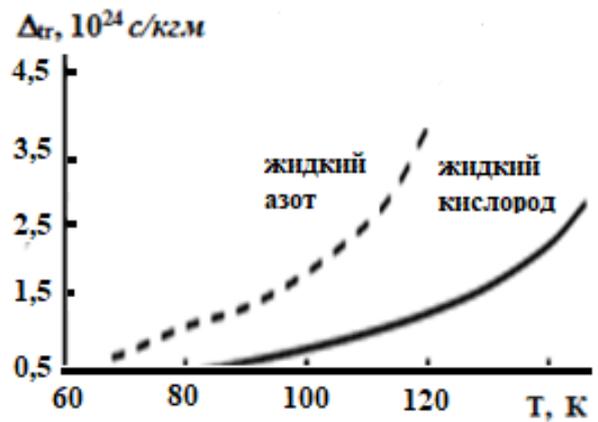


Рис.5.4. Температурная зависимость коэффициентов подвижности жидкого азота (пунктирные кривые) и жидкого кислорода (сплошные кривые, при ЭСЗ).

Умножая коэффициент подвижности Δ_{tr} на $k_B T$, получим выражение коэффициента диффузии $D_{tr} = \frac{k_B T}{\beta_{tr}}$ (5.1.6). Умножая таблицу 5.4 на $k_B T$, получим зависимость значения коэффициента диффузии, обусловленную взаимодействиями поступательных и вращательных степеней свободы молекул (D_{tr}) от температуры для жидкого азота и жидкого кислорода при ЭСЗ. Результаты этого расчёта отражены в таблице 5.5 и на рис. 5.5.

Таблица 5.5. Температурная зависимость коэффициентов диффузии жидкого азота и жидкого кислорода при согласованных значениях температуры и плотности

Жидкий азот			Жидкий кислород		
T, K	$D_t, 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{tr}, 10^4 \text{ м/с}$	T, K	$D_t, 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{tr}, 10^4 \text{ м/с}$
68	0,0680	0,0680	80	0,0563	0,0563
70	0,0749	0,0749	90	0,0817	0,0817
80	0,1244	0,1244	100	0,1150	0,1150
90	0,1719	0,1719	110	0,1583	0,1583
100	0,2536	0,2536	120	0,2161	0,2161
110	0,3774	0,3774	130	0,2977	0,2977
115	0,4744	0,4744	140	0,4262	0,4262
120	0,6237	0,6237	146	0,5538	0,5538

Здесь же приведены результаты численного расчёта коэффициента

диффузии, обусловленного трансляционными степенями свободы ($D_t = \frac{k_B T}{\beta_t}$), как в случае одноатомных жидкостей.

По выражение (5.1.6) значения D_t в многоатомных жидкостях определяется значениями коэффициентов внутреннего трения β_r и β_{tr} , а не β_t .

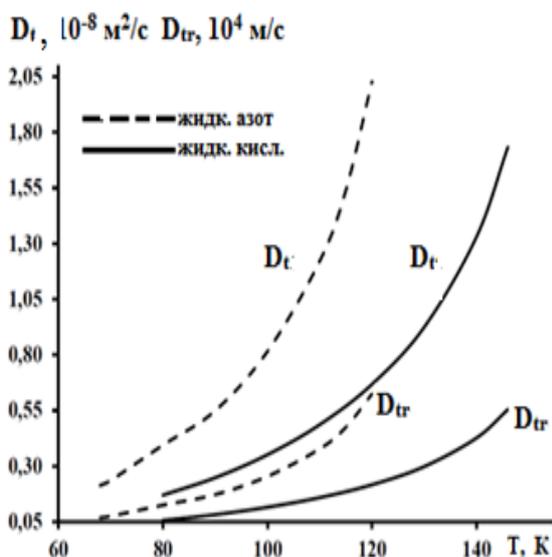


Рис.5.5. Зависимость коэффициентов диффузии жидкого азота (пунктирные кривые) и жидкого кислорода (сплошные кривые) от температуры при ЭСЗ.

коэффициента диффузии, обусловленного взаимодействиями трансляционных и вращательных степеней свободы.

Таблица 5.6. Зависимость коэффициента трансляционной диффузии жидкого кислорода от температуры и плотности ($D_t, 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$)

Т, К	Плотность, кг/м ³							
	1190	1142	1090	1035	974	903	813	741
80	10,1048	11,5762	13,3862	15,5829	18,4188	22,3606	28,6237	34,9778
90	12,7848	14,6465	16,9366	19,7159	23,3040	28,2913	36,2154	44,2548
100	15,5446	17,8082	20,5926	23,9720	28,3345	34,3984	44,0331	53,8080
110	18,3497	21,0217	24,3086	28,2978	33,4476	40,6057	51,9790	63,5178
120	21,1762	24,2598	28,0531	32,6567	38,5997	46,8605	59,9857	73,3019
130	24,0078	27,5037	31,8041	37,0233	43,7610	53,1264	68,0066	83,1033
140	26,8331	30,7405	35,5470	41,3804	48,9110	59,3785	76,0099	92,8833
146	28,5221	32,6753	37,7844	43,9849	51,9896	63,1159	80,7941	98,7296

Отметим, что рассмотренные здесь зависимости коэффициентов диффузии неполярных жидкостей от температуры были определены в рамках

уравнении состояния идеального газа.

В таблице 5.6 и на рис. 5.6 приведены результаты численных расчётов зависимости коэффициента диффузии (D_t) от изменения температуры и плотности с использованием уравнений состояния жидкостей с произвольными

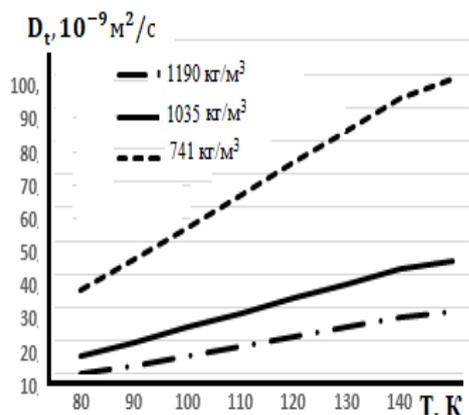


Рис. 5.6. Температурная зависимость коэффициента трансляционной диффузии жидкого кислорода при трёх значениях плотности.

формами молекул (5.2.2) и производные давления (5.2.3). Заметно, что характерная закономерность зависимости D_t от температуры и плотности сохраняется, но качество кривых изменяются. Зависимость $D_t(T)$ при фиксированных значениях плотности становится почти линейной. Более интенсивная температурная зависимость $D_t(T)$ имеет место при низких плотностях (пунктирная линия на рис. 5.6), т.е. в газовом приближении. С учётом

взаимодействия молекул и структуры жидкости значения коэффициентов диффузии несколько увеличивается.

Аналогичным образом с учётом условия $\tau_r \ll \tau_t$ и использования потенциала межмолекулярного взаимодействия Штокмайера [72], который представляет собой комбинацию потенциала Леннарда-Джонса (12-6) и взаимодействия двух диполей:

$$\Phi_{ij}\{x_{ij}, \theta_i, \theta_j(\varphi_i - \varphi_j)\} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{x_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{x_{ij}}\right)^6 \right] - k \frac{\mu_i \mu_j}{x_{ij}^3} f(\theta_i, \theta_j(\varphi_i - \varphi_j)), \quad (5.2.6 \text{ а})$$

$$\text{где } f(\theta_i, \theta_j(\varphi_i - \varphi_j)) = 2\cos \theta_i \cos \theta_j - \sin \theta_i \sin \theta_j \cos(\varphi_i - \varphi_j) \quad (5.2.6 \text{ б})$$

- множитель, выражающий вклад ориентации диполей в потенциал межмолекулярного взаимодействия; μ_i и μ_j - соответственно, дипольные моменты i -ой и j -ой молекулы; $k = 9 \cdot 10^9 \text{ Дж} \cdot \text{м}/\text{Кл}^2$ - коэффициент пропорциональности в законе Кулона, x_{ij} - расстояние между молекулами i и j .

Переходя к безразмерным величинам $r = \frac{x_{ij}}{\sigma}$ и $\chi = k \frac{d_i d_j}{4\epsilon\sigma^3}$, выражение (5.2.6) перепишем в безразмерной форме

$$\tilde{\Phi}(r, \theta) = \frac{\Phi_{ij}}{4\epsilon} = [(r)^{-12} - (r)^{-6}] - \chi f(\theta_i, \theta_j, \Delta\varphi) r^{-3}. \quad (5.2.7)$$

В общем виде ориентационный множитель $f(\theta_i, \theta_j(\varphi_i - \varphi_j))$ (5.2.7б) и вторая часть потенциала Штокмайера (5.2.7) являются сложной, зависящей от четырёх углов функцией. Так как мы рассматриваем парное взаимодействие диполей, ориентационный множитель значительно упрощается, если предположить одну молекулу неподвижной и связывать с ней сферическую систему координат. В таком случае множитель $f(\theta_i, \theta_j(\varphi_i - \varphi_j))$ будет зависеть только от относительной ориентации молекул. Заметим, что такое предположение будет создавать существенные ограничения при рассмотрении сильно ориентированных молекул, например, нематических жидких кристаллов.

Таблица 5.7. Результаты численного расчёта зависимости коэффициента вращательного внутреннего трения (β_r) и характерного времени вращательной релаксации (τ_r) жидкого аммиака от температуры и плотности

Температура Т, К	Плотность, кг/м ³								
	702,2	690,2	677,9	665,1	652	638,5	624,6	610,2	595,1
Коэффициент вращательного внутреннего трения $\beta_r \cdot 10^{34}, \frac{\text{кгм}^2}{\text{с}}$									
223	0,4826	0,4744	0,4659	0,4571	0,4481	0,4389	0,4293	0,4194	0,4090
233	0,4635	0,4556	0,4475	0,4391	0,4304	0,4215	0,4123	0,4028	0,3928
243	0,4460	0,4384	0,4306	0,4225	0,4141	0,4056	0,3967	0,3876	0,3780
253	0,4299	0,4225	0,4150	0,4072	0,3992	0,3909	0,3824	0,3736	0,3643
263	0,4150	0,4079	0,4006	0,3931	0,3853	0,3773	0,3691	0,3606	0,3517
273	0,4012	0,3943	0,3873	0,3800	0,3725	0,3648	0,3568	0,3486	0,3400
283	0,3884	0,3817	0,3749	0,3678	0,3606	0,3531	0,3454	0,3375	0,3291
293	0,3764	0,3700	0,3634	0,3565	0,3495	0,3423	0,3348	0,3271	0,3190
303	0,3653	0,3591	0,3527	0,3460	0,3392	0,3322	0,3249	0,3174	0,3096
Характерное время вращательной релаксации $\tau_r \cdot 10^{12}, \text{с}$									
223	0,7459	0,7589	0,7726	0,7875	0,8033	0,8203	0,8386	0,8583	0,8801
233	0,7766	0,7901	0,8045	0,8199	0,8364	0,8541	0,8731	0,8937	0,9164
243	0,8071	0,8212	0,8361	0,8522	0,8693	0,8877	0,9074	0,9288	0,9524
253	0,8374	0,8520	0,8674	0,8841	0,9019	0,9210	0,9415	0,9637	0,9881
263	0,8675	0,8826	0,8986	0,9159	0,9343	0,9540	0,9753	0,9983	1,0236
273	0,8973	0,9129	0,9295	0,9474	0,9664	0,9869	1,0088	1,0326	1,0588
283	0,9270	0,9431	0,9602	0,9787	0,9983	1,0194	1,0421	1,0667	1,0938
293	0,9563	0,9730	0,9906	1,0097	1,0300	1,0518	1,0752	1,1005	1,1285
303	0,9855	1,0026	1,0208	1,0405	1,0614	1,0838	1,1079	1,1341	1,1629

Для проведения численных расчетов динамических параметров переноса массы в полярных многоатомных жидкостях будем исходить из тех же выражений (5.1.5), (5.1.6), (5.1.7), (5.1.9), (5.2.1)-(5.2.4). В качестве объекта

исследования выбираем жидкий аммиак и воды. Необходимые для проведения численных расчётов значения молекулярных параметров можно взять из таблицы 5.1.

В таблице 5.7 приведены результаты численного расчёта зависимости коэффициента внутреннего трения β_r и время релаксации τ_r жидкого аммиака от температуры и плотности с использованием выражения (5.2.2б) и потенциала Штокмайера (5.2.8). В предыдущем разделе при рассмотрении явления переноса массы в неполярных многоатомных жидкостях мы коэффициент вращательного внутреннего трения (β_r) и характерного времени вращательной релаксации (τ_r) не рассматривали. Судя по таблице (5.7), они для полярных жидкостей имеют такие же свойства, как другие коэффициенты внутреннего трения, и характерные времена релаксации для одноатомных и многоатомных жидкостей.

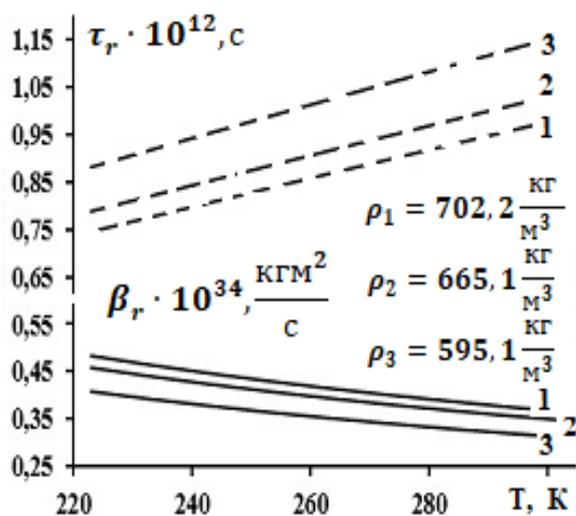


Рис.5.7. Температурная зависимость коэффициента вращательного внутреннего трения β_r (сплошные линии) и время вращательной релаксации τ_r (пунктирные линии) жидкого аммиака при трех значениях плотности

На рис. 5.7 отражена зависимость $\beta_r(T)$ и $\tau_r(T)$ при трёх значениях плотности по таблице 5.7. Здесь в отличие от других приведенных в диссертации графиков зависимости $\beta_r(T)$ и $\tau_r(T)$ численные значения обеих параметров вставлены на один ось ординаты. Поскольку в их значениях не оказалось точки с одинаковыми значениями ординат, их графики получились не пересекающимися. В любом случае $\beta_r(T)$ и $\tau_r(T)$ физически разные величины и разного порядка с разными

единицами измерения. Поэтому точка их пересечения на любом графике не означает равенство их значения.

Хотя характер температурной зависимости $\beta_r(T)$ и $\tau_r(T)$ в полярных жидкостях одинаковы с характерами аналогичных параметров простых одноатомных и двухатомных жидкостей, здесь степень зависимости их от

температуры более слабая, кривые $\beta_r(T)$ и $\tau_r(T)$ почти прямые линии. Такой более слабый характер зависимости в закономерностях $\beta_r(T)$ и $\tau_r(T)$ наблюдается и при экспериментально согласованных значениях плотности и температуры. Отмеченные на примере $\beta_r(T)$ и $\tau_r(T)$ особенности характера зависимости параметров переноса полярных жидкостей от температуры можно заметить и на приведённых в таблице 5.8 результатах численного расчёта значений $\beta_{tr}(T)$, $\tau_{tr}(T)$, и $\tau_{эфф}(T)$ для жидкого аммиака и воды, при экспериментально согласованных значениях плотности и температуры.

Таблице 5.8. Значения коэффициентов внутреннего трения и характерных времен релаксации воды и жидкого аммиака при согласованных значениях плотности и температуры

Температура T, K	Плотность, $кг/м^3$	Коэфф. внут. трения		Времена релаксации		Эфф.вр релакс. (τ_{tr}^2/τ_{rr}) $\cdot 10^{12}, c$
		$\beta_r \cdot 10^{34}$ $кгм^2/c$	$\beta_{tr} \cdot 10^{24}$ $кг \cdot м/c$	$\tau_{rr} \cdot 10^{12} c$	$\tau_{tr} \cdot 10^{12} c$	
Вода						
273	999,83	0,5760	0,2763	0,5191	3,5400	24,141
278	999,93	0,5697	0,2752	0,5248	3,5540	24,068
288	999,12	0,5566	0,2724	0,5372	3,5904	23,997
303	995,65	0,5349	0,2663	0,5590	3,6734	24,139
323	987,96	0,5088	0,2580	0,5877	3,7912	24,457
343	977,85	0,4817	0,2480	0,6207	3,9442	25,063
353	971,85	0,4683	0,2426	0,6385	4,0317	25,457
363	965,13	0,4549	0,2371	0,6573	4,1262	25,902
373	958,22	0,4416	0,2313	0,6771	4,2286	26,408
Жидкий аммиак						
223	702,2	0,4826	0,3141	0,7459	3,2098	10,8137
233	690,2	0,4556	0,3002	0,7901	3,3592	11,1263
243	677,9	0,4306	0,2866	0,8361	3,5179	11,4793
253	665,1	0,4072	0,2733	0,8841	3,6888	11,8794
263	652	0,3853	0,2604	0,9343	3,8713	12,3224
273	638,5	0,3648	0,2479	0,9869	4,0676	12,8134
283	624,6	0,3454	0,2356	1,0421	4,2791	13,3556
293	610,2	0,3271	0,2236	1,1005	4,5087	13,9564
303	5,95,1	0,3096	0,2118	1,1629	4,7610	14,6289

Ощутимые расхождения в зависимостях коэффициентов внутреннего трения и характерных времен релаксации полярных и неполярных жидкостей не замечается, они почти идентичны. Имеют место небольшие расхождения в зависимости $\tau_{эфф}(T)$ в полярных многоатомных жидкостях - в воде и в жидком аммиаке.

Нет особых изменений и в характере температурной зависимости характерных времён релаксации τ_r и τ_{tr} (сплошные линии), а также коэффициентов внутреннего трения β_r и β_{tr} (пунктирные линии) при экспериментально согласованных значениях плотности и температуры для полярных жидкостей – воды на рис. 5.8. По качеству они только более пологие, чем аналогичные зависимости для неполярных жидкостей (см. рис. 5.3).

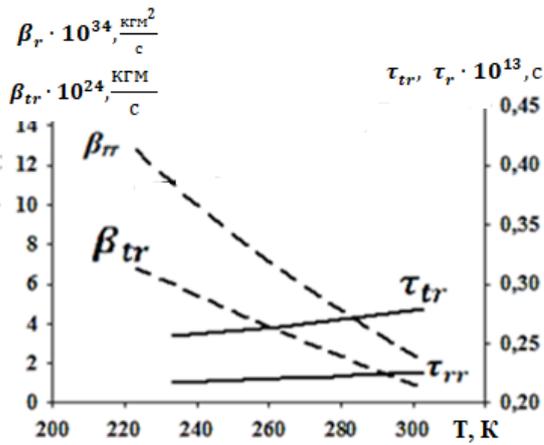


Рис. 5.8. Графики температурных зависимостей времён релаксации и коэффициентов внутреннего трения воды при ЭСЗ.

Видимо, здесь это следствие влияния потенциала межмолекулярного взаимодействия. Потому что во всех полярных жидкостях, где был использован потенциал Штокмайера интенсивность зависимости от температуры оказалась более слабой и графики температурной зависимости почти прямыми.

Следуя использованной схеме исследования явлений переноса в предыдущих разделах, на основе приведённых информации для

коэффициентов внутреннего трения полярных многоатомных жидкостей можно исследовать соответствующие закономерности зависимости коэффициентов подвижности и диффузии жидкого аммиака и воды от температуры и плотности.

Исходя из выражения (5.1.5) по приведённым в таблице 5.8 результатам, были определены значения коэффициентов подвижности $\Delta_t = \frac{\beta_r}{(\beta_{tr})^2} = \frac{\tau_{эфф}}{m}$ и $\Delta_{tr} = \frac{1}{\beta_{tr}}$. Для определения значения коэффициента подвижности $\Delta_r = \frac{\beta_t}{(\beta_{tr})^2}$ необходимо знание значения β_t для полярных многоатомных жидкостей.

В таблице 5.9 приведены значения этих коэффициентов подвижностей при различных значениях температуры для жидкого аммиака и воды. Умножая таблицу 5.9 на $k_B T$, получим соответствующие значения коэффициентов диффузии жидкого аммиака и воды, которые приведены в таблице 5.10.

Необходимо отметить, что характер зависимости коэффициента подвижности, характерное время релаксации и даже коэффициент диффузии, как обратные коэффициенту внутреннего трения жидкости параметры, должны быть одинаковыми, что и наблюдается в таблицах 5.8-5.10.

Таблица 5.9. Значения коэффициентов подвижности жидкого аммиака и воды при согласованных значениях плотности и температуры.

Темп. T, K	$\Delta_t, 10^{-7} \frac{M^2}{c}$	$\Delta_r, 10^{12} \frac{1}{c}$	$\Delta_{tr}, 10^2 \frac{M}{c}$	Темп. T, K	$\Delta_t, 10^{15} \frac{c}{кг}$	$\Delta_r, 10^{34} \frac{c}{кгм^2}$	$\Delta_{tr}, 10^{24} \frac{c}{кгм}$
Вода				Жидкий аммиак			
273	1,7361	3,6193	0,4142	223	2,0721	3,1837	0,9248
278	1,7553	3,6337	0,4155	233	2,1949	3,3311	0,8988
288	1,7966	3,6711	0,4167	243	2,3223	3,4892	0,8711
303	1,8695	3,7552	0,4143	253	2,4558	3,6590	0,8418
323	1,9654	3,8760	0,4089	263	2,5954	3,8402	0,8115
343	2,0760	4,0323	0,3990	273	2,7412	4,0339	0,7804
353	2,1354	4,1220	0,3928	283	2,8952	4,2445	0,7487
363	2,1983	4,2176	0,3861	293	3,0572	4,4723	0,7165
373	2,2645	4,3234	0,3787	303	3,2300	4,7214	0,6836

С целью уменьшения повторяемости результатов в таблицах (5.9) и (5.10) приведены только результаты численного расчёта температурной зависимости коэффициентов подвижности и диффузии жидкого аммиака и воды при ЭСЗ и в этом случае температурная зависимость динамических параметров переноса по нашим расчётам более интенсивные.

Таблица 5.10. Температурная зависимость коэффициентов диффузии жидкого аммиака и воды при согласованных значениях плотности и температуры.

Темп. T, K	$D_t, 10^{-9} \frac{M^2}{c}$	$D_r, 10^{12} \frac{1}{c}$	$D_{tr}, 10^2 \frac{M}{c}$		Темп. T, K	$D_t, 10^{-9} \frac{M^2}{c}$	$D_r, 10^{12} \frac{1}{c}$	$D_{tr}, 10^2 \frac{M}{c}$
Вода					Жидкий аммиак			
273	0,6541	1,3635	0,1561	1,46	223	0,6377	0,9798	0,2846
278	0,6734	1,3940	0,1594		233	0,7058	1,0711	0,2890
288	0,7140	1,4590	0,1656	1,67	243	0,7788	1,1701	0,2921
303	0,7817	1,5702	0,1732	2,55	253	0,8574	1,2775	0,2939
323	0,8761	1,7277	0,1823	4,38	263	0,9420	1,3938	0,2945
343	0,9826	1,9086	0,1889		273	1,0327	1,5197	0,2940
353	1,0402	2,0080	0,1914		283	1,1307	1,6576	0,2924
363	1,1012	2,1128	0,1934		293	1,2361	1,8083	0,2897
373	1,1656	2,2254	0,1949		303	1,3506	1,9742	0,2858

Однако и эти результаты в 1,5-2 раза меньше, чем значения коэффициента

самодиффузии воды, приведённые в [183], и интенсивность их температурной зависимости тоже слабее, чем в этой работе (см. таблицу внизу).

Таблица. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии воды по [183].								
Температура Т, К	278	283	288	298	308	318	328	
Самодиффузия. $D, 10^{-9} \frac{м^2}{с}$	1,43	1,68	1,97	2,57	3,48	4,38	5,45	

Следовательно, мы можем говорить только о качественных сравнениях наших теоретических результатов с экспериментальными данными. Согласно нашим расчётам интенсивность температурной зависимости коэффициента диффузии (на примере жидкого аммиака) действительно сильнее, чем

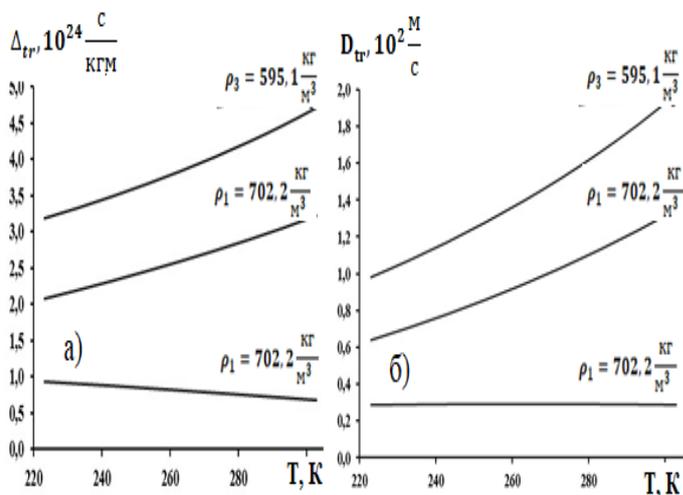


Рис. 5.10. Зависимость коэффициентов подвижности (а) и диффузии (б) жидкого аммиака от температуры, при трёх значениях плотности.

интенсивность температурной зависимости коэффициента подвижности (см. рис. 5.10), что говорит о правильном отражении характера температурной зависимости этих параметров в наших аналитических выражениях. Ибо в выражениях коэффициента диффузии порядок температуры на единицу больше. Почти такие же зависимости у коэффициентов

подвижности и диффузии воды.

Из результатов этого раздела следует, что общий характер температурной зависимости динамических параметров переноса массы и для неполярных жидкостей сохраняется. Однако в полярных жидкостях они проявляют более слабые, почти линейные зависимости от изменения термодинамических параметров состояния.

5.3. Динамические вязкоупругие свойства многоатомных жидкостей

В предыдущих параграфах главы было отмечено, что система обобщенных уравнений (3.3.17), (3.3.19) при условии $\frac{\tau_{tt}, \tau_{rr}}{\tau_{tr}} \gg 1$ позволяют описать динамические вязкоупругие свойства многоатомных жидкостей.

Здесь в рамках этого предположения замкнутая часть системы уравнений обобщенной гидродинамики (3.3.17) для компонент тензоров напряжений $\sigma_t^{\alpha\beta}$, $\sigma_r^{\alpha\beta}(\nu)$ и $\sigma_{tr}^{\alpha\beta}$ будет использована для исследования динамических вязкоупругих свойств полярных и неполярных многоатомных жидкостей [255,256,6-А,9-А,11-А,19-А,74-А, 75-А, 79-А].

С учётом условия (5а) систему уравнения (3.3.17) можно написать в виде

$$i\nu\sigma_t^{\alpha\beta} + \frac{1}{2\tau_{tr}}\sqrt{\frac{I}{m}}\sigma_{tr}^{\alpha\beta} = A_t^{\alpha\beta}, \quad i\nu\sigma_r^{\alpha\beta} + \frac{1}{2\tau_{tr}}\sqrt{\frac{I}{m}}\sigma_{tr}^{\alpha\beta} = A_r^{\alpha\beta}, \quad (5.3.1)$$

$$(1 + i\nu\tau_{tr})\sigma_{tr}^{\alpha\beta} + \frac{3\tau_{tr}}{10}\sqrt{\frac{m}{I}}(\sigma_t^{\alpha\beta} + \sigma_r^{\alpha\beta}) = 0,$$

где: τ_{tt} , τ_{rr} , τ_{tr} – характерные времена релаксации тензоров $\sigma_t^{\alpha\beta}$, $\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu)$ и $\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, \nu)$, которые определяются выражениями

$$\tau_{tt} = \frac{5}{3}\tau_t; \quad \tau_{tr} = \frac{4\tau_t\tau_r}{\tau_t + \tau_r}; \quad \tau_{rr} = \frac{5}{3}\tau_r; \quad (5.3.1a)$$

и учитывают вклады релаксации компонент этих тензоров во временные изменения собственных компонент.

Решая систему уравнения (5.3.1) относительно компонент тензоров $\sigma^{\alpha\beta}$, находим:

$$\sigma_{tr}^{\alpha\beta} = \frac{(A_r^{\alpha\beta} + A_t^{\alpha\beta})a\tau_{tr}}{2[1 + i\nu\tau_{\text{эф}}](1 + (\nu\tau_{tr})^2)}, \quad (5.3.2)$$

$$\sigma_t^{\alpha\beta} \approx \frac{A_t^{\alpha\beta}\tau_{\text{эф}}}{(1 + i\nu\tau_{\text{эф}})}, \quad \sigma_r^{\alpha\beta} \approx \frac{A_r^{\alpha\beta}\tau_{\text{эф}}}{(1 + i\nu\tau_{\text{эф}})}, \quad (5.3.3)$$

$$\text{где } \tau_{\text{эф}} = \frac{ab\tau_{tr}^2}{2\tau_{tr}} = \frac{10\tau_{tr}^2(\tau_{tt} + \tau_{rr})}{3\tau_{tt}\tau_{rr}}. \quad (5.3.4)$$

Полагаем, что выражения (5.3.2) - (5.3.4) позволяют в рамках рассматриваемого приближения последовательно описать динамические вязкоупругие свойства сложных многоатомных жидкостей. В этих уравнениях схематически и аналитически обосновано входят почти все рассмотренные нами и необходимые для описания динамических вязкоупругих свойств многоатомных жидкостей параметры переноса.

В первой главе было отмечено, что из многих происходящих в жидкости внутренних релаксационных процессов в определении характера динамических вязкоупругих свойств жидкости определяющую роль играет тот релаксационный процесс, который имеет наименьшее значение характерного времени релаксации. В данном случае согласно условию $\frac{\tau_{tt}}{\tau_{tr}}, \frac{\tau_{rr}}{\tau_{tr}} \gg 1$, это характерное время перекрёстных релаксационных процессов τ_{tr} . Следовательно, τ_{tr} должно быть определяющим во всех выражениях (5.3.2) – (5.3.4), что и наблюдается в реальности.

Логическим является и то, что вклад τ_{tr} в динамические вязкоупругие свойства многоатомных жидкостей в этих выражениях учитывается в основном через тензора $\sigma_{tr}^{\alpha\beta}$. Вклады всех трёх релаксационных процессов с характерными временами релаксации τ_{tt} , τ_{rr} и τ_{tr} в этот и другие тензора учитывается через выражение эффективного время релаксации $\tau_{\text{эф}}$.

Используя выражения (3.3.24) для Фурье-образов гидродинамических источников $A_r^{\alpha\beta}$, $A_t^{\alpha\beta}$ с учетом (3.2.8) для гидродинамического источника $A_{tr}^{\alpha\beta}$ в (5.3.2), находим:

$$A_{tr}^{\alpha\beta} = A_r^{\alpha\beta} + A_t^{\alpha\beta} = -\mu_{str} \left\{ \frac{\partial u^\alpha(\vec{x}, t)}{\partial x^\beta} \right\} - \mu_{vtr} \delta^{\alpha\beta} \left(\frac{\partial u^\gamma(\vec{x}, t)}{\partial x^\gamma} \right) - \mu_{Vtr}^B \delta^{\alpha\beta} \frac{\partial (a^{\gamma\rho} \omega^\rho(\vec{x}, t))}{\partial \theta^\gamma} - \mu_{str}^B \frac{\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}}{2} (\text{rot} \vec{u})^\gamma; \quad (5.3.5)$$

где, $\mu_{str} = P_t \left[1 - \frac{1}{c_V} \left(\frac{\partial P_t}{\partial T} \right)_n \left(1 - \frac{P_r}{P_t} \right) \right]$; $\mu_{str}^B = \frac{P_t}{2c_V} \left[\left(\frac{\partial P_t}{\partial T} \right)_n + \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n \right]$

$$\mu_{vtr} = P_t \left[\frac{5}{2} + \frac{P_r}{P_t} - \frac{n}{P_t} \left(\left(\frac{\partial P_t}{\partial n} \right)_T + \left(\frac{\partial P_r}{\partial n} \right)_T \right) - \frac{(e+P_t)}{P_t c_V} \left(\left(\frac{\partial P_t}{\partial T} \right)_n + \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n \right) \right];$$

$$\mu_{Vtr}^B = P_t \left[1 + \frac{P_r}{P_t} - \frac{n}{P_t} \left(\left(\frac{\partial P_t}{\partial n} \right)_T + \left(\frac{\partial P_r}{\partial n} \right)_T \right) - \frac{(e+P_t)}{P_t c_V} \left(\left(\frac{\partial P_t}{\partial T} \right)_n + \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n \right) \right], \quad (5.3.6)$$

которые представляют соответствующие модули упругости многоатомных жидкостей.

Вставляя (5.3.5) в (5.3.3) с учетом (4.1.4) для обобщенных коэффициентов вязкостей многоатомных жидкостей, находим следующие аналитические выражения:

$$\eta_{s\ tr}(i\nu) = \frac{\mu_{s\ tr} a \tau_{tr}}{[1+i\nu\tau_{эф}](1+(\nu\tau_{tr})^2)}; \quad \eta_{V\ tr}(i\nu) = \frac{\mu_{V\ tr} a \tau_{tr}}{[1+i\nu\tau_{эф}](1+(\nu\tau_{tr})^2)}; \quad (5.3.7a)$$

$$\eta_{s\ tr}^B(i\nu) = \frac{\mu_{s\ tr}^B a \tau_{tr}}{[1+i\nu\tau_{эф}](1+(\nu\tau_{tr})^2)}; \quad \eta_{V\ tr}^B(i\nu) = \frac{\mu_{V\ tr}^B a \tau_{tr}}{2[1+i\nu\tau_{эф}](1+(\nu\tau_{tr})^2)}. \quad (5.3.7б)$$

Выражения (5.3.7) определяют обобщенные коэффициенты вязкости, обусловленные взаимодействием вращательных и поступательных степеней свободы молекул, которые в рамках условия $\frac{\tau_{tt}}{\tau_{tr}}, \frac{\tau_{rr}}{\tau_{tr}} \gg 1$ являются определяющими для многоатомных жидкостей. При этом вклады трансляционных и вращательных релаксационных процессов, и степеней свободы также являются существенными. Они учитываются через $\tau_{эф}$ как в (5.3.2), так и в выражениях (5.3.3).

Определяя реальные и мнимые части выражения обобщенных коэффициентов вязкостей (5.3.7) исходя из соотношения $\eta(i\nu) = \eta(\nu) - \frac{i}{\nu}\mu(\nu)$ (4.1.5), определим динамические коэффициенты вязкостей $\eta(\nu)$ и соответствующие им динамические модули упругости $\mu(\nu)$ для рассматриваемой модели многоатомных жидкостей в виде

$$\eta_{s\ tr}(\nu) = \frac{\mu_{s\ tr} a \tau_{tr}}{2(1+(\nu\tau_{эф})^2)(1+(\nu\tau_{tr})^2)}; \quad \eta_{V\ tr}(\nu) = \frac{\mu_{V\ tr} a \tau_{tr}}{2(1+(\nu\tau_{эф})^2)(1+(\nu\tau_{tr})^2)}; \quad (5.3.8a)$$

$$\eta_{s\ tr}^B(\nu) = \frac{\mu_{s\ tr}^B a \tau_{tr}}{2(1+(\nu\tau_{эф})^2)(1+(\nu\tau_{tr})^2)}; \quad \eta_{V\ tr}^B(\nu) = \frac{\mu_{V\ tr}^B a \tau_{tr}}{2(1+(\nu\tau_{эф})^2)(1+(\nu\tau_{tr})^2)}; \quad (5.3.8б)$$

$$\mu_{s\ tr}(\nu) = \frac{\mu_{s\ tr} a \nu^2 \tau_{tr} \tau_{эф}}{2(1+(\nu\tau_{эф})^2)(1+(\nu\tau_{tr})^2)}; \quad \mu_{V\ tr}(\nu) = \frac{\mu_{V\ tr} a \nu^2 \tau_{tr} \tau_{эф}}{2(1+(\nu\tau_{эф})^2)(1+(\nu\tau_{tr})^2)}; \quad (5.3.8в)$$

$$\mu_{s\ tr}^B(\nu) = \frac{\mu_{s\ tr}^B a \nu^2 \tau_{tr} \tau_{эф}}{2(1+(\nu\tau_{эф})^2)(1+(\nu\tau_{tr})^2)}; \quad \mu_{V\ tr}^B(\nu) = \frac{\mu_{V\ tr}^B a \nu^2 \tau_{tr} \tau_{эф}}{2(1+(\nu\tau_{эф})^2)(1+(\nu\tau_{tr})^2)}. \quad (5.3.8г)$$

Входящие в (5.3.8) статические модули упругости μ_{tr} определяются выражениями (5.3.7), характерные времена релаксации $\tau_{\text{эф}}$ выражением (5.3.4), а $\tau_{tr} = \frac{\sqrt{Im}}{\beta_{tr}}$ выражением (5.2.2).

Выражения (5.3.8) позволяют исследовать закономерности зависимости динамических коэффициентов вязкостей и динамических модулей упругости многоатомных жидкостей от изменения термодинамических параметров состояния и частоты динамического процесса.

Согласно (5.3.8) дисперсионные кривые динамических вязкоупругих параметров многоатомных жидкостей имеют две релаксационные области: первая область с $\nu\tau_{\text{эф}} \sim 1$; и вторая область с $\nu\tau_{tr} \sim 1$. При этом область релаксации $\nu\tau_{\text{эф}} \sim 1$ с учётом условия $\frac{\tau_{tr}}{\tau_{tt}}, \frac{\tau_{tr}}{\tau_{rr}} \ll 1$ будет находиться в области более высоких частот, так как согласно условию (5.1.1) $\tau_{\text{эф}} = \frac{10}{3} \tau_{tr} \frac{\tau_{tr}}{\tau_{tt}} \ll \tau_{tr}$.

5.4. Численные расчеты зависимости динамических вязкоупругих параметров многоатомных жидкостей от температуры, плотности и частоты внешнего возмущения

В качестве примера для проведения численных расчетов зависимости динамических вязкоупругих коэффициентов многоатомных жидкостей от изменения температуры, плотности и частоты в многоатомных жидкостях используем жидкий азот, жидкий кислород, жидкий аммиак и воду. Необходимые для проведения численного расчета вязкоупругих параметров значения молекулярных параметров этих жидкостей приведены в предыдущем разделе при проведении численного расчета значений динамических параметров переноса массы в этих жидкостях.

Входящие в выражения (5.3.7) характерные времена релаксации τ_{tt}, τ_{rr} и τ_{tr} это фактически тоже самые τ_t, τ_r и τ_{tr} , отличаются только постоянными множителями 5/3. Выражения давления жидкости P_t, P_r и их производные также были определены в предыдущем разделе. Характерные времена релаксации τ_{tr} и $\tau_{\text{эф}}$ согласно выражениям (5.3.1a) и (5.3.4) также выражаются через известные характерные времена релаксации τ_t, τ_r и τ_{tr} .

Внутренняя энергия, которая играет роль калорического уравнения состояния жидкости, определяется выражением (3.2.9) и для многоатомных жидкостей в безразмерных переменных можно переписать её в виде

$$e(T, \rho) = D_1 \frac{18\epsilon}{\pi\sigma^3} \tilde{n}\tilde{T} \left(1 + 4 \frac{\tilde{n}}{\tilde{T}} \int \tilde{\Phi}(r, \theta) g_o(r, \theta) \sin\theta d\theta r^2 dr \right), \quad D_1 = \frac{18\epsilon}{\pi\sigma^3}. \quad (5.4.1)$$

Для производных $e(T, \rho)$ по температуре c_V – изохорная теплоёмкость, в безразмерных переменных находили выражение

$$c_V = \frac{d e(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{dT} = D_2 \left\{ n^* + \left(\frac{2n^*}{T^*} \right)^2 \int (\tilde{\Phi}(r, \theta))^2 g_o(r, \theta) r^2 dr d\theta \right\}, \quad D_2 = \frac{18k}{\pi\sigma^3} \quad (5.4.2)$$

В формулах (5.4.1) и (5.4.2) для определения $e(T, \rho)$ и c_V необходимо знание $\Phi(r, \theta)$, $g_o(r, \theta)$ и здесь, для которых будем использовать те же выражения, что и в предыдущем параграфе при рассмотрении переноса массы.

При описании свойств динамических вязкоупругих параметров неполярных многоатомных жидкостей предполагаем $\tau_{tt} \ll \tau_{rr}$ и $\tau_{эф.} = \frac{\tau_{tr}^2}{\tau_{tt}}$, а при рассмотрении свойств полярных жидкостей полагаем выполнение условий $\tau_{tt} \gg \tau_{rr}$ и $\tau_{эф.} = \frac{\tau_{tr}^2}{\tau_{rr}}$.

В таблице 5.11. приведены результаты численных расчетов значений, используемых для описания вязкоупругих свойств неполярных многоатомных жидкостей (жидкого азота), характерных времен релаксации. Расчеты проведены с учетом условий $\tau_{tt} \ll \tau_{rr}$ для согласованных значений температуры и плотности с использованием потенциала Адхамова – Часовских (5.2.6).

Таблица 5.11 Значение характерных времён релаксации жидкого азота при экспериментально согласованных значениях плотности и температуры

T, K	ρ , кг/м ³	$\tau_{tt} \cdot 10^{13}$, с	$\tau_{tr} \cdot 10^{12}$, с	$\tau_{эфф.} \cdot 10^9$, с	Экспер. [90]
68,08	848	1,7665	2,1196	1,1888	
70,23	839	1,8921	2,2672	1,2229	
80,00	774	2,7737	3,2965	1,3609	3,02
90,00	744	3,4334	4,0492	1,4929	2,64
100,00	688	4,5903	5,3770	1,6123	2,93
110,00	623	6,2478	7,2744	1,7353	3,88
115,00	581	7,5167	8,7451	1,8083	7,53
120,00	527	9,9592	11,0167	1,9068	12,4

Порядки характерных времён релаксации определены по значению молекулярных параметров азота согласно таблице 5.1.

Из таблицы 5.11 видно, что общий характер закономерности температурной зависимости характерных времён релаксации относится к термическим релаксационным процессам (увеличение с ростом температуры) для всех трёх характерных времён релаксации τ_{tt} , τ_{tr} и $\tau_{эф}$, но интенсивность температурной зависимости $\tau_{эф}$ значительно меньше.

Видимо, из приведенного рассуждения можно сформулировать утверждение, что из комбинации характерных времен термических релаксационных процессов можно получить эффективное время релаксации, относящееся только к термическим релаксационным процессам. Приведенными из [90] экспериментальные значения времени релаксации является время релаксации объемной вязкости и по сути относится к структурным релаксационным процессам, при низких температурах и больших плотностях уменьшается с ростом температуры. Авторы отмечают, что при температурах выше 100К параллельно проявляют себя трансляционные и вращательные релаксационные процессы. Согласно таблице 5.11 качественное соответствие наших теоретических результатов и экспериментальные результаты [90] проявляются также при температурах выше 100К.

Таблица 5.12. Зависимость сдвиговой вязкости жидкого азота (η_{str} , мПа·с) от температуры и плотности

Темп. Т, К	Плотность кг/м ³								Эксп. [90]	Расч. [219]
	848	839	774	744	688	623	581	527		
68,08	0,2218	0,2126	0,1557	0,1344	0,1014	0,0719	0,0569	0,0412	0,2210	0,1251
70,23	0,2173	0,2082	0,1527	0,1319	0,0997	0,0709	0,0562	0,0408	0,2000	0,1203
80,00	0,2007	0,1925	0,1420	0,1231	0,0938	0,0675	0,0540	0,0398	0,1400	0,0944
90,00	0,1887	0,1811	0,1345	0,1170	0,0898	0,0654	0,0528	0,0396	0,1010	0,0856
100,00	0,1799	0,1728	0,1291	0,1128	0,0872	0,0642	0,0523	0,0398	0,0750	0,0717
110,00	0,1732	0,1665	0,1253	0,1098	0,0855	0,0636	0,0523	0,0403	0,0560	0,0585
115,00	0,1705	0,1640	0,1237	0,1086	0,0849	0,0635	0,0524	0,0406	0,0450	0,0510
120,00	0,1681	0,1617	0,1224	0,1076	0,0845	0,0635	0,0526	0,0410	0,0370	0,0424

Используя теперь значения характерных времён релаксации и значения модулей упругости (5.3.7), по выражениям (5.3.9) можем провести численные

расчёты зависимости динамических коэффициентов вязкостей и динамических модулей упругости жидкого азота от температуры, плотности и частоты.

В таблицах 5.12 и 5.13 приведены результаты численного расчёта зависимости низкочастотных значений сдвиговой вязкости и высокочастотных значений сдвигового модуля упругости жидкого азота от температуры и плотности по выражению (5.3.9а) с использованием потенциала Адхамова – Часовских [182].

Таблица 5.13. Зависимость сдвигового модуля упругости жидкого азота ($\mu_{s tr}, 10^{10}$ Па) от температуры и плотности

Темп. Т, К	Плотность кг/м ³								Эксп. [90]
	848	839	774	744	688	623	581	527	
68,08	1,3415	1,2719	0,8591	0,7131	0,4977	0,3196	0,2356	0,1547	-
70,23	1,3152	1,2471	0,8435	0,7006	0,4897	0,3153	0,2329	0,1535	-
80,00	1,2227	1,1602	0,7895	0,6580	0,4634	0,3019	0,2252	0,1508	0,539
90,00	1,1596	1,1012	0,7543	0,6309	0,4478	0,2951	0,2222	0,1512	0,445
100,00	1,1168	1,0614	0,7318	0,6142	0,4394	0,2928	0,2225	0,1536	0,355
110,00	1,0875	1,0344	0,7178	0,6046	0,4357	0,2935	0,2249	0,1573	0,263
115,00	1,0766	1,0244	0,7132	0,6017	0,4352	0,2947	0,2267	0,1595	0,214
120,00	1,0677	1,0164	0,7098	0,5998	0,4354	0,2963	0,2288	0,1619	0,157

В таблице 5.12 наши теоретические результаты ближе к экспериментальным данным при согласованных значениях плотности и температуры и ещё лучше в областях низких температур и больших значений плотности. В последнем столбце таблицы приведены результаты численных расчётов из работы [15-А] с использованием потенциала Леннарда - Джонса, которые становятся ближе к экспериментальным данным в областях высоких температур и низких значений плотности (см. рис.5.12)

Результаты наших расчётов по исследованию динамических вязкоупругих свойств простых одноатомных жидкостей (жидкого аргона) с использованием потенциала Леннарда – Джонса в четвертой главе показали хорошие совпадения теоретических результатов с экспериментальными данными по всему диапазону изменения согласованных значений плотности и температуры. Из сопоставления этих двух случаев следует, что результаты с использованием потенциалов типа

потенциала Леннарда-Джонса хорошо описывают динамические вязкоупругие свойства одноатомных жидкостей и удовлетворительно описывают динамические вязкоупругие свойства простых многоатомных жидкостей, только в областях высоких температур и меньших плотностей, т.е. вблизи к газовому состоянию.

Из сравнения таблиц 5.12 и 5.13 можно заметить одинаковый характер

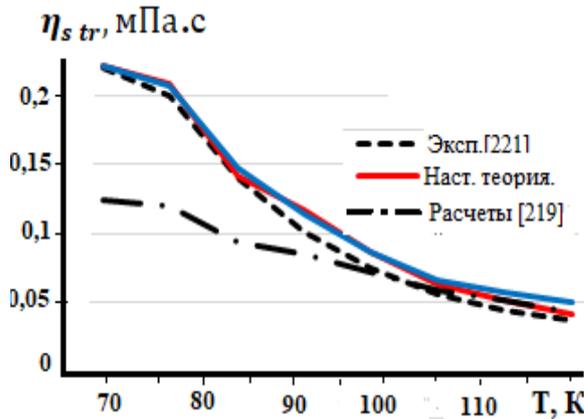


Рис.5.12. Результаты численного расчета зависимости сдвигового коэффициента вязкости жидкого азота от температуры.

зависимости коэффициента сдвиговой вязкости и соответствующего им сдвигового модуля упругости от температуры. Однако интенсивность зависимости коэффициента вязкости от температуры слабее, чем интенсивность температурной зависимости модуля упругости. Видимо, такие разные интенсивности температурной зависимости коэффициента вязкости и модуля упругости связана с влиянием

характера температурной зависимости времён релаксации на качество характера зависимости коэффициентов вязкости от температуры.

Таблица 5.14. Зависимость объёмной вязкости жидкого азота (η_{Vtr} , мПа · с) от температуры и плотности

Темпер. Т, К	Плотность, кг/м ³								Эксп. [90]
	848	839	774	744	688	623	581	527	
68,08	0,1592	0,1525	0,1117	0,0964	0,0728	0,0516	0,0408	0,0295	
70,23	0,1559	0,1494	0,1096	0,0947	0,0716	0,0509	0,0403	0,0293	
80,00	0,1441	0,1382	0,1019	0,0884	0,0673	0,0484	0,0387	0,0286	0,0970
90,00	0,1354	0,1300	0,0965	0,0840	0,0645	0,0469	0,0379	0,0284	0,0860
100,00	0,1291	0,1240	0,0927	0,0809	0,0626	0,0461	0,0375	0,0286	0,0900
110,00	0,1243	0,1195	0,0899	0,0788	0,0614	0,0457	0,0375	0,0289	0,0990
115,00	0,1223	0,1177	0,0888	0,0779	0,0610	0,0456	0,0376	0,0292	0,1400
120,00	0,1206	0,1161	0,0879	0,0772	0,0606	0,0456	0,0377	0,0294	0,2030

Почти аналогичные свойства имеют приведённые в таблицах 5.14, 5.15 результаты зависимости объёмной вязкости и объёмного модуля упругости

жидкого азота от температуры, в том числе и экспериментальные результаты [90] (последний столбец таблицы). С целью проверки идентичности или расходимости закономерностей зависимости сдвигового и объёмного вязкостей η_s и η_v от температуры был проведен численный расчет зависимости отношения $\frac{\eta_v(T)}{\eta_s(T)}$ от температуры для экспериментально согласованных значений плотности и температуры. Результаты показали, что по нашим расчётам значения $\frac{\eta_v(T)}{\eta_s(T)}$ по всему диапазону изменения температуры постоянная величина. Поэтому здесь не привели численные результаты этих расчетов.

Таблица 5.15. Зависимость объёмного модуля упругости жидкого азота ($\mu_{VT}, 10^{10}$ Па) от температуры и плотности

Темпер. T, К	Плотность, кг/м ³								Эксп. [90]
	848	839	774	744	688	623	581	527	
68,08	7,5130	6,7264	3,3884	2,3807	1,3539	0,7093	0,4665	0,2678	
70,23	7,3572	6,5896	3,3247	2,3387	1,3316	0,6997	0,4608	0,2660	
80,00	6,8004	6,0956	3,0912	2,1831	1,2516	0,6653	0,4425	0,2596	0,860
90,00	6,3898	5,7339	2,9273	2,0745	1,1996	0,6447	0,4334	0,2578	0,702
100,00	6,0925	5,4693	2,8121	1,9979	1,1642	0,6337	0,4288	0,2596	0,549
110,00	5,8660	5,2708	2,7271	1,9461	1,1419	0,6282	0,4288	0,2623	0,395
115,00	5,7716	5,1914	2,6938	1,9238	1,1345	0,6269	0,4300	0,2651	0,282
120,00	5,6914	5,1209	2,6665	1,9065	1,1270	0,6269	0,4311	0,2669	0,218

Согласно экспериментальным результатам в таблице 5.14 значения $\eta_v(T)$ с ростом температуры (до 90К) уменьшаются, а дальше с ростом температуры увеличиваются. Такие поведения $\eta_v(T)$ по нашим теоретическим результатам проявляется при низких фиксированных значениях плотности.

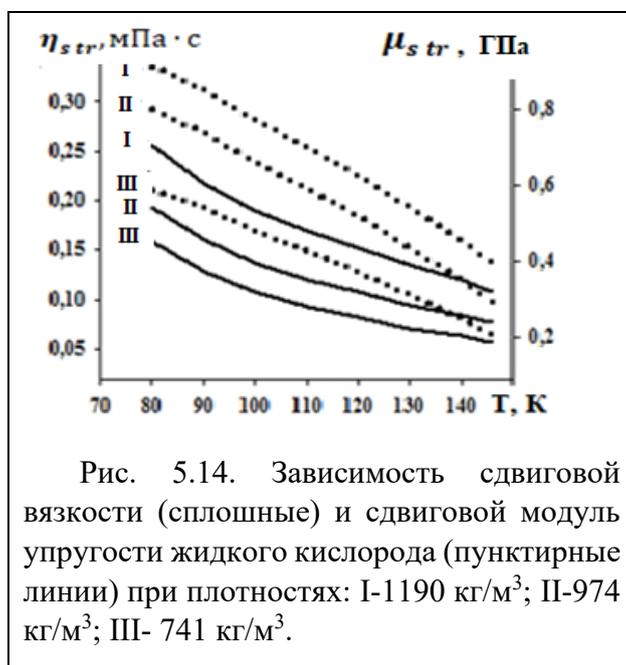
По литературным данным вклады теплового движения молекул в $\eta_s(T)$, значительно больше чем в $\eta_v(T)$, а взаимодействие молекул, наоборот, дает больше вклад в закономерность $\eta_v(T)$. Во многих выражениях η_v , полученных на основе строгих молекулярно-статистических методов, нет кинетических частей. Однако условия разделения областей выравнивания или превалирования вкладов энергии взаимодействия или теплового движения молекул в определении характера температурной зависимости конкретных параметров

переноса в полученных нами аналитических выражениях для динамических параметров переноса не содержатся.

Соответствие свойств зависимости коэффициентов вязкости и модулей упругости от изменения термодинамических параметров состояния говорит об определяющей роли структуры (модулей упругости) жидкостей в формировании их теплофизических свойств. Вклад релаксационных процессов корректирует качество температурной зависимости, а характер зависимости параметров переноса от температуры сохраняется.

В этом аспекте полезно рассмотреть приведённые на рис. 5.14 результаты численного расчёта температурной зависимости, обусловленного взаимодействием трансляционных и вращательных степеней свободы молекул, коэффициента сдвиговой вязкости и соответствующего ему сдвигового модуля упругости жидкого кислорода при трёх значениях плотности.

Здесь видно, что характер зависимостей $\eta_{Stt}(T)$ и $\mu_{Stt}(T)$



одинаковый, т.е. они оба уменьшаются с ростом температуры, что подтверждает предположение об определяющей роли локально-равновесной структуры в формировании характера зависимости динамических вязкоупругих параметров жидкости от изменения термодинамических параметров состояния. Вместе с этим из результатов этого рисунка можно чётко заметить, что вклад релаксационных процессов изменяет качество кривых температурной зависимости вязкоупругих параметров жидкости - выпуклых кривых $\mu_{Stt}(T)$, превращает в вогнутые кривые $\eta_{str}(T)$ (с учётом выражения $\eta_{Stt} = \mu_{Stt} \tau_{tr}$).

Из результатов, приведённых в таблицах 5.12 и 5.13, можно заметить, что характер температурной зависимости динамических параметров переноса может

изменяться в зависимости от области значения параметров состояния. Например, при низких плотностях и высоких температурах характер температурной зависимости изохорных значений сдвигового коэффициента вязкости и сдвигового модуля упругости жидкого азота изменяется, они начинают увеличиваться с ростом температуры (Механизм Бачинского).

В серии работ украинских учёных [68,69] делаются попытки молекулярно-статистического обоснования механизма Бачинского. В этих работах полагают, что из-за наличия взаимодействия между молекулами эффективный объем молекул значительно увеличивается и сильно зависит от изменения термодинамических параметров состояния. На этой основе описывают закономерность зависимости многих теплофизических параметров жидкостей от изменения температуры и плотности, в том числе свойств параметров переноса.

Теперь, коротко рассмотрим некоторые особенности частотной зависимости неполярных многоатомных жидкостей.

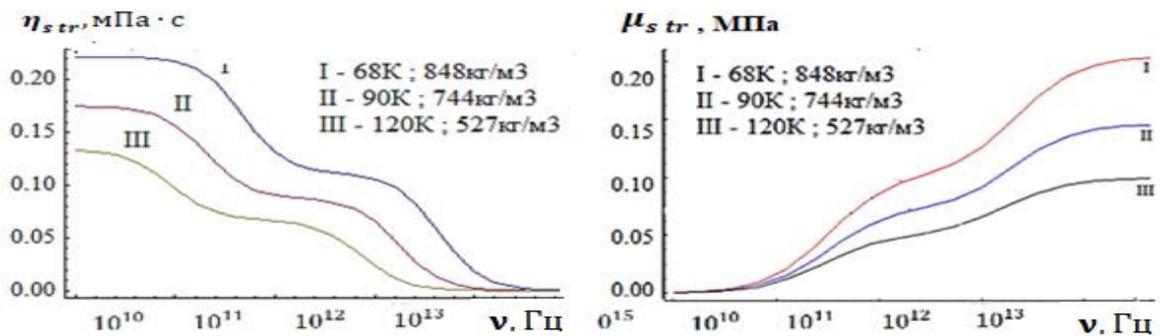


Рис. 5.15. Результаты численного расчета частотной зависимости динамического коэффициента сдвиговой вязкости и динамического модуля сдвиговой упругости жидкого азота от частоты при трех значениях плотности и температуры.

Согласно выражениям (5.3.9) динамические вязкоупругие параметры неполярных жидкостей имеют две частотные дисперсионные (релаксационные) области с характерными временами релаксации τ_{tr} , $\tau_{\text{эф}} = \frac{\tau_{tr}^2}{\tau_{tt}}$. На рис. 5.15 приведены результаты численного расчета зависимости динамического коэффициента сдвиговой вязкости ($\eta_{str}(\nu)$) и динамического модуля сдвиговой упругости ($\mu_{str}(\nu)$) от частоты при трех согласованных значениях плотности и температуры. Как видно из рис. 5.15 релаксационные области узкие и близкие,

находятся в пределах двух - трёх декад частоты. По результатам наших расчётов (см. табл.5.8) характерные времена релаксации по порядку и значение расположены соответственно в виде $\tau_{tt} < \tau_{tr} < \tau_{эф}$. Следовательно, связанная с $\tau_{эф}$ релаксационная область находится в области более низких частот.

Однако согласно условие (5а) для неполярных жидкостей должна выполняться условие $\tau_{эф} = \frac{\tau_{tr}^2}{\tau_{tt}} = \tau_{tr} \frac{\tau_{tr}}{\tau_{tt}} \ll \tau_{tr}$. Это то противоречие, о котором было сказано в начале главы.

В работе [90] наряду с экспериментальными исследованиями закономерностей зависимости коэффициентов вязкостей и модулей упругости жидких азота и кислорода от температуры, проводится анализ характерных времён релаксации в этих жидкостях.

Согласно этой работе, порядок всех четырёх рассмотренных там характерных времён релаксации одинаков и равен 10^{-13} с. Значения и свойства соответствующих времён релаксации в этой работе близки к значениям и свойствам наших характерных времён релаксации. Показано, что колебательные релаксационные процессы в жидком азоте и кислороде находятся намного ниже области исследуемых частот и полагаются замороженными. В частотной дисперсии сдвигового и объёмного коэффициентов вязкостей вносят вклад в основном трансляционные и вращательные релаксационные процессы.

В этой работе, как и в нашей модели жидкости, состояние жидкой системы описывается в $12N$ – мерном фазовом пространстве импульсов, момента импульсов, координат и углов, определяющих состояние несферических молекул. Под трансляционной релаксацией (τ_{tt}) здесь понимается установление равновесного распределения молекул по импульсам (скоростям) в фазовом пространстве импульсов, а вращательные релаксационные процессы (τ_{rr}), описывают аналогичное установление равновесного распределения по моментам импульсов в фазовом пространстве момента импульсов молекул. В работе [90] вводятся ещё два характерных времени релаксации (τ_x) и (τ_θ),

определяющие время установления равновесной структуры в конфигурационном пространстве координат (τ_x) и углов (τ_θ).

Со ссылкой на работы [184] в работе [90] отмечается, что при статистической некоррелированности трансляционного и вращательного движения эти времена релаксации должны входить в выражения вязкоупругих параметров жидкости в виде комбинации $\tau = \frac{\tau_q \tau_\theta}{\tau_q + \tau_\theta}$ и $\tau'' = \frac{\tau_{tt} \tau_{rr}}{\tau_{tt} + \tau_{rr}}$. Подобные комбинации характерных времен трансляционной и вращательной релаксации содержатся и в наших выражениях вязкоупругих коэффициентов.

В силу упрощающих условий (2.3.17) замкнутая система уравнения обобщённой гидродинамики для компонент тензоров напряжения $\sigma^{\alpha\beta}$ (3.3.18), (3.4.15), (5.3.1) была получена при пренебрежении прямой релаксационной корреляции тензоров $\sigma_t^{\alpha\beta}$ и $\sigma_r^{\alpha\beta}$. Косвенная релаксационная корреляция этих тензоров учитывалась через уравнение изменения тензора $\sigma_{tr}^{\alpha\beta}$ по времени с характерным временем релаксации $\tau_{tr\ tr} = \frac{4\tau_{tt}\tau_{rr}}{\tau_{tt} + \tau_{rr}}$, что полностью совпадает с комбинацией τ'' из работы [90].

Было отмечено, что из комбинации характерных времён термических релаксационных процессов можно получить только характерное время термических релаксационных процессов. Следовательно, комбинации характерных времён релаксации τ'' и $\tau_{tr\ tr}$ являются характерными временами термических релаксационных процессов и с ростом температуры должны увеличиваться, что подтверждается нашими расчётами и экспериментальными результатами работы [90].

Следовательно, комбинация характерных времён релаксации τ_x и τ_θ , τ в [90] является характерным временем структурных релаксационных процессов и с увеличением температуры должна уменьшаться, что также показано экспериментально в [90].

В диссертационной работе структурные релаксационные процессы в используемых моделях жидкостей не рассматриваются. Нами в серии других работ [30-А], были рассмотрены трансляционные и структурные

релаксационные процессы в простых одноатомных жидкостях. Для описания состояния сферических молекул было использовано только координатное конфигурационное пространство. Было показано, что структурная релаксация имеет как непрерывный, так и дискретный спектр. Было найдено аналитическое выражение для характерного времени структурной релаксации, которое, как и время структурной релаксации в [90], показывала уменьшение значения характерного времени структурной релаксации с ростом температуры.

Удовлетворительные качественные соответствия наших теоретических результатов по свойствам основных вязкоупругих параметров переноса многоатомных жидкостей (жидкого азота и жидкого кислорода) с экспериментальными данными [90] дают основание говорить, что наши упрощённые аналитические выражения правильно отражают динамические вязкоупругие свойства двухатомных неполярных жидкостей. Хотя, упрощающее условие (5а) для простых многоатомных жидкостей реально не выполняется, но роль перекрёстных взаимодействий в определении переносных свойств многоатомных жидкостей является определяющей. Потенциал межмолекулярного взаимодействия Адхамова-Часовских нами впервые был использован для описания динамических переносных свойств многоатомных жидкостей и даёт удовлетворительные результаты.

Аналогичным образом можно исследовать динамические вязкоупругие свойства полярных жидкостей. Только здесь необходимо исходить из условия $\tau_{rr} \ll \tau_{tt}, \tau_{\text{эф}} \approx \frac{\tau_{tr}^2}{\tau_{rr}}$, и в качестве потенциала парного взаимодействия молекул использовать известный потенциал Штокмайера (6.2.8) [72.74]. Численные расчёты будем проводить для простых полярных жидкостей - жидкого аммиака и воды.

На анализы зависимости коэффициентов внутреннего трения и характерных времён релаксации в полярных многоатомных жидкостях от изменения термодинамических параметров состояния останавливаться не будем. Они являются такими же, как при рассмотрении динамического переноса массы

в неполярных многоатомных жидкостях, приведённого в предыдущем разделе главы.

В таблице 5.18 приведена небольшая информация о результатах численного расчёта зависимости вращательного коэффициента внутреннего трения (β_r), характерного времени вращательной релаксации (τ_{rr}) и коэффициента сдвиговой вязкости (η_{str}) воды от температуры при трёх значениях плотности. Они будут использованы для исследования свойства динамических параметров переноса в полярных многоатомных жидкостях.

Таблица 5.18. Температурная зависимость коэффициентов внутреннего трения (β_r), сдвиговой вязкости (η_{str}) и времени вращательной релаксации (τ_{rr}) воды от температуры

Плот.	$\rho = 999,83 \text{ кг/м}^3$			$\rho = 987,96 \text{ кг/м}^3$			$\rho = 958,22 \text{ кг/м}^3$			Эксп. [256].
	Темп. Т, К	$\beta_r, 10^{-32} \text{ кг}\cdot\text{м}^2/\text{с}$	$\tau_{rr}, 10^{-12} \text{ с}$	$\eta_s, \text{ мПа}\cdot\text{с}$	$\beta_r, 10^{-32} \text{ кг}\cdot\text{м}^2/\text{с}$	$\tau_{rr}, 10^{-12} \text{ с}$	$\eta_s, \text{ мПа}\cdot\text{с}$	$\beta_r, 10^{-32} \text{ кг}\cdot\text{м}^2/\text{с}$	$\tau_{rr}, 10^{-12} \text{ с}$	
273	1,6468	1,9432	1,9080	1,6232	1,9714	1,7862	1,5781	2,027	1,676	1,785
278	1,6442	1,9462	1,6180	1,6207	1,9745	1,5147	1,5756	2,030	1,421	1,516
288	1,6428	1,9479	1,2274	1,6193	1,9761	1,1486	1,5743	2,032	1,077	1,30
303	1,6414	1,9496	0,8744	1,6179	1,9779	0,8178	1,5729	2,034	0,766	0,795
323	1,6399	1,9513	0,6111	1,6165	1,9797	0,5711	1,5715	2,036	0,534	0,547
343	1,6384	1,9531	0,4603	1,6150	1,9815	0,4298	1,5701	2,038	0,401	0,405
353	1,6368	1,9550	0,4058	1,6134	1,9834	0,3788	1,5686	2,040	0,353	0,361
363	1,6344	1,9579	0,3604	1,6110	1,9863	0,3364	1,5662	2,043	0,314	0,316
373	1,6327	1,9599	0,3250	1,6094	1,9884	0,3032	1,5646	2,045	0,2830	0,283

На рис. 5.16 приведены результаты численного расчёта закономерности температурной зависимости коэффициента сдвиговой вязкости (рис.5.16а) и

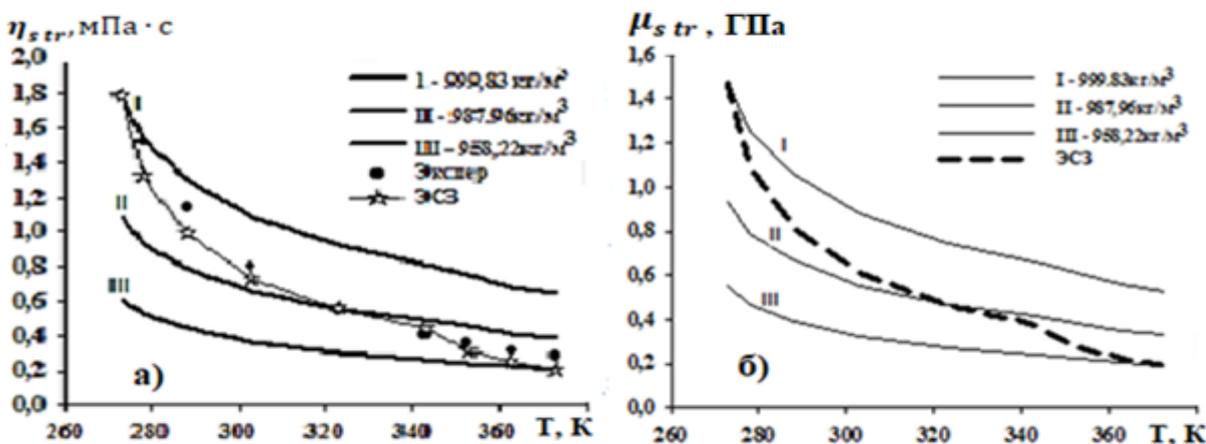


Рис.5.16. Результаты численного расчета зависимости коэффициента сдвиговой вязкости $\eta_{str}(T)$ - (рис.5.16а) и модуля сдвиговой упругости $\mu_{str}(T)$ - (рис.5.16б) от температуры для воды при трех значениях плотности и ЭСЗ.

соответствующего ему модуля сдвиговой упругости для воды при трёх значениях плотности и ЭСЗ.

Если сравнить результаты таблицы 5.18 и рис. 5.16 с соответствующими результатами для неполярных многоатомных жидкостей, можно заметить, что они почти идентичные. Например, здесь для полярных жидкостей незначительный рост времени вращательной релаксации с увеличением температуры указывает на её термическую природу. Более заметные и одинаковые увеличение вязкости и упругости воды с повышением температуры при ЭСЗ говорит об определяющей роли взаимодействия молекул в их формирование. Идентичность графиков $\eta_{Str}(T)$ и $\mu_{Str}(T)$ указывает на определяющую роль структуры в определении температурной зависимости вязкоупругих параметров полярных жидкостей.

Аналогичными свойствами обладают вязкоупругие параметры жидкого аммиака. Из приведенных в таблице 5.19 и на рис. 5.17 данных видно идентичности характер зависимости вязкости аммиака и воды от плотности и температуры.

Таблица 5.19. Результаты численного расчёта зависимости коэффициента сдвиговой вязкости жидкого аммиака (η_{Stt} , мПа · с) от температуры и плотности

Темп. Т, К	Плотность, кг/м ³									Эксп. [274]
	702,2	690,2	677,9	665,1	652	638,5	624,6	610,2	595,1	
223	0,3360	0,3302	0,3236	0,3191	0,3138	0,3087	0,3038	0,2990	0,2943	0,315
233	0,2957	0,2905	0,2855	0,2807	0,2760	0,2715	0,2671	0,2628	0,2587	0,276
243	0,2615	0,2569	0,2525	0,2482	0,2440	0,2400	0,2361	0,2323	0,2286	0,243
253	0,2336	0,2295	0,2255	0,2216	0,2179	0,2142	0,2107	0,2073	0,2039	0,216
263	0,2108	0,2071	0,2035	0,1999	0,1965	0,1932	0,1900	0,1869	0,1839	0,194
273	0,1912	0,1877	0,1844	0,1812	0,1781	0,1751	0,1721	0,1693	0,1665	0,175
283	0,1746	0,1714	0,1684	0,1654	0,1626	0,1598	0,1751	0,1545	0,1519	0,159
293	0,1601	0,1572	0,1544	0,1516	0,1490	0,1464	0,1439	0,1415	0,1391	0,145
303	0,1466	0,1440	0,1413	0,1388	0,1364	0,1340	0,1317	0,1294	0,1273	0,132

Численные результаты, полученные при ЭСЗ и здесь ближе к экспериментальным результатам (--- экспериментальные результаты [274]).

Заметно что, как в случае исследования динамического процесса переноса массы, численные результаты расчета свойства динамических вязкоупругих параметров полярных жидкостей и количественно по интенсивности

значительно меньше, чем аналогичные результаты для неполярных жидкостей.

Если сопоставить значения таблиц 5.12 и 5.19, можно заметить, что в рассматриваемых диапазонах изменения температуры, значения сдвигового

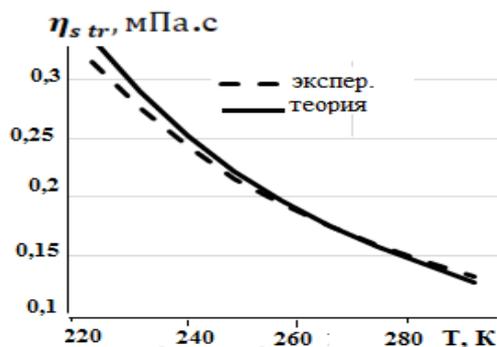


Рис. 5.17. температурная зависимость сдвигового коэффициента вязкости жидкого аммиака при согласованных значениях температуры и плотности.

коэффициента вязкости жидкого азота уменьшается 5.5 раза, а жидкого аммиака всего в 2.65 раза. Более слабые зависимости от температуры, чем в неполярных жидкостях, имеют место почти для всех параметров переноса рассмотренных нами полярных жидкостей. Например, из сравнения таблиц 5.19 и 5.2 видно, что в

рассматриваемом диапазоне изменение температуры значения характерного время релаксации (τ_{rr}) для неполярных жидкостей (жидкого кислорода) при постоянном значении плотности изменяется в 1,62 раза, а для полярных жидкостей (жидкого аммиака) в 1,32 раза, для воды эти изменения ещё меньше ~1,08 раза. Снести это к недостаткам теории и исходных выражений нельзя, потому что результаты численного расчёта значений параметров полярных и неполярных жидкостей от температуры и плотности при АСЗ по этим же выражениям удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами.

С целью сравнения и анализа закономерностей зависимости динамических вязкоупругих параметров различных классов жидкостей с использованием разных потенциалов межмолекулярного взаимодействия от температуры на рис.

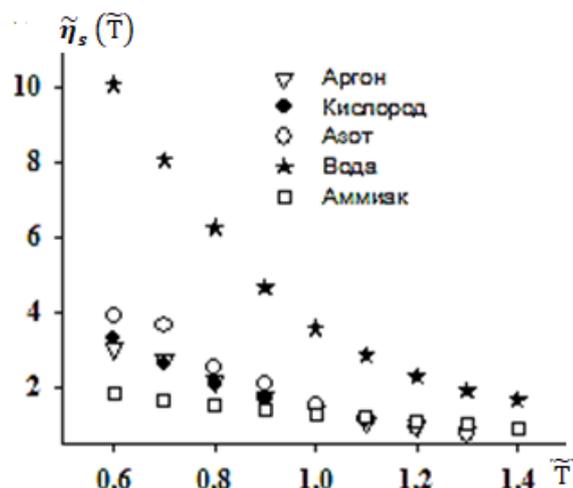


Рис. 5.18. Зависимость приведенных коэффициентов сдвиговых вязкостей жидких аргона, кислорода, азота, аммиака и воды от приведенной температуры.

5.18 представлены результаты численного расчета зависимости приведенных

значений динамических коэффициентов сдвиговой вязкости $\left(\tilde{\eta}_s(\tilde{T}) = \frac{\eta_{str}(T)}{\left(\frac{m}{\tau\sigma}\right)}\right)$ от приведенной температуры $\tilde{T} = \frac{k_B T}{\epsilon}$ для всех рассмотренных нами жидкостей (жидкого аргона, азота кислорода, аммиака и воды). Как видно из результатов на рис. 5.18., существенное отклонение имеет место у полярных жидкостей, особенно у кривых для воды.

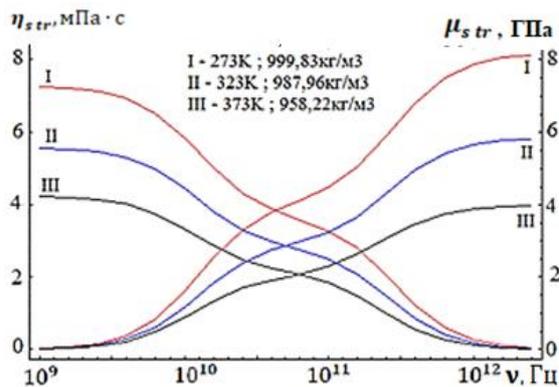


Рис.5.19. Результаты численного расчёта зависимости динамического коэффициента сдвиговой вязкости ($\eta_{str}(\nu)$) и динамического модуля сдвиговой упругости ($\mu_{str}(\nu)$) воды при трёх согласованных значениях температуры и плотности.

На рис. 5.19 представлены кривые частотной зависимости динамического коэффициента сдвиговой вязкости $\eta_{str}(\nu)$ и динамического модуля сдвиговой упругости $\mu_{str}(\nu)$ воды при трех значениях температуры и соответствующих им значениях плотности жидкости. На рис.5.19 чётко видны две релаксационные области динамических вязкоупругих параметров воды - $\eta_{str}(\nu)$ и $\mu_{str}(\nu)$.

Первая релаксационная область с $\nu\tau_{эф} \sim 1$ и вторая с $\nu\tau_{tr} \sim 1$. Эти релаксационные области расположены относительно друг друга достаточно близко, разнесены всего на 70-80 Гц. Данный результат является следствием близости значений характерных времён релаксации τ_{tr} , τ_{rr} и $\tau_{эф}$. Из приведенных на рис. 5.19 результатов видно, что и для полярных многоатомных жидкостей в области низких частот определяющей является вязкость, а в областях высоких частот динамическая упругость жидкости.

Вообще, сопоставление физических величин различной размерности имеет только качественный характер. Они позволяют качественно сравнить и оценить динамические вязкоупругие свойства жидкостей в разных областях частот, в частности в областях предельно высоких и предельно низких частот динамических процессов.

Близкие закономерности зависимости динамических параметров переноса неполярных и полярных многоатомных жидкостей от изменения термодинамических параметров состояния и частоты внешнего возмущения свидетельствуют об идентичности механизмов формирования динамических диффузионных и вязкоупругих свойств в этих жидкостях. Для более корректного и количественного анализа влияния характера динамических процессов на свойства вязкоупругих параметров жидкостей, определение степени влияния частоты внешнего возмущения на характер зависимости динамических вязкоупругих параметров жидкости от изменения термодинамических параметров состояния следует провести исследования этих зависимостей при различных значениях частоты в релаксационной области.

В (5.3.9) остались нерассмотренными и необсуждёнными ещё 4 выражения – динамических «сдвиговых и объёмных» коэффициентов вязкостей с индексами «в» наверху (5.3.9б) и соответствующих им 4 динамических модулей упругости (5.3.9г). Эти динамические коэффициенты вязкости и модулей упругости определены как коэффициенты при соответствующих градиентах макроскопических скоростей ($rot\vec{u}, \frac{\partial(a_{\alpha\beta}\omega^{\beta})}{\partial\theta^{\alpha}}$). В работе [166], где проведено молекулярно-статистическое исследование вязкоупругих свойств асимметричных жидких систем с учётом вращательных степеней свободы, также показано существование 4 дополнительных коэффициентов вязкостей. В этой работе приведены только общие аналитические выражения этих дополнительных коэффициентов вязкостей, но не указана область их применения и возможность их измерения. В нашем случае при рассмотрении ориентационных вязкоупругих свойств нематических жидких кристаллов [7-А, 73-А] показана идентичность этих коэффициентов с ориентационными модулями упругости и соответствующими коэффициентами вязкости нематических жидких кристаллов (НЖК) при деформациях типа поперечного изгиба, продольного изгиба и кручения. К этим вопросам будем возвращаться при рассмотрении динамических вязкоупругих свойств нематических жидких кристаллов в 6 главе.

Основные моменты пятой главы:

1. Рассмотрена жидкая система, где обмен энергии между различными степенями свободы молекул происходит быстрее, чем обмен энергии между одинаковыми степенями свободы молекул. Математически это выражается условием $\frac{\tau_{tt}}{\tau_{tr}}, \frac{\tau_{rr}}{\tau_{tr}} \gg 1$ (5а). Показано, что условия (5а) не для всех многоатомных жидкостей выполняется, но полученные с её использованием упрощённые уравнения обобщенной гидродинамики удовлетворительно описывают динамические процессы переноса в простых неполярных и полярных многоатомных жидкостях.

2. Установлено, что в формирование свойств динамических параметров переноса в многоатомных жидкостях основной вклад вносят перекрёстные релаксационные процессы с характерным временем релаксации τ_{tr} . Однако другие – трансляционные и вращательные релаксационные процессы также вносят свой вклад. Выявлено, что частотная дисперсия динамических вязкоупругих параметров многоатомных жидкостей содержатся как минимум две релаксационные области с характерными временами релаксации τ_{tr} и $\tau_{эф}$.

3. Показано, при динамических процессах явление переноса в многоатомных жидкостях характеризуется дополнительными коэффициентами переноса. Определены аналитические выражения для этих коэффициентов

4. Проведены численные расчёты закономерностей зависимости динамических параметров переноса массы и импульса в полярных и неполярных многоатомных жидкостях. Пробное использование потенциала Адхамова-Часовских для расчёта параметров переноса неполярных жидкостей давало хорошие результаты. Результаты по исследованию динамических вязкоупругих свойств неполярных жидкостей с большой точностью соответствуют теоретическим и экспериментальным исследованиям в [90].

Глава VI. РАВНОВЕСНЫЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ОРИЕНТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

В структуре диссертации исследование ориентационных динамических теплофизических свойств нематических жидких кристаллов было предусмотрено как иллюстрация возможностей применения полученных в третьей главе упрощённых систем уравнения обобщенной гидродинамики для описания явлений переноса в конкретных классах асимметричных жидкостей. По логике изложения динамические свойства переноса НЖК, как свойства жидкой системы, состоящей из стержнеобразных молекул, где выполняются условия $\frac{\tau_t}{\tau_{tr}}, \frac{\tau_r}{\tau_{tr}} \ll 1$, и где определяющую роль играют вращательные релаксационные процессы, должна была рассматриваться сразу после обсуждения явления переноса и релаксации в простых одноатомных жидкостях, в пятой главе.

Однако реально жидкие кристаллы являются более специфическими и сложными жидкими системами, чем рассмотренные в диссертации простые полярные и неполярные многоатомные жидкости. Практика показала, что установленные в 5 главе правила и закономерности для многоатомных жидкостей могут быть полезными и при описании явления переноса в НЖК.

С другой стороны, при рассмотрении явления переноса в НЖК возникла необходимость знания и использования его ориентационных параметров. В частности, при использовании известного потенциала Майера–Заупе необходимо знания закономерностей зависимости ориентационного параметра порядка от изменения плотности, температуры и давления для конкретного НЖК. Такие необходимые и конкретные информации в полученных нами в третьей главе аналитических выражениях не содержались. В некоторых наших ранних работах при необходимости такие информации были использованы из результатов других термодинамических или молекулярно-статистических исследований свойств НЖК. Однако эти данные были неполными, относились к разным объектам в разных диапазонах изменения параметров состояния. Чтобы

устранить некоторые из этих трудностей и обеспечить автономность полученных результатов было решено приводить и некоторые результаты термодинамического описания ориентационных свойств НЖК.

Кроме того, оказалось, что полученные нами зависящие от ориентации молекул калорические и термические уравнения состояния могут быть эффективными для описания некоторых равновесных и локально-равновесных теплофизических свойств НЖК. Исходя из этого с целью создания единой замкнутой и комплексной теории исследования равновесных и неравновесных теплофизических свойств НЖК в данной главе на основе систематизации результатов работ [251, 252, 257, 258, 13-А, 19-А, 22-А, 24-А, 25-А, 27-А, 29-А, 43-А, 57-А, 64-А, 66-А, 68-А, 40-А, 71-А, 72-А, 73-А, 78-А, 82-А, 84-А, 85-А] последовательно изложены результаты термодинамического и молекулярно-статистического исследования равновесных и неравновесных теплофизических параметров НЖК, в том числе, в окрестности точки фазового перехода НЖК – ИЖ.

6.1. Термодинамические методы описания равновесных теплофизических свойств нематических жидких кристаллов.

Обнаруженное в 1888 году австрийским ботаником Рейницером вещество – холестерилбензоат в жидком состоянии проявляло многие свойства твёрдых кристаллических тел, например, анизотропию свойств. Такие жидкости были названы жидкими кристаллами [187]. Было установлено, что в жидкокристаллическом состоянии могут находиться только те вещества молекулы, которые имеют удлинённую или дискообразную форму.

По словам немецкого физика Форландера, молекулы вещества, образующие жидкокристаллическую фазу, должны быть сильно анизометрическими и предельно жёсткими: - «Молекулы кристаллических жидкостей можно сравнить с проволочками или листочками, которые укладываются параллельно при встряхивании, в то время как молекулы аморфных жидкостей имеют форму шара» [188].

Стало известно, что многие уникальные свойства жидких кристаллов связаны именно с формой их молекул, и с сохранением дальнего ориентационного порядка этих несферических молекул вдали от точки плавления твёрдого кристалла, т.е. в жидкой фазе.

В результате сохранения дальнего ориентационного порядка удлинённых молекул любой элемент объема жидкого кристалла приобретает ориентацию, определяемую средним значением направления этих молекул в этом объёме, и характеризуется единичным вектором \vec{n} - директором (см. рис. 6.1). Директор определяет ориентационные (анизотропные) свойства макроскопических параметров жидких кристаллов.

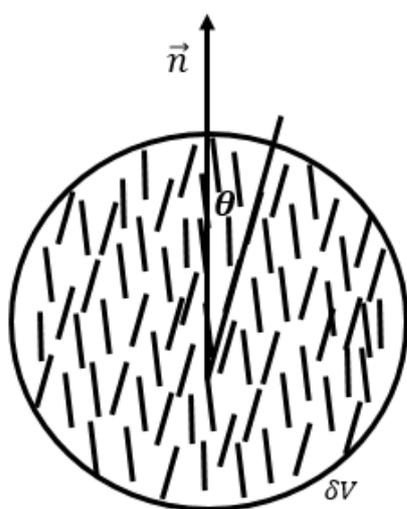


Рис. 6.1. Ориентационный порядок в жидких кристаллах

Связанные с индивидуальными ориентациями молекул физические свойства жидких кристаллов описываются скалярными ориентационными параметрами порядка. В зависимости от особенностей молекулярной структуры жидких кристаллов количество ориентационных параметров порядка может быть разным. Например, согласно классификации для описания ориентационных свойств НЖК используется один скалярный параметр порядка, тогда как для описания ориентационных свойств

сметических и холестерических жидких кристаллов используются как минимум по два скалярных параметра порядка.

В большинстве литературных источников [113-116,140,188] на основе анализа экспериментальных фактов утверждается, что для описания ориентационных свойств жидких кристаллов целесообразно использовать связанные с анизотропиями магнитных и диэлектрических параметров жидких кристаллов тензора второго порядка. В работе [113] отмечается, что для однородных и одноосных НЖК такие тензорные параметры ориентационного порядка можно записать в виде

$$S^{\alpha\beta} = \eta \left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right), \quad (6.1.1)$$

где n_α, n_β – компоненты единичных векторов, указывающих направления директора в пространстве, а η предложенный Цветковым [187,188,189] скалярный ориентационный параметр порядка $\eta = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$, где θ – угол между длиной осью удлинённых молекул НЖК и директора- \vec{n} , (рис.6.1), $\langle \dots \rangle$ – усреднение по объёму δV (или по соответствующему статистическому ансамблю молекул). Макроскопический небольшой объем δV должен содержать достаточно большое число молекул, чтобы выполнялось условие статистического хаоса в объёме.

При термодинамических описаниях теплофизических свойств системы, если состояние системы, кроме термодинамических параметров состояния, характеризуется ещё и некоторым внутренним параметром ξ , термодинамический потенциал системы также будет зависеть от значения этого параметра $\Phi(P, T, \xi)$. Такой зависящий от неизвестного внутреннего параметра термодинамический потенциал [140,190] был назван неполным термодинамическим потенциалом (НТП).

Для того, чтобы сделать термодинамический потенциал полным (замкнутым), необходимо выразить неизвестный внутренний параметр ξ через термодинамические параметры (Т.Р) т.е. определить $\xi = f(P, T)$. Для исследования связанных с внутренним параметром ξ свойств системы термодинамический потенциал разлагается в ряд по этому параметру. Такой подход был основан Ландау Л.Д., Леванюком А.П. и широко используется для описания фазовых переходов, особенно фазовых переходов второго рода в различных физических системах [140,113].

В работах [113, 195, 196] и в ряде других работ метод Ландау Л.Д. был обобщён и использован для описания свойства жидких кристаллов вблизи точки фазового перехода нематический жидкий кристалл-изотропная жидкость (НЖК-ИЖ). В качестве внутреннего параметра были использованы как тензорные, так и скалярные ориентационные параметры порядка типа (6.1.1). Так как фазовый

переход НЖК-ИЖ является фазовым переходом первого рода, в разложениях термодинамического потенциала в ряд по тензорному внутреннему параметру порядка был сохранен кубический член [113]:

$$\Phi(P, T, S_{\alpha\beta}) = \Phi_i(P, T) + \frac{1}{2}AS_{\alpha\beta}^2 + \frac{1}{3}BS_{\alpha\beta}S_{\beta\gamma}S_{\gamma\alpha} + \frac{1}{4}CS_{\alpha\beta}^2S_{\gamma\sigma}^2 + \frac{1}{2}D(\nabla S_{\alpha\beta})^2 + \dots \quad (6.1.2)$$

Разложение типа (6.1.2) в литературе часто называют разложением Ландау-де Жена и широко используют для исследования ориентационных аномальных свойств теплофизических параметров жидких кристаллов в окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ [140,113,195,196]. Здесь в (6.1.2), B , C , D положительные константы, а согласно условию устойчивости системы при $S \neq 0$ коэффициент A должен быть меньше нуля в нематической фазе. Поэтому данный коэффициент должен зависеть от температуры и должен менять знак при переходе в изотропную фазу. С учётом этого коэффициент A почти во всех источниках записывается в виде

$$A = \alpha(T - T^*), \quad (6.1.3)$$

где: T^* - значение температуры несколько ниже критической температуры T_c , Это температура ниже которой изотропная фаза абсолютно неустойчива; α – постоянный множитель, положительный в нематической фазе. Если выражение (6.1.3) использовать в изотропной окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ, где предполагается возможность существования ближнего ориентационного порядка (short order) [197], тогда в изотропной фазе α должен быть отрицательным. В дальнейшем, при исследованиях теплофизических свойств НЖК будем придерживаться вышеприведённых схем и предположения.

Подставляя (6.1.1) в (6.1.2) для плотности термодинамического потенциала НЖК, получим выражение [22-А]

$$\phi(P, T, \eta, \vec{n}) = \phi_n(P, T, \eta) + \Delta\phi_f + \Delta\phi_d, \quad (6.1.4)$$

$$\text{где: } \phi_n(P, T, \eta) = \phi_i(P, T) + 3A\eta^2 - 2B\eta^3 + 9C\eta^4 \quad (6.1.5)$$

- плотность термодинамического потенциала только с учётом вклада равновесной ориентации молекул;

$$\Delta\phi_f(P, T) = \frac{a}{2}(\delta\eta)^2 + \frac{b}{2}(\nabla\delta\eta)^2 \quad (6.1.6)$$

- вклад флуктуации ориентационного порядка, и

$$\Delta\phi_a(P, T, \vec{n}) = \frac{1}{2}K_1(\text{div}\vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\vec{n}\text{rot}\vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_3(\vec{n} \times \text{rot}\vec{n})^2 \quad (6.1.7)$$

- вклад деформации директора \vec{n} в термодинамический потенциал [140,113, 115, 191]. Заметим, что подобные подходы для описания ориентационных свойств различных теплофизических параметров НЖК использованы многими исследователями [195-198]. Далее для термодинамического описания равновесных теплофизических свойств НЖК будем исходить их выражения (6.1.3) - (6.1.7).

6.2. Аномальные свойства равновесных теплофизических параметров НЖК при переходе в изотропную фазу

Многие уникальные и практически важные свойства НЖК, как жидкость, проявляются в нематической фазе, где существенно значение дальнего ориентационного порядка, которое описывается ориентационным параметром порядка η [113, 187], значение которого $0 < \eta < 1$ в нематической фазе и $\eta = 0$ в изотропной фазе. Следовательно, при термодинамическом описании теплофизических свойств НЖК основной задачей является определение зависимости ориентационного параметра порядка η от независимых термодинамических параметров жидкой системы (P, T) и тем самым замыкание термодинамического потенциала (6.1.4) и использование его для исследования закономерностей зависимости равновесных ориентационных свойств теплофизических параметров НЖК от изменения термодинамических параметров состояния, в том числе в окрестностях точки фазового перехода НЖК-ИЖ.

Ниже следуя результатам работы [22-А,24-А,68-А], приведём результаты определения $\eta(P, T)$ и её вклады в равновесные ориентационные аномальные

свойства некоторых теплофизических параметров НЖК в окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ.

Фазовый переход НЖК-ИЖ является размытым фазовым переходом первого рода. В нем равновесие между ориентированной и изотропной фазой наблюдается не только в критической точке с координатами (T_c, P_c) , но и вдоль некоторой линии равновесия фаз, проходящей через этой точки. Уравнение этой линии зависит от значения давления и в линейном приближении имеет вид $T_c(P) = T_c(P_c) + \beta(P - P_c) + \dots$, где $\beta = \left(\frac{\partial T_c(P)}{\partial P}\right)_{P=P_c}$ – положительная величина, и легко определяется по экспериментальным данным [200]. С учётом этого разложения выражение (6.1.3) для коэффициента A перепишем в виде

$$A = A_c + \alpha(T - T_c) + \alpha\beta(P - P_c), \quad A_c = \alpha(T_c - T^*) \quad (6.2.2)$$

Термодинамический потенциал Гиббса $\phi(P, T)$ является единственным потенциалом, который непрерывен в точке фазового перехода первого рода [199], т.е. $\phi_n(P, T) = \phi_i(P, T)$. Другими словами $\phi(P, T)$ является наиболее подходящим термодинамическим потенциалом для описания аномальных свойств НЖК в окрестности точки фазового перехода первого рода. В частности, исходя из условия $\phi_n(P, T, \eta) = \phi_i(P, T)$, из (6.1.5) можно оценить критическое значение скалярного параметра ориентационного порядка η_c и других параметров НЖК. Мы при расчётах в некоторых случаях использовали численные значения η_c по литературным данным ($\eta_c = 0.34$).

Из условия минимума термодинамического потенциала (6.1.5) в нематической фазе с учётом выражения (6.2.2) для равновесного ориентационного параметра порядка получили выражение

$$\eta(P, T) = \frac{3}{4}\eta_c \left(1 \pm \frac{\sqrt{T_i - T + \beta(P_c - P)}}{3\sqrt{T_i - T_c}}\right), \quad \eta = 0, \quad (6.2.3)$$

где использовано обозначение $\frac{B^2}{24\alpha C} = T_i - T^* = 9(T_i - T_c)$. Значение $\eta = 0$ относится к изотропной фазе НЖК. T_i – температура выше которого нематическая фаза абсолютно неустойчива. Выражение (6.2.3) со знаком « \rightarrow »

можно использовать при описании ближнего ориентационного порядка в изотропной окрестности точки фазового перехода, где предполагается возможность существования ближнего ориентационного порядка.

Численные значения входящих в (6.2.3) постоянных коэффициентов и величин определяли по экспериментальным данным с учётом идентичности разложения термодинамического потенциала в данной работе с нашим разложением. Например, в работе [198], эти параметры для МББА имеют значения: $\alpha = 0,017 \frac{\text{Дж}}{\text{г}\cdot\text{град}}$; $C = 0,038$; $B = 0,065 \frac{\text{Дж}}{\text{г}}$; $T_c = 315,49\text{К}$. Некоторые другие коэффициенты, например, $\beta = \left(\frac{\partial T_c(P)}{\partial P}\right)_{P=P_c}$ для ПАА и МББА были вычислены на основе экспериментальных результатов [200].

Преимуществом и новизной выражения (6.2.3) относительно существующих в литературе подобных выражений является то, что позволяет исследовать зависимости свойства теплофизических параметров НЖК и от давления. Согласно (6.2.3) зависимость ориентационного параметра порядка от температуры и давления идентична. Однако из-за сложности определения P_c численные расчёты были проведены для зависимости параметров НЖК от

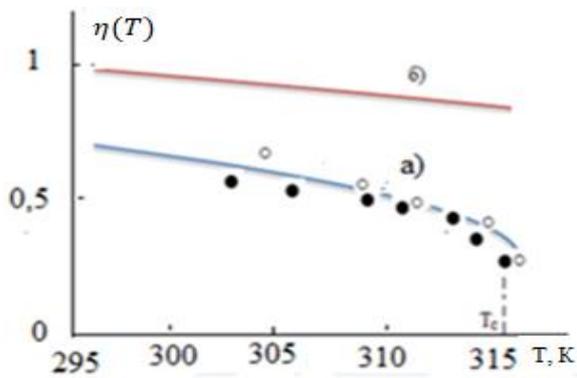


Рис. 6.2. Зависимость ориентационного параметра порядка от температуры для МББА. при двух значениях давления: а) $P = P_c$; б) $P - P_c = 10^7 \text{Па}$

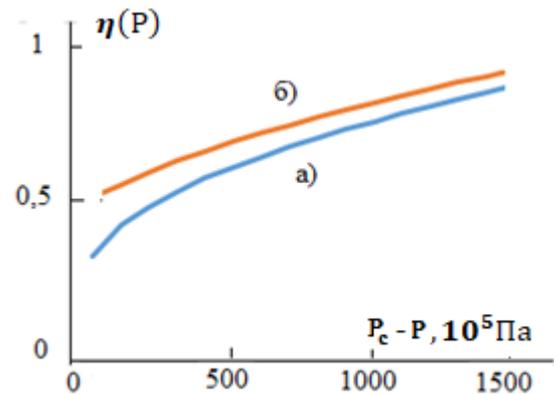


Рис. 6.3. Зависимость ориентационного параметра порядка МББА от давления при двух значениях температуры: а) $T = T_c$; б) $T_c - T = 10\text{К}$.

значения $P_c - P$.

Именно по этой причине направления кривых $\eta(T)$ и $\eta(P)$ на рис.6.2 и 6.3 оказались противоположными. Из рис. 6.2 видно, что с увеличением

температуры значение $\eta(T)$ уменьшается и в критической точке (T_c) скачкообразно. С увеличением давления аномальная область (T_c) смещается в сторону высоких температур. При низких давлениях результаты наших расчётов качественно совпадают с приведёнными в [115] экспериментальными результатами (\circ, \bullet). Аналогичным образом, с увеличением давления $\eta(P)$ уменьшается и в критической точке с разрывом. С увеличением температуры область аномального изменения $\eta(P)$ смещается в стороны высоких давлений.

Однако согласно выражению (6.2.3) область существования нематической фазы сверху ограничена значениями температуры T_i (T_c) и давления P_c . Для ПАА, например, согласно [200] $T_c = 408,3\text{K}$, соответствует значению давления $P_c \approx 900$ атм. В работах [22-А, 24-А, 66-А, 68-А] приведена подробная информация о температурных областях существования нематической фазы. Проведены оценки значения метастабильной области нематической фазы и изотропной окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ. Выявлен эффект смещения температурной области существования нематической фазы под действием изменения давления жидкости.

Приведённые результаты и их анализ дают основание сказать, что выражение (6.2.3) качественно правильно выражает зависимость ориентационного параметра порядка от температуры и давления для НЖК. Она позволяет замкнуть термодинамический потенциал (6.1.4) и исследовать равновесные теплофизические свойства НЖК, в том числе в окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ.

Дифференцируя термодинамический потенциал (6.1.5) по температуре и давлению, определим значения энтропии и объёма НЖК с учётом вклада только равновесного ориентационного порядка

$$S_n = S_i - 3\alpha\eta^2, \quad V_n = V_i - 3\alpha\beta\eta^2. \quad (6.2.4)$$

Здесь, S_i и V_i – значения энтропии и объёма изотропной фазы.

Выражения (6.2.4) можно называть ориентационными калорическими и термическими уравнениями состояния НЖК [140, 200]. Исходя из уравнения

состояния (6.2.4) можно определить вклады дальней равновесной ориентации молекул в ориентационные аномальные свойства различных теплофизических параметров НЖК и в окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ.

В этом параграфе рассмотрим вклады дальнего ориентационного порядка только в аномальные поведения теплоёмкости (C_p) и сжимаемости (β_T) НЖК в окрестностях точки фазового перехода НЖК-ИЖ. Первая (C_p) показывает реакцию жидкой системы на сообщаемое ему тепло изменением температуры, а вторая (β_T) реакцию системы на внешние действия (давление) изменением объёма. Определяя производные второго порядка термодинамического потенциала (6.1.5) по температуре и давлению для ориентационных аномальных частей теплоёмкости и сжимаемости НЖК с учётом вклада только дальнего ориентационного порядка, получим:

$$\Delta C_{pn}(\eta) = -T \left(\frac{\partial^2 \varphi(P,T)}{\partial T^2} \right)_p = -6\alpha T \eta(P,T) \left(\frac{\partial \eta(P,T)}{\partial T} \right)_p = \frac{27}{64} \frac{\alpha \eta_c^2 T}{(T_i - T_n)} \left(1 + \frac{\sqrt{T_i - T_n}}{\sqrt{T_i - T + \beta(P - P_c)}} \right); \quad (6.2.5)$$

$$\Delta \beta_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 f(P,T)}{\partial P^2} \right)_T = 6\alpha \beta \eta(P,T) \left(\frac{\partial \eta(P,T)}{\partial P} \right)_T = -\frac{27}{64} \frac{\alpha \beta^2 \eta_c^2}{(T_i - T_n)} \left(1 + \frac{\sqrt{T_i - T_n}}{\sqrt{T_i - T + \beta(P - P_c)}} \right). \quad (6.2.6)$$

Из этих выражений легко видно, что

$$\Delta \alpha_T = \beta \frac{\Delta C_p}{T}, \quad \Delta \beta_T = -\beta^2 \frac{\Delta C_p}{T}. \quad (6.2.7)$$

Выражения типа (6.2.7) в термодинамике известны, как соотношения Эренфеста [190], которые позволяют определить закономерность аномального поведения одного теплофизического параметра через известные аномальные поведения других теплофизических параметров.

На рис. 6.5а. приведены результаты численного расчёта температурной зависимости аномальной части теплоёмкости МВВА от температуры при трёх значениях давления: 1) $P=P_c$; 2) $P-P_c=100$ атм.; 3) $P-P_c=500$ атм. Как видно из рисунка, с увеличением значения давления аномальность в поведении теплоёмкости уменьшается (кривая 2), а при высоких давлениях вообще становится незаметной (кривая 3). Такие свойства, как было отмечено, связаны со смещением температуры фазового перехода НЖК-ИЖ в сторону более высоких температур под действием давления жидкости.

Если продолжить расчёты при более высоких значениях давления, можно достигнуть скачкообразное изменение теплоёмкости при более высоких значениях температуры, как это показано на рис. 6.3б в температурной зависимости сжимаемости $\Delta\beta_T$

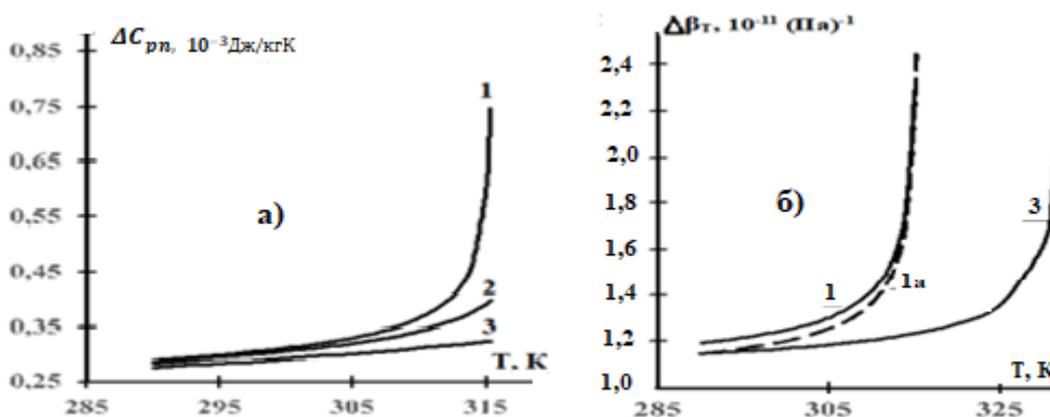


Рис. 6.3 Зависимость аномальной части теплоёмкости ΔC_{pn} , и сжимаемости $\Delta\beta_T$ МББА, от температуры при трёх значениях давления; 1) $P=P_c$; 2) $P-P_c=100$ атм; 3) $P-P_c=500$ атм.

На рис. 6.3б кривая 1 для $\Delta\beta_T(T)$ рассчитана при давлении $P=P_c$ по выражению (6.2.6), а пунктирная кривая при этом же давлении рассчитана по выражению (6.2.7), т.е. с использованием значения $\Delta C_{pn}(T)$. Как видно, совпадение хорошее. Следовательно, полученные нами соотношения типа Эренфеста (6.2.7) правильно отражают связь теплофизических параметров НЖК.

6.3. О вкладе флуктуации ориентационного порядка в аномальные поведения теплофизических параметров НЖК в окрестности точки фазового перехода НЖК - ИЖ

В литературе о фазовых переходах отмечается усиление роли равновесных флуктуаций термодинамических параметров, в том числе флуктуации ориентационного параметра порядка в аномальные свойства теплофизических величин НЖК вблизи точки фазового перехода [140,202].

Следовательно, для более точного качественного и количественного описания равновесных ориентационных аномальных свойств теплофизических параметров НЖК в окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ необходимо учитывать и вклады флуктуации ориентационного параметра порядка. Следуя

результатам работ [22-А, 24-А, 71-А, 82-А], рассмотрим вклад флуктуации ориентационного параметра порядка в аномальные поведения теплофизических параметров НЖК в окрестности точки фазового перехода. Для учёта вклада флуктуации ориентационного порядка в термодинамический потенциал будем исходить из выражения (6.1.6), где коэффициент a определяется выражением

$$a = 6A - 12B\eta + 108C\eta^2, \quad (6.3.1)$$

а постоянный коэффициент b должен быть положительным (см. [140.с.515]).

Интегрируя (6.1.6) по объёму, определим обусловленную флуктуацией параметра порядка часть термодинамического потенциала жидкой системы

$$\Delta\Phi_n^f(P, T, \eta) = \int_{V_0} \left(\frac{1}{2}a(\delta\eta)^2 + \frac{b}{2}(\nabla\delta\eta)^2 \right) dV. \quad (6.3.2)$$

Представляя флуктуацию ориентационного параметра порядка в (6.3.2) в виде пространственного ряда Фурье $\delta\eta(x) = \sum_k \eta_k e^{-ixk}$, получим

$$\Delta\Phi_f(\eta_k, P, T) = \frac{V_0}{2} \sum_k (a + bk^2) |\eta_k|^2, \quad (6.3.3)$$

где V_0 – объём жидкого кристалла, ($\Phi_n = V_0\phi_n$).

Выражение (6.3.3) представляет эффективный гамильтониан поля невзаимодействующих флуктуаций ориентационного параметра порядка. Любые теплофизические параметры системы, связанные с флуктуацией $\eta(P, T)$, будут определяться, как их среднее статистическое значение по этому эффективному гамильтониану (6.3.3) [140]. Исходя из условия нормировки статистической функции распределения с таким гамильтонианом, для флуктуационной части плотности термодинамического потенциала находим

$$\Delta\Phi_f(\eta, P, T) = \frac{k_B T}{4\pi^2} \int_0^{k_0} \ln \frac{2\pi k_B T}{V_0(a+bk^2)} k^2 dk \quad (6.3.4)$$

Здесь, величина $\sqrt{\frac{b}{a}} = R_c$ называется радиусом корреляции флуктуации. В общем виде интегрирование в (6.3.4) проводится от 0 до ∞ . Однако установлено, что вблизи точки фазовых переходов существенный вклад вносят те флуктуации длины волны, которые сопоставимы с радиусом корреляции флуктуации параметра порядка ($\lambda \sim R_c$). Вблизи точки фазовых переходов длина радиуса

корреляции флуктуации значительно увеличивается. Исходя из этого полагается, что в области фазового перехода в аномальные свойства теплофизических параметров жидкостей основной вклад вносят длинноволновые флуктуации с волновым вектором меньше k_0 . Интегрирование (6.3.4) с учётом только длинноволновых флуктуаций ориентационного параметра порядка для плотности термодинамического потенциала даёт выражение

$$\Delta\phi_f(P, T) = -\frac{k_0^3 k_B T}{12\pi^2} \left[\ln \left(\frac{4\pi k_B T}{V_0 b(\chi^2 + k_0^2)} \right) + \frac{2}{3} \right] + \frac{1}{18} \frac{k_B T}{\pi^2} k_0 \chi^2 \left(1 - \frac{\chi}{k_0} \arctg \left(\frac{k_0}{\chi} \right) \right), \quad (6.3.5)$$

где $\chi = \frac{1}{R_c} = \sqrt{\frac{a}{b}}$ - обратный радиус корреляции флуктуации ориентационного порядка.

Предполагая, что вблизи точки фазового перехода $\chi \ll k_0$ на основе (6.3.5) определим связанные с флуктуацией ориентационного порядка аномальные части теплофизических параметров НЖК. Здесь приведём только выражение для теплоёмкости и сжимаемости НЖК

$$\Delta C_{Pn}^f(P, T) = T \left(\frac{\partial(\Delta S_n^f)}{\partial T} \right)_P = \frac{k_0 k_B}{12\pi^2 b} \left[2T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_P + T^2 \left(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right)_P \right] + \dots; \quad (6.3.6)$$

$$\Delta\beta_{Tn}^f(P, T) = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{k_0 k_B T}{12\pi^2 b} \beta^2 \left(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right) + \dots. \quad (6.3.7)$$

$$\text{Где: } \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_P = -12\alpha \left[1 + \frac{3\sqrt{T_1 - T_c}}{2\sqrt{T_1 - T + \beta(P - P_c)}} \right]; \quad \left(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right)_P = -\frac{9\alpha\sqrt{T_1 - T_c}}{[T_1 - T + \beta(P - P_c)]^{\frac{3}{2}}}; \quad (6.3.8)$$

$$\chi = 2 \sqrt{\frac{3\alpha}{b}} \sqrt{T_1 - T + \beta(P - P_c) + 3\sqrt{T_1 - T_c} \sqrt{T_1 - T + \beta(P - P_c)}} \quad (6.3.9)$$

- величина, обратная радиусу корреляции флуктуации ориентационного параметра порядка. При выводах (6.3.6)-(6.3.9) учтено $\left(\frac{\partial a}{\partial P} \right)_T = \beta \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_P$; $\left(\frac{\partial^2 a}{\partial P \partial T} \right)_T = \beta \left(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right)_P$; $\left(\frac{\partial^2 a}{\partial P^2} \right)_T = \beta^2 \left(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right)_P$ и с целью избежание громоздкости выражений в них учтены первые члены, вносящие наибольший вклад в аномальные свойства данного теплофизического параметра. Например, в выражениях ΔC_{Pn}^f и $\Delta\beta_{Tn}^f$ вклады аномальности типа $\frac{1}{\chi}$ относительно вкладов производных $\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_P$ и $\left(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right)_P$ более слабые и не учтены. Поэтому результаты расчётов по этим

выражениям в основном качественные.

Определим связанные с наличием дальнего ориентационного порядка в НЖК аномальные части теплофизических параметров в виде суммы вкладов аномальных частей, обусловленные наличием равновесного ориентационного порядка и флуктуацией ориентационного порядка в НЖК:

$$\Delta S_n(P, T) = \Delta S_n(P, T, \eta) + \Delta S_n^f(P, T) \quad (6.3.10a)$$

$$\Delta V_n(P, T) = \Delta V_n^\eta(P, T) + \Delta V_n^f(P, T) \quad (6.3.10б)$$

$$\Delta C_{Pn}(P, T) = \Delta C_{Pn}(P, T, \eta) + \Delta C_{Pn}^f(P, T) \quad (6.3.10в)$$

$$\Delta \beta_{Tn}(P, T) = \Delta \beta_{Tn}(P, T, \eta) + \Delta \beta_{Tn}^f(P, T). \quad (6.3.10г)$$

Если в изотропной фазе вклад дальнего ориентационного порядка равен нулю ($\eta=0$), вклад флуктуации ориентационного порядка существенен, особенно вблизи точки фазового перехода НЖК-ИЖ. К сожалению, полученные выше аналитические выражения с увеличением температуры и переходом в изотропную область автоматически не описывают аномальные поведения теплофизических параметров НЖК в изотропной фазе. Необходимо определить обусловленные флуктуацией параметра порядка аномальные части теплофизических параметров изотропной фазы НЖК на основе исходных выражений термодинамического потенциала с учётом $\eta \equiv 0$ для изотропной фазы. *Правда, есть предположение и теория (см, например, [113,197]), где отмечается возможность существования ближнего ориентационного порядка (short order) и в изотропной окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ, к которому мы возвращаемся в следующих параграфах).* В рамках термодинамического подхода для изотропной фазы $\eta \equiv 0$, $a_i = 6A$, $\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_P = 6\alpha$, $\left(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2}\right)_P = 0$, и для аномальных частей теплофизических параметров изотропной фазы НЖК получим выражения:

$$\Delta C_{Pi}^f(P, T) = C_{Pi}(P, T) - C_{Pi}^r(P, T) \approx \frac{9k_B \alpha^2 T^2}{4\pi b^2 \chi_i} + \frac{k_B k_o \alpha}{2\pi^2 b} T; \quad (6.3.11a)$$

$$\Delta \beta_{Ti}^f(P, T) = \beta_{Ti} - \beta_{Ti}^r \approx \frac{9k_B T \alpha \beta}{4\pi b^2 \chi_i}; \quad \chi_i = \sqrt{\frac{6\alpha}{b}} \sqrt{(T - T_n) + \beta(P - P_c)}, \quad (6.3.11б)$$

где $C_{pi}^r(P, T)$ и $\beta_{Ti}^r(P, T)$ - регулярные части теплоёмкости и сжимаемости изотропной фазы НЖК.

Для изотропной фазы значения ΔV_i^f и ΔS_i^f – производные первого порядка термодинамического потенциала регулярны, не имеют аномальной температурной зависимости, и мы их здесь не приводили. Значения ΔC_{pi}^f и $\Delta \beta_{Tn}^f$ в изотропной фазе имеют аномальность типа χ^{-1} .

Для проведения численных расчётов закономерностей зависимости ориентационных аномальных частей теплофизических параметров конкретного НЖК, кроме уже использованных нами постоянных коэффициентов этой жидкости, необходимо знать ещё значения коэффициента b и волнового вектора k_o . Мы на основе анализа литературных данных для эти параметров использовали значения $k_o = \tilde{k} \cdot 10^7 \frac{1}{\text{см}}$ и $b = 10^{-7} \text{дн}$, где \tilde{k} – произвольный множитель типа подгоночного параметра для корректировки значения k_o с целью сближения результатов расчёта с экспериментальными данными.

Вклад флуктуации ориентационного параметра порядка значительно корректирует закономерность температурной зависимости теплофизических параметров, особенно определяемых, как производные второго порядка термодинамического потенциала - теплоёмкость и сжимаемость. На основе выражений (6.3.10) и (6.3.11) можно исследовать ориентационные аномальные поведения теплоёмкости и сжимаемости НЖК в окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ с учётом вкладов дальнего ориентационного порядка и флуктуации ориентационного параметра порядка как в нематической, так и в изотропной фазах.

В качестве иллюстрации на рис. 6.4 приведены результаты численного расчёта зависимости ориентационной аномальной части теплоёмкости МББА при переходе в изотропную фазу с учётом вкладов дальнего ориентационного порядка и флуктуации ориентационного параметра порядка от температуры при давлении $P = P_c$ (сплошная кривая) по результатам работ [24-А,66-А,68-А,71-А]. Экспериментальные точки (■) и значения $C_{pi}(T)$ заимствованы из [198]. Для

МББА при данном расчете были использованы значения: $\eta_c = 0,34$; $T_i - T_n \approx 1,3\text{K}$, $\tilde{k} \equiv 1$. Результаты на рис. (6.4) показывают хорошее качественное согласие наших расчётных результатов с экспериментальными данными, даже при таких приближенных расчётах.

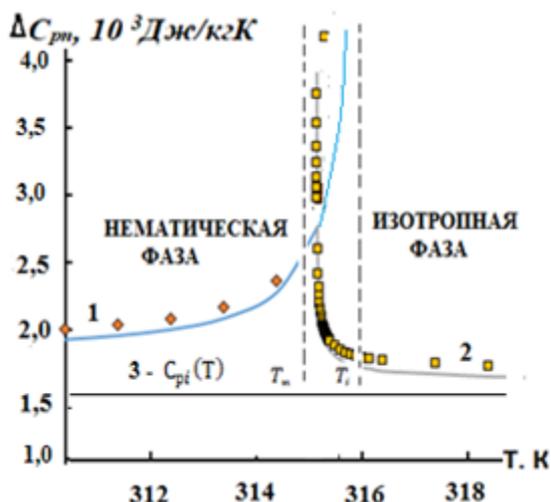


Рис.6.4. Температурная зависимость теплоёмкости МББА в окрестностях точки фазового перехода НЖК-ИЖ

Анализ результатов, численных расчётов закономерностей зависимости теплофизических параметров НЖК от температуры чётко показывает, что в определении характера аномального поведения равновесных теплофизических параметров НЖК вдали от точки фазового перехода определяющую роль играет дальний ориентационный порядок жидкости, а вблизи точки фазового перехода флуктуации ориентационного

параметра порядка НЖК. В диссертации приведены результаты исследования аномальные ориентационные свойства коэффициентов изотермической сжимаемости, теплового расширения, сжимаемости, радиусов корреляции флуктуации ориентационного порядка и других параметров НЖК от температуры и давления.

Из приведённого выше анализа видно, что полученные термодинамические аналитические выражения и формулы правильно отражают ориентационные свойства теплофизических параметров НЖК и их можно использовать как вспомогательный материал при молекулярно-статистическом описании динамических параметров переноса в НЖК, так и при термодинамическом описании ориентационных аномальных свойств теплофизических параметров НЖК вблизи точки фазового перехода НЖК-ИЖ.

6.4. Исследование зависимости коэффициентов ориентационной упругости нематических жидких кристаллов от температуры и давления.

В принципе упругие деформации — это не чисто равновесный термодинамический процесс. При деформациях происходит смещение элемента жидкости, и деформируемая величина, как минимум, должна зависеть от координаты пространства. Поэтому в исходное выражение термодинамического потенциала (6.1.2) входит градиент тензорного ориентационного параметра порядка. В полученном нами выражении для упругой части термодинамического потенциала (6.1.7) также содержатся различные градиенты директора. Входящие в (6.1.7) коэффициенты упругости в силу выражения (6.1.1) выражаются через квадрат равновесного скалярного параметра ориентационного порядка. Заметим, что эти определения стандартные и использованы во многих работах [113, 195, 196, 202]. В литературе входящие в (6.1.7) коэффициенты K_1, K_2, K_3 известны под названием упругих констант Франка – Озина. Исходя из разложения (6.1.2) и выражения (6.2.3) можно исследовать зависимость этих коэффициентов от температуры и давления для НЖК (ПАА).

Подставляя выражение тензорного ориентационного параметра порядка (6.1.1) в разложение термодинамического потенциала (6.1.2), для деформационной части термодинамического потенциала получим выражение

$$\Delta\Phi(P, T, S_{\alpha\beta}) \approx \dots + \frac{9}{2}\eta^2 D(\vec{\nabla}(n^\alpha n^\beta))^2 + \dots \quad (6.4.1)$$

В работах [113, 114] показана идентичность выражения (6.1.9) и (6.4.1). Из сопоставления (6.1.7) и (6.4.1) видно, что

$$K \approx 9\check{D}\eta^2 \quad (6.4.2)$$

В одной и той же жидкости, в одном и том же выражении значение ориентационного параметра порядка должно быть одинаково для всех коэффициентов K в (6.1.7). Как было отмечено, значение коэффициента разложения (6.1.2) для термодинамического потенциала D должно быть постоянной величиной. Тогда разные значения константы упругости K могут появляться только из-за разных значений коэффициента \check{D} в зависимости от численных множителей при D у членов разложения типа $(div \vec{n})^2$ или $(rot \vec{n})^2$

при раскрытии выражения типа $(\vec{V}(n^\alpha n^\beta))^2$. С учетом сказанного будем выражать коэффициенты упругости K в разложение (6.1.7) в виде

$$\frac{K_1}{\check{D}_1} = \frac{K_2}{\check{D}_2} = \frac{K_3}{\check{D}_3} = \eta^2 \quad (6.4.3)$$

Из выражения (6.4.3) зная значение одного K и η можно определить значения других \check{D} и K .

Таблица 6. 1. Значения коэффициентов упругости НЖК [113]

t, °C	$K_1, (10^{-12} \text{ Н})$	$K_2, (10^{-12} \text{ Н})$	$K_3, (10^{-12} \text{ Н})$
120	5,0	3,8	10,1
125	4,5	2,9	9,5
129	3,85	2,4	7,7

Коэффициенты K известные, как коэффициенты ориентационной упругости НЖК при ориентационных деформациях типа поперечного изгиба (K_1), кручения (K_2), продольного изгиба (K_3), и экспериментально хорошо исследованы. Используя, например, приведенные в монографии [113, ст. 82] экспериментальные данные для нематического жидкого кристалла ПАА (см. Таблицу 6.1), можем определить связь коэффициентов \check{D} между собой:

$$\check{D}_1 = 1,316\check{D}_2 = 0,495\check{D}_3; \check{D}_2 = 0,76\check{D}_1 = 0,376\check{D}_3; \check{D}_3 = 2,26\check{D}_1 = 2,659\check{D}_2.$$

Используя теперь значения K_1 по таблице ($K_1=7 \cdot 10^{-12} \text{ Н}$) и значения η по расчету, например, $\eta = 0,832$, при температуре 120°C определим значения \check{D} . В результате, для коэффициентов упругости НЖК (ПАА) получим очень простые выражения:

$$K_1 = 10,08 \cdot 10^{-7} \eta^2, \text{ Н}; \quad K_2 = 7,66 \cdot 10^{-7} \eta^2, \text{ Н}; \quad K_3 = 22,77 \cdot 10^{-7} \eta^2, \text{ Н}. \quad (6.4.4)$$

Результаты численного расчёта зависимости коэффициентов K_1, K_2, K_3 от температуры и давления для ПАА по (6.4.4) приведены на рис. 6.9. Несмотря на качественный и оценочный характер расчётов, произвольности выбора многих постоянных множителей, разбросанности экспериментальных данных в [113], приведённые на рис. 6.5 результаты качественно, а в некоторых случаях даже количественно (например, по значениям K_3) близки к экспериментальным

данным, в частности к результатам [112, ст. 137]. $P_c - P = 10^7 \cdot 10^5$ Па. Из графиков на рис. 6.5 виден одинаковый характер зависимости всех трех констант ориентационной упругости НЖК от температуры и давления, что связано с зависимостью всех коэффициентов от температуры и давления через η^2 .

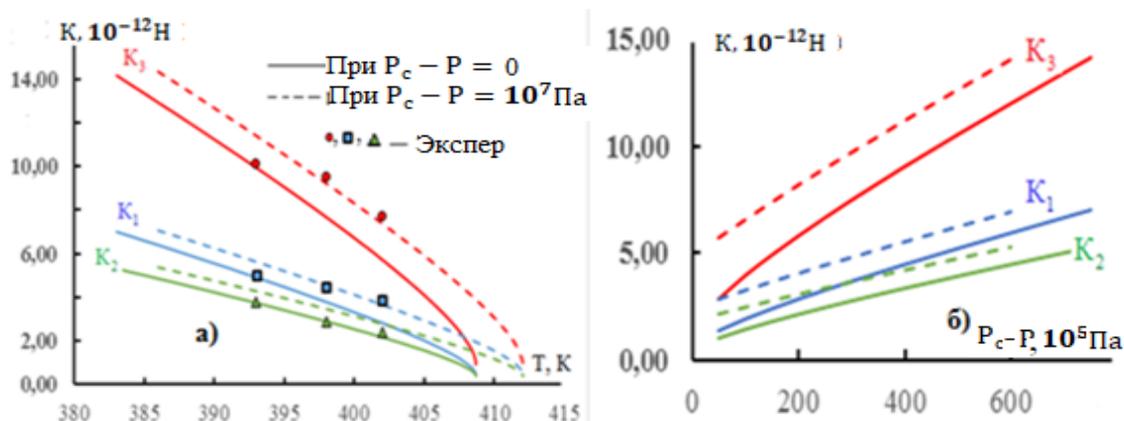


Рис.6.5. а) Температурная зависимость коэффициентов упругости ПАА при двух значениях давления: ----- $P - P_c = 0$; - - - $P - P_c = 10^7$ Па. б) Зависимость коэффициентов упругости ПАА от давления при двух значениях температуры: --- $T_1 = 408,64$ К; - - - - $T_2 = 413,64$ К. Точки $\blacksquare \blacktriangle \blacksquare$ - эксперимент из [113]

Из приведенных выше в параграфах 6.2 – 6.4 материалов следует, что в рамках использованного нами термодинамического метода можно исследовать аномальные закономерности зависимости равновесных теплофизических параметров нематических жидких кристаллов от температуры и давления, обусловленные наличием дальнего ориентационного порядка и флуктуации ориентационного параметра порядка в НЖК, в том числе в окрестностях точки фазового перехода НЖК-ИЖ.

Такие термодинамические исследования в разных вариантах проведены многими авторами [113,114,196,198,203]. Важным и новым моментом приведённого здесь термодинамического подхода является определение и использование выражения ориентационного параметра порядка (6.2.4), позволяющее исследовать зависимость ориентационных аномальных свойств теплофизических параметров НЖК и от давления, прогнозирование на этой основе, возможность управления ориентационными свойствами НЖК изменением давления.

Вторым существенным моментом приведённых выше результатов является возможность корректной оценки конкуренции вкладов равновесного

ориентационного порядка и флуктуации ориентационного параметра порядка в определении аномальных поведений ориентационных теплофизических параметров НЖК, определяемых как производные первого и второго порядка термодинамического потенциала.

В третьем, это численные расчёты и их удовлетворительные качественные соответствия с экспериментальными данными.

С другой стороны, рассмотренный нами термодинамический подход позволяет исследовать свойства только ориентационных аномальных частей теплофизических параметров, например, аномальную часть теплоёмкости НЖК $\Delta C_{Pn}(P, T) = C_{Pn}(P, T) - C_{Pi}(P, T)$. Значение и свойства регулярной части теплоёмкости НЖК – теплоёмкость изотропной фазы $C_{Pi}(P, T)$ и теплоёмкость в целом остаются неопределёнными. Для исследования закономерности зависимости теплофизических параметров НЖК, в том числе теплоёмкости $C_{Pn}(P, T)$ от температуры, плотности, давления в целом, как минимум, необходимо определение закономерности зависимости их регулярных (изотропных) частей от изменения этих термодинамических параметров состояния. Реализовать такую задачу в рамках термодинамического подхода невозможно. Необходимо исходить из возможностей молекулярно-статистических методов исследования жидкостей.

6.5. Молекулярно-статистическое описание равновесных свойств теплофизических параметров НЖК

В рамках рассмотренного нами термодинамического подхода согласно выражениям (6.3.10в) и (6.3.11а) теплоёмкость НЖК с учётом вкладов регулярной части теплоёмкости (C_{Pi}^r), дальнего ориентационного порядка ($\Delta C_{Pn}(\eta)$), флуктуации ориентационного параметра порядка в нематической (ΔC_{Pn}^f) и в изотропной (ΔC_{Pi}^f) фазах можно записать в виде

$$C_{Pn}(P, T) = C_{Pi}^r(P, T) + \Delta C_{Pn}(\eta) + \Delta C_{Pn}^f(P, T) + \Delta C_{Pi}^f(P, T) \quad (6.5.1)$$

Закономерностей зависимости ориентационных аномальных частей (6.5.1) - $\Delta C_{Pn}(\eta)$, ΔC_{Pn}^f , ΔC_{Pi}^f определены выражениями (6.2.5), (6.3.7), (6.3.11а). Чтобы определить закономерность зависимости теплоёмкости нематической фазы

$C_{pn}(T, P)$ от температуры и давления в целом, как минимум, следует определить закономерность зависимости регулярной части теплоёмкости изотропной фазы $C_{pi}^r(T, P)$ (далее $C_{pi}(T, P)$) от изменения температуры и давления.

В рамках элементарной кинетической теории вещества теплоёмкость газов и жидкостей постоянная величина определяется числом степеней свободы молекул - k , $C_{pi} = \frac{k+2}{2}R$. Экспериментально регулярная часть теплоёмкости жидкостей показывает слабый рост с увеличением температуры (см. рис. 6.4, прямая линия).

Нами в работах [25-А, 72-А] для определения C_{pi} было использовано несколько подходов молекулярно- статистического описания теплофизических свойств жидкостей. Здесь приведём результаты работы [25-А, где удельная теплоёмкость была определена на основе первого закона термодинамики

$$c_{pi}(T) = \left(\frac{\partial e(T, n)}{\partial T} \right)_p + P(T, n)\alpha_T, \quad (6.5.2)$$

где $\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -n \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_p$ -коэффициент теплового расширения жидкости.

Плотность внутренней энергии $e(T, n)$ и давления жидкости $P_t(T, n)$, $P_r(T, n)$ определялись из выражения (3.2.8), (3.2.9), которых в равновесном приближении можем записать в виде

$$e(T, n) = 3nk_B T + \frac{n^2}{2} \int \Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij}) g_o(x_{ij}, \theta_{ij}) d\vec{x}_{ij} \quad (6.5.3)$$

$$\left. \begin{matrix} P_t(T, n) \\ P_r(T, n) \end{matrix} \right\} = nk_B T - \frac{n^2}{6} \int \left\{ \begin{matrix} \frac{\partial \Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij})}{\partial x_{ij}} x_{ij} \\ \bar{B} \frac{\partial \Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij})}{\partial \theta_{ij}} \theta_{ij} \end{matrix} \right\} g_o(x_{ij}, \theta_{ij}) d\vec{x}_{ij} d\vec{\theta}_{ij}. \quad (6.5.4)$$

Согласно выражениям (6.5.3) и (6.5.4) задача исследования свойства теплоёмкости (и других равновесных теплофизических параметров) изотропной фазы НЖК сводится к задаче выбора потенциала парного взаимодействия молекул $\Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij})$ и равновесной радиальной функции распределения молекул $g_o(x_{ij}, \theta_{ij})$ для исследуемой жидкости. Как в предыдущих главах для выбора Φ_{ij} и g_o используем схемы [22, 31-А]

$$\tilde{\Phi}(r, \theta) = \begin{cases} \infty, & \text{при } 0 < r \leq 1 \\ \tilde{\Phi}_{ij}(r, \theta), & \text{при } r > 1. \end{cases} \quad (6.5.5)$$

$$g_0(r, \theta) = \begin{cases} y(1) = \frac{2-\tilde{n}}{2(1-\tilde{n})}, & \text{при } r \leq 1 \quad \text{а)} \\ y(r)e^{-\frac{\tilde{\Phi}_{ij}(r, \theta)}{\tilde{T}}}, & \text{при } r > 1. \quad \text{б)} \end{cases} \quad (6.5.6)$$

Где $r = \frac{x_{ij}}{\sigma}$ – безразмерное взаимное расстояние взаимодействующих молекул, σ – эффективный диаметр молекул. Молекулы НЖК представим в виде тонких стержней с диаметрами σ и составляющими L . Переходя к безразмерным переменным: $\tilde{\Phi}(r, \theta) = \frac{\Phi_{ij}(x_{ij}, \theta_{ij})}{\epsilon}$ – безразмерный потенциал межмолекулярного взаимодействия; $\tilde{T}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) = \frac{k_B T(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\epsilon}$ – безразмерная температура; $\tilde{n} = n \frac{\pi}{4} \sigma^2 L$ – безразмерная плотность; ϵ – энергетическая глубина потенциала межмолекулярного взаимодействия. Тогда с учётом (6.5.5) и (6.5.6) уравнения состояния (6.5.3) и (6.5.4) в безразмерных переменных можно записать в следующем виде [25-А]

$$e(T, \rho) = \frac{12\epsilon}{\pi\sigma^2 L} \tilde{n}\tilde{T} + \frac{128\epsilon}{\sigma L^2} y(1)\tilde{n}^2 + \frac{32\epsilon}{\pi\sigma L^2} \tilde{n}^2 \int_1^\infty \tilde{\Phi}(r, \theta) Y(r) e^{-\frac{\tilde{\Phi}(r, \theta)}{\tilde{T}}} r^2 dr d\vec{\theta}, \quad (6.5.7)$$

$$\left. \begin{matrix} P_t(T, n) \\ P_r(T, n) \end{matrix} \right\} = \frac{4\epsilon}{\pi\sigma^2 L} \tilde{n}\tilde{T} + \frac{128\epsilon}{3\sigma^2 L} y(1)\tilde{T}\tilde{n}^2 - \frac{32\epsilon\tilde{n}^2}{3\pi\sigma^2 L} \int_1^\infty \left\{ \frac{\partial \tilde{\Phi}(r, \theta)}{\partial r} r \right. \\ \left. \frac{\partial \tilde{\Phi}(r, \theta)}{\partial \theta} \theta \right\} Y(r) e^{-\frac{\tilde{\Phi}(r, \theta)}{\tilde{T}}} r^2 dr d\vec{\theta}. \quad (6.5.8)$$

Следует обратить внимание на один момент. В выражении (6.5.2) используется одно общее давление. Вообще, давление не аддитивная величина, поэтому, как выразить общее давление жидкости через давления, обусловленные степенями свободы молекул, для нас оказалось непростой задачей. Правда в литературе, например в [206], свободная энергия и определяемые через неё давления жидкости записываются как сумма давлений, обусловленных разными степенями свободы молекул. Но там всё это рассмотрено в рамках статистической суммы (конфигурационного интеграла) идеального газа. Разделение на составляющие части энергии перекрестного взаимодействия различных степеней свободы требует физического обоснования. Мы думаем, что рассматриваемый нами простой случай, когда на расстояниях $r > 1$ потенциал парного взаимодействия молекул можно представить в виде суммы радиальных и угловых частей [204,205]

$$\tilde{\Phi}(r, \theta) = \tilde{\Phi}(r) + \tilde{\Phi}(\theta). \quad (6.5.9)$$

Давления жидкости в некотором приближении можно представить в виде $P(T, n) \approx P_t(T, n) + P_r(T, n)$. В качестве радиальной части потенциала межмолекулярного взаимодействия молекул в (6.5.9) выбираем известный модельный потенциал Леннарда-Джонса

$$\tilde{\Phi}(r) = \left(\frac{1}{r^6} - \frac{1}{r^{12}} \right), \quad (6.5.10)$$

а для угловой части потенциала межмолекулярного взаимодействия используем потенциал Майера-Заупе [113,115]

$$\tilde{\Phi}(\theta) = -\eta \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2} \right). \quad (6.5.11)$$

Заметим, что потенциал межмолекулярного взаимодействия молекул Майера-Заупе не является микроскопическом потенциалом парного взаимодействия молекул, а относится к потенциалам типа среднего поля. В этом потенциале действия окружающих молекул на выбранные молекулы учитываются через влияние среднего поля, создаваемого всеми молекулами, имеющими средние угловые ориентации η , на молекулу, расположенную под углом θ_i относительно директора. Потенциал Майера-Заупе зависит от макроскопического параметра η - скалярного ориентационного параметра порядка. Согласно нашим определениям в предыдущих разделах главы выражение η для изотропной окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ имеет вид

$$\eta(P, T) = \frac{3}{4} \eta_c \left(1 + \frac{\sqrt{T - T_n + \beta(P - P_c)}}{3\sqrt{T_c - T_n}} \right), \quad (6.5.12)$$

где $T_n = 2T^* - T_i$, и учтено, что в изотропной фазе $\alpha < 0$.

Поставляя потенциалы (6.5.9) – (6.5.11) в (6.5.7) с учетом схемы (6.5.5) (6.5.6) для плотности внутренней энергии изотропной фазы НЖК, находим

$$e(T, \rho) = \frac{12\epsilon}{\pi\sigma^2 L} \tilde{n}\tilde{T} + \frac{128\epsilon}{\sigma L^2} y(1)\tilde{n}^2 + \frac{32\epsilon}{\pi\sigma L^2} \tilde{n}^2 C(r)a(\theta) - \frac{32\epsilon}{\pi\sigma L^2} \tilde{n}^2 a(r)a(\theta)\eta^2, \quad (6.5.13)$$

Здесь: первый член (6.5.13) учитывает вклады поступательного и вращательного теплового движения молекул НЖК в изотропной фазе в плотность внутренней энергии НЖК; второй член представляет вклады упругих столкновений жестких молекул в плотность внутренней энергии; $y(1)$ - контактное значение

радиальной функции распределения молекул в точке столкновения определяется выражением (6.5.6a);

$$C(r) = \int_1^\infty \tilde{\Phi}(r)y(r)e^{-\frac{\Phi(r)}{T}} r^2 dr, a(r) = \int_1^\infty y(r)e^{-\frac{\Phi(r)}{T}} r^2 dr, a(\theta) = \int e^{-\frac{\Phi(\theta)}{T}} d\vec{\theta} \quad (6.5.14)$$

– интегральные множители, учитывающие вклады радиальной структуры ($a(r)$) и радиального взаимодействия молекул жидкости ($C(r)$) во внутреннюю энергию НЖК. Последний член в (6.5.13) учитывает вклад ориентационной структуры во внутреннюю энергию изотропной фазы НЖК.

Как было отмечено в предыдущих параграфах главы, в изотропной фазе значение ориентационного параметра порядка равно нулю ($\eta = 0$). Однако в некоторых работах [113,197] указывают на возможность существования ближнего ориентационного порядка (short order) в изотропной фазе НЖК, (порядка $\sim \eta^2$). Последний член в (6.5.13) как раз показывает наличие ближнего порядка в изотропной фазе НЖК. Здесь в наших работах существование ближнего порядка связано с полуфеноменологическим, зависящим от η потенциалом Майера–Заупе. Видимо, на основе вышеприведённого можно сделать предположение, что возможность существования ближнего ориентационного порядка в изотропной фазе связана и с характером зависимости потенциала межмолекулярного взаимодействия молекул от ориентации молекул жидкости. Если потенциал межмолекулярного взаимодействия пропорционален $\cos^2\theta_i$ (или $\sin^2\theta_i$), в изотропной фазе НЖК возможно существование ближнего ориентационного порядка. В частности, при использовании потенциалов межмолекулярных взаимодействий, выражаемых через присоединённые полиномы Лежандра второго и четверного порядка, которые пропорциональны и $\sim \cos^2\theta_i$, возможно появление ближнего ориентационного порядка в изотропной фазе НЖК. В любом случае, приведённые результаты показывают, что полученные нами аналитические выражения правильно отражают физические основы процесса.

Подставляя (6.5.8) и (6.5.13) в (6.5.2), для теплоёмкости изотропной фазы получим [25-А, 72-А]:

$$\begin{aligned}
c_{pi}(T, n) = & 3nk_B(1 + T) + 16 \pi^2 \epsilon \sigma^3 \alpha_T y(1) n^2 \left(\frac{k_B T}{6\epsilon} + 1 \right) + \\
& + 4\pi \sigma^3 \alpha_T n^2 \int_1^\infty \left(\Phi(r, \theta) - \frac{\partial \Phi(r, \theta)}{\partial r} \frac{r}{6} \right) y(r) e^{-\frac{\Phi(r, \theta)}{k_B T}} r^2 dr d\vec{\theta} + \\
& + 2\pi \sigma^3 n^2 \int_1^\infty \left(\frac{\partial \Phi(r, \theta)}{\partial T} \right) Y(r) e^{-\frac{\Phi(r, \theta)}{k_B T}} r^2 dr d\vec{\theta} + \\
& + \frac{2\pi^2 n^2 \sigma^3}{k_B T^2} \int_1^\infty (\Phi(r, \theta))^2 Y(r) e^{-\frac{\Phi(r, \theta)}{k_B T}} r^2 dr d\vec{\theta}.
\end{aligned} \tag{6.5.15}$$

Здесь: вклады теплового движения и упругих столкновений жестких молекул учтены первыми двумя без интегральных членов; третий член учитывает вклады более мягких потенциалов парного взаимодействия молекул на расстояниях $r > 1$; четвертый член даёт вклад, только тогда, когда потенциал межмолекулярного взаимодействия является полумакроскопическим и зависит от температуры (например, потенциал Майера-Заупе); последний член является квадратичным относительно потенциала парного взаимодействия молекул и описывает более тонкие эффекты, в частности возможность существования слабого ориентационного порядка в изотропной фазе, когда $\Phi(r, \theta) \sim \cos^2 \theta_i$, интерференционные вклады радиального и ориентационного взаимодействия молекул и т.д. Выражение (6.5.15) носит общий характер и позволяет исследовать зависимость теплоёмкости НЖК в изотропной фазе от температуры, плотности (и от давления, при использовании потенциала межмолекулярного взаимодействия типа потенциала Майера-Заупе), при любом потенциале парного межмолекулярного взаимодействия $\Phi(r, \theta)$.

Для более простого случая, когда можно разделить потенциал парного взаимодействия молекул на радиальные и ориентационные части, например, в виде (6.5.9) - (6.5.11), выражения (6.5.15) можно записать более детально с учетом выделения и группировки радиальных и ориентационных составляющих теплоемкости НЖК в изотропной фазе [25-А], например в виде

$$c_{pi}(T, n) = c_{pi}^k(T, n) + c_{pi}^c(T, n) + c_{pi}^r(T, n) + c_{pi}^\theta(T, n) + c_{pi}^{r\theta}(T, n) + c_{pi}^f(T, n), \tag{6.5.16}$$

$$\text{где: } c_{pi}^k(T, n) = 3nk_B \left(1 + \frac{2}{3} \alpha_T T \right); \tag{6.5.16a}$$

$$c_{pi}^c(T, n) = 16 \pi^2 \epsilon \sigma^3 \alpha_T y(1) n^2 \left(\frac{k_B T}{6\epsilon} + 1 \right); \tag{6.5.16б}$$

$$c_{pi}^r(T, n) = 4\pi \epsilon \sigma^3 \alpha_T B(r) a(\theta) n^2; \tag{6.5.16в}$$

$$c_{pi}^{\theta}(T, n) = -4\pi\sigma^3\alpha_T \frac{A}{V_m^2} a(\theta)a(r)n^2 \left(\eta^2 + \frac{1}{2\alpha_T} \eta \left(\frac{\partial\eta}{\partial T} \right) \right); \quad (6.5.16г)$$

$$c_{pi}^{r\theta}(T, n) = -\frac{\pi^2\sigma^3\epsilon}{k_B} \frac{A}{V_m^2} \eta^2 \frac{n^2}{T^2} C(r)a(\theta); \quad (6.5.16д)$$

$$c_{pi}^f(T, n) = \frac{9k_B\alpha^2 T^2}{4\pi b^2 \chi_i} + \frac{k_B k_o \alpha}{2\pi^2 b} T; \quad (6.5.16е)$$

$$B(r) = \int_1^{\infty} \left(\tilde{\Phi}(r) - \frac{\partial\tilde{\Phi}(r)}{\partial r} \frac{r}{6} \right) y(r) e^{-\frac{\tilde{\Phi}(r)}{T}} r^2 dr \quad (6.5.16ж)$$

Верхние индексы указывают вклады: k - кинетическая часть, вклад теплового движения молекул; s - вклад упругих столкновений молекул; r -вклад радиальной структуры и радиального взаимодействия молекул; θ -вклады ориентационной структуры и ориентационного взаимодействия молекул; $r\theta$ - совместные вклады радиальной и ориентационной структуры НЖК; f - вклад флуктуации ориентационного порядка в теплоёмкость изотропной фазы НЖК. Величина $B(r) = C(r) - \int_1^{\infty} \left(\frac{\partial\tilde{\Phi}(r)}{\partial r} \frac{r}{6} \right) y(r) e^{-\frac{\tilde{\Phi}(r)}{T}} r^2 dr$ - параметр, учитывающий вклады ближнего радиального порядка и радиального взаимодействия центров инерции молекул НЖК в изотропной фазе. При выводе (6.5.16) вклады членов квадратичными значениями $(\Phi(r))^2$ и $(\Phi(\theta))^2$ были пренебрежённы.

Выражение (6.5.16) содержит относительно подробные информации о вкладах различных механизмов формирования закономерности зависимости теплоёмкости изотропной фазы НЖК от температуры и плотности. В принципе, при молекулярно-статистическом описании свойств вещества и использовании калорических и термических уравнений состояния (6.5.7), (6.5.8) независимыми термодинамическими переменными являются температура (T) и плотность n (или объём V) жидкости. Давление в этом подходе играет роль характеристической функции состояния системы. Возможность исследования зависимости теплофизических параметров НЖК в изотропной фазе от давления на основе наших выражений здесь обусловлена зависимостью ориентационного параметра порядка η от давления, что является следствием использования потенциала Майера-Заупе. Кроме того, зависимость от давления содержится в флуктуационном члене (6.5.16е), Поэтому зависимость теплофизических параметров НЖК, в том числе теплоёмкость в изотропной фазе от давления

может проявляться в узкой области изотропной окрестности точки фазового перехода в области существования ближнего ориентационного порядка.

С целью иллюстрации возможности описания характера температурной зависимости теплоёмкости изотропной фазы от температуры на основе применения полученных аналитических результатов (6.5.16) рассмотрим температурную зависимость теплоёмкости ПАА (п-азоксианизола). Для проведения, численного расчёта используем определённые по литературным данным и по нашим расчётам следующие значения параметров ПАА [358-А]

$$\epsilon = \frac{A}{v_m^2} = 4,54k_B T_{NI} = 2,54 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}; \quad \epsilon = 4\epsilon_0 = 2,88 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}; \quad T_c = T_{NI} = 408,3^\circ \text{ К};$$

$$\eta_c = 0,34; \quad T_i - T_c = 0,34 \text{ К}; \quad \rho = 1158 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}; \quad \mu \approx 0,258 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}; \quad d:L = 4:14, A^0;$$

$$\sigma \approx 4 \cdot 10^{-10}, \text{ м}; \quad b = 10^{-12} \text{ Н}; \quad k = 10^{10} \frac{1}{\text{м}}; \quad \alpha = 0,017 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}.$$

В работах [355-А.358-А] с использованием этих значений параметров ПАА выражения (6.5.16) приведены в удобные для проведения численных расчётов форме и проведены численные расчёты зависимости теплоёмкости ПАА от температуры и плотности. Результаты численных расчётов представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1. Зависимость теплоёмкости ПАА от температуры по выражениям (6.5.16), при давлении $P - P_c = 0$ и плотности $\rho = 1124 \text{ кг/м}^3$

T, К	C_{pi}^k МДж/м ³ К	C_{pi}^c МДж/м ³ К	C_{pi}^r МДж/м ³ К	C_{pi}^θ МДж/м ³ К	$C_{pi}^{r\theta}$ МДж/м ³ К	C_{pi}^f МДж/м ³ К	C_{pi} МДж/м ³ К
408,30	0,1326	2,1592	0,1830	8,0992	8.6731	6,6234	25,8705
408,34	0,1326	2,1592	0,1817	5,4770	7.9941	4,6840	20,6286
408,36	0,1326	2,1592	0,1807	4,3182	7.4958	3,8224	18,1089
408,38	0,1326	2,1592	0,1799	3,6290	7.0906	3,3128	16,5041
409,00	0,1327	2,1593	0,1702	0,7222	2.5941	1,1235	6,902
409,50	0,1327	2,1594	0,1671	0,3884	1,3058	0,8603	5,0137
410,00	0,1327	2,1595	0,1653	0,2203	0.5993	0,7246	4,0017
410,50	0,1328	2,1596	0,1642	0,1153	0.2129	0,6385	3,4233
411,00	0,1336	2,1597	0,1636	0,0442	0.0343	0,5778	3,1132
411,36	0,1328	2,1598	0,1634	0.0007	0	0,5432	2,9999
412,00	0,1328	2,1599	0,1636	0	0	0,4960	2,9523
414,00	0,1330	2,1602	0,1659	0	0	0,4035	2,8626
416,00	0,1331	2,1606	0,1706	0	0	0,3506	2,8149
418,00	0,1332	2,1612	0,1760	0	0	0,3154	2,7858
420,00	0,1333	2,1614	0,1844	0	0	0,2399	2,719

Из таблицы видно, что кинетическая (газовая) часть и близкий к газовым механизмам вклад упругих столкновений в теплоёмкость изотропной фазы НЖК от температуры фактически не зависят. Очень слабая температурная зависимость теплоёмкости наблюдается за счёт вклада ближней радиальной структуры и радиального взаимодействия. Сумму этих трёх частей мы называли радиальной регулярной частью теплоёмкости НЖК в изотропной фазе и обозначили как $c_{pi}^r(r) = c_{pi}^k + c_{pi}^c + c_{pi}^r(T)$.

В аналитических выражениях (6.5.16) эти члены проявляют линейную зависимость от температуры. Все члены этой регулярной части, кроме первого члена - $3nk_B$, умножены на коэффициент теплового расширения НЖК α_T , значения которого значительно меньше единицы. Кроме того, интервал изменения температуры узкий $\sim 10K$, что составляет около 2,4% значения температуры. Поэтому увеличение $c_{pi}^r(r)$ с ростом температуры становится

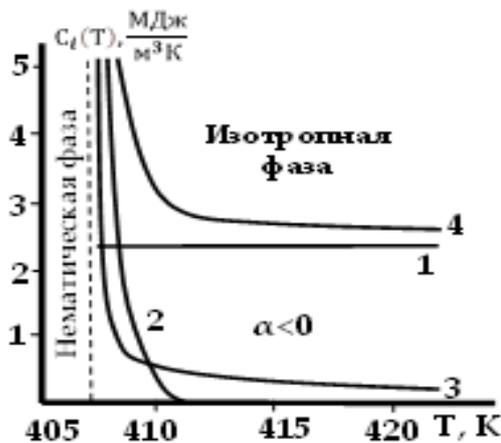


Рис.6.6. Результаты численного расчёта температурной зависимости компонент теплоёмкости ПАА в изотропной фазе.

незначительным. В принципе, это не противоречит свойствам регулярной части теплоёмкости НЖК и качественно соответствует экспериментальным результатам на рис. 6.6 для МБА. Результаты количественно близки хотя они относятся к разным НЖК. На рис. 6.6 эти результаты представляет прямая линия 1.

Две последующих члена, которые мы объединили в виде $c_{pi}^\theta(\theta) = c_{pi}^\theta(T) +$

$c_{pi}^{r\theta}(T)$, связаны с наличием и вкладом ближнего ориентационного порядка в теплоемкость изотропной фазы НЖК и проявляют аномальную температурную зависимость только в узкой ($\Delta T \approx 3K$) изотропной окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ. Графически зависимость $c_{pi}^\theta(\theta)$ от температуры на рис. 6.6 отражена кривым 2.

Вклад флуктуации ориентационного порядка $c_{pi}^f(T)$ в теплоёмкость изотропной фазы НЖК такой же, как и в предыдущем разделе и вносит основной вклад в аномальное поведение теплоёмкости изотропной фазы НЖК в окрестности точки фазового перехода (кривая 3).

Температурная зависимость суммарного значения теплоёмкости изотропной фазы ПАА по выражению (6.5.16) на рис. 6.6 обозначена кривой 4 и вполне соответствует имеющимся в литературе информациям.

Проведены численные расчёты зависимости теплоёмкости изотропной фазы НЖК и от плотности [25-А,72-А]. Показано, что c_{pi}^f вообще не зависит от плотности, c_{pi}^k линейно зависит от плотности, а остальные компоненты теплоёмкости проявляют квадратичную зависимость от плотности.

Используя теперь значения всех определённых компонентов теплоёмкости общего выражения, теплоёмкости НЖК можно записать в виде

$$C_{Pn}(P, T) = \overbrace{c_{pi}^r(r)}^1 + \overbrace{[\Delta C_{pn}^\theta(P, T) + \Delta C_{pn}^f(P, T)]}^2 + \overbrace{[c_{pi}^\theta(\theta) + c_{pi}^f(P, T)]}^3 \quad (6.5.17)$$

Первая часть $\overbrace{c_{pi}^r(r)}$ – регулярная часть, даёт одинаковый вклад как в нематической, так и в изотропной фазах.

Вторая часть $\overbrace{[\Delta C_{pn}^\theta(P, T) + \Delta C_{pn}^f(P, T)]}^2$ — это вклад дальней ориентации молекул и флуктуации параметра ориентационного порядка молекул в нематической фазе.

Третья часть – это вклады ориентации ближнего порядка и флуктуации ориентационного параметра порядка в теплоёмкость изотропной фазы.

В наших аналитических выражениях нет условия автоматического выбора и использования необходимых членов выражения (6.5.17) в нематической или в изотропной фазе. Реализуем это, как делается в многих экспериментальных работах, например, в [198] разделением выражения «вручную» на две части, записав (6.5.17) в виде [82-А],

$$C_{Pn}(T) = \overbrace{c_{pi}^r(T)}^1 + \begin{cases} + \overbrace{[\Delta C_{pn}^\theta(P, T) + \Delta C_{pn}^f(P, T)]}^2 & \text{при } T < T_i \text{ (или } T < T_c) \\ + \overbrace{[c_{pi}^\theta(\theta) + c_{pi}^f(T)]}^3 & \text{при } T > T_n \text{ (или } T > T_c) \end{cases} \quad (6.5.18)$$

Результаты численного расчёта $C_{Pn}(T)$ для ПАА по схеме (6.5.18) приведены на рис.6.7. Сплошная кривая отражает результаты численного расчёта с учётом условий $T \leq T_i$ в нематической фазе, и в области $T \geq T_n$ в изотропной фазе. Как видно, в этом случае графики кривых $C_{Pn}(T)$ в нематической и изотропной фазах в пределах приведённых значений теплоёмкости не пересекаются (они пересекаются при значительно больших значениях теплоёмкости и затем уходят в бесконечность, и скачок между значениями теплоёмкостей нематической и изотропной фазы очень большой).

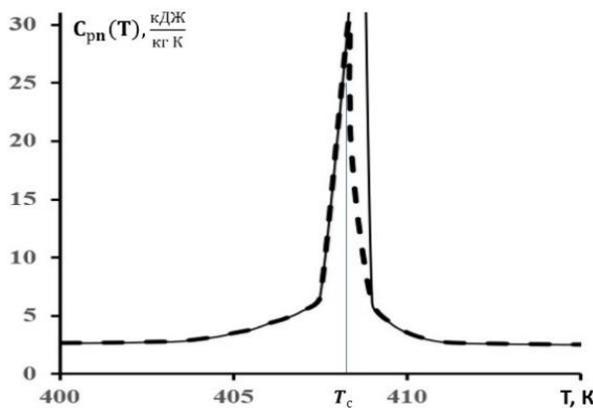


Рис. 6.7 Зависимость теплоёмкость НЖК от температуры по формуле (6.5.18) в окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ.

Фактически, в этом случае теплоёмкость НЖК при переходе через точку фазового перехода проявляет сильный «λ» - скачок. Кроме того, в этом случае по обе стороны точки пересечения при одной и той же температуре теплоёмкость НЖК как бы имеет два значения, лежащих на разных кривых (см. рис.6.4). Объяснить это теоретически трудно и реализовать

экспериментально невозможно. Некоторые наши попытки замыкать кривые после их пересечения и описать площадь между ними, как явление температурного гистерезиса, тоже пока не давали желаемых результатов. Согласно (6.5.20) для каждого значения температуры суммарные значения компонент теплоёмкости НЖК вычисляются один раз, и имеют только одно значение при одной температуре.

Пунктирная кривая на рис. 6.7 представляет аналогичный расчёт температурной зависимости теплоёмкости НЖК при условии $T \leq T_c$ в нематической и при условии $T \geq T_c$ в изотропной фазах. В этом случае аномалия

в закономерности $C_{Pn}(n, p, T)$ сохраняется, но скачков значения теплоёмкости не имеет место. Приведенные в [198] и отражённые на рис.6.4 экспериментальные результаты зависимости ориентационных аномальных частей теплоёмкости от температуры не имеют заметных скачков в точке фазового перехода, а в некоторых других работах [199,115] явно отмечены скачки $C_{Pn}(T)$.

Предложенный подход позволяет при исследованиях поведения теплофизических параметров НЖК вблизи точки фазового перехода НЖК-ИЖ корректировать процесс сопоставления теоретических результатов исследования теплоёмкости НЖК с экспериментальными данными.

6.6. Исследование ориентационных упругих свойств нематических жидких кристаллов в локально-равновесном приближении

В четвёртой главе отметили, что упрощённая с учётом условий $\frac{\tau_t}{\tau_{tr}}, \frac{\tau_r}{\tau_{tr}} \ll 1$ часть замкнутой системы уравнения обобщенной гидродинамики для тензоров напряжения $\sigma^{\alpha\beta}$, где определяющую роль играют вращательные степени свободы и вращательные релаксационные процессы, может быть использована для описания динамических вязкоупругих свойств жидкостей, состоящих из жёстких стержнеобразных молекул – простой модели НЖК.

В локально равновесном приближении, где релаксационные источники равны нулю, уравнение тензора напряжения, обусловленного вращательными степенями свободы молекул $\sigma_r^{\alpha\beta}$, можно записать в виде

$$\frac{\partial \sigma_r^{\alpha\beta}}{\partial t} = A_r^{\alpha\beta}, \quad A_r^{\alpha\beta} = -K_{11} \left\{ \frac{\partial u^\alpha}{\partial x^\beta} \right\} - K_{22} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} (rot \vec{u})^\gamma - K_{33} \delta^{\alpha\beta} \frac{\partial (a^{\gamma\rho} \omega^\rho)}{\partial \theta^\gamma} - K_V^r \delta^{\alpha\beta} \left\{ \frac{\partial u^\gamma}{\partial x^\gamma} \right\}. \quad (6.6.1)$$

Переходя в (6.6.1) из градиентов скоростей к градиентам смещений, используя $u^\alpha = \frac{\partial s^\alpha}{\partial t}$ и $\omega^\alpha = \frac{\partial \Omega^\alpha}{\partial t}$, опуская затем по обе части равенства производных по времени, для тензора $\sigma_r^{\alpha\beta}$ получим выражение

$$\sigma_r^{\alpha\beta} = -K_{11} \left\{ \frac{\partial s^\alpha}{\partial x^\beta} \right\} - K_{22} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} (rot \vec{s})^\gamma - K_{33} \delta^{\alpha\beta} \frac{\partial (a^{\gamma\rho} \Omega^\rho)}{\partial \theta^\gamma} - K_V^r \delta^{\alpha\beta} \left\{ \frac{\partial s^\gamma}{\partial x^\gamma} \right\} = \check{A}_r^{\alpha\beta}. \quad (6.6.2)$$

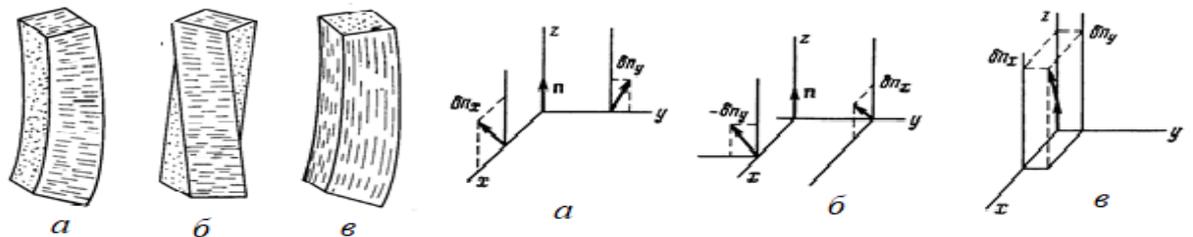
Сравнивая значения выражения (6.6.2) и (3.2.5б), для соответствующих коэффициентов упругости K находим выражения:

$$K_{11} = \frac{P_t}{c_V} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n; \quad K_{22} = \frac{1}{2} \frac{P_t}{c_V} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n; \quad K_{33} = \left[P_r - n \left(\frac{\partial P_r}{\partial n} \right)_T - \frac{(e+P_t)}{c_V} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n \right]; \quad (6.6.3a)$$

$$K_V^r = \left[P_r - n \left(\frac{\partial P_r}{\partial n} \right)_T + \frac{e}{c_V} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n \right] \quad (6.6.3b)$$

Полагаем, что обусловленные вращательными степенями свободы коэффициенты (6.6.3) являются соответствующими ориентационными модулями упругости НЖК.

В четвертом параграфе главы была рассмотрена термодинамическая теория ориентационных упругих свойств НЖК. Чтобы идентифицировать результаты обоих подходов, необходимо показать идентичность упругих коэффициентов Франка и ориентационные модули упругости (6.6.3a) при ориентационных деформациях типа поперечного изгиба ($K_1 \leftrightarrow K_{11}$), кручения ($K_2 \leftrightarrow K_{22}$) и при деформации продольного изгиба ($K_3 \leftrightarrow K_{33}$). Для этого, в первую очередь, необходимо установить связь между градиентами пространственного и углового смещения жидкости с градиентами директора \vec{n} . Мы для идентификации исходили из приведённых в [114, 116] рисунков, схем и выражений для градиентов при соответствующих ориентационных деформациях в виде:



$s_1 = \frac{\partial n_x}{\partial x}$, $s_2 = \frac{\partial n_y}{\partial y}$ - поперечного изгиба; $t_1 = -\frac{\partial n_y}{\partial x}$, $t_2 = \frac{\partial n_x}{\partial y}$ - кручения; $b_1 = \frac{\partial n_x}{\partial z}$, $b_2 = \frac{\partial n_y}{\partial z}$, - продольного изгиба.

Предполагаем, что смещение (деформация) небольшого элемента ориентированного объема жидкости приводит и к деформации ориентации элемента жидкости, т.е. директора \vec{n} . Рассмотрим случай, когда НЖК первоначально ориентирована вдоль оси z параллельно пластинам (электродам) и пусть ось x направлена перпендикулярно поверхности пластин: а) когда

смещение происходит перпендикулярно пластинам (поперечный изгиб), векторы смещения \vec{s} и директор \vec{n} взаимно перпендикулярны, следовательно, идентичны или эквивалентны их взаимно перпендикулярные компоненты ($s_x \sim n_y, n_x \sim s_y$).

Тогда, в этом случае симметричная часть девиатора смещения в (6.6.2) - $\left\{ \frac{\partial s^\alpha}{\partial x^\beta} \right\} = \frac{\partial s_x}{\partial y} + \frac{\partial s_y}{\partial x} + \sim \frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} + \sim \text{div} \vec{n}$. Отсюда, коэффициент при $\left\{ \frac{\partial s^\alpha}{\partial x^\beta} \right\}$ - K_{11} в (6.6.2) как коэффициент K_1 при $(\text{div} \vec{n})^2$ в (6.1.7) представляет модуль упругости НЖК при поперечной ориентационной деформации.

б) аналогичным образом, когда смещение происходит параллельно плоскости пластины и перпендикулярно направлению \vec{n} , например, по направлению оси y (деформации кручения), тогда соответствующие компоненты \vec{s} и \vec{n} по осям y и z будут эквивалентными ($s_z \sim n_y, y \sim z$). С учетом этого антисимметричная часть девиатора смещения в (6.6.2) $\frac{\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}}{2} (\text{rot} \vec{n})^\gamma \sim \sim \left(\frac{\partial s_z}{\partial y} - \frac{\partial s_y}{\partial z} \right) \sim \left(\frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y} \right) \rightarrow \frac{\varepsilon_{xyz}}{2} (\vec{n} \cdot \text{rot} \vec{n})$. Откуда можно полагать, что коэффициент K_{22} в (6.6.2), как коэффициент K_2 при $(\vec{n} \cdot \text{rot} \vec{n})^2$ в (6.1.7) представляет модуль упругости НЖК при деформации кручения.

Тогда оставшийся третий коэффициент при угловом градиенте углового смещения элемента жидкости $\frac{\partial(a^{\gamma\rho\Omega\rho}(\vec{x},t))}{\partial\theta^\gamma}$ - K_{33} , согласно вышеприведённой схеме показывает смещение направления директора \vec{n} относительно оси z и определяет ориентационный модуль упругости НЖК при деформации продольного изгиба.

Градиенты смещения типа $\left\{ \frac{\partial s^\alpha}{\partial x^\beta} \right\}$, $\frac{\partial(a^{\gamma\rho\Omega\rho}(\vec{x},t))}{\partial\theta^\gamma}$ и $(\text{rot} \vec{s})$ содержатся и в выражении для гидродинамического источника, обусловленного трансляционными степенями свободы молекул $A_t^{\alpha\beta}$ (3.2.5a), (3.3.19a). Но в силу упрощающих условий $\frac{\tau_t}{\tau_{tr}}, \frac{\tau_r}{\tau_{tr}} \ll 1$ перенос трансляционного переноса импульса в пространстве координат и перенос момента импульса вращательным движением молекул в пространстве углов происходят независимо друг от друга.

Представляет большой интерес и вращательный объёмный модуль упругости НЖК K_V^r выражения (6.6.3б).

Если в полученной нами системе уравнения гидродинамики в локально-равновесном приближении макроскопическую скорость вращения элемента жидкости представить в виде $\vec{\omega} = [\vec{n} \times \frac{d\vec{n}}{dt}]$, тогда часть наших уравнений (3.1.7) - (3.1.11) в линейном приближении без учета релаксационных источников становится сопоставимой с уравнениями Лесли-Эриксона, приведенными в [114,116].

Чтобы провести численные расчёты значения ориентационных модулей упругости (6.6.3) от температуры, плотности и давления, исходим из выражения калорических и термических уравнений состояния (выражения внутренней энергии $e(T, n)$, давления $P_t(T, n)$ и $P_r(T, n)$) (6.5.9) - (6.5.10). Тогда для входящих в выражение (6.6.3) производных энергии и давления получим выражения [27 -А]:

$$\begin{aligned} c_V &= \left(\frac{\partial e(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\partial T} \right)_n = \frac{18k_B}{\pi\sigma^2 L} \left\{ \tilde{n} + \left(\frac{2\tilde{n}}{\tilde{T}} \right)^2 \frac{L}{\sigma} \int (\tilde{\Phi}(r, \theta))^2 g_o(r, \theta) r^2 dr d\theta \right\}; \\ \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n &= \frac{4k_B}{\pi\sigma^2 L} \left\{ \tilde{n} - \left(\frac{\tilde{n}}{\tilde{T}} \right)^2 \frac{8\sigma}{3L} \int \frac{\partial(\tilde{\Phi}(r, \theta))^2}{\partial \theta} g_o(r, \theta) br^2 dr d\theta \right\}; \\ \left(\frac{\partial P_r}{\partial n} \right)_T &= \frac{4\epsilon}{\pi\sigma^2 L} \left(\tilde{T} - \frac{16\sigma\tilde{n}}{3L} \int \frac{\partial\tilde{\Phi}(r, \theta)}{\partial \theta} g_o(r, \theta) br^2 dr d\theta \right) \}, \end{aligned} \quad (6.6.4)$$

где $\tilde{\Phi}(r, \theta)$ и $g_o(r, \theta)$ задаются выражениями (6.5.7), (6.5.8).

Как и в предыдущем разделе, рассмотрим простой случай, когда потенциал межмолекулярного взаимодействия можно представить в виде суммы радиальных и угловых частей (6.5.11). В качестве радиальных и угловых частей потенциала (6.5.11) используем известные потенциалы Леннарда-Джонса (6.5.12) и Майера-Заупе (6.5.13). Численные расчеты зависимости ориентационных модулей упругости (6.6.3) проводим для ПАА, значения молекулярных параметров которого приведены в предыдущих разделах.

В таблице 6.2 приведены результаты численного расчёта зависимости коэффициентов ориентационной упругости ПАА от температуры, при двух значениях плотности и давления жидкости по выражениям (6.6.3). Для наглядности, удобства анализа и сопоставления результатов эти же данные отражены на рис. 6.8.

Таблица 6.2 Зависимость коэффициентов ориентационной упругости ПАА от температуры при двух значениях плотности ($\rho_1 = 1158 \text{ кг/м}^3$, $\rho = 1124 \text{ кг/м}^3$) и двух значениях давления ($P - P_c = 0$, $P - P_c = 10 \text{ МПа}$).

T(K)	K ₁₁ ^r , МПа	K ₂₂ ^r , МПа	K ₃₃ ^r , МПа	K ₁₁ ^r , МПа	K ₂₂ ^r , МПа	K ₃₃ ^r , МПа	
	$\rho_1 = 1158 \text{ кг/м}^3$			$\rho = 1124 \text{ кг/м}^3$			
	P - P _c = 0,						
390,00	0,6670	0,3334	0,9664	0,5440	0,2720	0,8024	
*395,00	0,6056	0,3028	0,9042	0,4920	0,2460	0,7530	
400,00	0,5150	0,2574	0,8114	0,4152	0,2076	0,6790	
402,00	0,4648	0,2324	0,7598	0,3728	0,1864	0,6376	
404,00	0,4018	0,2008	0,6944	0,3196	0,1598	0,5850	
406,00	0,3188	0,1594	0,6078	0,2496	0,1248	0,5152	
408,00	0,2018	0,1010	0,4842	0,1508	0,0754	0,4154	
408,30	0,1796	0,0898	0,4606	0,1322	0,0660	0,3964	
408,32	0,1782	0,0890	0,4590	0,1308	0,0654	0,3950	
408,60	0,1558	0,0780	0,4352	0,1120	0,0560	0,3758	
408,64	0,1526	0,0762	0,4318	0,1092	0,0546	0,3730	
	P - P _c = 10 МПа						
390,00		0,3432	0,9846	0,5604	0,2802	0,8168	
*395,00	0,6316	0,3158	0,9292	0,514	0,257	0,7732	
400,00	0,5526	0,2762	0,849	0,447	0,2236	0,7094	
402,00	0,5102	0,255	0,8056	0,4112	0,2056	0,6746	
404,00	0,4582	0,229	0,7522	0,3672	0,1836	0,6318	
406,00	0,3924	0,1962	0,6842	0,3116	0,1558	0,5772	
408,00	0,3052	0,1526	0,5934	0,238	0,119	0,5038	
408,30	0,2894	0,1448	0,5768	0,2246	0,1124	0,4906	
408,32	0,2884	0,1442	0,5758	0,2238	0,1118	0,4896	
408,60	0,2728	0,1364	0,5594	0,2106	0,1054	0,4764	
408,64	0,2706	0,1352	0,557	0,2088	0,1044	0,4746	
	Эксперимент [113]						
*393,00	0,5	0,38	1,01				

Как видно из таблицы и рисунка, с увеличением температуры значения коэффициентов упругости уменьшаются, а с увеличением плотности и давления растут, что соответствует результатам наших макроскопических исследований (рис.6.5) и экспериментальным результатам [114] (см. рис. 6.8в).

Из рис. 6.8 видно, что с увеличением плотности и давления значения ориентационных модулей упругости увеличиваются, но влияние изменения плотности более существенно в областях более высоких температур, а влияние давления при низких значениях температур. Из рис. 6.8 также заметно, что с увеличением плотности температурная зависимость ориентационных модулей упругости усиливаются (пунктирные кривые), а с увеличением давления

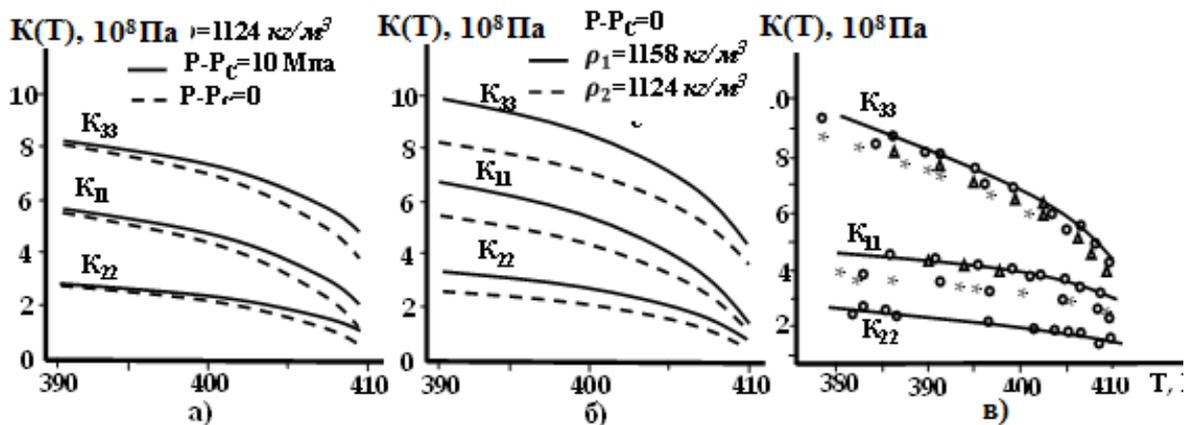


Рис. 6.8 Зависимость коэффициентов ориентационной упругости ПАА от температуры при фиксированных значениях плотности и давления

ослабевают. Результаты численных расчётов температурной зависимости ориентационных модулей упругости ПАА по выражениям (6.6.3) проявляют хорошие соответствия с экспериментальными результатами на рис.6.8в. из монографии [114, ст. 105].

В этой монографии большое внимание уделяется отношениям модулей упругости. Отмечается, что для создания устройств отображения информации на основе твист-эффекта необходимо широкое изучение упругих свойств НЖК, поскольку крутизна вольт-контрастной характеристики твист-эффекта определяющие её мультиплексные характеристики зависят от константы упругости, точнее от отношения K_{33}/K_{11} . Указывается, что порядок коэффициентов упругости должен быть 10^{-11} Н и между ними должны выполняться следующие отношения: $K_{22} < K_{11} < K_{33}$; $0,5 < K_{33}/K_{11} < 3,0$; $0,5 < K_{22}/K_{11} < 0,8$. Как видно, эти условия в результатах наших расчётов выполняются. Например, согласно таблице 6.2 при температуре $T=406$ К, плотности $\rho = 1158$ кг/ м³, давлении $P=P_c$: - $K_{11}=0,3188$ МПа, $K_{22}=0,1594$ МПа, $K_{33}=0,6078$ МПа. Видно, что: $K_{22} < K_{11} < K_{33}$; $K_{33}/K_{11}=1,91$ и $K_{22}/K_{11}=0,5$ лежат в экспериментально указанных интервалах $0,5 < K_{33}/K_{11} < 3,0$, и $0,5 \leq K_{22}/K_{11} < 0,8$.

Приведенные в этом разделе результаты, правда косвенно, показывают, что полученные нами выражения (6.6.3), как минимум, качественно описывают свойства ориентационных модулей упругости НЖК при деформациях типа поперечного изгиба, кручения и продольного изгиба. Недавние сравнения наших

теоретических результатов по температурной зависимости ориентационных модулей упругости НЖК с результатами экспериментальных исследований зависимости интенсивности светового луча, проходящего через НЖК от величины одноосной деформации [212,213], показали удовлетворительные соответствия результатов.

Определённое нами выражение (6.6.3б) модули упругости K_V^r мы называли вращательным модулем объёмной упругости. Численные значения этого модуля несколько больше значения K_{33} , его зависимость от температуры, плотности и давления такие же как у ориентационных модулей упругости. Экспериментальные данные для K_V^r мы не нашли, но для связанного с ним коэффициента вращательной вязкости экспериментальные результаты имеются, которые рассмотрим в последнем параграфе главы.

6.7. Динамический процесс переноса массы в НЖК

Явления переноса и для НЖК являются сложными диссипативными, неравновесными и необратимыми процессами. Параметры переноса при динамических процессах и здесь, как в других жидкостях, сильно связаны как с особенностями структуры и характерами происходящих в жидкости внутренних релаксационных процессов, так и с частотой внешнего возмущения. Почти все рассмотренные в 4-5 главах особенности динамических и стационарных процессов переноса массы в простых одноатомных и в многоатомных жидкостях имеют место и в случае НЖК, более того, они здесь становятся более сложными.

В этом параграфе, следуя использованным в этих главах схемам и последовательности изложения, рассмотрим стационарные и динамические процессы переноса массы в нематических жидких кристаллах. Ограничимся рассмотрением только ориентационных параметров переноса массы, где определяющую роль играют вращательные степени свободы молекул и вращательные релаксационные процессы.

В четвертой главе было отмечено, что упрощённые с учётом условий $1 \gg \frac{\tau_t}{\tau_{tr}}, \frac{\tau_r}{\tau_{tr}}$, система уравнений обобщенной гидродинамики (3.3.16) – (3.3.19) в

которых определяющую роль играют вращательные релаксационные процессы,

$$J_r^\alpha(v) = \frac{\tau_r}{(1+iv\tau_r)} A_r^\alpha(v); \quad \sigma_r^{\alpha\beta}(v) = \frac{\tau_{rr}}{(1+iv\tau_{rr})} A_r^{\alpha\beta}(v) \quad (6.7.1)$$

могут быть применены для исследования динамических процессов переноса в жидких системах, состоящих из жёстких стержнеобразных молекул (простая модель нематических жидких кристаллов). По нашим предположениям первое уравнение (6.7.1) описывает динамический процесс переноса массы в НЖК, а второй - динамический процесс переноса момента импульса. В этом параграфе на основе первого уравнения (6.7.1) рассмотрим динамический процесс переноса массы в НЖК.

Определяя реальные и мнимые части обобщённых коэффициентов переноса в первом уравнении (6.7.1) с учетом выражения гидродинамического источника $A_r^\alpha(v)$ (3.3.18б)

$$A_r^\alpha(v) = -ivn(v)\omega^\alpha(v) - \frac{1}{i} \left(\frac{\partial P_r(\vec{v})}{\partial n} \right)_T \frac{\partial}{\partial v} (a^{\gamma\beta} n(v)) - \frac{1}{i} \left(\frac{\partial P_r(v)}{\partial T} \right)_n \frac{\partial}{\partial v} (a^{\gamma\beta} T(v)), \quad (6.7.2)$$

для динамических вращательных коэффициентов переноса массы и для соответствующих им динамических модулей упругости находим выражения:

$$D_r(v) = \frac{D_r}{1+(v\tau_r)^2}; \quad M_r^D(v) = \frac{M_r^D(\infty)(v\tau_r)^2}{1+(v\tau_r)^2}; \quad (6.7.3a)$$

$$D_r^T(v) = \frac{D_r^T}{1+(v\tau_r)^2}; \quad M_r^{TD}(v) = \frac{M_r^{TD}(\infty)(v\tau_r)^2}{1+(v\tau_r)^2} \quad (6.7.3б)$$

$$K_r(v) = \frac{\tau_r n(v)}{1+(v\tau_r)^2}; \quad M_r^K(v) = \frac{n(v)(v\tau_r)^2}{1+(v\tau_r)^2}. \quad (6.7.3в)$$

$$\text{Где } M_r^D(\infty) = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial P_r(v)}{\partial n} \right)_T, \quad M_r^{TD}(\infty) = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial P_r(v)}{\partial T} \right)_n, \quad M_r^K(\infty) = n(v) \quad (6.7.4) -$$

высокочастотные значения модулей диффузионной (M_r^D), термодиффузионной (M_r^{DT}) и конвективной (M_r^K) упругости НЖК, обусловленные вращательными степенями свободы молекул.

Из выражения (6.7.3) низкочастотные (стационарные) значения коэффициентов переноса массы НЖК определяются выражениями

$$D_r = \tau_r M_r^D(\infty), \quad D_r^T = \tau_r M_r^{DT}(\infty), \quad K_r = \tau_r M_r^K(\infty) = \tau_r n(0). \quad (6.7.5)$$

Характерное время вращательной релаксации (τ_r) определяется выражением $\tau_r = \frac{I}{\beta_r} = I\Delta_r$, где β_r - коэффициент внутреннего вращательного трения НЖК, которое определяется формулой (5.2.16). Величина $\Delta_r = \frac{1}{\beta_r} = \frac{\tau_r}{I} -$

нами была названа коэффициентом вращательной подвижности жидкости. Как было отмечено в 4 и 5 главах, умножая Δ_r на $k_B T$, получим выражение коэффициента диффузии $D_r = \frac{k_B T}{\beta_r}$.

Входящие в (6.7.4) производные давления P_r можно определить по выражениям (5.2.2) - (5.2.3). Коэффициент вращательного внутреннего трения β_r можно определить выражением (5.2.1б). Если в качестве потенциала межмолекулярного взаимодействия использовать зависящий только от одного угла - угол между длинными осями молекул, например, как в потенциале Майера - Заупе, где $N^\alpha = -(i^\alpha \cos \psi - j^\alpha \sin \psi) \frac{\partial \tilde{\Phi}(r, \theta)}{\partial \theta}$ и $\left(\hat{a} \frac{\partial \tilde{\Phi}(r, \theta)}{\partial \theta} \right)^2 = 9 \left(\frac{\partial \tilde{\Phi}(r, \theta)}{\partial \theta} \right)^2 = 81 (\eta)^2 (\sin \theta)^2 (\cos \theta)^2$, для β_r и выражение характерного времени вращательной релаксации НЖК $\tau_{rr} = \frac{I}{\beta_r}$, получим:

$$\tau_{rr} = \frac{10 I \tilde{T} \int_0^\pi e^{-\frac{\eta}{\tilde{T}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2} \right)} \sin \theta_i d\theta_i}{81 \tau \frac{A}{v_m^2} \eta^2 \int_0^\pi e^{-\frac{\eta}{\tilde{T}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2} \right)} \cos^2 \theta_i \sin^3 \theta_i d\theta_i} \quad (6.7.6a)$$

- без учёта радиальной структуры и

$$\tau_{rr} = \frac{I \tilde{T}}{324 \epsilon \tau \tilde{\eta}^2 \int_0^\pi \int_0^\infty \sin^3 \theta \cos^2 g_0(r, \theta) r^2 dr d\bar{\theta}} \quad (6.7.6b)$$

- с учётом радиальной структуры.

Для проведения численных расчётов динамических параметров переноса массы в НЖК необходим выбор равновесной функции распределения и потенциал парного взаимодействия молекул. Как в предыдущих параграфах, будем исходить из схемы (6.5.5) - (6.5.14) и в качестве потенциалов парного взаимодействия молекул будем использовать известные потенциалы Леннарда-Джонса и Майера – Заупе.

Моменты инерции стержнеобразных молекул определим относительно коротких осей, проходящих через середины стержня в виде $I_{xx} = I_{yy} = \frac{1}{12} \frac{\mu}{N_A} L^2$,

а относительно оси, проходящей через центр стержня как $I_{zz} = \frac{1}{8} \frac{\mu}{N_A} \sigma^2$, где L – длина молекул и σ – её толщина (диаметр).

Теперь у нас имеются все необходимые рабочие выражения для исследования закономерностей зависимости стационарных и динамических значений ориентационных параметров переноса массы в НЖК. Численные расчёты проведём для ПАА, значения многих физических параметров которого приведены в предыдущих параграфах главы. Выбирая для ПАА $\epsilon = \frac{A}{V_m} = 4,54 k_B T_{NI} = 2,54 \cdot 10^{-20}$ Дж, $\mu = 258 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$, $L = 14 \cdot 10^{-10}$ м. $\tilde{T} = \frac{k_B T}{\epsilon} = \frac{T}{4,54 T_c}$. $T_c = 408,3$ К, $P_c = 580$ атм. $\tilde{P} = \frac{P}{P_c} = \frac{P}{580 \text{ атм.}}$, проведём численные расчёты зависимости τ_{rr} от температуры, плотности и давления для ПАА без учета радиальной структуры. Результаты численного расчета представлены в таблице

Таблица 6.3. Результаты численного расчёта зависимость характерного времени вращательной релаксации ПАА (τ_{rr}) от температуры и давления по формуле (6.7.6а) без учёта вклада радиальной структуры жидкости ($\tau_{rr} \cdot 10^{10}$, с)

Темп. Т, К	Давление, 10^5 Па								
	0	10	100	200	300	400	500	600	1000
390	4,0149	3,9814	3,7137	3,4722	3,2729	3,1048	2,9605	2,8348	2,4571
392	4,2380	4,1987	3,8880	3,6134	3,3903	3,2045	3,0465	2,9101	2,5057
394	4,5026	4,4555	4,0891	3,7730	3,5211	3,3143	3,1404	2,9916	2,5573
396	4,8233	4,7655	4,3247	3,9556	3,6681	3,4359	3,2434	3,0802	2,6121
398	5,2234	5,1501	4,6057	4,1671	3,8348	3,5719	3,3570	3,1771	2,6704
400	5,7422	5,6450	4,9491	4,4161	4,0263	3,7250	3,4832	3,2835	2,7328
402	6,4536	6,3163	5,3820	4,7153	4,2491	3,8994	3,6246	3,4012	2,7997
404	7,5194	7,3034	5,9516	5,0841	4,5130	4,1004	3,7844	3,5322	2,8716
408,3	17,1446	14,547	8,247	6,2974	5,297	4,6625	4,2130	3,8733	3,0467

Как видно из таблицы и из выражения (6.7.6а), значения τ_{rr} при этом от плотности жидкости не зависят. Зависимость $\tau_{rr}(P)$, обусловлена зависимостью $\eta(P)$ в потенциале Майера – Заупе. Результаты численного расчёта зависимости τ_{rr} от температуры и давления по формуле (6.7.6а) приведены и на рис. 6.9. Уменьшение τ_{rr} с ростом давления согласно таблице 6.3 вполне соответствует характеру релаксационных процессов в жидкостях. При изотермическом увеличении давления расстояние между молекулами уменьшается и обменные

взаимодействия молекул усиливаются, быстрее происходит установление равновесия между вращательными степенями молекул. Эти закономерности более наглядно видны на рис.6.9, где приведены результаты численного расчёта зависимости τ_{rr} от температуры при трёх фиксированных значениях давления (рис. 6.9.а) и зависимости τ_{rr} (P) при трёх фиксированных значениях температуры (рис.6.9б). Здесь чётко видно увеличение τ_{rr} с ростом температуры и уменьшение τ_{rr} с увеличением давления. Из таблицы и рисунка заметно, что

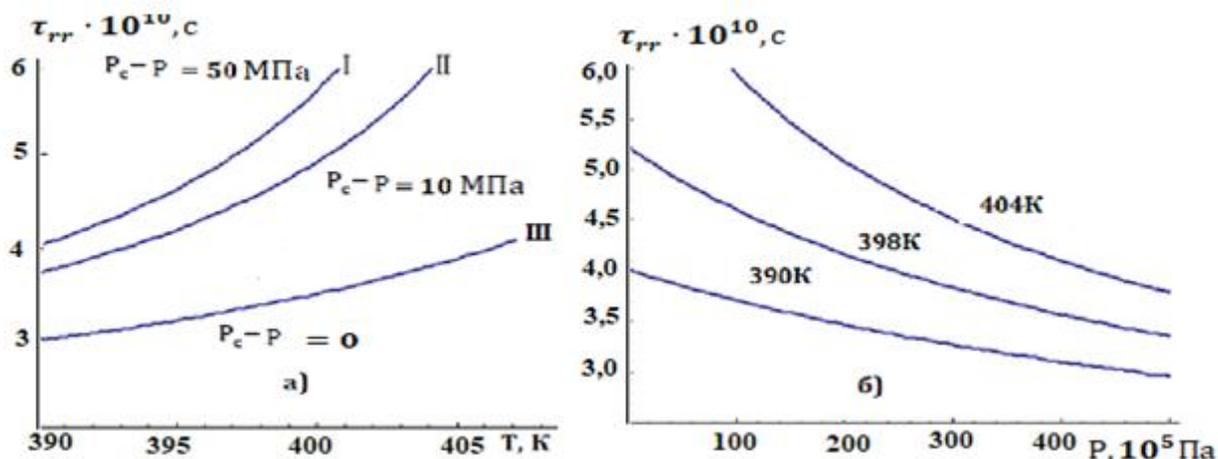


Рис. 6.9 Зависимость характерного времени вращательной релаксации τ_{rr} от температуры при трёх значениях давления (6.9а) и от давления при трёх значениях температуры (6.9б) для ПАА без учёта вклада радиальной структуры жидкости.

численные значения времени релаксации τ_{rr} в данном приближении более чем на 2 порядка больше, чем в рассмотренных в 4 и 5 главах простых многоатомных жидкостях.

В таблице 6.4 представлены результаты численного расчёта зависимости характерного время вращательной релаксации ПАА от температуры, плотности и давления по формуле (6.7.6б) с учётом радиальной структуры в распределении центров масс молекул НЖК. Из приведённых в таблице 6.4 результатов видно, что с увеличением плотности значения τ_{rr} уменьшаются, что соответствует вышеупомянутым свойствам характерных времён релаксации. Возрастание $\tau_{rr}(T)$ с ростом температуры говорит о термической природе вращательных релаксационных процессов. Более слабые зависимости $\tau_{rr}(T)$ при фиксированных значениях плотности связаны с определяющей ролью

межмолекулярных взаимодействий в определении характера теплофизических параметров жидкостей и т.д.

Сопоставление приведённых в таблицах 6.3 и 6.4 результатов показывает, что учёт радиальной структуры жидкости не только качественно улучшает зависимость τ_{rr} от изменения термодинамических параметров состояния, позволяет описать плотностную зависимость рассматриваемых параметров, но и

Таблица 6.4. Результаты численного расчёта зависимости характерного времени вращательной релаксации ($\tau_{rr} \cdot 10^{12}$, с) ПАА от температуры и плотности по формуле (6.7.14), при трёх значениях давления ($P - P_c = 0$, $P - P_c = 100$ атм. и $P - P_c = 500$ атм.)

ρ Т,К	1158 кг/м ³	1153 кг/м ³	1149 кг/м ³	1142 кг/м ³	1138 кг/м ³	1135 кг/м ³	1131 кг/м ³	1127 кг/м ³	1124 кг/м ³
<i>P - P_c = 0</i>									
390,0	0,2998	0,3042	0,3078	0,3142	0,3179	0,3207	0,3245	0,3283	0,3312
392,0	0,3265	0,3313	0,3352	0,3421	0,3462	0,3492	0,3533	0,3575	0,3606
394,0	0,3585	0,3638	0,3681	0,3758	0,3802	0,3835	0,3880	0,3926	0,3960
396,0	0,3981	0,4040	0,4087	0,4172	0,4221	0,4258	0,4308	0,4359	0,4397
398,0	0,4482	0,4549	0,4603	0,4698	0,4753	0,4795	0,4851	0,4908	0,4951
400,0	0,5145	0,5221	0,5283	0,5392	0,5456	0,5504	0,5568	0,5634	0,5683
402,0	0,6073	0,6163	0,6265	0,6365	0,6440	0,6496	0,6573	0,6650	0,6707
404,0	0,7495	0,7606	0,7696	0,7855	0,7947	0,8017	0,8111	0,8206	0,8278
408,3	2,1176	2,1489	2,1743	2,2193	2,2455	2,2652	2,2918	2,3187	2,3390
<i>P - P_c = 100 атм.</i>									
390,0	0,2658	0,2697	0,2729	0,2785	0,2818	0,2843	0,2876	0,2910	0,2935
392,0	0,2861	0,2904	0,2938	0,2999	0,3034	0,3061	0,3097	0,3133	0,3161
394,0	0,3100	0,3146	0,3183	0,3249	0,3287	0,3316	0,3355	0,3394	0,3424
396,0	0,3383	0,3433	0,3474	0,3546	0,3588	0,3619	0,3662	0,3705	0,3737
398,0	0,3727	0,3782	0,3827	0,3906	0,3952	0,3987	0,4033	0,4081	0,4116
400,0	0,4153	0,4215	0,4265	0,4353	0,4404	0,4443	0,4495	0,4548	0,4588
402,0	0,4701	0,4770	0,4827	0,4927	0,4984	0,5028	0,5087	0,5147	0,5192
404,0	0,5435	0,5515	0,5580	0,5695	0,5763	0,5813	0,5882	0,5950	0,6003
408,3	0,8506	0,8632	0,8734	0,8910	0,9019	0,9098	0,9205	0,9313	0,9395
<i>P - P_c = 200 атм.</i>									
390,0	0,2392	0,2427	0,2456	0,2507	0,2536	0,2558	0,2588	0,2619	0,2642
392,0	0,2554	0,2591	0,2622	0,2676	0,2708	0,2732	0,2764	0,2796	0,2821
394,0	0,2739	0,2780	0,2813	0,2871	0,2905	0,2930	0,2965	0,2999	0,3026
396,0	0,2954	0,2998	0,3033	0,3096	0,3133	0,3160	0,3197	0,3235	0,3263
398,0	0,3207	0,3255	0,3293	0,3361	0,3401	0,3431	0,3471	0,3512	0,3542
400,0	0,3509	0,3561	0,3603	0,3678	0,3721	0,3754	0,3798	0,3842	0,3876
402,0	0,3877	0,3935	0,3981	0,4064	0,4112	0,4148	0,4197	0,4246	0,4283
404,0	0,4339	0,4403	0,4455	0,4548	0,4601	0,4642	0,4696	0,4751	0,4793
408,3	0,5905	0,5993	0,6064	0,6189	0,6262	0,6317	0,6391	0,6466	0,6523

вносит количественные поправки в значения τ_{rr} и другие динамические параметры переноса. В частности, уменьшает значения τ_{rr} почти на два порядка.

Асимптотически при условии $\frac{\eta}{2\bar{T}} < 1$ выражения τ_{rr} (6.7.6б) при использовании потенциала Майера – Заупе можем записать в виде

$$\tau_{rr} = \frac{C\bar{T}}{\eta^2 \bar{n} Y(1)} \left[1 + \frac{91a(r)B(\theta)}{Y(1)} \left(1 - \frac{2\eta}{\bar{T}} \right) \right]. \quad (6.7.7)$$

Здесь C – постоянный множитель, определяемый через молекулярные параметры ПАА, $Y(1) = \frac{2-\bar{n}}{6(1-\bar{n})^3}$ – контактное значение радиальной функции распределения [22,367-А] для жидких систем из твёрдых шаров, $a(r)$ – вклады радиальной структуры и радиального взаимодействия молекул определяются выражением (6.5.15а), $B(\theta)$ – интегральная часть (6.7.6а).

Первый член (6.7.7) представляет вклад упругих столкновений и в основном определяет характер зависимости τ_{rr} от температуры, плотности и давления. Однако условие $\frac{\eta}{2\bar{T}} < 1$ в наших расчетах выполняется при значениях η меньших 0,5. Поэтому полагаем, что наши результаты больше пригодны для описания динамических процессов переноса в НЖК в близости к изотропной фазе в областях температур η^2 – с ростом температуры уменьшается и вблизи точки фазового перехода аномально. Следовательно, отношение $\frac{\bar{T}}{\eta^2}$ в первом члене разложения (6.7.7) показывает, что τ_{rr} – с ростом температуры увеличивается и вблизи точки фазового перехода аномально. Отношение $\frac{1}{\bar{n}Y(1)}$, наоборот, определяет обратную зависимость τ_{rr} от плотности, что вполне соответствует природе характерных времён релаксации в жидкостях. Необходимо отметить, что при расчётах значений τ_{rr} по выражению (6.7.6б) значения интегрального множителя $a(r)$ полагались равными единице $a(r)=1$.

Из выше отмеченного следует, что выражения (6.7.7) можно использовать для исследования закономерностей зависимости характерного время вращательной релаксации НЖК от температуры и плотности.

В наших ранних работах были проведены численные расчёты зависимости характерного времени вращательной релаксации τ_{rr} от плотности и температуры, которые приведены на рис.6.10.

Здесь видно, что с приближением к точке фазового перехода нелинейность $\tau_{rr}(T)$ усиливается. Плотностная зависимость τ_{rr} на этом рисунке относительно слабая. Видимо, это было связано с пренебрежением вклада упругих столкновений и контактного значения $g_0(1)$ при расчётах.

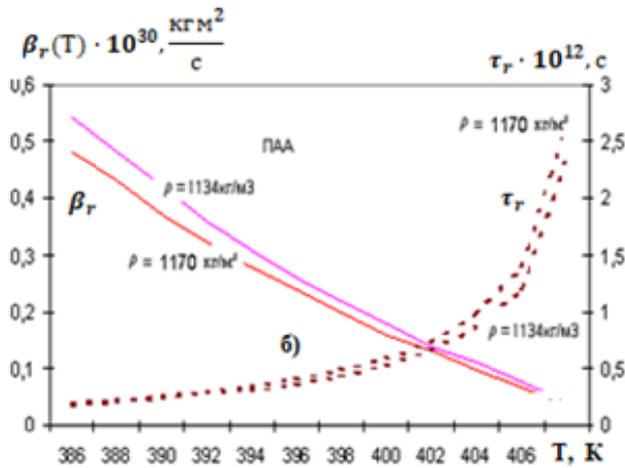


Рис.6.10. Температурная зависимость коэффициента вращательного внутреннего трения (β_r) и время вращательной релаксации (τ_r) для ПАА, при двух значениях плотности.

Теперь рассмотрим реагирование значений наших аналитических выражений и результатов численных расчётов параметров переноса по этим же выражениям на характер потенциала межмолекулярного взаимодействия. Для этого проведём численные расчёты зависимости τ_{rr} и других параметров переноса массы в НЖК от температуры и плотности с использованием более сложных потенциалов межмолекулярного взаимодействия, где радиальные и угловые части потенциала не разделены. Одним из таких потенциалов является потенциал межмолекулярного взаимодействия Макмиллана [201]:

$$\varphi(r_{ij}, \theta_{ij}) = \frac{V_0 e^{-\left(\frac{r_{ij}}{r_0}\right)^2}}{Nr_0^3 \pi^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_{ij} - \frac{1}{2} \right), \quad (6.7.8)$$

который является более «микроскопическим» и более близким к реальным взаимодействиям молекул, чем потенциал Майера-Заупе. Здесь: r_{ij} - расстояние между центрами инерции молекул, θ_{ij} - угол между длинными осями стержнеобразных молекул, V_0 - сила потенциала, r_0 - радиус его действия порядка длины твёрдого остова молекулы. Однако мы в своих расчётах не могли найти численные значения всех входящих в (6.7.8) параметров для ПАА и в качестве

размерного энергетического множителя в потенциале Макмиллана использовали значение множителя потенциала Майера-Заупе $\frac{A}{V_0^2}$, а в качестве r_0 -длину стержнеобразных молекул L. С учётом этих предположений выражение τ_{rr} с использованием потенциала Макмиллана в безразмерных параметрах была написана в виде

$$\tau_{rr} = \frac{3,9 \cdot 10^{-12} \bar{\tau}_B^{-1} \bar{T}}{\bar{n} \left\{ \frac{4}{45} \gamma(1) + \int_0^\pi \int_1^\infty \left(e^{-2r^2} - \frac{4,62}{\bar{T}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_{ij} - \frac{1}{2} \right) \right) \cos^2 \theta_i \sin^3 \theta_i d\theta_i r^2 dr \right\}}. \quad (6.7.9)$$

В таблицах 6.5а и 6.5б приведены результаты численного расчёта зависимостей τ_{rr} от температуры и плотности с использованием потенциалов межмолекулярного взаимодействия Майера-Заупе (А) и Макмиллана (Б).

Таблица 6.5. Зависимость характерного времени вращательной релаксации ПАА ($\tau_{rr} \cdot 10^{12}$, с) от температуры и плотности с использованием потенциалов Майера-Заупе (А) и Макмиллана (Б)

Темпе ратура	Плотность, кг/м ³								
	1158	1153	1149	1142	1138	1135	1131	1127	1124
<i>А) С использованием потенциала Майера-Заупе</i>									
390,00	0,2998	0,3045	0,3122	0,3202	0,3280	0,3357	0,3436	0,3514	0,3593
395,00	0,3190	0,3240	0,3322	0,3407	0,3490	0,3572	0,3656	0,3740	0,3823
400,00	0,3388	0,3442	0,3530	0,3620	0,3708	0,3795	0,3884	0,3974	0,4062
402,00	0,3470	0,3525	0,3614	0,3707	0,3797	0,3887	0,3978	0,4069	0,4160
404,00	0,3552	0,3609	0,3700	0,3795	0,3887	0,3979	0,4073	0,4166	0,4259
406,00	0,3636	0,3694	0,3788	0,3884	0,3979	0,4073	0,4169	0,4265	0,4360
408,00	0,3720	0,3780	0,3876	0,3975	0,4072	0,4168	0,4266	0,4364	0,4461
408,30	0,3733	0,3793	0,3889	0,3989	0,4086	0,4183	0,4281	0,4379	0,4477
408,32	0,3734	0,3794	0,3890	0,3990	0,4087	0,4184	0,4282	0,4380	0,4478
<i>Б) С использованием потенциала Макмиллана</i>									
390,00	0,2654	0,2705	0,2781	0,2864	0,2941	0,3016	0,3094	0,3172	0,3249
395,00	0,2750	0,2802	0,2881	0,2967	0,3047	0,3124	0,3205	0,3286	0,3365
400,00	0,2845	0,2900	0,2981	0,3070	0,3152	0,3233	0,3316	0,3400	0,3482
402,00	0,2883	0,2938	0,3021	0,3111	0,3195	0,3276	0,3360	0,3446	0,3528
404,00	0,2922	0,2977	0,3061	0,3152	0,3237	0,3319	0,3405	0,3491	0,3575
406,00	0,2960	0,3016	0,3101	0,3193	0,3279	0,3362	0,3449	0,3537	0,3622
408,00	0,2998	0,3055	0,3140	0,3234	0,3321	0,3406	0,3494	0,3582	0,3668
408,30	0,3003	0,3061	0,3146	0,3241	0,3327	0,3412	0,3500	0,3589	0,3675
408,32	0,3004	0,3061	0,3147	0,3241	0,3328	0,3413	0,3501	0,3589	0,3676

Согласно таблице 6.5 характерные для τ_{rr} закономерностей зависимости от температуры и плотности сохраняются и при использовании потенциала

Макмиллана. Анализ и сопоставление результатов таблицы 6.5 показывают, что при использовании потенциала Макмиллана графики $\tau_{rr}(T)$ становятся более гладкими, интенсивность зависимости $\tau_{rr}(T)$ относительно слабой.

В предыдущих главах вначале было определено и рассчитано значение коэффициентов внутреннего трения жидкости и затем через него определено значение характерных времён релаксации и других параметров динамического переноса в рассматриваемых жидкостях. В этой главе вначале проводили численные расчёты значения характерного время релаксации вязкоупругих процессов в НЖК $\tau_{rr} = \frac{5}{3}\tau_r$, затем было определено характерное время релаксации переноса массы при динамических процессах τ_r .

Таблица 6.6. Зависимость коэффициента внутреннего вращательного трения ПАА ($\beta_r \cdot 10^{30}$, с) от температуры и плотности с использованием потенциалов Майера-Заупе (А) и Макмиллана (Б)

Темпе ратура	<i>Плотность, кг/м³</i>								
	1158	1153	1149	1142	1138	1135	1131	1127	1124
<i>А) С использованием потенциала Майера-Заупе</i>									
390,00	0,3893	0,3833	0,3738	0,3645	0,3558	0,3476	0,3396	0,3321	0,3248
395,00	0,3658	0,3602	0,3513	0,3425	0,3344	0,3267	0,3192	0,3120	0,3053
400,00	0,3445	0,3390	0,3306	0,3224	0,3147	0,3075	0,3005	0,2937	0,2873
402,00	0,3363	0,3311	0,3229	0,3148	0,3073	0,3002	0,2934	0,2868	0,2805
404,00	0,3285	0,3234	0,3154	0,3075	0,3002	0,2933	0,2865	0,2801	0,2740
406,00	0,3210	0,3159	0,3081	0,3005	0,2933	0,2865	0,2799	0,2736	0,2677
408,00	0,3137	0,3087	0,3011	0,2936	0,2866	0,2800	0,2736	0,2674	0,2616
408,30	0,3126	0,3077	0,3001	0,2926	0,2856	0,2790	0,2726	0,2665	0,2607
408,32	0,3125	0,3076	0,3000	0,2925	0,2855	0,2789	0,2725	0,2664	0,2606
<i>Б) С использованием потенциала Макмиллана</i>									
390,00	0,4397	0,4314	0,4196	0,4075	0,3968	0,3869	0,3772	0,3679	0,3592
395,00	0,4244	0,4165	0,4051	0,3933	0,3830	0,3736	0,3641	0,3551	0,3468
400,00	0,4102	0,4024	0,3915	0,3801	0,3702	0,3610	0,3519	0,3432	0,3352
402,00	0,4048	0,3972	0,3863	0,3751	0,3653	0,3562	0,3473	0,3387	0,3308
404,00	0,3994	0,3920	0,3812	0,3702	0,3605	0,3516	0,3427	0,3343	0,3264
406,00	0,3943	0,3869	0,3763	0,3655	0,3559	0,3471	0,3384	0,3299	0,3222
408,00	0,3893	0,3820	0,3717	0,3609	0,3514	0,3426	0,3340	0,3258	0,3182
408,30	0,3886	0,3812	0,3709	0,3601	0,3508	0,3420	0,3334	0,3252	0,3176
408,32	0,3885	0,3812	0,3708	0,3601	0,3507	0,3419	0,3333	0,3252	0,3175

Теперь, как бы решая обратную задачу, определим коэффициент внутреннего вращательного трения НЖК β_r , через значение времени вращательной релаксации τ_r ($\beta_r = \frac{I}{\tau_r}$).

Используя значение $I = I_{xx}$, получим для $\beta_r = \frac{5I}{3\tau_{rr}}$ и выбирая значения τ_{rr} по таблице 6.4. для коэффициента внутреннего вращательного трения ПАА определим приведённые в таблицу 6.6 значения.

Как видно из таблицы, все характерные коэффициенту внутреннего трения свойства проявляются и в поведении β_r в НЖК. Уменьшение с ростом температуры, увеличение с ростом значения плотности при использовании обоих потенциалов межмолекулярного взаимодействия говорит об универсальности и устойчивости этих свойств β для жидкостей. Здесь также ощущается ослабление температурной зависимости релаксационных параметров НЖК при изохорных изменениях, особенно в областях низких плотностей и высоких температур.

Обратное значение β_r представляет коэффициента подвижности НЖК. $\Delta_r = \frac{1}{\beta_r} = \frac{\tau_r}{I_{xx}} = 8,6 \cdot 10^{42} \tau_{rr}, \frac{c}{\text{кг}\cdot\text{м}^2}$. Другими словами, умножая таблицы 6.5 на число $8,6 \cdot 10^{42}$, получим таблицы 6.7 для значения Δ_r в единицах, $\frac{c}{\text{кг}\cdot\text{м}^2}$.

Таблица 6.7. зависимость значения коэффициента подвижности ПАА

$(\Delta_r, 10^{30} \frac{c}{\text{кг}\cdot\text{м}^2})$ от температуры и плотности.

Температура	Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$								
	1158	1153	1149	1142	1138	1135	1131	1127	1124
<i>А) С использованием потенциала Майера-Зауне</i>									
390,00	2,5783	2,6187	2,6849	2,7537	2,8208	2,8870	2,9550	3,0220	3,0900
395,00	2,7434	2,7864	2,8569	2,9300	3,0014	3,0719	3,1442	3,2164	3,2878
400,00	2,9137	2,9601	3,0358	3,1132	3,1889	3,2637	3,3402	3,4176	3,4933
402,00	2,9842	3,0315	3,1080	3,1880	3,2654	3,3428	3,4211	3,4993	3,5776
404,00	3,0547	3,1037	3,1820	3,2637	3,3428	3,4219	3,5028	3,5828	3,6627
406,00	3,1270	3,1768	3,2577	3,3402	3,4219	3,5028	3,5853	3,6679	3,7496
408,00	3,1992	3,2508	3,3334	3,4185	3,5019	3,5845	3,6688	3,7530	3,8365
408,30	3,2104	3,2620	3,3445	3,4305	3,5140	3,5974	3,6817	3,7659	3,8502
408,32	3,2112	3,2628	3,3454	3,4314	3,5148	3,5982	3,6825	3,7668	3,8511

Б) С использованием потенциала Макмиллана									
390,00	2,2824	2,3263	2,3917	2,4630	2,5293	2,5938	2,6608	2,7279	2,7941
395,00	2,3650	2,4097	2,4777	2,5516	2,6204	2,6866	2,7563	2,8260	2,8939
400,00	2,4467	2,4940	2,5637	2,6402	2,7107	2,7804	2,8518	2,9240	2,9945
402,00	2,4794	2,5267	2,5981	2,6755	2,7477	2,8174	2,8896	2,9636	3,0341
404,00	2,5129	2,5602	2,6325	2,7107	2,7838	2,8543	2,9283	3,0023	3,0745
406,00	2,5456	2,5938	2,6669	2,7460	2,8199	2,8913	2,9661	3,0418	3,1149
408,00	2,5783	2,6273	2,7004	2,7812	2,8561	2,9292	3,0048	3,0805	3,1545
408,30	2,5826	2,6325	2,7056	2,7873	2,8612	2,9343	3,0100	3,0865	3,1605
408,32	2,5834	2,6325	2,7064	2,7873	2,8621	2,9352	3,0109	3,0865	3,1614

Из приведённых в таблице результатов видно увеличение значения коэффициента вращательной подвижности ПАА с уменьшением плотности и с увеличением температуры, что соответствует природе подвижности жидкостей. Заметна и более слабая температурная зависимость изохорных значений $\Delta_r(T)$, которые также соответствуют свойствам коэффициентов переноса в жидкостях. Более гладкими являются кривые температурной зависимости вращательной подвижности ПАА $\Delta_r(T)$ от температуры вычисленных с использованием потенциала Макмиллана. Здесь нет аномальной зависимости в окрестности точки фазового перехода ($T_c=408,34$), которая учитывается в потенциале Майера

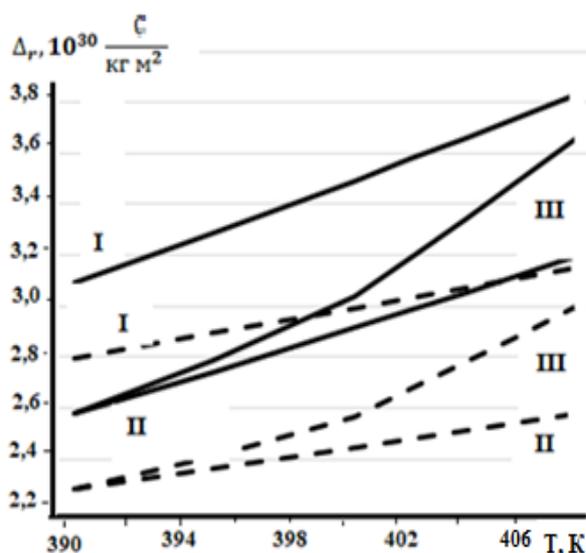


Рис. 6.11. Температурная зависимость коэффициента подвижности ПАА от температуры для двух значений плотности (I- 1158 кг/м³; II – 1124 кг/м³) и III-ЭСЗ с использованием потенциалов Майера-Заупе (сплошные линии) и Макмиллана (пунктирные линии)

- Заупе через ориентационный параметр порядка $\eta(T)$

На рис. 6.11 приведены графики зависимости вращательной подвижности ПАА от температуры, при двух фиксированных значениях плотности ($\rho_1 = 1158 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$, $\rho_2 = 1124 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$) и экспериментально согласованных значениях плотности и температуры (ЭСЗ) с использованием потенциалов Майера-Заупе (сплошные линии) и Макмиллана (пунктирные линии).

Отметим, что на рис. 6.11 аномальные скачки значения $\Delta_r(T)$ при температуре $T > 408\text{K}$ на сплошных кривых срезаны.

Согласно этому рисунку, характер зависимости коэффициента вращательной подвижности НЖК от температуры и плотности при использовании разных потенциалов – разделяемых на радиальные и угловые части и неразделяемых, одинаковые. Из рисунка также видны некоторые ослабления интенсивности зависимости коэффициента вращательной подвижности ПАА от температуры при использовании потенциала Макмиллана.

Умножая коэффициент подвижности Δ_r на $k_B T$ и $k_B n$, получим численные значения коэффициентов диффузии $D_r = \Delta_r k_B T = \frac{k_B T}{\beta_r}$ и термодиффузии $D_r^T = \Delta_r k_B n = \frac{k_B n}{\beta_r}$. В частности, из значения таблицы 6.7 для коэффициента подвижности получим приведенные в таблице 6.8 значения коэффициента диффузии.

Закономерность зависимости коэффициента вращательной диффузии от температуры и плотности в таблице 6.8 такая же, как зависимости коэффициента подвижности ПАА в таблице 6.7, только с усилением интенсивности температурной зависимости на порядок. Если бы определили таблицу значения зависимости коэффициента термодиффузии от плотности, получили бы такие же результаты с усилением интенсивности зависимости от плотности на порядок.

Таблица 6.8 Зависимость коэффициента вращательной диффузии ПАА ($D_r, 10^{10} \text{ c}^{-1}$) от температуры и плотности с использованием потенциалов Майера-Заупе (А) и Макмиллана (Б)

Температура	Плотность, кг/м^3								
	1158	1153	1149	1142	1138	1135	1131	1127	1124
<i>А) С использованием потенциала Майера-Заупе</i>									
390	1,3825	1,4041	1,4398	1,4765	1,5126	1,5483	1,5848	1,6206	1,6570
395	1,4902	1,5133	1,5517	1,5915	1,6301	1,6685	1,7077	1,7471	1,7855
400	1,6023	1,6283	1,6697	1,7122	1,7541	1,7951	1,8369	1,8795	1,9213
402	1,6496	1,6755	1,7181	1,7623	1,8053	1,8480	1,8908	1,9343	1,9778
404	1,6972	1,7239	1,7677	1,8131	1,8572	1,9009	1,9460	1,9904	2,0347
406	1,7454	1,7736	1,8185	1,8645	1,9103	1,9556	2,0017	2,0478	2,0929
408	1,7948	1,8239	1,8699	1,9177	1,9645	2,0109	2,0579	2,1056	2,1523
408,3	1,8025	1,8312	1,8776	1,9257	1,9729	2,0195	2,0670	2,1143	2,1613
408,32	1,8031	1,8319	1,8783	1,9264	1,9737	2,0204	2,0678	2,1152	2,1622

Б) С использованием потенциала Макмиллана									
390	1,2240	1,2476	1,2827	1,3207	1,3564	1,3911	1,4268	1,4629	1,4983
395	1,2844	1,3088	1,3456	1,3860	1,4232	1,4590	1,4971	1,5351	1,5718
400	1,3457	1,3718	1,4100	1,4522	1,4911	1,5291	1,5686	1,6084	1,6468
402	1,3705	1,3967	1,4361	1,4790	1,5186	1,5574	1,5974	1,6379	1,6770
404	1,3959	1,4222	1,4625	1,5060	1,5465	1,5857	1,6268	1,6677	1,7081
406	1,4209	1,4481	1,4889	1,5329	1,5743	1,6142	1,6557	1,6983	1,7389
408	1,4463	1,4739	1,5148	1,5601	1,6023	1,6434	1,6857	1,7282	1,7695
408,3	1,4500	1,4781	1,5192	1,5647	1,6062	1,6475	1,6900	1,7326	1,7741
408,32	1,4504	1,4782	1,5196	1,5648	1,6067	1,6481	1,6906	1,7327	1,7747

Следует обратить внимание на единицу измерения D_r . Если коэффициент обычной диффузии показывает число частиц, пересекающих единицу выделенной площади за единицу времени и имеют размерность $m^2 \cdot c^{-1}$, при вращательной диффузии частицы не пересекают выделенную площадь за единицу времени, а переносят массу параллельно плоскости выделенной площади. По закону диффузии переносимая масса вращательным движением молекул тоже должна быть пропорционально эффективной площади вращения молекул ($\sim \sigma^2$ или $\sim L^2$). Так как вращательное движение молекул происходит по трём взаимно перпендикулярным направлениям, и направления трансляционных и вращательных потоков не совпадают, вращательные движения молекул, перенося часть частицы в другом направлении, демпфируют и уменьшают общий поток переноса массы через единицу площади.

Такое взаимовлияние потоков числа частиц, обусловленное поступательными и вращательными степенями свободы, было более подробно обсуждено в пятой главе диссертации при рассмотрении динамических процессов переноса массы в многоатомных жидкостях. (см. выражения (5.1.2, (5.1.3)).

На рис. 6.12 отражены результаты численного расчёта зависимости коэффициента диффузии ПАА от температуры, как и в предыдущих случаях для двух фиксированных значений плотности и согласованных значений плотности и температуры с использованием потенциалов Майера – Заупе и Макмиллана. Форма и характер кривых $D_r(T)$ остаются такими же как у $\tau_r(T)$ и $\Delta_r(T)$, только значения по оси ординаты и наклон кривых отличаются. Следовательно, и у них один общий механизм формирования

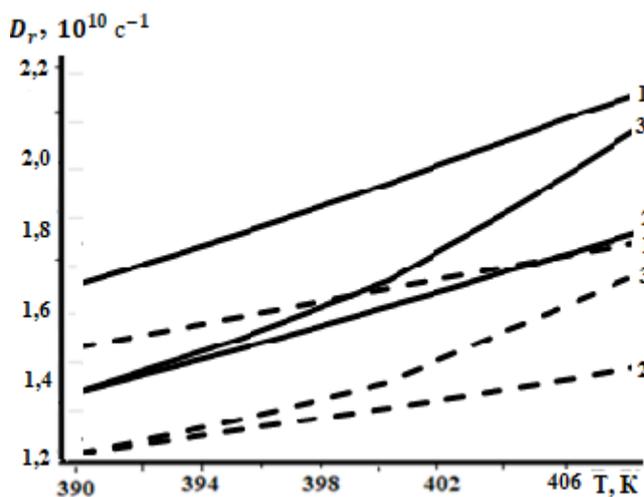


Рис. 6.12. Результаты численного расчёта температурной зависимости коэффициента диффузии ПАА для двух значений плотности (1 - 1158 кг/м³; 2 - 1124 кг/м³) и 3 - для экспериментально согласованных значений плотности и температуры (ЭСЗ) с использованием потенциалов Майера-Заупе (сплошные линии) и Макмиллана (пунктирные линии)

В таблице 6.9 представлены результаты численного расчёта зависимости:

- а) эффективных низкочастотных значений динамических коэффициентов диффузии ($D_r(0) \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$ - верхняя строка) и соответствующих им высокочастотных значений динамического модуля диффузионной упругости ($M_r^D(\infty) \cdot 10^{-1}, \text{ м}^2/\text{с}^2$ - нижняя строка); б) низкочастотные значения динамических коэффициентов термодиффузии ($D_r^T(0) \cdot 10^{14}, \text{ м}^2/\text{сК}$ - верхняя строка) и соответствующие им высокочастотные значения динамического модуля термодиффузионной упругости ($M_r^{TD}(\infty) \cdot 10^2, \text{ м}^2/\text{Кс}^2$ - нижняя строка) от температуры при трёх значениях плотности, по работе [180].

Таблица 6.9 Результаты численного расчета изочастотных значений динамических коэффициентов диффузии ($D_r(0)$), термодиффузии ($D_r^T(0)$) и соответствующих им динамических модулей диффузионной упругости ($M_r^D(\infty)$) и темодиффузионной упругости ($M_r^{TD}(\infty)$) ПАА от температуры по формулам (6.5.8) для трех значений плотности.

Плотность ($\rho, \text{ кг}/\text{м}^3$)	Температура (Т, К)							
	386	388	390	392	394	396	398	400
а) ($D_r(0) \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$) / ($M_r^D(\infty) \cdot 10^{-1}, \text{ м}^2/\text{с}^2$)								
1138	0.369	0.422	0.485	0.562	0.657	0.778	0.934	1.144
	22.564	22.704	22.639	22.971	23.100	23.227	23.352	23.475
1154	0.351	0.402	0.463	0.535	0.625	0.740	0.888	1.088
	22.554	22.696	22.833	22.866	23.097	23.224	23.350	23.473
1170	0.334	0.382	0.439	0.509	0.595	0.703	0.844	1.035
	22.542	22.687	22.856	22.961	23.093	23.221	23.346	23.472
б) ($D_r^T(0) \cdot 10^{14} \text{ м}^2/\text{сК}$) / ($M_r^{TD}(\infty) \cdot 10^2, \text{ м}^2/\text{Кс}^2$)								
1138	5.751	6.540	7.482	8.622	10.280	11.797	14.086	17.162
	3.433	3.438	3.439	3.441	3.443	3.445	3.446	3.446
1154	5.549	6.540	7.482	8.622	9.875	11.382	13.591	18.559
	3.480	3.483	3.487	3.489	3.491	3.493	3.494	3.495
1170	5.231	5.910	6.702	7.631	8.727	10.019	11.537	13.280
	3.526	3.530	3.554	3.537	3.539	3.541	3.542	3.543

Из таблицы 6.9 следует, что качественный характер зависимости изочастотных, точнее асимптотических значений динамических коэффициентов массопереноса от температуры и плотности на основе общих выражений (6.7.5) для нематических жидких кристаллов является таким же, как в случае простых и многоатомных жидкостей. Одинаковый характер зависимости коэффициентов переноса и модулей упругости от температуры здесь также указывает на определяющую роль структуры НЖК в определении характера зависимости динамических параметров переноса НЖК от термодинамических параметров состояния. Более интенсивное увеличение $D_r(T)$ чем $M_r^D(T)$ связано с вкладом $\tau_r(T)$ в температурную зависимость $D_r(T)$.

Необходимо обратить внимание и на следующий момент в наших численных расчётах. Характерное время вращательной релаксации определяется выражением $\tau_{rr} = \frac{I}{\beta_r}$. Мы для главных моментов инерции молекул определили два значения: 1. $I_{xx} = I_{yy}$ – относительно коротких осей, проходящих через середину стержнеобразных молекул; и 2. I_{zz} – относительно оси, проходящей через центр стержня. Значения этих моментов инерции отличаются друг от друга, для ПАА, например, $\frac{I_{xx}}{I_{zz}} \approx 8,13$. Отсюда следует, что каждому значению β_r соответствует два значения τ_r ($\tau_r^\perp = \frac{I_{xx}}{\beta_r}$ и $\tau_r^\parallel = \frac{I_{zz}}{\beta_r}$). Здесь бесспорно можно говорить о двух значениях и даже об анизотропии времени вращательной релаксации.

Согласно выражению (6.7.5) стационарные значения коэффициентов переноса массы определяются через характерные времена релаксации τ_r . Следовательно, и коэффициенты переноса массы тоже, как бы имеют два разных значения по взаимно перпендикулярным направлениям. Кажется, что таким образом можно описать анизотропию коэффициентов переноса массы в НЖК. Однако это не совсем так. Как было отмечено, в наших аналитических выражениях и в литературных источниках коэффициенты переноса массы определяются через коэффициент внутреннего трения β_r , а не через время релаксации τ_r . Кроме того, связанная с несферичностью молекул анизотропия

коэффициентов переноса массы в НЖК динамический процесс с изменением параметров состояния и влияния внешних факторов изменяется, а при переходе в изотропную фазу вообще снимается. В рассматриваемой нами модели жидкости молекулы жёсткие и их моменты инерции постоянные. В этом случае связанная с разными значениями моменты инерции молекул анизотропия параметров переноса не зависит от изменения параметров состояния⁴. Во многих работах вращение молекул вокруг их длинных осей, проходящих через центр стержнеобразных молекул, вообще не учитывается. Видимо, связать анизотропию коэффициентов переноса со значениями момента инерции молекул в нашем случае не совсем обосновано.

С другой стороны, полученные нами выражения для параметров вращательного переноса массы качественно правильно отражают зависимость параметров переноса массы в НЖК от изменения термодинамических параметров состояния. Однако они в ряде случаев как по размерности, так и по порядку значения отличаются друг от друга и от экспериментальных данных. Например, в работах [70,71] приведены экспериментальные результаты по определению коэффициента самодиффузии в НЖК в том числе в ПАА, они в зависимости от метода измерения приблизительно равны $(45-180) \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ и в нематической фазе имеют три разных значения, но с одинаковыми размерностями.

В экспериментах измеряется общая диффузия с учетом всех форм движения молекул и определяется переносом массы (число частиц) через единицу выделенной площади за единицу времени. Экспериментально, в одном эксперименте измерять для одного значения температуры трёх разных значений коэффициентов диффузии невозможно. Такие результаты можно получить объединением результатов разных экспериментов или комбинациями численных расчётов значений возможных коэффициентов диффузии. Для суммирования

⁴ В литературе имеется информация о гиро кинематической модели моментных сплошных сред, где момент инерции элемента жидкости представляется, как переменная – зависящая от времени и пространства величина [222-224].

или комбинации коэффициентов переноса, обусловленных разными степенями свободы молекул, необходимо их привести в соответствие с порядком и размерностью. Ниже, следуя схемам работ [80,81], приведём в соответствие единицу измерения и порядок наших результатов по коэффициентам диффузии с экспериментальными данными.

Видимо, для любой жидкости в переносе массы определяющим являются трансляционные движения частиц перпендикулярно выделенной площади. Чтобы суммировать и определить общую диффузию, необходимо привести все другие коэффициенты диффузии в соответствие с порядком и размерностью трансляционной диффузии. Из сопоставления единицы измерения потоков J_t^α и J_r^α можно показать, что для идентификации коэффициентов диффузии D_t и D_r необходимо коэффициент диффузии D_r умножить на σ^2 — площадь эффективного сечения вращения молекул перпендикулярно длинной оси, или на L^2 — площадь эффективного сечения вращения молекул относительно коротких осей молекул. Если учитывать ориентирующее влияние потока и предполагать, что длинные оси молекул ориентированы вдоль трансляционного потока частиц, тогда вращательные движения молекул вокруг длинной оси усиливают трансляционный поток и соответственно увеличивается и коэффициент диффузии, который оценочно можно выразить как: $D_{\parallel} \approx D_t(1 + \frac{D_r}{D_t} \sigma^2)$.

Тогда в этом случае вращательные движения молекул вокруг коротких осей происходят перпендикулярно направлению трансляционного потока. Унося часть молекул мимо выделенной площади, эти вращения уменьшают величину потока, и соответственно значения коэффициента диффузии. Следовательно, оценочное выражение коэффициента диффузии можно записать в виде $D_{\perp} \approx D_t(1 - 2\frac{D_r}{D_t} L^2)$. В работе [71] для суммарного значения вращательных коэффициентов диффузии использовано выражение $D_0 = \frac{1}{3}(2D_{\perp} + D_{\parallel})$. Согласно проведенному в пятой главе анализу общий вращательный поток также уменьшает значение трансляционного потока диффузии.

Если учесть, что для НЖК согласно литературной информации $\sigma: L = 1:4$, и используя для коэффициентов трансляционной и вращательной диффузии выражения $D_t = \frac{k_B T}{\beta_t}$ и $D_r = \frac{k_B T}{\beta_r}$, для соответствующих значений коэффициентов диффузии в этом приближении, получим выражения

$$D_{\parallel} \approx \frac{k_B T}{\beta_t} \left(1 + \frac{\beta_t}{\beta_r} \sigma^2\right); D_0 \approx \frac{k_B T}{\beta_t} \left(1 - 5 \frac{\beta_t}{\beta_r} \sigma^2\right); D_{\perp} \approx \frac{k_B T}{\beta_t} \left(1 - 32 \frac{\beta_t}{\beta_r} \sigma^2\right). \quad (6.7.10)$$

Выражения (6.7.10) схематически и качественно правильно отражают наблюдаемые на эксперименте и приведенные в [71] результаты. Согласно (6.7.10) с увеличением температуры коэффициент диффузии НЖК линейно растёт. Такая зависимость будет иметь место, если выражения в скобках с ростом температуры не уменьшаются сильнее, чем растёт значение $\frac{k_B T}{\beta_t}$.

Если разделить в выражении (5.2.1б) вклады упругих столкновений и ориентационного потенциала Майера – Заупе, переписываем её в виде

$$\beta_r = B_r \frac{\tilde{n}}{\tilde{T}} \int_0^{\infty} \left(\hat{a} \frac{\partial \Phi(r, \theta)}{\partial \theta} \right)^2 g_0(r, \theta) r^2 dr \sin \theta d\vec{\theta} = \beta_{rs} - B(\tilde{n}, \tilde{T}) \eta^2, \quad (6.7.11)$$

где $\beta_{rs} = \frac{2}{3} \varepsilon \tau \frac{\tilde{n}}{\tilde{T}} \frac{2-\tilde{n}}{(1-\tilde{n})^3}$ - значение коэффициента внутреннего вращательного трения НЖК, обусловленного упругими столкновениями молекул; а

$$B(\tilde{n}, \tilde{T}) = 324 \varepsilon \tau \frac{\tilde{n}}{\tilde{T}} \int_0^{\pi} \int_1^{\infty} \sin^3 \theta \cos^2 \theta g_0(r, \theta) r^2 dr d\vec{\theta},$$

В пятом разделе главы было показано, что в формирование свойств теплофизических параметров жидкостей основной вклад вносят упругие столкновения молекул. Более мягкие потенциалы несут корректирующие значения. В выражении (6.7.11) $\eta^2 < 1$ особенно вблизи точки фазового перехода.

Полагая, поэтому $\frac{B(\tilde{n}, \tilde{T}) \eta^2}{\beta_{rs}} < 1$, выражение (6.7.10) можно переписать в виде:

$$D_{\parallel} \approx \frac{k_B T}{\beta_t} \left[1 + \frac{\beta_t}{\beta_{rs}} \sigma^2 \left(1 + \frac{B(\tilde{n}, \tilde{T}) \eta^2}{\beta_{rs}} \right) \right]; D_0 \approx \frac{k_B T}{\beta_t} \left[1 - 5 \frac{\beta_t}{\beta_{rs}} \sigma^2 \left(1 + \frac{B(\tilde{n}, \tilde{T}) \eta^2}{\beta_{rs}} \right) \right];$$

$$D_{\perp} \approx \frac{k_B T}{\beta_t} \left[1 - 32 \frac{\beta_t}{\beta_{rs}} \sigma^2 \left(1 + \frac{B(\tilde{n}, \tilde{T}) \eta^2}{\beta_{rs}} \right) \right] \quad (6.7.12)$$

Согласно выражению (6.7.12) в изотропной фазе, где $\eta^2 \rightarrow 0$, все кривые температурной зависимости коэффициентов диффузии до точности $(1 > 32 \frac{\beta_t}{\beta_r} \sigma^2)$ стягиваются к кривой трансляционной диффузии $\frac{k_B T}{\beta_t}$. Для проведения численных расчётов коэффициентов диффузии по выражениям (6.7.10) или (6.7.12) необходимо определить значения β_t для ПАА. Для этого можно использовать выражение (5.2.1a). Если использовать простой случай, когда потенциал межмолекулярного взаимодействия можно представить в виде сумму радиальных и угловых частей, выражение (5.2.1a) можно записать в виде

$$\beta_t = \frac{8\pi\epsilon\tau}{\sigma^2} \frac{\tilde{n}}{\tilde{r}} \int_0^\infty \left(\frac{\partial \tilde{\Phi}(r)}{\partial r} \right)^2 \left(\int g_0(r, \theta) \sin \theta d\theta \right) r^2 dr, \frac{\text{кг}}{\text{с}}. \quad (6.7.13)$$

Адаптированные таким образом для описания анизотропии коэффициентов переноса массы в НЖК результаты (6.7.2) позволяют качественно описать экспериментальные результаты [85-А].

Закономерность частотной дисперсии динамических параметров переноса массы в НЖК определяется выражениями (6.7.3). Они по форме

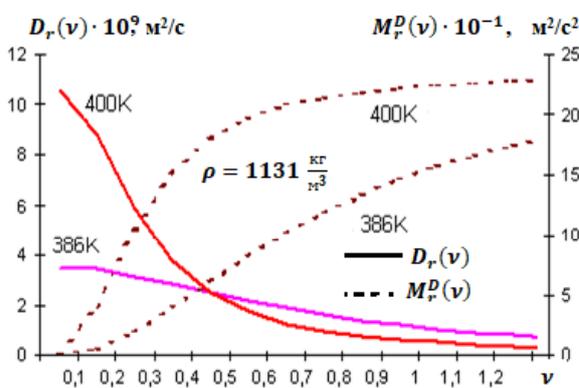


Рис. 6.14. Частотная зависимость динамического коэффициента диффузии ($D_r(v)$) и динамического модуля диффузионной упругости ($M_r^D(v)$) для ПАА, при двух значениях температуры.

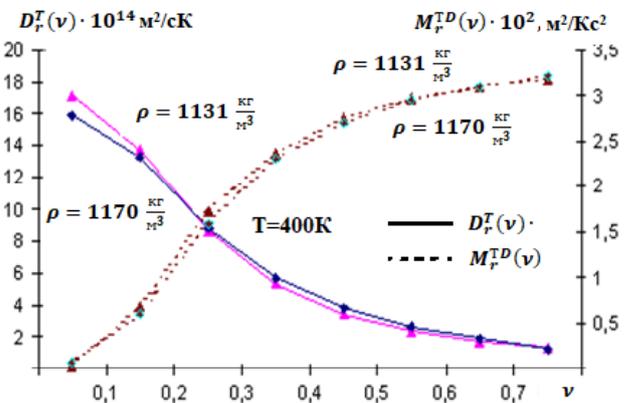


Рис. 6.15. Зависимость динамического коэффициента термодиффузии ($D_r^T(v)$) и динамического модуля термодиффузионной упругости ($M_r^{DT}(v)$) для ПАА, при двух значениях плотности.

относятся к термическим релаксационным процессам с одним характерным временем релаксации. Они имеют такие же свойства и асимптотики, как у одноатомных и многоатомных жидкостей. Поэтому на их подробном анализе повторно останавливаться не будем.

В качестве примера на рис. 6.14 и 6.15 приведены результаты ранних работ [5-А, 10-А, 69-А] по частотной зависимости динамических коэффициентов диффузии и термодиффузии, а также соответствующих им динамических модулей упругости для ПАА при двух значениях температуры и плотности. Качество кривых на рис. 6.14 и 6.15 не очень высокое, но они в рамках возможности использованного оборудования относительно объективно отражают содержание аналитических выражений (6.7.3) и качественно совпадают с результатами на рис. 4.12. для одноатомных жидкостей. Из рис. 6.14 четко видно, что с повышением температуры точка равновероятности упругих и диффузионных свойств в динамическом переносе массы и в НЖК смещается в сторону низких частот. В предыдущей главе это было объяснено тем, что с повышением температуры значение характерных времен термических релаксационных процессов увеличивается, и условие ($\nu\tau_r = 1$ – область релаксации) выполняется при меньших значениях частот.

Из обоих рисунков следует, что в динамическом процессе переноса массы в областях низких частот определяющим являются диффузионные свойства, а в областях высоких частот диффузионно-упругие свойства НЖК. На обоих рисунках в релаксационной области кривые $D_r(\nu)$ пересекаются, а кривые $M_r^D(\nu)$ расходятся, что говорит о разном характере влияния температуры на переносные свойства НЖК в разных областях частот.

6.8. Исследование ориентационных динамических вязкоупругих свойств нематических жидких кристаллов

Следуя использованной в четвертой и пятой главах схеме исходя из второго выражения (6.7.1)

$$\sigma_r^{\alpha\beta}(\nu) = \frac{\tau_{rr}}{(1+i\nu\tau_{rr})} A_r^{\alpha\beta}(\nu), \quad (6.8.1),$$

рассмотрим динамические ориентационные вязкоупругие параметры переноса в НЖК. Вязкость, упругость и релаксация являются внутренними теплофизическими свойствами самой жидкости. Они существуют в жидкостях

при любом состоянии жидкости, просто по-разному проявляются в разных процессах. Например, при стационарных и низкочастотных процессах на основе (6.8.1) для низкочастотных значений коэффициентов ориентационных вязкостей НЖК можно определить выражения

$$\eta_{11} = \tau_{rr}K_{11}, \quad \eta_{22} = \tau_{rr}K_{22}, \quad \eta_{33} = \tau_{rr}K_{33}, \quad \eta_V^r = \tau_{rr}K_V^r. \quad (6.8.2)$$

$$\text{Где; } K_{11} = \frac{P_t}{c_V} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n; \quad K_{22} = \frac{1}{2} \frac{P_t}{c_V} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n; \quad K_{33} = \left[P_r - n \left(\frac{\partial P_r}{\partial n} \right)_T - \frac{(e+P_t)}{c_V} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n \right]; \quad (6.8.3)$$

$$K_V^r = \left[P_r - n \left(\frac{\partial P_r}{\partial n} \right)_T + \frac{e}{c_V} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n \right]$$

- ориентационные модули упругости НЖК при ориентационных деформациях типа: - поперечного изгиба (K_{11}); - кручения (K_{22}); - продольного изгиба (K_{33}), которые подробно анализировали в разделе 6.6, и модуль упругости объемного сжатия (расширения), обусловленный вращательными степенями свободы (K_V^r). Входящие в (6.8.3) параметры и производные определяются выражениями:

$$c_V = \left(\frac{\partial e(\vec{x}, \vec{\theta}, t)}{\partial T} \right)_n = \frac{18k_B}{\pi\sigma^2 L} \left\{ \tilde{n} + \left(\frac{2\tilde{n}}{\tilde{T}} \right)^2 \frac{L}{\sigma} \int (\tilde{\Phi}(r, \theta))^2 g_o(r, \theta) r^2 dr d\vec{\theta} \right\};$$

$$\left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_n = \frac{4k_B}{\pi\sigma^2 L} \left\{ \tilde{n} - \left(\frac{\tilde{n}}{\tilde{T}} \right)^2 \frac{8\sigma}{3L} \int \frac{\partial(\tilde{\Phi}(r, \theta))^2}{\partial \theta} g_o(r, \theta) br^2 dr d\vec{\theta} \right\}; \quad (6.8.4)$$

$$\left(\frac{\partial P_r}{\partial n} \right)_T = \frac{4\epsilon}{\pi\sigma^2 L} \left(\tilde{T} - \frac{16\sigma\tilde{n}}{3L} \int \frac{\partial\tilde{\Phi}(r, \theta)}{\partial \theta} g_o(r, \theta) br^2 dr d\vec{\theta} \right);$$

$$e(T, \rho) = \frac{12\epsilon}{\pi\sigma^2 L} \tilde{n}\tilde{T} + \frac{32\epsilon}{\pi\sigma L^2} \tilde{n}^2 \int_0^\infty \tilde{\Phi}(r, \theta) g_o(r, \theta) r^2 dr d\vec{\theta};$$

$$\left. \begin{matrix} P_t(T, n) \\ P_r(T, n) \end{matrix} \right\} = \frac{4\epsilon}{\pi\sigma^2 L} \tilde{n}\tilde{T} - \frac{32\epsilon\tilde{n}^2}{3\pi\sigma^2 L} \int_0^\infty \left\{ \frac{\partial\tilde{\Phi}(r, \theta)}{\partial r} r \right. \\ \left. \frac{\partial\tilde{\Phi}(r, \theta)}{\partial \theta} \theta \right\} g_o(r, \theta) r^2 dr d\vec{\theta}; \quad (6.8.5)$$

В принципе исходя из выражения (6.8.2) - (6.8.5) и выбирая соответствующие $\tilde{\Phi}(r, \theta)$ и $g_o(r, \theta)$, можно провести численные расчёты закономерностей зависимости статических коэффициентов ориентационных вязкостей НЖК от температуры, плотности и давления.

Определяя реальные и мнимые части (6.8.1) с учётом выражения гидродинамического источника $A_r^{\alpha\beta}(v)$:

$$A_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{\theta}, t) = -K_{11} \left\{ \frac{\partial u^\alpha(\vec{x}, t)}{\partial x^\beta} \right\} - K_{22} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} (rot \vec{u})^\gamma - K_{33} \delta^{\alpha\beta} \frac{\partial(a^{\gamma\rho} \omega^\rho(\vec{x}, t))}{\partial \theta^\gamma} - K_V^r \delta^{\alpha\beta} \left\{ \frac{\partial u^\gamma(\vec{x}, t)}{\partial x^\gamma} \right\},$$

для частотной дисперсии динамических ориентационных коэффициентов вязкостей $\eta(\nu)$ и для соответствующих им динамических ориентационных модулей упругости НЖК $K(\nu)$, получим следующие выражения

$$\eta_{11}(\nu) = \frac{\tau_{rr}K_{11}}{1+(\nu\tau_{rr})^2}, \quad \eta_{22}(\nu) = \frac{\tau_{rr}K_{22}}{1+(\nu\tau_{rr})^2}, \quad \eta_{33}(\nu) = \frac{\tau_{rr}K_{33}}{1+(\nu\tau_{rr})^2}, \quad \eta_V^r(\nu) = \frac{\tau_{rr}K_V^r}{1+(\nu\tau_{rr})^2}, \quad (6.8.6a)$$

$$K_{11}(\nu) = \frac{K_{11}(\nu\tau_{rr})^2}{1+(\nu\tau_{rr})^2}, \quad K_{22}(\nu) = \frac{K_{22}(\nu\tau_{rr})^2}{1+(\nu\tau_{rr})^2}, \quad K_{33}(\nu) = \frac{K_{33}(\nu\tau_{rr})^2}{1+(\nu\tau_{rr})^2}, \quad K_V^r(\nu) = \frac{K_V^r(\nu\tau_{rr})^2}{1+(\nu\tau_{rr})^2}. \quad (6.8.6b)$$

Сразу видно, что закономерность частотной зависимости динамических коэффициентов ориентационной вязкости и соответствующие им динамических модулей упругости относятся к закономерностям систем с одним характерным временем релаксации. При низкочастотных процессах (когда $\nu\tau_{rr} \rightarrow 0$) динамические коэффициенты ориентационных вязкостей в (6.8.6) переходят к статическим выражениям (6.8.2), а динамические модули упругости обращаются в нуль. При высокочастотных динамических процессах ($\nu\tau_{rr} \rightarrow \infty$) коэффициенты ориентационной вязкости стремятся к нулю и высокочастотные вязкоупругие свойства НЖК характеризуются значениями ориентационных модулей упругости (6.8.3).

В релаксационных областях динамические ориентационные вязкоупругие свойства НЖК характеризуются как динамическими коэффициентами ориентационных вязкостей, так и соответствующими им динамическими ориентационными модулями упругости (6.8.6).

Частотная дисперсия динамических ориентационных вязкоупругих параметров НЖК (6.8.6) такая же, как у вязкоупругих параметров одноатомных и многоатомных жидкостей. Переходя в (6.8.6) к безразмерным переменным $x = \nu\tau_{rr}$ и приведенным величинам $\bar{\eta}(x) = \frac{\eta(\nu)}{\eta}$ и $\bar{K}(x) = \frac{K(\nu)}{K}$, все выражения можно записать в обобщённом виде

$$\bar{\eta}(x) = \frac{1}{1+x^2}, \quad \bar{K}(x) = \frac{x^2}{1+x^2}. \quad (6.8.7)$$

Анализ свойств обобщенных динамических параметров переноса типа (6.8.7) был подробно проведен в предыдущих разделах диссертации, здесь

воздержимся от повторного приведения графиков зависимости $\bar{\eta}(x)$ и $\bar{K}(x)$, и ниже рассмотрим только зависимость вязкоупругих параметров НЖК от температуры, плотности и давления.

Вначале рассмотрим зависимость стационарных значений коэффициентов ориентационных вязкостей от температуры, давления и плотности по выражениям (6.8.2) для простого случая, когда потенциал межмолекулярного взаимодействия $\tilde{\Phi}(r, \theta)$ можно представить в виде суммы радиальной и угловой части. В качестве радиальной части этого потенциала используем потенциал Леннарда – Джонса, для угловой части потенциал Майера-Заупе. В качестве объекта исследования выбираем ПАА.

В таблицах 6.9 а) б) в) приведены результаты численного расчёта зависимости значения статического модуля ориентационной упругости ПАА K_{22} , время вращательной релаксации τ_{rr} , ориентационной вязкости η_{22}^r от температуры и плотности.

Таблица 6.9. Зависимость статических значений модуля ориентационной упругости (K_{22}), времени вращательной релаксации (τ_{rr}) и коэффициента ориентационной вязкости (η_{22}^r) ПАА от температуры и плотности при давлении $P_c=P$.

Темпер. Т, К	Плотность, кг/м ³								
	1158	1153	1149	1142	1138	1135	1131	1127	1124
<i>Ориентационный модуль упругости ПАА, K_{22}, 10⁸Па</i>									
390	0,3332	0,3232	0,3155	0,3025	0,2954	0,2901	0,2833	0,2766	0,2718
392	0,3222	0,3125	0,3050	0,2923	0,2854	0,2803	0,2736	0,2672	0,2624
394	0,3095	0,3002	0,2929	0,2807	0,2739	0,2690	0,2626	0,2563	0,2517
396	0,2949	0,2859	0,2789	0,2671	0,2606	0,2559	0,2497	0,2437	0,2393
398	0,2777	0,2691	0,2624	0,2512	0,2450	0,2405	0,2347	0,2289	0,2248
400	0,2571	0,2491	0,2428	0,2322	0,2264	0,2222	0,2167	0,2113	0,2074
402	0,2321	0,2246	0,2188	0,2091	0,2037	0,1998	0,1947	0,1898	0,1862
404	0,2005	0,1938	0,1886	0,1799	0,1752	0,1717	0,1671	0,1627	0,1595
408,3	0,0894	0,0855	0,0825	0,0774	0,0747	0,0727	0,0701	0,0676	0,0658
<i>Время вращательной релаксации $\tau_{rr} = \frac{5}{3}\tau_r$, 10⁻¹¹с</i>									
390	5,0691	5,1441	5,2048	5,3127	5,3752	5,4225	5,4861	5,5504	5,5991
392	5,1980	5,2750	5,3372	5,4478	5,5119	5,5604	5,6257	5,6916	5,7415
394	5,3416	5,4207	5,4847	5,5983	5,6642	5,7140	5,7811	5,8489	5,9002
396	5,5040	5,5855	5,6514	5,7685	5,8363	5,8877	5,9568	6,0266	6,0795
398	5,6912	5,7755	5,8437	5,9647	6,0349	6,0880	6,1594	6,2317	6,2863
400	5,9130	6,0005	6,0714	6,1972	6,2701	6,3252	6,3995	6,4745	6,5313
402	6,1863	6,2778	6,3520	6,4835	6,5598	6,6175	6,6952	6,7737	6,8331
404	6,5446	6,6414	6,7199	6,8591	6,9397	7,0008	7,0830	7,1660	7,2289
408,3	8,5523	8,6789	8,7813	8,9632	9,0687	9,1485	9,2558	9,3643	9,4464

Коэффициент ориентационной вязкости $\eta_{22}^r = \tau_{rr} \cdot K_{22}, 10^{-2} \text{Па} \cdot \text{с}$									
390	0,1689	0,1663	0,1642	0,1607	0,1588	0,1573	0,1554	0,1535	0,1522
392	0,1675	0,1648	0,1628	0,1593	0,1573	0,1558	0,1539	0,1521	0,1507
394	0,1653	0,1627	0,1607	0,1571	0,1552	0,1537	0,1518	0,1499	0,1485
396	0,1623	0,1597	0,1576	0,1541	0,1521	0,1507	0,1488	0,1469	0,1455
398	0,1580	0,1554	0,1534	0,1498	0,1479	0,1464	0,1445	0,1427	0,1413
400	0,1521	0,1494	0,1474	0,1439	0,1420	0,1405	0,1387	0,1368	0,1354
402	0,1436	0,1410	0,1390	0,1355	0,1336	0,1322	0,1304	0,1286	0,1272
404	0,1312	0,1287	0,1268	0,1234	0,1216	0,1202	0,1184	0,1166	0,1153
408,3	0,0765	0,0742	0,0724	0,0694	0,0677	0,0665	0,0649	0,0633	0,0621

Из приведённых в этих таблицах результатов видно, что ориентационная вязкость и упругость с увеличением температуры уменьшаются, а с увеличением плотности почти линейно растут. Температурная зависимость всех трёх

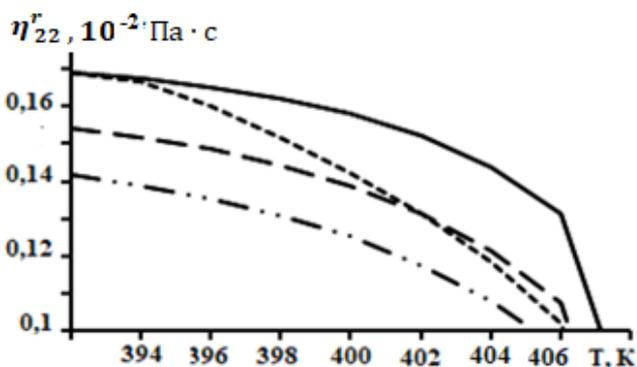


Рис. 6.16. Температурная зависимость коэффициента ориентационной вязкости ПАА для трёх значений плотности: _____ 1158 кг/м³; _____ 1138 кг/м³; - · - 1124 кг/м³ и ---- ЭСЗ.

вязкоупругих параметров НЖК при фиксированных плотностях слабее, чем их температурная зависимость при согласованных значениях температуры и плотности.

Для визуализации сказанного на рис. 6.16 отражены результаты зависимости коэффициента от температуры $\eta_{22}^r(T)$ для трёх значений плотности и экспериментально согласованных значений плотности и температуры (ЭСЗ).

На рис. 6.16 заметно, что вблизи точки фазового перехода НЖК-ИЖ ($T_c=408,34\text{K}$) значение $\eta_{22}^r(T)$ изменяется аномально, почти скачкообразно и с уменьшением плотности его аномальность уменьшается и смещается в сторону низких температур. Аналогичный эффект наблюдается и при уменьшении давления.

Идентичность характера температурной зависимости $\eta_{22}^r(T)$ и $K_{22}(T)$ в таблице 6.9, согласно приведённой в предыдущих разделах диссертации информации, указывает на определяющую роль структуры жидкости в определении характера их температурной зависимости.

На рис. 6.17 а,б приведены результаты численного расчёта коэффициента ориентационной вязкости ПАА от плотности (а) и от давления (б) при разных

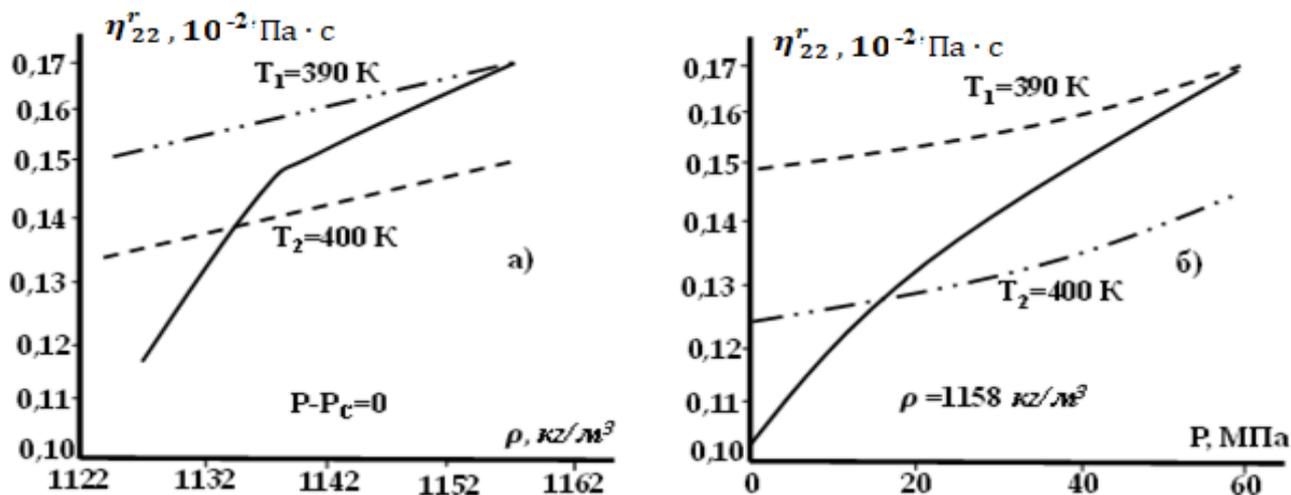


Рис.6.17. Результаты численного расчёта зависимости низкочастотных значений ориентационного динамического коэффициента вязкости ПАА от плотности (а) и от давления (б).

значениях температуры. На этом рисунке также можно заметить одинаковый характер влияния изменения плотности и давления на теплофизические свойства динамических параметров переноса в жидкостях. Здесь сплошные кривые представляют зависимость коэффициента ориентационной вязкости от плотности и давления при согласованных значениях плотности, давления и температуры.

В этом случае соответствующие зависимости $\eta_{22}^r(\rho)$ и $\eta_{22}^r(P)$ значительно сильнее. Можно отметить, что приведённые на рис. 6.28б изотермы зависимости $\eta_{22}^r(P)$ вполне соответствуют приведённым в [214] экспериментальным результатам. Почти такая же закономерность зависимости от температуры, давления и плотности имеет место и для других коэффициентов ориентационных вязкостей ($\eta_{11}^r(T), \eta_{33}^r(T)$) и для соответствующих им модулей упругости ($K_{11}(T), K_{33}(T)$).

Коротко остановимся на анализе зависимости коэффициента объёмной вращательной вязкости (η_v^r) и соответствующего ему модуля объёмной вращательной упругости НЖК (K_v^r) от изменения температуры, давления и плотности жидкости. Заметим, что эти параметры (η_v^r и K_v^r) обусловлены

вращательными степенями свободы молекул и фактически относятся к ориентационным вязкоупругим параметрам НЖК.

В таблицах 6.10 и 6.11, а также на рисунке 6.18 приведены результаты численного расчёта температурной зависимости η_V^r и K_V^r при двух значениях плотности и давления с использованием потенциала Майера-Заупе.

Таблица 6.10. Результаты численного расчёта $\tau_{rr}(T)$, 10^{-11} с), $K_V^r(T)$, 10^8 Па), $\eta_V^r(T)$, 10^{-2} Па·с) для ПАА, при давлении $P = P_c$ и двух значениях плотности

Температура T, K	$\rho_1 = 1158 \text{ кг/м}^3$			$\rho_2 = 1124 \text{ кг/м}^3$		
	$\tau_{rr}, 10^{-11}$ с	$K_V^r, 10^8$ Па	$\eta_V^r, 10^{-2}$ Па·с	$\tau_{rr}, 10^{-11}$ с	$K_V^r, 10^8$ Па	$\eta_V^r, 10^{-2}$ Па·с
P - P _c = 0						
390	5,0691	0,9313	0,4720	5,5991	0,8094	0,4531
395	5,1980	0,9032	0,4694	5,7415	0,7875	0,4521
400	5,3416	0,8593	0,4590	5,9002	0,7527	0,4441
402	5,5040	0,8342	0,4591	6,0795	0,7327	0,4454
404	5,6912	0,8021	0,4564	6,2863	0,7068	0,4443
406	5,9130	0,7589	0,4487	6,5313	0,6720	0,4389
408	6,1863	0,6966	0,4309	6,8331	0,6216	0,4247
408,3	6,5446	0,6846	0,4480	7,2289	0,6118	0,4422
408,32	8,5523	0,6837	0,5847	9,4464	0,6112	0,5773

Таблица 6.11. Температурная зависимость время вращательной релаксации ($\tau_{rr}, 10^{-11}$ с), модуля вращательной объёмной упругости ($K_V^r, 10^8$ Па), коэффициента вращательной объёмной вязкости ($\eta_V^r, 10^{-2}$ Па·с) ПАА, при плотности $\rho_1 = 1158 \text{ кг/м}^3$

и двух значениях давлении

Температура T, K	P - P _c = 0			P - P _c = 10 МПа		
	$\tau_{rr}, 10^{-11}$ с	$K_V^r, МПа$	$\eta_V^r, 10^{-4}$ Па·с	$\tau_{rr}, 10^{-11}$ с	$K_V^r, МПа$	$\eta_V^r, 10^{-4}$ Па·с
$\rho_1 = 1158 \text{ кг/м}^3$						
390	5,0691	0,9313	0,4721	4,4785	0,9411	0,4215
395	5,1980	0,9032	0,4695	4,8351	0,9166	0,4432
400	5,3416	0,8593	0,4590	5,2390	0,8792	0,4606
402	5,5040	0,8342	0,4591	5,7173	0,8584	0,4908
404	5,6912	0,8021	0,4565	6,2986	0,8324	0,5243
406	5,9130	0,7589	0,4487	7,0186	0,7989	0,5607
408	6,1863	0,6966	0,4309	7,9447	0,7535	0,5986
408,3	6,5446	0,6846	0,4480	9,1852	0,7453	0,6846
408,32	8,5523	0,6837	0,5847	14,3751	0,7447	1,0705

Из рис. 6.18б сразу видно, что закономерность зависимости объёмного модуля упругости K_V^r от температуры, плотности и давления такая же, как у

ориентационных модулей упругости ПАА (см. рис.6.8) и, следовательно, полностью соответствует экспериментальным результатам из [114] на рис.6.8в.

Несколько сложнее оценка температурной зависимости коэффициента объёмной вязкости η_V^r . Как видно из таблиц она как и в случае с жидким азотом и жидким кислородом при фиксированных значениях плотности и низких давлениях проявляет слабое уменьшение с ростом температуры, а вблизи точки фазового перехода начинает увеличиваться. Все это более заметно вблизи

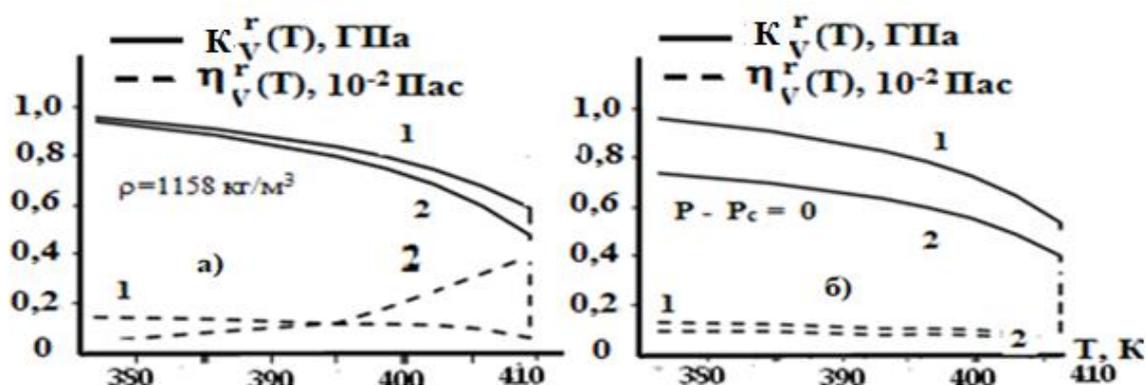


Рис. 6.18. Зависимость ориентационного модуля объёмной упругости $K_V^r(T)$ и ориентационного коэффициента объёмной вязкости $\eta_V^r(T)$ ПАА от температуры, при двух значениях давления: 1. $P = P_c$; 2. $P - P_c = 10$ МПа.

температуры фазового перехода НЖК-ИЖ. Поэтому трудно оценить причину такого изменения- отнести его к механизму Бачинского или к аномалии вблизи точки фазового перехода.

При высоких значениях давления (10 Мпа) значение $\eta_V^r(T)$ аномально растёт. Относительные изменения значения $\eta_V^r(T)$ с ростом температуры незначительно и в масштабах рис. 6.18 почти незаметны. Примерно такие свойства $\eta_V^r(T)$ были отмечены в работе [29-А,69-А,73-А, 80-А]. После выбора соответствующего масштаба и области температур результаты проявляли хорошие качественные соответствия с экспериментальными данными (см. рис.6.19).

На рис. 6.19 приведены рассчитанная нами в [29-А] зависимость динамического коэффициента вращательной объёмной вязкости η_V^r от температуры для ПАА с использованием потенциала Майера-Заупе (жирная кривая а) и экспериментально-измеренные результаты из [199] (точки и кривая б).

Здесь с целью сопоставления с экспериментальными данными [199] зависимость от температуры была выражена через $T-T_c$, которая отрицательна в нематической фазе. На рис. 6.19 приведены и сопоставлены только соответствующие одним и тем же областям температуры $T-T_c$ теоретически и экспериментально определённые значения вязкости ПАА. Соответствие качественные, количественно теоретические результаты немного больше.

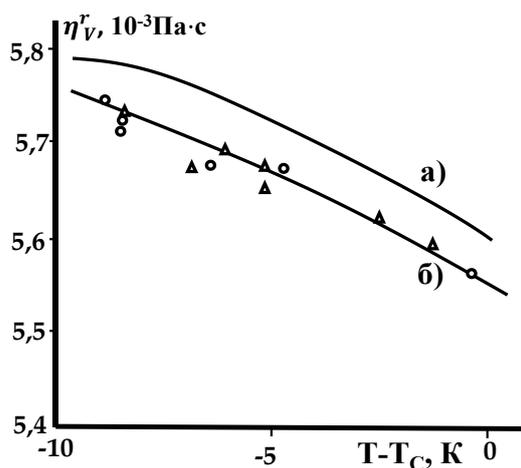


Рис. 6.19 Результаты теоретического (а) и экспериментального [199] (б) определения температурной зависимости объёмной вращательной вязкости ПАА, при согласованных значениях температуры и плотности.

На основе вышеприведённых результатов, можно сказать, что характер зависимости ориентационных и объёмных вязкоупругих параметров НЖК от изменения термодинамических параметров состояния общий, качество кривых почти одинаковое.

Идентифицировать вращательные объёмные коэффициенты вязкости (η_V^r) и модуля объёмной упругости (K_V^r) с имеющимися в литературе информацией оказалось сложной задачей из-за различных значений разных по названию коэффициентов НЖК. По нашим анализам, обозначенный нами через η_V^r - коэффициент вращательной вязкости по свойствам близок к используемому в литературе коэффициенту вращательной вязкости γ_1 .

В рамках используемой нами схеме коэффициент вращательной «объёмной» вязкости η_V^r вполне ориентационный. Слово объёмный добавлено для сохранения терминологии обычной гидродинамики, где коэффициент при дивергенции поступательной скорости называется объёмной вязкостью. Здесь коэффициент при угловой дивергенции угловой скорости в выражении обусловленный вращательными степенями свободы молекул части тензора вязких напряжений, назван вращательной объёмной вязкостью. Следовательно,

η_V^r связана только с угловой скоростью движения жидкости и с угловыми координатами и является ориентационным параметром переноса НЖК.

Основные итоги VI главы

1. Термодинамическими методами исследованы равновесные аномальные ориентационные свойства теплофизических параметров НЖК в окрестности точки фазового перехода НЖК-ИЖ. Получены аналитические выражения и проведены численные расчёты зависимости ориентационного параметра порядка (η), аномальных ориентационных частей скачки объема (ΔV_n), скрытой теплоты фазового перехода НЖК-ИЖ (q_{NI}), теплоёмкости (ΔC_{pn}), сжимаемости ($\Delta \beta_T$) и других теплофизических параметров НЖК. Получено хорошие согласия с экспериментальными данными.

2. Термодинамическими и статистическими методами исследованы упругие свойства НЖК. Полученные аналитические результаты удовлетворительно описывают закономерность зависимости ориентационных коэффициентов упругости НЖК при поперечном изгибе (K_1), при кручении (K_2) и при продольном изгибе (K_3) от температуры и давления. Результаты теоретических расчётов хорошо согласуются между собой и с экспериментальными данными.

3. Впервые получено по компонентное выражение для регулярной части теплоёмкости НЖК. Чётко определена вклады молекулярных механизмов в формирование теплоёмкости НЖК. Предложена общее аналитическое выражение для теплоёмкость НЖК позволяющее описать её свойства в нематических и изотропных фазах. Показана возможность существования ближнего ориентационного порядка (short order) в изотропной окрестности точки.

4. Упрощённые с учётом особенностей структуры жидких систем, где обмен энергия между одинаковыми степенями свободы происходит гораздо быстрее, чем обмен энергии между различными степенями свободы молекул, уравнения обобщённой гидродинамики, где определяющую роль играют вращательные степени свободы и вращательные релаксационные процессы,

использованы для исследования динамического процесса переноса массы и момента импульса в НЖК. Определены аналитические выражения для характерного времени вращательной релаксации, коэффициентов внутреннего трения, подвижности, диффузии, термодиффузии НЖК и для соответствующих им динамических модулей диффузионной и термодиффузионной упругости.

5. Исследованы динамические ориентационные вязкоупругие свойства НЖК в широком диапазоне изменения частоты внешнего возмущения. Показано, что динамические вязкоупругие свойства НЖК характеризуются, как минимум, четырьмя дополнительными ориентационными коэффициентами вязкости и соответствующими им модулями упругости.

ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ

В диссертации рассмотрена актуальная проблема физики жидкого состояния – создание более совершенной, последовательной молекулярно-статистической теории явлений переноса и релаксации в сложных жидких системах. В качестве итоговых заключений диссертационной работы можно отметить следующие наиболее значимые результаты и выводы:

1. Развита молекулярно-статистическая теория явления переноса и релаксации в сложных асимметричных жидких системах. Предложена более общая модель жидкостей, чем модель жидкостей, состоящих из упругих сферических молекул - модель сложных асимметричных жидкостей, состоящих из одинаковых жёстких молекул произвольной формы. [1-А,2-А,7-А,11-А,13-А,34-А,55-А]

2. Значительным увеличением числа динамических величин, характеризующих неравновесное состояние жидкой системы, и более корректным учётом угловых координат для описания положения несферических молекул в фазовом пространстве, **метод НФР обобщён** для описания динамических явлений переноса и релаксационных процессов в сложных асимметричных жидкостях. [1-А,2-А,10-А,11-А,37-А,46-А,55-А]

3. **Составлена** замкнутая и взаимно связанная система **уравнений**

временной эволюции динамических величин, характеризующих неравновесное состояние жидких систем, которые составляют основу описания динамических процессов переноса и релаксационных явлений в рассматриваемой модели асимметричных жидкостей. Определены термические и калорические уравнения состояния и другие необходимые для описания неравновесных свойств жидкой системы **макроскопические параметры**. [2-А,10-А,11-А,13-А,34-А,45-А,77-А,]

4. **Сформулированы замкнутые системы уравнения обобщённой (релаксационной) гидродинамики**, позволяющие исследовать динамические процессы переноса массы, импульса и момента импульса в сложных асимметричных жидкостях с учётом вкладов особенностей их молекулярной структуры и механизмов, происходящих в них внутренних релаксационных процессов. [2-А,10-А,19-А,44-А,55-А,77-А,78-А,79-А]

5. Проведён детальный анализ молекулярных механизмов, происходящих в рассматриваемой жидкой системе внутренних релаксационных процессов. **Установлено**, что все содержащиеся в уравнениях обобщённой гидродинамики асимметричных жидкостей характерные времена релаксации выражаются через три основных характерных времени – трансляционной (τ_t), вращательной (τ_r) и прекрестной (интерференционной) релаксации (τ_{tr}). [19-А,23-А,10-А,11-А,13-А,34-А,77-А]

6. Исследованы докинетические молекулярные процессы. **Выявлено**, что в промежутках между столкновениями на несферические молекулы со стороны соседних молекул действуют случайные силы $F(t)$ и моменты сил $N(t)$, что делают их поступательные и вращательные движения диссипативными. Эти диссипации и обеспечивают необратимость неравновесных процессов, которые в уравнениях обобщённой гидродинамики учитываются через характерные времена релаксации выражениями равновесных корреляторов $\langle F(0)F(t) \rangle_0$, $\langle N(0)N(t) \rangle_0$ и $\langle F(0)N(t) \rangle_0$. [12-А,19-А,63-А,74-А,76-А,77-А]

7. **Упрощённые** с учётом условия $\frac{\tau_t}{\tau_{tr}}, \frac{\tau_r}{\tau_{tr}} \ll 1$ уравнения обобщённой гидродинамики, где определяющую роль играют трансляционные релаксационные процессы, использованы для исследования динамических

процессов переноса массы и импульса в простых одноатомных жидкостях (жидкого аргона). Определены аналитические выражения и проведены численные расчёты зависимости времени трансляционной релаксации, динамических коэффициентов внутреннего трения, подвижности, диффузии, термодиффузии, конвекции, сдвиговой и объёмной вязкости, а также соответствующие им динамические модули упругости от температуры, плотности и частоты внешнего возмущения. Показано, что полученные в диссертации результаты более общие, и содержат в себе информацию о свойствах жидкостей со сферическими молекулами. [20-А, 21-А, 23-А, 50-А, 1-А, 77-А]

8. Упрощённые с учётом условия $\frac{\tau_t}{\tau_{tr}} \cdot \frac{\tau_r}{\tau_{tr}} \gg 1$ системы уравнения обобщенной гидродинамики использованы для описания явлений переноса и релаксации в многоатомных жидкостях. **Выяснено**, что в этом случае динамические явления переноса в многоатомных жидкостях характеризуются в основном перекрестными релаксационными процессами с характерным временем релаксации τ_{tr} . При этом существенный вклад вносят и две другие происходящие в жидкости релаксационные процессы.

Показано, что направление трансляционных и вращательных потоков переноса массы в многоатомных жидкостях взаимно перпендикулярные, и вклад одного из них уменьшает значение другого. [11-А, 12-А, 21-А, 43-А, 52-А, 81-А]

9. Исследованы динамические вязкоупругие свойства полярных и неполярных многоатомных жидкостей. **Выявлены** связанные с несферичностью молекул дополнительные коэффициенты вязкости и соответствующие им динамические модули упругости. **Показано**, что закономерность частотной дисперсии динамических вязкоупругих параметров многоатомных жидкостей, как минимум, имеют две релаксационные области с характерными временами релаксации τ_{tr} и $\tau_{\text{эф}} = \frac{10}{3} (\tau_{tr})^2 \frac{\tau_t + \tau_r}{\tau_t \tau_r}$.

[6-А, 15-А, 19-А, 29-А, 32-А, 52-А, 74-А, 76-А, 79-А]

10. **Определены** аналитические выражения, и с использованием потенциала Адхамова-Часовских для неполярных жидкостей и потенциала Штокмайера для полярных жидкостей **проведены** численные расчёты зависимостей значения характерных времён релаксации коэффициентов внутреннего трения, подвижности, диффузии термодиффузии, сдвиговых и объёмных вязкостей жидких азота, кислорода, аммиака и воды от температуры, плотности. Результаты сопоставлены с экспериментальными данными и **показано**, что полученные выражения лучше описывают свойства динамических параметров переноса многоатомных жидкостей в областях низких температур и высоких плотностей. [22-А, 24-А, 18-А, 29-А, 32-А, 52-А, 75-А].

11. Термодинамическими методами исследованы ориентационные аномальные поведения равновесных теплофизических параметров НЖК. Определены аналитические выражения, описывающие закономерность зависимости ориентационного параметра порядка, скачки теплоёмкости и сжимаемости от температуры и давления с учётом вкладов дальнего ориентационного порядка и флуктуации ориентационного порядка. Показано, что аномальные поведения теплофизических параметров НЖК вдали от точки фазового перехода определяются вкладом дальнего ориентационного порядка, а вблизи точки фазового перехода флуктуацией ориентационного параметра порядка НЖК. [25-А, 16-А, 18-А, 29-А, 66-А, 68-А, 70-А, 71-А, 82-А, 84-А]

12. В рамках определённого в диссертации локально-равновесного статистического ансамбля определены молекулярные выражения структурных компонентов регулярной части теплоёмкости НЖК. **Сформулировано** общее аналитическое выражение для теплоёмкости НЖК, которое позволяет исследовать её зависимость от температуры и давления как в нематической, так и в изотропной фазах. **Выявлено** одно из возможных условий существования ближнего ориентационного порядка (short order) в изотропной фазе НЖК. [25-А, 66-А, 70-А, 71-А, 72-А, 82-А, 84-А].

13. Термодинамическими и молекулярно-статистическими методами **исследованы** ориентационные упругие свойства НЖК. Определены

макроскопические и молекулярные аналитические выражения для соответствующих модулей упругости, позволяющие описать зависимости ориентационных модулей упругости НЖК от температуры и давления, при деформациях типа поперечного изгиба (splay), кручения (torsion) и продольного изгиба (band). Теоретические результаты соответствуют друг другу и с экспериментальными данными. [66-А, 70-А, 71-А, 73-А, 78-А, 84-А].

14. **Определены** аналитические выражения и с использованием потенциалов Майера - Заупе и Макмиллана **проведены** численные расчёты закономерностей зависимости характерного времени вращательной релаксации, коэффициентов вращательного внутреннего трения, вращательной подвижности, вращательной диффузии и термодиффузии, ориентационных вязкостей, а также соответствующих им динамических модулей упругости ПАА (п-азоксианизола) от температуры, плотности и давления. Полученные выражения скорректированы для описания анизотропии коэффициентов переноса в НЖК. [26-А, 40-А, 45-А, 49-А, 52-А, 56-А, 64-А, 69-А, 80-А, 85-А].

15 **Исследована** закономерность частотной дисперсии параметров переноса и их поведение при предельно низкочастотных и предельно высокочастотных динамических процессах. Показано, что при низкочастотных динамических процессах переносные свойства жидкостей описываются низкочастотными значениями коэффициентов переноса. Уравнения переноса являются дифференциальными уравнениями второго порядка в частных производных параболического типа, а механизмы переноса диффузионными.

При высокочастотных динамических процессах переносные свойства жидкостей характеризуются высокочастотными значениями модулей упругости, уравнения переноса становятся дифференциальными уравнениями второго порядка в частных производных гиперболического типа, а механизмы переноса будут волновыми. [14-А, 21-А, 29-А, 32-А, 54-А, 59-А, 60-А, 83-А, 86-А]

В диссертации отмечено и имеются несколько возможных направлений продолжения и усовершенствования полученных в диссертации научных результатов.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ ПОЛУЧЕННЫХ В ДИССЕРТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Работа теоретическая и относится к фундаментально прикладным исследованиям. Полученные в диссертации результаты могут быть использованы в тех нукоёмких отраслях экономики, где необходимо, прогноз, оценка и использование значения теплофизических и переносных параметров жидкостей при различных условиях эксплуатации.

- **Предложенная** в диссертации более общая теоретическая модель жидкостей, состоящих из одинаковых жёстких молекул произвольной формы, может быть использована для исследования равновесных и неравновесных теплофизических свойств широкого класса жидкостей.

- **Обобщённые** для описания асимметричных жидкостей НФР, а также полученные с её использованием замкнутые системы уравнения обобщённой гидродинамики могут быть применены для исследования процессов переноса массы, импульса, момента импульса в сложных жидких системах.

- **Упрощённые** с учётом особенностей структуры жидкостей результаты позволяют не только исследовать динамические процессы переноса в одноатомных и многоатомных жидкостях, в нематических жидких кристаллах, но и позволяют предсказать связанные с несферичностью молекул новые эффекты.

- **Приведённые** в диссертации цифровые и графические материалы могут быть использованы для интерпретации, обоснования и экстраполяции теоретических и экспериментальных результатов по свойствам динамических параметров переноса жидкостей.

- **Полученные** в диссертации аналитические выражения и формулы могут быть использованы для определения и расчёта как равновесных, так и динамических теплофизических параметров жидкостей при различных условиях эксплуатации;

- **Приведённые** в диссертации результаты численных расчётов значений теплофизических параметров и динамических коэффициентов переноса

жидкостей в широком диапазоне изменения термодинамических параметров состояния и частоты внешнего возмущения могут быть использованы, как банк данных о значениях этих параметров при соответствующих условиях применения жидкостей;

- **Выявленная** в диссертации связь теплофизических параметров и динамических коэффициентов переноса жидкостей с формой, размером, массой и энергией взаимодействия молекул может быть использована, как физическая основа создания новых жидких материалов с заданными теплофизическими и другими физико-техническими свойствами;

- **Имеющиеся** в диссертации материалы могут быть **полезны** докторантам, аспирантам, соискателям, магистрантам и студентам старших курсов физических, физико-химических и технологических специальностей при чтении ими спецкурсов, выполнении ими диссертационных и дипломных работ.

Ключевые слова: молекулярно-статистическая теория, явление переноса, релаксационные процессы, диффузия, вязкоупругость, асимметричные жидкости, нематические жидкие кристаллы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ В ДИССЕРТАЦИИ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кикоин, И.К. Молекулярная физика [Текст] / И.К.Кикоин, А.К., Кикоин. – М.: - Физмат. - 1966. - 500с
2. Гуревич, Л.Э. Основы физической кинетики [Текст] / Э.Л. Гуревич. Ленинград – Москва. – Гостехиздат. - 1940. - 245 с.
3. Френкель, Я.И. Собрание избранных трудов. Т. III. Кинетическая теория жидкостей [Текст] / Я.И. Френкель. - М.: - П.: Издательство АН СССР. – 1959. - 458с.
4. Гиршфельдер, Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей [Текст] / Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р.М. Берд. - М.: - Иностранная литература. – 1961. - 930с.
5. Боголюбов, Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике [Текст] / Н.Н. Боголюбов. – М.: - Гостехиздат. - 1946. - 119 с.
6. Фишер, И.З. Статистическая теория жидкостей [Текст] / И.З. Фишер. – М; физматгиз. – 1961. – 280 с.
7. Рашбрук, Дж. Равновесные теории жидкого состояния [Текст] / Дж. Рашбрук. В книге «Физика простых жидкостей. Статистическая теория». -М.: - Мир. - 1971. -208с.
8. Коваленко, И.П. Метод интегральных уравнений в статистической теории жидкостей [Текст] / И.П. Коваленко, И.З. Фишер. // УФН. – 1972. -108, вып. 2. – С. 209-239.
9. Юхновский, И.Р. Статистическая теория классических равновесных систем [Текст] / И.Р. Юхновский, М.Ф. Головкин. – Киев. - Наукова думка. – 1983. - 372с.
10. Марч, Н. Движение атомов жидкости [Текст] / Н. Марч, И. Тоси. – М.: - Metallurgia. – 1980. – 296 с.
11. Barker, J.A. What is «liquid»? Understanding the states of matter. [Текст] / J.A. Barker, D. Henderson. //Rev. Mod. Phys. – 1976. - 8, N4. – PP.588 - 666
12. Крокстон, К. Физика жидкого состояния [Текст] / К Крокстон. –М.: - Мир. – 1978. – 400 с.

13. Грей, П. Кинетическая теория явлений переноса в простых жидкостях [Текст] / П. Грей. В книге «Физика простых жидкостей. Статистическая теория». - М.: - Мир. –1971. - С. 136-192.
14. Климонтович, Ю.Л. Кинетическая теория неидеального газа и неидеальной плазмы [Текст] / Ю.Л. Климонтович. - М.: - Наука.–1975. – 352 с.
15. Коен, Э. Дж. Д. Введение в кинетическую теорию жидкостей [Текст] / Э. Дж Коен. / Сб. Физика за рубежом. – М.: - Мир. – 1986. - С.73-93.
16. Адхамов, А.А. Вопросы молекулярно-кинетической теории распространения ультразвуковых волн в жидкостях [Текст] / Автореферат докторской диссертации. Защищена в специализированном совете МОПИ им. Н. К. Крупской, Москва 1964г. - 22с.
17. Ротт, Л.А. Статистическая теория молекулярных систем [Текст] / -М.: - Наука. – 1979. - 280с.
18. Чепмен, С. Математическая теория неоднородных газов [Текст] / С. Чепмен, Г. Каулинг. – М.: - Иностранная литература. – 1960. - 510 с.
19. Грэд, Г. О кинетической теории разреженных газов [Текст] / Г. Гред. В сб. Зарубежных. научных переводов. Механика. – 1952. - №4. – С. 71-97.
20. Рассеяние тепловых нейтронов [Текст] / под редакцией Игельстаффа П. - М.: - Иностранная литература – 1970. - 455с.
21. Скрыщевский, А.Ф. Структурный анализ жидкостей и амфорных тел [Текст] / А.Ф. Скрыщевский. - М.: - Высшая школа. - 1980. - .328с.
22. Одинаев, С. Молекулярная теория структурной релаксации и явлений переноса в жидкостях [Текст] / С. Одинаев С., А.А. Адхамов А.А. - Душанбе. – Дониш – 1998. - 230с.
23. Адхамов, А.А. К молекулярной теории скорости и поглощения звука в жидкостях [Текст] / А.А. Адхамов. // Известия отд. геолого-хим. и техн. наук АН Тадж. ССР. – 1961. - вып. 2(4). - С. 19 - 28.
24. Михайлов, И.Г. Основы молекулярной акустики [Текст] / И.Г. Михайлов, В.А. Соловьев, Ю.П. Сырников. - М.: - Наука. - 1964. - 514 с.
25. Ноздрев, В.Ф. Применение ультразвуки в молекулярной физике

[Текст] / В.Ф. Ноздрев. - М.: - Физ.-мат. лит. - 1958. - 456 с.

26. Ноздрев, В.Ф. Молекулярная акустика [Текст] / В.Ф. Ноздрев, Н.В. Федорыщенко. - М.: - Высшая школа, - 1974. - 288 с.

27. Dahler, J.S. Kinetic theory of loaded spheres [Текст] / J.S. Dahler, N.F. Sather. // Chem. phys. -1969. - 38, №10. - P. 2369-2375.

28. Condiff, D.W. Brownian motion of polyatomic molecules: the coupling of rotational and translational motions [Текст] / D.W. Condiff, J.S. Dahler. // Chem. Phys. - 1965. - 44, №10. - P.3388-3395

29. Dahler, J.S. Transport properties of polyatomic fluids, a of perfectly rough spheres [Текст] / J.S. Dahler, D.W. Condiff D.W. //: Chem. Phys. -1965. - 42, №10. - PP. 3445-3475.

30. Mc Coy, R. Transport properties of polyatomic fluids: IV. The kinetic theory of a dense gas of perfectly rough spheres [Текст] / R. J. Mc Coy, R. J. Sandler, J. S. Dahler. // Chem. Phys., - 1960. - 45, №10. - P. 3485-3512.

31. Адхамов, А.А. Молекулярная теория вязкоупругих свойств жидкостей [Текст] / А.А. Адхамов, А. Асоев, С. Одинаев. // Доклад АН СССР. Сер. Гидромеханика. - 1983. - 272, №5. - С.1077-1079.

32. Адхамов, А.А. К кинетической теории систем с вращательными степенями свободы частиц [Текст] / А.А. Адхамов, А. Асоев, В.И. Лебедев // Доклад АН Тадж. ССР. - 1974. - Т. 17, №9. - С. 25-28.

33. Асоев, А. К вопросу о дальневременном поведении автокорреляционных функции [Текст] / А. Асоев. // Изв. АН Тадж. ССР, отд. Физ.-мат., хим. и геолог. наук. -1981. -№2 (80). - С.16 - 25.

34. Адхамов, А.А. О влиянии вращательных степеней свободы на анизотропное рассеяние света [Текст] / А.А. Адхамов, А. Асоев, Т. Салихов. // Доклад АН Тадж ССР. - 1977. - Т. 20, №1. - С. 16-19

35. Немцов, В.Б. Кинетические функции для систем с вращательными степенями свободы [Текст] / В.Б. Немцов, Л.А. Ротт, В.С. Вихренко. // Докл. АН БССР. -1969. - Т.13, №1. С. 30-33.

36. Немцов, В.Б. Статистическая теория вязкоупругих свойств

- асимметричных сред [Текст] / В.Б. Немцов. // ПММ. – 1971. – Т. 35, №3. – С. 412-419.
37. Базаров, И.П. Статистическая теория твёрдых и жидких кристаллов [Текст] / И.П. Базаров, Э.В. Геворкян. - М.: - Изд-во Московского университета. –1985. - 262с.
38. Цыкало, А.Л. Жидкие кристаллы (Теплофизические свойства и методы их расчёта) / А.Л. Цыкало/ - Киев. - «Выща школа. - 1989. -143 с.
39. Stephen, M. J. Physics of liquid crystals [Текст] / M.J. Stephen, J.P. Straley. // Reviews of Modern Physics. – 1974. – Vol 46. – №4. P.617-687.
40. Gray, G. W. Molecular structure and properties of liquid crystals [Текст] / G.W. Gray. – London. - Academic Press. - 1962. - 478 p.
41. Лев, Б.И., Томчук П.М. О взаимосвязи феноменологического и микроскопического подходов в теории жидких кристаллов [Текст] / Б.И. Лев. П.М. Томчук. // ПМФ. – 1978. -32, №1. - С.101-106.
42. Ротт, Л.А., Вихренко В.С. Метод коррелятивных функции условных распределений [Текст] / Л.А. Ротт, В.С. Вихренко. // В сб. Проблемы статистической физики. – Тюмень. – 1976. - С.70-85.
43. Mori, H. Statistical mechanical theory of transport in Fluids [Текст] / H. Mori. // Phys.Rev.-1958-112, N6. – P. 1829 - 1838.
44. Mori, H. Transport, collective motion and Brownian motion [Текст] / H. Mori. // Prog. Theor. Phys.-1965. - 33, N3. - P. 423 - 455.
45. Кубо, Р. Статистическая механика необратимых процессов. Реакция на термические возмущения [Текст] / Р. Кубо, М. Иокота, С. Накажима. / В книге “Вопросы квантовой теории необратимых процессов”. - М.: - Иностранная литература. – 1961. - С. 73 -78.
46. Кубо, Р. Некоторые вопросы статистической теории необратимых процессов [Текст] / Р. Кубо. /В сборнике “Термодинамика необратимых процессов”. - М.: - Иностранная литература. – 1962. С. 345 - 421.
47. Айзеншиц, Р. Статистическая теория необратимых процессов [Текст] / Р. Айзеншиц. - М.: - Иностранная литература. – 1963. - 129 с.
48. Цянь, Сюэ Сень. Физическая механика [Текст] /С.С. Цянь - М: - Мир

- 1965. – 515 с.

49. Честер, Дж. Теория необратимых процессов [Текст] / Дж. Честер. – М.: - Наука – 1966. – 111 с.

50. Толубинский, Е.В. Теория процессов переноса [Текст] / Е.В. Толубинский. - Киев - Наукова думка. – 1969. - 260 с.

51. Зубарев, Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика [Текст] / Д.Н. Зубарев. - М.: - Наука. – 1972. - 280 с.

52. Зубарев, Д.Н. Статистическая механика неравновесных процессов. Том 1 [Текст] / Д.Н. Зубарев, В.Г. Морозов, Г. Рёнке. - М.: - Физ.-мат. литература. - 2002. - 432 с.

53. Зубарев, Д.Н. Статистическая механика неравновесных процессов. Том 2 [Текст] / Д.Н. Зубарев, В.Г. Морозов, Г. Рёнке. - М.: - Физ.-мат. литература. - 2002. - 296 с.

54. Зубарев, Д.Н. Неравновесная статистическая динамика сплошной среды [Текст] / Д.Н. Зубарев, М.В. Сергеев. /Новости фундаментальной физики. –М.: - Мир. – 1974. - вып. 4 - С.167 - 185.

55. Зубарев, Д. Н. Статистическая теория процессов переноса в жидкостях [Текст] / Д.Н. Зубарев, М.Ю. Новиков. / Приложение 5 к книге Исихара А. Статистическая физика. - М.: - Мир. – 1973. - 473 с.

56. Зубарев, Д.Н. Вывод необратимого во времени обобщённого основного кинетического уравнения [Текст] / Д.Н. Зубарев, В.П. Калашников. // Препринт ОИЯИ. - Р4-5658. - Дубна-1971. - 31 с.

57. Зубарев, Д.Н. Вывод кинетических уравнений для системы твёрдых шаров методом неравновесного статистического оператора [Текст] / Д.Н. Зубарев, В.Г. Морозов, И.П. Омелян, М.В. Токарчук. // Препринт института теоретической физики АН УССР. - ИТФ-90-ир. - Киев – 1990. - 27 с.

58. Зубарев, Д.Н. Неравновесные статистические ансамбли в кинетической теории и гидродинамике [Текст] / Д.Н. Зубарев, В.Г. Морозов. // Труды мат. ин - та АН СССР. – 1980. - №191. - С. 140 - 152.

59. Покровский, Л.А., Необратимые процессы в системе с внутренними

вращениями [Текст] / Л.А. Покровский. // ДАН СССР. – 1967. - Т. 177, №5. -С. 1054-1057.

60. Савченко, В.А. Статистический вывод гидродинамических уравнений типа Грэда [Текст] / В.А. Савченко, Т.Н. Хазанович. // ТМФ. – 1973. - Т. 14, №3. - С. 388 - 397.

61. Немцов, В.Б. Статистическая теория гидродинамических и кинетических процессов в жидких кристаллах [Текст] / В.Б. Немцов. // ТМФ-1975. - Т.25, №1. - С. 118 - 126.

62. Захаров, А.В. Влияние ограничивающей поверхности на вращательную вязкость жидких кристаллов [Текст] / А.В. Захаров. // Физика твёрдого тела. -1978. -Т. 40, №10. - С. 1945 - 1949.

63. Диффузия в газах и жидкостях [Текст] / Труды совместного заседания секции «Теплофизические и массообменные свойства вещества». Алма-Ата. – 1972. - 136 с.

64. Лозова, В.И. Роль режима охлаждения в процессах массопереноса [Текст] / В.И. Лозова, А.В. Форостяный, И.П. Кириченко. / В сб. «Физика жидкого состояния». – Киев - Наукова Думка. – 1985. - вып. 13. - С.110 –119.

65. Earles, T.E. Reorientational correlation functions and memory functions in the J-diffusion limit of the extended rotational diffusion model [Текст] / T.E. Earles, R.E. McClung. // Chem. Phys. Lett. – 1973. – V.22. – P. 414 – 418.

66. Каганова, Г. Исследование изотопических эффектов в исследовании жидкого аргона [Текст] / Г. Каганова, А. Лэви. /Физика простых жидкостей (экспериментальные исследования). - М.: - Мир. – 1973. - С. 206 - 228.

67. Безруков, О.Ф. Самодиффузия и диполь – дипольные взаимодействия в растворах нитрометана и ацетонитрила [Текст] / О.Ф. Безруков, М.Ф. Вукс, В.П. Фоканов. /В сб. тепловое движение молекул и межмолекулярные взаимодействия в жидкостях и растворах. Самарканд, -1969. - С. 302 – 306.

68. Булавин, Л.А. Особенности самодиффузии в воде [Текст] / Л.А. Булавин, Н.П. Маломуж, К.Н. Панкратов. // ЖСХ. – 2006. - вып. 47,. - С. 554 - 564.

69. Маломуж, Н.П. Природа самодиффузії у аргоні та воді [Текст] / Н.П. Маломуж, А.В. Олейник, К.М. Панкратов. // УФЖ. – 2010. - Т. 55, №10. - С. 267 - 272.
70. Hakemi, New optical method for studying an isotropic diffusion in liquids crystals [Текст] / Н. Hakemi, М.М. Labes. //Chem. Phys. –1974. - V.61, N10. – P. 4020 – 4025.
71. Hakemi, Н. Self-diffusion coefficients of nematic liquid crystal via an optical method [Текст] / Н. Hakemi, М.М. Labes. //Chem. Phys. –1975. - V.63, N9. – P. 3708 – 3711.
72. Zakharov A.V. Structure and Elastic constants for systems composed of ellipsoidal molecules interacting through angle-dependent non-separable pair potential [Текст] / A.V. Zakharov //Physica A. – 1991. – Vol.175. -PP. 327-337
73. Бретшнайдер, С.Г. Свойства газов и жидкостей [Текст] / С.Г. Бретшнайдер. - М.: - Химия. – 1986. - 536с.
74. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей [Текст] / Р. Рид, Т. Шервуд. - М.: - Химия. - 1971. – 701 с.
75. Варгафтик, К. Теплофизические свойства газов и жидкостей [Текст] / К. Варгафтик. - М.: - Химия. - 1986, 738 с.
76. Нарбеков, А.Н. Кинетика термодиффузионного деления жидкостей и термодиффузионные характеристики [Текст] / А.Н. Нарбеков, А.Г. Усманов. /В кн. Диффузия в газах и жидкостях. - Алма-Ата. - 1972. – С.48 - 54.
77. Stokes, G.G. On the effect of internal friction of fluids on the motion of pendulums [Текст] / G.G. Stokes. // Trans. Cambridge Phil.Soc. - 1851. - V. 9. - P. 8 - 106.
78. Andrade, E. N. The viscosity of liquids [Текст] / E.N. Andrade. // Endeavour. - 1954. - V.13, No 51. - PP. 117 - 127.
79. Белопольская, Т.В. Измерение зависимости вязкости жидкости от температуры. [Текст] / Т.В. Белопольская, Д.Ю. Иванов. – Санкт-Петербург. – Изд. ВВМ. – 2016. - 28 ст.
80. Веркин, Б.И. Температурная зависимость вязкости сжиженных азота и аргона при их постоянной плотности [Текст] / Б.И. Веркин, Н.С. Руденко. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. - 1950. - Т.20, №6. - С. 523 - 526.

81. Жданова, Н. Ф. Температурная зависимость вязкости сжиженного азота при постоянной плотности. [Текст] / Н.Ф. Жданова. // Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1956. -Т.31, №1(7). - С. 14 - 17.
82. Trappeniers, N.I. The viscosity of Argon at very high Pressure and to the milting line. [Текст] / N.I. Trappeniers, P.S. Vander Gulir, H. Vander Hooff. //Chem. Phys. – 1980. - V. 70, №3. - P.438 – 443.
83. Naugle, D.G. Volume Viscosity in Liquid Argon in High Pressures [Текст] / D.G. Naugle, J.H. Lunsford, J.R. Singer. // The Journ. off Chem. Phys.- 1966. - V. 45, N 12. - PP. 4669 - 4676.
84. Naugle, D.G. Excess Ultrasonic and Intrinsic - Volume Viscosity in Liquid Argon [Текст] / D.G. Naugle. // The Journ. off Chem. Phys. – 1965. - V. 44, N 2, pp. 741-744.
85. Dandridge, A. Measurement of viscosity under pressure. [Текст] / A. Dandridge A., D.A. Jackson. // Phys. D. Ann. Der. Phys. - 1981.-V.14, №5. - PP. 982 - 983.
86. Голик, А.З. О связи сжимаемости и сдвиговой вязкости со структурой веществ в жидком состоянии. [Текст] / А.З. Голик. // Украинский физический журнал. - 1962. –Т.7, №8. – С. 806 - 812.
87. Голик. А.З., Адаменко И.И. Вязкость и структура циклических и линейных парафинов [Текст] / А.З. Голик, И.И. Адаменко. //Украинский физический журнал. - 1969. - Т.14, №1. - С. 121 - 124.
88. Халилов, Х.М. Вязкостные свойства и структурные особенности жидкостей. [Текст] / Х.М. Халилов. // Известия АН Азербайджанской ССР. Сер. физ.-мат. и тех. Наук. - 1959. –№4. - С. 43 - 47.
89. Михайленко, С. А. Объёмная вязкость и времена релаксации одноатомных классических жидкостей [Текст] / С.А. Михайленко, Б.Г. Дудар, В.А. Шмидт. // ФНТ. – 1975. – Т.1. – вып.2. – С. 224 – 236.
90. Дударь, Б.Г. Поглощение звука, объёмная вязкость и времена релаксации в жидких азоте и кислороде. [Текст] / Б.Г. Дударь, С.А. Михайленко. // Акустический журнал. – 1976. – Т.22, вып.4. - С. 517 - 525.
91. Bich, V.E. Der zweit Visual-Coefficient under Viscosities Coefficient durex

Lennard-Jones (m, n) - Ansatzes fur das inter molecular Potential [Текст] / V.E. Bich, G. Ohel, R. Pich, E. Vogel // J. Phys. Chem. DDR. -1979. - №6. - PP. 1145 - 1159.

92. Vahedpour, M. Relaxation Time for Bulk Viscosity of Soft-Sphere and Lennard-Jones Fluids. [Текст] / M. Vahedpour, S. Alavi, B. Najafi, E. Keshavarzi. //Scientia Iranica. –2007. –V. 14. –N 2. –PP. 126 - 132.

93. Фабелинский, И.Л. О макроскопической и молекулярной сдвиговой вязкости [Текст] / И.Л. Фабелинский // Успехи физических наук. – 1997. – Т.167, №7. - С.721 - 733.

94. Адхамов, А.А. К кинетической теории явлений переноса в многоатомных газах [Текст] / А.А. Адхамов, А. Асоев, М.К. Насриддинов // Докл. АН Тадж. ССР. – 1972. - Т.15, № . - С.16 – 23.

95 Литовиц, Г. Структурная и сдвиговая релаксация в жидкостях [Текст] / Г. Литовиц, К. Девис // В кн. «Физическая акустика». (Под редакцией У. Мезона). Том 2. Часть А. - М.: - Мир. - 1968. - С. 298 - 370.

96. Holmes, M.J. Temperature dependence of bulk viscosity in water using acoustic spectroscopy [Текст] / M.J. Holmes, N.G. Parker, M.J.W. Povey //Journal of Physics: Conference Series. – 2011. – v. 269. –PP. 012011 (1-7).

97. Слюсарь, В.П. Экспериментальное исследование вязкости простых веществ вдоль линии насыщения и под давлением: III. Неон. [Текст] / В.П. Слюсарь, В.М. Третьяков, Н.С. Руденко // Украинский физический журнал. - 1973. - Т.18, №2. - С.190 - 194.

98. Слюсарь, В.П. Экспериментальное исследование вязкости простых веществ вдоль линии насыщения и под давлением: I. Азот [Текст] / В.П. Слюсарь // Украинский физический журнал - 1972. - Т.17, № 4. - С. 52 - 56.

99. Базарон, У.Б. Низкочастотная сдвиговая упругость жидкостей [Текст] / У.Б. Базарон. - Улан-Удэ. - Изд. БНЦ СО РАН. - 2001. - 165 с.

100. Бальжинов, С.А. Частотная и температурная зависимость низкочастотной (10^5 Гц) сдвиговой упругости жидкостей [Текст] / С.А. Бальжинов, Т.С. Дембелова, Д.Н. Макарова, Б.Б. Дамдинов, Б.Б. Бадмаев //Вестник Бурятского государственного университета. - 2010. - № 3. - С. 153 - 157.

101. Бадмаев, Б.Б. Низкочастотная сдвиговая упругость жидкостей. [Текст] / Б.Б.Бадмаев Б.Б., Бальжинов С.А., Дамдинов Б.Б., Дембелова Т.С. //Акустический журнал, 2010, том 56, №5 С. 602-605.
102. Бадмаев, Б.Б. Низкочастотная вязкоупругая релаксация в жидкостях [Текст] / Б.Б. Бадмаев, Д.Н. Макарова, Б.Б. Дамдинов, Д.С. Сандитов, Т.С. Дембелова // Известия высших учебных заведений. – 2014. - Т. 57, №6. - С. 34 - 39.
103. Бадмаев, Б.Б. Вязкоупругая релаксация в жидкостях [Текст] / Б.Б. Бадмаев, Б.Б. Дамдинов, Т.С. Дембелова // Известия РАН. Серия физическая. - 2015. – Т.79, № 10. – С. 1461 - 1466.
104. Бадмаев, Б.Б. Сдвиговая упругость и прочность структуры на примере диэтиленгликоля [Текст] / Б.Б. Бадмаев, Т.С. Дембелова, Д.Н. Макарова, Ч.Ж. Гулгенов // ЖТФ. – 2017. - Т. 87, вып.1. –С. 18 - 20.
105. Бадмаев, Б.Б. Импедансный метод измерения сдвиговой упругости жидкостей [Текст] / Б.Б. Бадмаев, Т.С. Дембелова, Б.Б. Дамдинов, Ч.Ж. Гулгенов // Акустический журнал. – 2017. - Т. 63, №6. - С. 602-605.
106. Мартынов, О.В. Объёмная вязкость неполярных жидкостей с точки зрения модели неустойчивых структур. [Текст] / О.В. Мартынов, Е.П. Тетерин // Прикладная физика. – 2010. - №2. - С. 11 – 14.
107. Мельников, Г.А. Вязкость жидкостей в рамках кластерной теории вещества [Текст] / Г.А. Мельников, Н.В. Давыдова, А.В. Шахов. // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. 2009. - вып. 36 - С. 168 - 171.
108. Мельников, Г.А. Энергия активации и вязкость жидкостей в рамках кластерной модели [Текст] / Г.А. Мельников, Н.М. Игнатенко, Е.Н. Черкасов, О.А. Манжос // Молодежь и XXI век. 26-27 февр. 2015. – Т. 3. С. 23 – 27.
109. Есипов, И.Б. Медленная кинетика нелинейности вязкоупругих свойств нефти при сдвиговых колебаниях. [Текст] / И.Б. Есипов, О.М. Зозуля, М.А. Миронов // Акустический журнал. – 2014. – Т. 60, № 2. –С. 166 – 172.
110. Yuan, Ge. Determination of bulk viscosity of liquid water via pulse duration measurements in stimulated Brillouin scattering [Текст] / Ge. Yuan, Shi Jiulin, Zhu Kaixing, He. Xingdao // Chinese Optics Letters. – 2013. – 11(11). – PP. 112902 (1-5).

111. Frank, F. Theory of liquid crystals [Текст] / F. Frank //Disk. Faraday Soc. – 1958. - Vol. 25. - P. 19.
112. Томилин, М.Г., Пестов С. М. Свойства жидкокристаллических материалов [Текст] / М.Г. Томилин, С.М. Пестов. - Санкт-Петербург. - «Политехника». – 2005. - 292 с.
113. Де Жен, П. Физика жидких кристаллов [Текст] / П. Де жен. - М.: - «Мир» - 1977. - 400 с.
114. Де Жё, В. Физические свойства жидкокристаллических веществ [Текст] / В. Де Жё. - М.: - Мир. – 1982. - 152 с.
115. Чандрасекар, С. Жидкие кристаллы [Текст] / С. Чандрасекар. - М.: - Мир. – 1980. - 344 с.
116. Гребенкин, М.Ф. Жидкокристаллические материалы [Текст] / М.Ф. Гребенкин, А.В. Иващенко. - М.: - Химия – 1989. - 288 с..
117. Филиппов, П.Г. Исследование теплопроводности жидкостей. [Текст] / П.Г. Филиппов. - М.: - издательство МГУ. – 1970. – 240 с.
118. Шашков, А.Г. Свойства переноса газов и жидкостей [Текст] / А.Г. Шашков, Т.Н. Абраменко. – Минск. – Наука и техника. – 1973. - 206 с.
119. Bailey, V.J. The Thermal Conductivity of Liquid and Gaseous Argon [Текст] / V.J. Bailey, K. Kellner. // Physica. - 1978.- 4, № 6 - PP. 444 - 462.
120. Рабинович, В.А. Теплофизические свойства неона, криптона, аргона и ксенона. [Текст] / В.А. Рабинович, А.А. Вассерман, В.И. Недоступ, Л.С. Векслер. - М.; - Изд-во стандартов – 1976. – 636 с.
121. Филиппов, Л.П. Исследование теплопроводности и теплоемкости жидкостей [Текст] / Л.П. Филиппов, Л.Л. Лаушкина. // ЖФХ. - 1984. - 58, №5. - С. 1068 - 1082.
122. Ree, T.V. Comparison of Various. Liquid theories with the Significant Structure theory [Текст] / T.V. Ree, T. Ree, H.J. Eyring. // Phys. Chem. - 1964. – 68, №7. -PP. 1163-1168.

123. Ikenberry, L.D. On the kinetic theory of dense fluids: XIY Experimental and theoretical studies of thermal conductivity in Liquid Ar, Rr, Xe, and CH₄. [Текст] / L.D. Ikenberry, S.A. Rise. // Chem. Phys. – 1963 - 39, N6. - PP. 1561-1571.

124. Голубева, И.Ф., Шпагина И.Б. Теплопроводность аргона при температурах от -175,7°С до +93,3 °С и давлениях от 1 до 500 кг см² [Текст] / И.Ф. Голубева, И.Б. Шпагина. // Химия и технология азотных удобрений и продуктов органического синтеза. -1969. - Вып. 24. – С. 62 - 67.

125. Васильева, С.А. Теплофизические свойства вещества [Текст] / /С.А. Васильева, Д.П. Вольков, Ю.П. Заричняк. - Санкт-Петербург. -ИТМО, -2004. -80 с.

126. Малкин, О.А. Релаксационные процессы в газах[Текст] / О.А. Малкин. - М.: - Атомиздат. – 1971. - 200 с.

127. Лэмб, Дж. Термическая релаксация в жидкостях [Текст] / Дж. Лэмб. / В книге «Физическая акустика». (Под редакцией У. Мезона). Том 2, часть А. - М.: - Мир. - 1968. - С. 222 - 297.

128. Вассерман, А.А. Теплофизические свойства жидкого воздуха и его компонент. [Текст] / А.А. Вассерман, В.А. Рабинович. - М.: - Изд. комитета станд. метр и изм. при совмине СССР. – 1968. – 240 с.

129. Михайленко, С.А. Кинетические явления и релаксационные процессы в ожиженных газах [Текст] / С.А. Михайленко. /Автореферат дисс. на соиск. уч. степени доктора физ.-мат. наук. ЛГУ им Жданова, Ленинград. - 1985 г. – 28с.

130. Мандельштам, Л.И. К теории поглощения звука в жидкостях [Текст] Л.И. Мандельштам, М.А. Леонтович // Журнал экспериментальной и теоретической физики. - 1937. -Т.7, №3. - С. 438 – 449.

131. Григорьев, С.Б. Измерение сдвиговых вязкоупругих свойств некоторых жидкостей [Текст] / С.Б. Григорьев, О.Ш. Михайлов // Акустический журнал-1974. т.20, в1. с. 44 - 48

132. Бердыев, А.А. Поглощение ультразвуковых волн в некоторых растительных маслах [Текст] / А.А. Бердыев, Б. Хемраев, М.Г. Шубина. // Изв. АН Турк. ССР, сер физ-технических, химических и геологических наук, –1969, - №3, - С.105-107.

133. Литовиц, Г. Структурная и сдвиговая релаксация в жидкостях [Текст] / Г. Литовиц, К. Девис. // В книге Физическая акустика. т. II. часть А. Свойства газов, жидкостей и растворов. - М.: - Мир. - 1968. - С. 288 - 369.
134. Evans, D.J. The frequency dependent shear viscosity of methane [Текст] / D.J. Evans // Mol. Phys. -1979. - 37, №6. - PP. 1745 - 1754.
135. Evans, D.J. Enchanted $t^{-3/2}$ long – time tail for the stress – stress time correlation function [Текст] / D.J. Evans // J. Statistical Physics, -1980. - 22, №1. - PP. 81 - 90.
136. Evans, D.J. Thermal conductivity of the Lennard-Jones fluids [Текст] / D.J. Evans // Chem. Phys. -1986 - 34, №2. - PP. 1449 - 1453.
137. Лагарков, А.П. Метод молекулярной динамики в статистической физике [Текст] / А.П. Лагарков, В.М. Сергеев // УФН. -1978. – 125. №3, - С. 403 - 448.
138. Hayes, D.M. Transport coefficients of the Lennard-Jones fluid by molecular dynamics [Текст] / D.M. Hayes // Can. J. Physic. - 1985. - v.25, №2.- PP. 772 - 781.
139. Куни, Ф.М. Статистическая физика и термодинамика [Текст] /Ф.М. Куни. - М.: - Наука. – 1981г. – 352 с.
140. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика том V. Статистическая физика, часть 1. [Текст] / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц; -М.: - «Наука». - 1976. - 584 с.
141. Гуриков, Ю.Н. Обобщенная гидродинамика. Ван дер Ваальсовой жидкости [Текст] / Ю.Н. Гуриков // Жур. ТМФ. -1976. -28, №2. - С. 250 - 261.
142. Cohen, E.G. Generalized hydrodynamics and Eigenmodes for a dense hard sphere Fluid [Текст] / E.G. Cohen, В. Камгар-парси, Т.М. Скраппер. // Phys. Lett. – 1986. – A114, №5. - PP. 241 - 266.
143. Kirkwood, J.G. The statistical mechanical theory of transport processes. I. General theory [Текст] / J.G. Kirkwood // Chem. phys. –1946. -14, №3. – PP. 180 – 201.
144. Kirkwood, J.G. The statistical mechanical theory of transport processes. III.-The coefficients of shear and Bulk Viscosity of liquids [Текст] / J.G. Kirkwood, F. P. Buff., M. S. Green // Chem. phys. – 1949. -17, №10. - PP. 988 -994.

145. Zwanzig, R. Statistical mechanical theory of transport processes: VII. The coefficient of thermal conductivity of monatomic liquids [Текст] / R. Zwanzig, J.G. Kirkwood, J. Oppenheim, B.J. Alder // Chem. Phys. - 1954. – 22, №5. – PP. 783 – 790.
146. Green, H. Molecular Theory of fluids [Текст] / H. Green. - Amsterdam. - 1952. - 320 p.
147. Олдер, Б.Дж. Обобщенная гидродинамика [Текст] / Б.Дж. Олдер, Э. Алли / В сб. Физика за рубежом. - М.: - Мир. – 1986. - С. 52-72.
148. Асоев, А. О структуре кинетических уравнений для классических жидкостей [Текст] / А.Асоев, С. Одинаев // Известия АН Тадж. ССР. Отделении физико-математических, химических и геологических наук – 1979. - 71, №1. – С. 88 – 91.
149. Адхамов, А.А. О структурной релаксации в классических жидкостях [Текст] / А.А. Адхамов, С. Одинаев // Доклад АН Тадж. ССР. -1987. -30, №10. - С. 628 - 631.
150. Адхамов, А.А. Структурная релаксация и вязкоупругие свойства жидкостей [Текст] / А.А. Адхамов, А. Асоев, С. Одинаев // Докл. АН Тадж.ССР. –1980. – 23, №5. – С. 247 - 250.
151. Адхамов, А.А. Структурная релаксация и дисперсия коэффициентов вязкости простых жидкостей [Текст] / А.А. Адхамов, С. Одинаев // УФЖ, - 1984. - 29, №10. - С. 1517 - 1521.
152. Адхамов, А.А. Структурная релаксация и дисперсия модулей упругости простых жидкостей [Текст] / А.А. Адхамов, С. Одинаев // УФЖ. – 1985. - 30, №12. – С. 1809 - 1811.
153. Адхамов, А.А. Структурная релаксация и термоупругие свойства жидкостей [Текст] / А.А. Адхамов, А.Асоев, С. Одинаев // Докл. АН Тадж. ССР. – 1980. - 23, №11. - С. 638 - 642.
154. Одинаев, С. Высокочастотная скорость распространения тепловых волн в жидкостях [текст] / С. Одинаев, А. Абдурасулов // Украинский физический журнал. – 1989. -Т.34, №12. – С. 1836 - 1840.
155. Odinaev, S. The molecular theory of structural relaxation and transport

Phenomena liquids. Thermotransport dynamic process in classical liquids [Текст] / S. Odinaev, A. Adkhamov, A. Abdurasulov // Chemical Physics. -1993. – Vol. 173. – PP. 57-64.

156. Одинаев, С. Обобщенная гидродинамика и вязкоупругие свойства ионных жидкостей [Текст] / С. Одинаев // Препринт. Института теор. физ. АН УССР. - Киев. – ИФР. – 1991. - 1,5 р. –16с.

157. Odinaev, S. The relaxation theory of electro elasticity and dielectric properties of ionic liquids [Текст] / S. Odinaev, I. Ojiamadov // Modern Physics Letters B. – 2001. - Vol.15, № 9-10. - PP. 285 - 290.

158. Одинаев, С. К теории коллективных колебаний в ионных жидкостях [Текст] / С. Одинаев // УФЖ. -1992. - 37, №5. - С. 687 - 695.

159. Одинаев, С. О пространственно-временном поведении бинарного потока частиц в растворах электролитов [Текст] /С. Одинаев, Д. Акдонов // Докл. АН РТ. -2003. – Т. 46, №10. – С.13 – 17.

160. Odinaev, S. To the statistic theory of dispersion of tensors of electric conductivity of electrolyte solutions [Текст] / S. Odinaev, I. Ojiamadov // Condensed Mater Physics. – 2007.- N 4(40). - PP. 735 - 740.

161. Одинаев, С. К молекулярной теории релаксационных процессов и вязкоупругих свойств магнитных жидкостей [Текст] / С. Одинаев, К. Комилов, А. Зарифов. // Журнал физической химии РАН. – Т.80, №5. – С. 864 - 871.

162. Одинаев, С. Зависимость модулей упругости магнитных жидкостей от параметров состояния [Текст] / С. Одинаев, К. Комилов, А. Зарипов // Украинский физический журнал. – 2008. -Т.53, №3. – С. 235 - 239.

163. Одинаев, С. Частотная дисперсия динамических коэффициентов переноса и модулей упругости магнитных жидкостей [Текст] / С. Одинаев, К. Комилов, А. Зарифов // Журнал физической химии РАН.2008. – Т.82, №6. – С.1120-1123.

164. Гуров, К. П. Феноменологическая термодинамика необратимых процессов [Текст] / К.М. Гуров. - М.: - Наука. – 1978. -168 с.

165. Голдстейн, Г. Классическая механика [Текст] /Г. Голдстейн. - М.: - Наука. - 1975. - 415 с.

166. Филиппов Л.П. Явления переноса. [Текст] /Л.П. Филиппов. М.: Изд МГУ. – 1986. – 120с.
167. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика. Том VI Гидродинамика [Текст] / Л.Д. Ландау, М.Е. Лифшиц. -М.: - Наука. - 1988. - 735 с.
168. Кнезер, Г. Релаксационные процессы в газах [Текст] / Г. Кнезер / В книге «Физическая акустика». Том 2, часть А. - М.: - Мир. -1968. - С. 155-221.
169. Бауэр, Г. Феноменологическая теория релаксационных явлений в газах [Текст] /Г. Бауэр / В книге «Физическая акустика». Том 2, часть А. -М.: - Мир. - 1968. - С. 61 - 154.
170. Эйнштейн, А. Броуновское движение [Текст] / А. Эйнштейн, М. Смолуховский / В сб. Под редакцией Б.И. Давыдова. ОНТИ-Главная ред. обще техн. лит. - 1936. - 608 с.
171. Борисенко, Л.И. Векторный анализ и начало тензорного исчисления [Текст] / Л.И. Борисенко, И.Е. Тарапов. -Харьков. -Из-во Университета. -1968. – 250 с.
172. Френкель, Я.И. Статистическая Физика [Текст] / Я. И. Френкель. -М.: - Из-во АН СССР. – 1948. – 755с.
173. Brenner, H. Communication between translational and rotational Brownian movement of rigid particles of the arbitrary form [Текст] / H. Brenner //Journal of Col. Sci. -1965. -Vol.20, №1. - PP. 104 - 122.
174. Helfand, E. Theory of the molecular friction constant [Текст] / E. Helfand // J. Phys. Fluids. - 1961. –V.1, №6. - PP. 681 - 691.
175. Wertheim, W.R. Exact solution of the Percus-Yevic integral equation for Hard spheres [Текст] / W.R. Wertheim // Phys. Rev. Let. -1963. -V.10, N8. - PP. 321 - 323.
176. Есипов, И.Б. Резонансный метод измерения сдвиговых вязкоупругих свойств жидких сред на основе крутильных колебаний в трубках [Текст] / И.Б. Есипов, О.М. Зозуля, А.В. Фокин. // Акустический журнал. – 2010. –Т.56, №1.- С.124-134
177. Шустов Д.О. Измерение коэффициентов вязкости нематического жидкого кристалла МББА. [Текст] /Д.О. Шустов, В.Г. Гилев. //Физика для Пермского края. - 2021. – вып.14. –С. 78-81.

178. Слюсарь, В.П. Экспериментальное исследование вязкости простых веществ вдоль линии насыщения и под давлением: III. Неон [Текст] / В.П. Слюсарь, В.М. Третьяков, Н.С. Руденко // Украинский физический журнал. - 1973. - Т.18, №2. - С.190 - 194.
179. Rice, S.A. Review of some Aspects of Molecular Theory of Liquids [Текст] / S.A. Rice, A. Brief. // Ann. Rev. Phys. Chem. -1961. -V.6. -PP.51-141.
180. Мордасов, М.М. Бесконтактный неразрушающий аэрогидродинамический контроль вязкости жидкостей [Текст] / М.М. Мордасов, А.П. Савенков // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008, том 74, №3. – С. 22-25.
181. Адхамов, А.А К температурной зависимости., вязкости простых жидкостей [Текст] / А.А. Адхамов, Ш. Шокиров // Док. АН Тадж. ССР. – 1968. – Т.11, №3. – С. 17- 20.
182. Адхамов, А.А. Модель межмолекулярного взаимодействия для аксиально симметричных молекул [Текст] / А.А. Адхамов, В.П. Часовских, А. Нуруллаев // Док. АН Тадж. ССР. – 1981. – Т.24, №2. – С. 103 - 106.
183. Айзенберг, Д. Структура и свойства воды [Текст] / Д. Айзенберг, В. Кауцман. - Ленинград: - Гидрометеиздат. – 1975. - 280 с.
184. Брук-Левинсон, Э.Т. Дополнительные коэффициенты вязкости асимметричной среды [Текст] / Э.Т. Брук-Левинсон, В.Б. Немцов // УФЖ. – 1971. – Т.16, № 9. – С. 1530 - 1536.
185. 186. Булавин, Л.А. Нейтрона спектроскопіа конденсованих середовищ [Текст] / Л.А. Булавин, Т.В. Камазина., и др. – Київ. – Академперіодика. - 2005. - 635 с.
187. Чистяков, И. Г. Жидкие кристаллы [Текст] / И.Г. Чистяков. -М.: «Наука», 1966. -120 с.
188. Friedel, G. Les teats mesomorphs de la matière [Текст] / / G. Friedel // Ann. Physique. -1922. -Vol.18. -P.273-274.
189. Maier, R. Eine einfache molekular–statistische theorie der nematischen Kristallin fliissigen zustandes [Текст] / R. Maier, A. Saupe // Naturforsch, 13a. - 1958.

- РР. 564 - 566.

190. Базаров, И. П. Термодинамика [Текст] / И.П. Базаров. - М.: - Высш. школа. - 1991. -376 с.

191. Коншина, Е.А. Основы физики жидкокристаллических систем [Текст] / Е.А. Коншина, - Санкт-Петербург. - ИТМО. - 2013. -130 с.

192. Алешкевич, В.А. Молекулярная физика [Текст] / В.А. Алешкевич. - М.: - ФИЗМАТЛИТ. – 2016. – 307 с.

193. Вервейко, В.Н. Связь энергии взаимодействия молекул нематических жидких кристаллов с плотностью [Текст] / В.Н. Вервейко, М.В. Вервейко, Г.А. Мельников, Ю.Ф. Мелихов // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. - Курский гос. Унив. – 2009. - Вып. 6. - С. 133 - 138.

194. Блинов, Л.М. Жидкие кристаллы: структура и свойства [Текст] / Л.М. Блинов. - М.: - Либроком. – 2013. - 480 с.

195. Chung-peng, Fan. Isotropic-Nematic Phase transition in Liquid crystals [Текст] / Fan Chung-peng, Stefan J. Michail // Phys. Review. -1970, -Vol. 25. -№8. -Р. 500 - 505.

196. Imura, H. Fluctuation and relaxation of liquid crystals with a particularly pronounced pre-transition phenomenon is significantly higher than the enlightenment point of nematic [Текст] / H. Imura, K. Okano // Jour. of the Faculty of Engineering the university of Tokyo. -1972. - Vol. 31, №4. - РР. 757 -778.

197. De Gennes, P.G. Short Range order effects in the isotropic Phase of Nematics and Cholesterics [Текст] / P.G. De Gennes // Molecular Crystals and Liquid Crystals. - 1971. -Vol. 12. - РР. 193 - 214.

198. Островский, В.И. Температурная зависимость теплоемкости нематического жидкого кристалла МББА при переходе в изотропную фазу [Текст] / В.И. Островский, С.А. Тараскин, Б.А. Струков, А.С. Сонин // ЖЭТФ: 1976. -Том 11. -вып. 2(8). -С.692-699

199. Sorai, M. Heat Capacity of Nematogenic N-p-Ethoxybenzylidene – p-butylaniline between 14 and 375K [Текст] / M. Sorai, T. Nakamura, S. Seki //Bulletin of the Chemical society of Japan. 1974. – Vol. 47(9). -РР. 2192-2196.

200. Капустин, А.П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов [Текст] / А.П. Капустин. - М.: - Наука. – 1978. – 368 с.
201. Базаров, И.П. Статистическая теория твердых и жидких кристаллов [Текст] / И.П. Базаров, Э.В. Геворкян. - М.: - Изд-во Московского университета. –1985. -262с
202. Пакровский, А.З. Флуктуационная теория фазовых переходов [Текст] / А.З. Пакровский, В.Л. Поташинский. – М.: - Наука. - 1982. - 382с.
203. Chandrasekhar, S. Molecular Statistical Theory Nematic Liquid Crystals [Текст] / S. Chandrasekhar, N.V. Madhusudana // Appl. Cryst. 1971. -A27. - PP. 303 - 313.
204. Стишов, В.А. Термодинамика фазового перехода нематический жидкий кристалл - изотропная жидкость в параазоксианизоле (ПАА) при высоких давлениях [Текст] / С.М. Стишов, В.А. Иванов, В.Н. Качинский // Письма в ЖЭТФ. - 1976. –Т.24, вып. 6. - С. 329 - 332.
205. Каплан, И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий [Текст] / И.Г. Каплан. - М.: - Физ.-мат. литература. - 1982. -312 с.
206. Левич, В.Г. Введение в статистическую физику [Текст] / В.Г Левич. - М.: 1954, 655с.
207. Сушкин, И.В. Теория жидкокристаллического состояния [Текст] / И.В. Сушкин, И.Г. Чистяков // Ученые записки Ивановского пед. института. 1967. - №62. - С. 22 - 67.
208. Leslie, F. Some constitutive equations for liquid crystals [Текст] / F. Leslie // Arch. Rat'l Mech. Anal. -1968. -Vol. 28. - P. 265
209. Ericksen J. Anisotropic fluids [Текст] / /J. Ericksen // Arch. Rat'l. Mech Anal. -1960. - Vol.4. - P. 231
210. Эриксен, Дж. Исследование по механике сплошных сред. [Текст] / / Дж. Эриксен. - М.: - Мир. - 1977. - 162с.
211. Брук-Левинсон, Э.Т. Статистическое вычисление комплексного объемного модуля упругости. [Текст] / Э.Т. Брук-Левинсон, В.Б. Немцов, Л.А. Ротт // Акустический журнал. – 1970. Т.16, №2. – С. 206 – 212.

212. Махсудов, Б.И. Температурная зависимость оптических свойств композитов на основе полимер-нематического жидкого кристалла при одноосной деформации [Текст] / Б.И. Махсудов, И.Х. Файзуллоев, М.Х. Эгамов // Доклады НАНТ. – 2021. – Т.64, № 9 -10. – С. 536 – 541.

213. Махсудов, Б.И. Нелинейные оптические явления при взаимодействии лазерного излучения с композитами на основе полимер-нематического жидкого кристалла при одноосной деформации. [Текст] / Б.И. Махсудов, И.Х. Файзуллоев, М.Х. Эгамов // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. – 2022. - №1. - С.104-115.

214. Ларионов, А.Н., Богданов ДЛ., Чернышев В.В., Ларионова Н.Н. Ультразвук и вращательная вязкость нематических жидких кристаллов [Текст] / Ларионов А.Н., Богданов ДЛ., Чернышев В.В., Ларионова Н.Н. // Вестник ВГУ. Серия: физика, математика. – 2006. - №1. – С.51-58.

215. Беляев, В.В. Физические методы измерения коэффициентов вязкости нематических жидких кристаллов [Текст] / В.В. Беляев. // УФН, 2001, т.171, №3, С. 257-298.

216. Беляев, В.В. Вязкость нематических жидких кристаллов [Текст] / В.В. Беляев. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002, 224 с.

217. Немцов, В.Б. Статистическая теория гидродинамических и кинетических процессов в жидких кристаллах [Текст] / В.Б. Немцов // ТМФ-1975. - Т.25, №1. - С. 118 - 126.

218. Немцов, В.Б. Статистическая теория вязкоупругих свойств асимметричных сред [Текст] / В.Б. Немцов // ПММ. -1971. – Т.35, №3. – С. 412 - 419.

219. Monroe, S.E. Ultrasonic investigation of viscosity coefficient in the nematic liquid crystal, EBVA [Текст] / S.E. Monroe, Jr. Wetsel // The Journal of Chemical Physics. -1975. - Vol. 63, №12. - PP. 5139 - 5144.

220. Oseen, C.W. Theory of liquid crystals [Текст] / C.W. Oseen // Trans. Faraday Soc. -1933. - Vol.29. - 883 p.

221. Эриксен, Дж. Исследование по механике сплошных сред [Текст] / Дж. Эриксен. - М.: - Мир. – 1977. - 162с.

222. Аэро Э.А. Линейная механика жидкокристаллических сред [Текст] / Э.А. Аэро, А.Н. Булыгин // ФТТ. - 1971. - Т.13, №6. - С. 1701 – 1713.
223. Ермаков, С. Жидкие кристаллы в технике и медицине [Текст] / С. Ермаков, В. Родненко, Е. Белоенко, Б. Купчинов. - Минск, «Асар», 2002. - 412 с.
224. Кувшинский, Е.В. Континуальная теория асимметричной упругости. Учет внутреннего вращения [Текст] / Е.В. Кувшинский, Э.Л. Аэро // ФТТ. -1963. – Т.5, вып.9. С. 321 – 327.
225. Аэро, Э.Л. Теория асимметричной механики и ее применения к реальным средам [Текст] / Э.Л. Аэро // Изв. АН СССР, МЖГ. – 1967. - вып.6. - С.188 - 196.
226. Hover, W.A. Behavior of Liquid – crystal Compounds near the Isotropic-Anisotropic Transition [Текст] / W.A. Hover, A.W. Nolle // Journal of Chemical Physics.1974 -Vol. 24. - №4. - P. 803 - 811.
227. Bose, E. Theorie der anisotropen Fluessigkeiten [Текст] / E. Bose // Phys. -1909. - №10. - P.230 -245.
228. Аэро, Э.Л. Теория переходов Фредрикса в нематических жидких кристаллах в криволинейных замкнутых областях, помещенных в неоднородном магнитном поле [Текст] / Э.Л. Аэро // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1995. - Вып.37, №8. – С. 1286 - 1299.
229. Ларионов, А.Н. Вязкость нематических жидких кристаллов [Текст] / А.Н. Ларионов, В.В. Чернышев, В.В. Волков, К.А. Маковий, Н.А. Ларионова // Вестник ВГУ. Серия физика, математика. – 2001. – С. 48 - 55.
230. Steele, W.A. Force – torque correlations [Текст] / W.A. Steele // J. Mol. Phys. - 1980. - V.40, №3.- PP. 723 - 739.
231. Steele, W.A. Computer Simulation of dense molecular feuds. Translation-rotation coupling in motion of single molecules [Текст] / W.A. Steele // J. Mol. Phys.- 1980. - V.39, №2. - PP. 299 - 310.
232. Brown, G. The mesomorphic state - Liquid crystals [Текст] // G. Brown, W. Shaw // Chem. Rev. -1957. -Vol. 57. - P.1049.
233. Ноздрев, В.Ф. Курс термодинамики [Текст] / В.Ф. Ноэдрёв. - М.: -

-Просвещение. – 1967. - 247с.

234. Rice S.A. Review of some Aspects of Molecular Theory of Liquids [Текст] / S.A. Rice, A. Brief // Ann. Rev. Phys. Chem.-1961.-V.6. - PP. 51-141.

235. Шинкарев, А.Н. Исследование кинетических коэффициентов методом молекулярной динамики. [Текст] / А.Н. Шинкарев // Автореферат диссертации на соискание учёной. степени к.ф.-м.н. – Москва. - 1970г.

236. Harris, K.R. The self-diffusion coefficient and viscosity of hard sphere fluid revisited a comparison with experimental data for xenon, methane, ethane and trichloroethane [Текст] / K.R. Harris // J. Mol. Phys. - 1992. - v.77, №6. - PP. 1153 - 1167.

237. Wang D., Mauritz K.A. Molecular shape dependent of self-diffusion in, and the viscosity of large molecule liquid systems: viscosity, relationships for model liquid hydrocarbons [Текст] / D. Wang, K.A. Mauritz // J. Am. Chem. Soc. - 1992. - v.114, №17. - PP. 6785 - 6790.

238. Боголюбов, Н.Н. Уравнения гидродинамики в статистической механике. Избранные труды. Т.2. [Текст] / Н.Н. Боголюбов. – Киев. - Наукова думка. - 1970. - С. 258 - 276.

239. Корнфельд, М. Упругость и прочность жидкостей [Текст] / М. Корнфельд. - М.-Л.: -Гос. изд. техника–теоретической литературы. -1951.-107 с.

240. Саркисов, Г.Н. Дальний порядок в жидкостях: короткодействующие и дальнодействующие потенциалы [Текст] / Г.Н. Саркисов // Доклады РАН. – 1998. – Т.359, №3. – С. 326 – 329.

241. Саркисов, Г.Н. Приближенные уравнения теории жидкостей в статистической термодинамике классических жидких систем [Текст] / Г.Н. Саркисов // УФН. – 1999. – Т.169, №6. – С. 625 – 642.

242. Мартынов, Г.А. Неравновесная статистическая механика, уравнения переноса и второе начало термодинамики [Текст] / Г.А. Мартынов // УФН. – 1996. – Т.166, №10. – С. 1106 – 1133.

243. Fernandez, G.A. A molecular simulation study of shear and bulk viscosity and thermal conductivity of simple real fluids [Текст] / G.A. Fernandez, J. Vrabec, H. Hasse // Fluid Phase Equilibria. – 2004. – V.221. – PP.157–163.

244. Рудяк, В. Я. Об эффективной вязкости наносuspензий [Текст] / В.Я. Рудяк, А.А. Белкин, В.В. Егоров // ЖТФ. – 2009. – Т.79, № 8. – С.18 – 25.
245. Rah, K. Density and temperature dependence of the bulk viscosity of molecular liquids: Carbon dioxide and nitrogen [Текст] / K. Rah, B.Ch. Eu // J.Chem. Phys. – 2001.– V. 114, № 23. – P. 10436 – 10447.
246. Шелест, А.В. Метод Боголюбова в динамической теории кинетических уравнений [Текст] / А.В. Шелест. – М.: - Наука. - 1990. – 158 с.
247. Pratt, K.C. Wakehan W.A. Self-diffusion in water and methylnhydrin alcohols [Текст] / K.C. Pratt, W.A. Wakehan // J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 2. -1977. –V.73, N7. - PP. 997 – 1002.
248. Jolly, D.L. Molecular-dynamics simulation of the mutual and self-Diffusion coefficients in Lennard-Jones Liquid mixtures [Текст] / D.L. Jolly, R.J. Bearman // Mol. Phys. - 1980. - V.41, N.1. - PP. 137 - 147.
249. Лыков, А.В. Теория теплопроводности [Текст] / А.В. Лыков. -М.: - Высшая школа. – 1967. – 600 с.
250. Шашков, Е.Г. Волновые явления теплопроводности [Текст] / А.Г. Шашков, В.А. Бубнов, С.Ю. Яновский. -М.: - УРСС. - 2004. – 298 с.
251. Муродов, Ф. Р. Вопросы теории релаксационных явлений и динамические процессы массопереноса в асимметричных жидкостях. [Текст] / Ф.Р. Муродов / Автореферат канд. дисс. защищена в дисс. совете при Таджикском техническом университете им. акад. М.С. Осими, 5 ноября 2005 г. Душанбе. - 16 с.
252. Муродов, Ф. Р. Вопросы исследования релаксационных явлений и динамические процессы массопереноса в асимметричных жидкостях. [Текст] / Ф.Р. Муродов /Диссертация. Канд. Физ.-мат. наук, защищена в дисс. совете при Таджикском техническом университете им. акад. М.С. Осими, 5 ноября 2005 г. Душанбе. - 140 с.
253. Рахими, А. Молекулярная теория термических релаксационных процессов и динамических вязкоупругих свойств асимметричных жидкостей [Текст] / А. Рахими // Автореферат диссертации на соискание учёной степени

кандидата физ.-мат. наук. -ТНУ. - Душанбе. -2017. -25 с.

254. Рахими, А. Молекулярная теория термических релаксационных процессов и динамических вязкоупругих свойств асимметричных жидкостей [Текст] / А. Рахими //диссертации на соискание учёной степени кандидата физ.-мат. наук. -ТНУ. - Душанбе. -2017. -25 с.

255. Шоайдаров, Н.Б. Молекулярно-статистическое исследование динамических вязкоупругих свойств одноатомных и многоатомных жидкостей [Текст] / Н.Б. Шоайдаров / Автореферат канд. дисс. защищена в дисс. совете ВАК РФ при Таджикском национальном университете, 7 марта 2023 года, в г. Душанбе. - 25с.

256. Шоайдаров, Н.Б. Молекулярно-статистическое исследование динамических вязкоупругих свойств одноатомных и многоатомных жидкостей [Текст] / Н.Б. Шоайдаров / диссертация, канд. Физ.-мат. наук, защищена в дисс. совете ВАК РФ при Таджикском национальном университете, 7 марта 2023 года, в г. Душанбе. - 123с.

257. Абдурасулов, Д.А. Исследование равновесных и динамических теплофизических параметров термотропных нематических жидких кристаллов [Текст] / Д.А. Абдурасулов / Автореферат диссерт. Канд тех. наук, защищен в дисс. совете при Таджикском техническом университете имени академика М.С. Осими 6 марта 2023 года, в г. Душанбе. 23 с.

258. Абдурасулов, Д.А. Исследование равновесных и динамических теплофизических параметров термотропных нематических жидких кристаллов [Текст] / Д.А. Абдурасулов / Автореферат канд. диссерт. защищен в дисс. совете при Таджикском техническом университете имени академика М.С. Осими 6 марта 2023 года, в г. Душанбе. -143 с.

259. Абдурасулов, А.А. Молекулярная теория явлений переноса тепла и структурной релаксации в простых жидкостях [Текст] /А.А. Абдурасулов / Автореферат канд. диссертацииизащ. в дис. совете при ФТИНТ АН УССР, г. Харьков. - 10.01. 1989г. 16 с.

260. Абдурасулов, А.А. Молекулярная теория явлений переноса тепла и

структурной релаксации в простых жидкостях [Текст] / А.А. Абдурасулов / Диссерт. Канд. физ.-мат. наук защищена в дис. совете при ФТИНТ АН УССР, г. Харьков. - 10.01. 1989г.-139 с.

261 Акдонов, Д.М. Молекулярная теория структурной релаксации и термоупругие свойства растворов электролитов [Текст] / Д.М. Акдонов / Автореф. Диссерт. Канд. физ.-мат. наук, защ. В дис. совете при ТТУ имени академика М.С. Осими, 10.11. 207г. – 19с.

262. Айзеншиц, Р. Статистическая теория необратимых процессов [Текст] / Р. Айзеншиц. - М.: Иностранная литература, 1963, 129 с.

263. Честер, Дж. Теория необратимых процессов [Текст] / Дж. Честер. – М.: Наука, -1966, -111с.

264. Толубинский, Е.В. Теория процессов переноса [Текст] / Е.В. Толубинский. – Киев. - Наукова думка. – 1969. - 260 с.

265. Цыкало, А.Л. Молекулярная динамика дисперсных систем. 3. Сложномолекулярные изотропные дисперсные среды [Текст] / А.Л. Цыкало // Холодильна техніка і технологія. -2013. -№4(144). -С.82-89.

266. Самигулин, Ф.М., Агишев А.Ш. Исследование поступательного и вращательного движения молекул в чистых жидкостях и растворах методом спинового эха [Текст] / Ф.М. Самигулин, А.Ш. Агишев / В сб. тепловое движение молекул и межмолекулярные взаимодействия в жидкостях и растворах. Самарканд, -1969, с. 299-302

267. Friedel, G. Les etats mesomorphes de la matiera [Текст] / G. Friedel // Ann. Physique -1922. -Vol 18. -P.273-474.

268. Немцов, В.Б. Акустические свойства жидких кристаллов вблизи точки фазового перехода НЖК-ИЖ [Текст] / В.Б. Немцов // Физика жидкого состояния. -Киев: «Вища школа». 1981. -вып. 9. -С.160-167.

269. Булидорова, Г. В. Физическая химия. Книга 1 [Текст] / Г.В. Булидорова, Г.В. Гаряметдинов, и др. -М.: - «Университетская книга». -2016. -516 с.

270. Аверьянов, В.М. Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм [Текст] / В.М. Аверьянов. -Новосибирск: Издательство СО РАН. - 2004. -472 с.

271. Арфкен, Г. Математические методы в физике [Текст] / Г. Арфкен. - М.: - Атомиздат. -1970. – 712 с.
272. Курош, А.Г. Курс высшей алгебры [Текст] / А.Г. Курош. - М.: «Наука». -1968. -432 с.
273. Ларионов, А.Н. Ультразвук и вращательная вязкость нематических жидких кристаллов [Текст] / А.Н. Ларионов, Д.Л. Богданов, В.В. Чернышев, Н.Н. Ларионова // Вестник ВГУ. Серия: физика, математика, 2006, -№1. – С. 51 - 58.
274. Александров, А. А. Уравнение для коэффициента динамической вязкости в области существования жидкой и газовой фаз воды. Обоснование выбранной формы уравнения [Текст] / А.А. Александров, А.Б. Матвеев //ТВТ. – 1998. - том 36, выпуск 5. – С. 719–723.
275. Антониченко, В.Я. Основы физики воды [Текст] / В.Я. Антониченко, А.С. Давыдов, В.В. Ильин В.В. - Киев: - Наукова думка. - 1991. -672с.
276. Айзенберг, Д., Кауцман В. Структура и свойства воды [Текст] / Д. Айзенберг, В. Кауцман. - Ленинград: -Гидрометеиздат. – 1975. - 280 с.
277. Голубев, И.Ф., Кияшова В.П., Перельштейн И.И., Парушин Е.Б. Теплофизические свойства аммиака [Текст] / И.Ф Голубев, В.П. Кияшова, И.И. Перельштейн, Е.Б. Парушин. - М.: - Изд. Стандартов. – 1978. – 265 с.
278. Биккин, Х.М. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика [Текст] / Х.М. Биккин, И.И. Ляпилин. – Екатеринбург. – УрО РАН. –2009.- 500с.
279. Malbrunot, P. Experimental bulk viscosities of argon, krypton, and xenon near their triple point [Текст] / P. Malbrunot, A. Boyer, E. Charles // Phys. Rev. A. – 1983. - Vol. 26, No 3. – PP. 1523-1534
280. Тихонов, А. Н. Уравнения математической физики [Текст] /А.Н. Тихонов, А.Н. Самарский. -м.: - Наука. -1977. -735 с.
281. Зельдович, Я.Б. Высшая математика для начинающих физиков и техников [Текст] / Я.Б. Зельдович, Н.И. Яглом. –М.:, ФМЛ. – 1973. – 478с.
282. Гардинер, К.В. Стохастические методы в естественных науках [Текст] /К.В. Гардинер. – М.; - Мир. – 1986.
283. Kirkpatrick, T.R. Time correlation functions and transport in dense liquids

[Текст] / T.R. Kirkpatrick // *Kinam.* – 1987. - A7. - P. 121-134.

284. Кристенсен, Р. Введение в теорию вязко упругости [Текст] / Р. Кристенсен. – М.: - Мир. – 1974. – 338 с.

285. Форстер, Д. Гидродинамические флуктуации, нарушения симметрии и корреляционные функции [Текст] / Д. Форстер. – М.: - Атомиздат. - 1980. – 288. - с.

286. Асоев, А. Исследование явления переноса и релаксации в плотных многоатомных газах [Текст] / А. Асов // Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата физ.-мат. наук. - МОПИ, Москва. - 1984. -16 с.

287. Фогельсон, Р.Л. Температурная зависимость вязкости [Текст] /Р.Л. Фогельсон, Е.Р. Лихачёв //ЖТФ. - 2001. – Том 71. – С. 128-131.

288. Голосницкая, М.М. Экспресс контроль вязкости жидкостей [Текст] /М.М. Голосницкая, М.М. Мордасов // Вестник. Томского государственного технического университета. - 2011. - Е.17, №2. –С. 313 – 320.

289. Smith, W.R. Analytical representation of the Percus-Yavick hard sphere radial distribution function [Текст] / W.R Smith, D. Henderson //Mol. Phys. – 1970. - 19, N3. - P.441-446.

290. Дембелова, Т.С. исследование вязкости полиэтилсилоксановых (ПЭС) жидкостей при малых градиентах скорости течения [Текст] / Т.С. Дембелова, А.Б. Церенжапова, А.А. Церымжитова, Б.Б. Бадмаев //Вестник Восточносибирского государственного университета технологии и управления. – 2013. - № 1(40). - С.5-8.

291. Malomuzh, N.P. Shear Viscosity and Self-Diffusion in Water [Текст] / N.P. Malomuzh // Russ. J. Phys. Chem. At. – 2022. -96(7). –pp. 1404 – 1414.

292. Маломуж, Н.П., Шакун К.С. Коллективные составляющие процесса самодиффузии в жидкостях [Текст] / Н.П. Маломуж, К.С. Шакун // УФН. -2021. Т.191, №2. – С. 163-183.

293. Маломуж, Н.П., Кластерная структура воды и её аргоноподобное уравнение состояния [Текст] / Н.П. Маломуж // RENSIT (РЭНСИТ). -2020. -12, №1. - С. 39-48.

294. Chechko, V. E. Surprising peculiarities of the shear viscosity for water and alcohols [Текст] / V.E. Chechko, V.Y. Gotsulskiy, N.P. Malomuzh //JML.- 2020. - 318(11). - 114096
295. Беляев Б.А. Исследование методом импедансной спектроскопии допированных ионным сурфактантом жидких кристаллов [Текст] / Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, А.Н. Масленников. // Физика твёрдого тела. – 2014. – Т.56, вып.7. – С. 1403 - 1410.
296. Kawamura Y. Anomalous Ultrasonic Absorption and Dispersion of Nematic Liquid Crystals near the Clearing Point [Текст] / Y. Kawamura, E. Maeda, K. Okano and Sh. Iwayanagi. // Japanese journal of Applied Physics. 1973. – Vol. 12, №10. – P.1510 – 1521.
297. Sokalski K. The microscopic theory of nematic and other similar liquid crystalline phases: theory of nematicli [Текст] /K. Sokalski //Acta Physica Polonica. – 1986/- Vol. A70. № 8.- P. 737- 760.
298. Ruijgrok Th. W. A theory for nematic liquid crystals [Текст] /Th/ w/ Ruijgrok, K. Sokalski // Physica. – 1982.- 111A. – P. 45 – 64/
299. Thoen, J. Sound velocity measurements in Liquid argon as a function of Pressure and Temperature [Текст] / J. Thoen, E. Vangeel, W. Van Dael // Physics, 1969, 45, N3, p.339-356.
300. Мазур, В.А. Аналитическая модель радиальной функции распределения Леннард-Джонсоновских жидкостей [Текст] / В.А. Мазур, Ю,А. Почкин // Струк. химия. -1986 - 27, №5, с. 144-145.
301. Barker, J.A. Perturbation Theory and Equation of state for liquids: The Square-well potential [Текст] / J.A. Barker, D. J. Henderson // Chem. Phys. – 1967. - 47, N 8.- P. 2856-2861.
302. Стратонович, Р.Л. О флуктуациях в жидких кристаллах вблизи перехода жидкая фаза – нематическая фаза [Текст] / Р.Л. Стратонович // ЖЭТФ, - 1976. –Т. 70, вып 4. – С.1290 – 1299.
303. Беляев, В.В. Влияние нецентросимметричности мезогенных молекул на макроскопические свойства нематических жидких кристаллов. [Текст] / В.В.

Беляев, А.А. Герасимов, М.Ф. Гребенник, Н.Л. Лисецкий //ЖЭТФ. – 1986. – Т. 86, вып. 3 – С.955 – 962.

304. Герасимов, А.А. Ориентационные упорядочение в жидких кристаллах в приближении молекулярного поля с модифицированным видом модельного потенциала [Текст] / А.А. Герасимов, Л.Н. Лисецкий // Физика твердого тела. - 1983. – Т. 25, № 3. – С. 872 – 874.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Публикации в рецензируемых журналах

1–А. Абдурасулов, А.А. О неравновесной статистической функции распределения асимметричных жидкостей [Текст] / А.А. Абдурасулов. //Доклады Академии наук Республики Таджикистан. –1998. – Т. ХLI, №3–4. – С.36–41.

2–А. Абдурасулов, А.А. Об уравнениях обобщенной гидродинамики асимметричных жидкостей [Текст] / А.А. Абдурасулов // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. –1999. – Т. ХLII, №10. С. 42–45.

3–А. Абдурасулов, А.А. К статистической теории явления диффузии в асимметричных жидкостях [Текст] / А.А. Абдурасулов, Ф. Нормуродов, Ф.К. Муродов // Вестник педагогического университета (сер. ест. наук). – 1999. №7. С. 46–51.

4–А. Абдурасулов, А.А. К теории динамических диффузионных процессов в асимметричных жидкостях [Текст] / А.А. Абдурасулов, Ф.К Муродов //Доклады Академии наук Республики Таджикистан. –2002. – Т.ХLV, № 10. – С. 12–16.

5–А. Абдурасулов, А.А. Об асимптотических поведении коэффициентов самодиффузии в асимметричных жидкостях. [Текст] / А.А. Абдурасулов, Ф. Нормуродов, Ф. Муродов // Вестник педагогического университета (сер. ест. наук). – 2002. №3. – С. 30–33.

6–А. Абдурасулов, А.А. К статистической теории динамических вязкоупругих процессов в асимметричных жидкостях [Текст] / А.А.

Абдурасулов // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. - 2002 г., т. XLV, № 9, с. 36–41.

7–А. Абдурасулов, А.А. До статистичної теорії динамічних процесів у молекулярних рідинах. [Текст] / А.А. Абдурасулов // Вісник Київського нац. Унів. ім. Т. Шевченка (сер. Фізика), 2002, №4, с. 52–56.

8–А. Абдурасулов, А.А. К теории динамических диффузионных процессов в асимметричных жидкостях [Текст] / А.А. Абдурасулов, Муродов Ф. // Докл. АН РТ. – 2002. – т.45, №10. – С. 12–16.

9–А. Абдурасулов, А.А. О вязкоупругих коэффициентах асимметричных жидкостей при динамических процессах [Текст] / А.А. Абдурасулов, А. Рахими // Докл. АН РТ. – 2003. Т. XLVI, № 10. – С. 18–22.

10–А. Абдурасулов, А.А. К статистической теории релаксационных процессов в асимметричных жидкостях [Текст] / А.А. Абдурасулов, С. Одинаев, Ф. Муродов // Украинский физический журнал. – 2005. – Т.15, №7. – С. 669 – 677.

11–А. Абдурасулов, А.А. К статистической теории явлений переноса и релаксации в асимметричных жидкостях [Текст] / А. Рахими, Н.Б. Шоайдаров // Вестник Таджикского национального университета (научный журнал). – 2006. Т. 31, №5. – С. 103–108.

12–А. Абдурасулов, А.А. К молекулярной теории динамических процессов массопереноса в асимметричных жидкостях [Текст] / А.А. Абдурасулов // Вестник технического университета. 2008. – №1. – С. 18 – 23.

13–А. Абдурасулов, А.А. Общие формулы для коэффициентов переноса и соответствующие им модулей упругостей в жидкостях с молекулами произвольной формы [Текст] / А.А. Абдурасулов, М.И. Салахутдинов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2009. – вып. 4 (30). – С. 26–36.

14–А. Abdurasulov, A.A. Dispersion of dynamic modules of elasticity of simple liquids for different types of decay of flow relaxations [Текст] / S. Odinaev, A.A. Abdurasulov // Journal of Molecular Liquids. – 2012. – N 176. – PP. 79–85.

15–А. Абдурасулов, А.А. Исследование коэффициентов сдвиговой и объемной вязкости многоатомных жидкостей в зависимости от параметров

состояния [Текст] / С. Одинаев, А.А. Абдурасулов // Укр.физ.журн. – 2013. – Т. 58, №9. – С.827–835.

16–А. Abdurasulov, A. Research of the Shear and Volume viscosity coefficients in multiatomic Liquids and their dependences on the state Parameters [Текст] / S. Odinaev, A.A. Abdurasulov // Ukr. J. Phys.–2013. –Vol. 58, No 9. – PP. 827–835.

17–А. Абдурасулов, А.А. Изучение закона соответственных состояний вязких свойств классических жидкостей [Текст] / С. Одинаев, А.А. Абдурасулов // Теплофизика высоких температур. – 2013.–Т.51, №4. – С. 1–8.

18–А. Abdurasulov, A. Study of the Law of Corresponding States of Viscous Properties of Classical Liquids [Текст] / S. Odinaev S., Abdurasulov A. // High Temperature. 2013. Vol. 51. No. 4, pp. 1–8

19–А. Абдурасулов, А.А. Общие аналитические выражения для динамических вязкоупругих коэффициентов жидкостей с произвольными формами молекул [Текст] / А.А. Абдурасулов // Политехнический вестник, Серия: Интеллект. Инновация. Инвестиция. – 2016. – № 4(36),. – С. 19–25.

20–А. Абдурасулов, А.А. О динамических вязкоупругих свойствах некоторых простых моделей асимметричных жидкостей [Текст] / А.А. Абдурасулов, А. Рахими, Н.Б. Шоайдаров // Вестник Тадж. Нац. Унив. – 2016. – № 1/3(200). – С. 113–116.

21–А. Абдурасулов, А.А. Исследование зависимости вязкоупругих параметров жидкого аргона от плотности, температуры и частоты [Текст] /А.А. Абдурасулов, А. Рахими. // Вестник Тадж. Нац. Унив. – 2016. – № 1/3(200). – С. 83–88.

22–А. Абдурасулов, А.А. Метод неполного термодинамического потенциала для нематических жидких кристаллов [Текст] /А.А. Абдурасулов, А.Д. Абдурасулов, С. Одинаев. //Политехнический вестник. Серия: интеллект, инновация, инвестиции. –2019. –№4(48). – С.12–16.

23–А. Абдурасулов, А.А. О вкладе динамики изменения внутренних давлений в вязкоупругие свойства асимметричных жидкостей [Текст] / Н.Б.

Шоайдаров, А.А. Абдурасулов, А.Д. Абдурасулов, С. Одинаев // Политехнический вестник, Серия: Интеллект. Инновация. Инвестиция 2020. – № 4(52). – С. 20–25.

24–А. Абдурасулов, А.А. Об аномальном поведении теплоёмкости нематических жидких кристаллов при переходе в изотропную фазу [Текст] / А.А. Абдурасулов, А.Д. Абдурасулов, С. Одинаев. // Политехнический вестник, Серия: Интеллект. Инновация. Инвестиция. –2020. –№ 4(52). –С.7–12.

25–А. Абдурасулов, А.А. О вкладе ближнего ориентационного и радиального порядка молекул в теплоёмкость изотропной фазы нематических жидких кристаллов [Текст] / С. Одинаев, А.А. Абдурасулов, А.А. Абдурасулов. // Известия НАН Таджикистана. –2022. –№2(187). – С. 37–48.

26–А. Абдурасулов, А.А. Исследование вращательных релаксационных процессов и ориентационных вязкоупругих свойств нематических жидких кристаллов [Текст] / А.А. Абдурасулов, Д.А. Абдурасулов, С. Одинаев. // Политехнический вестник, Серия: Интеллект. Инновация. Инвестиция. –2022. – №1(57). – С.19–24.

27–А. Абдурасулов, А.А. Молекулярно–статистическое исследование ориентационных упругих свойств нематических жидких кристаллов [Текст] / С. Одинаев, Д.А. Абдурасулов, А.А. Абдурасулов. // Доклады НАН Таджикистана. –2022. –Том 65. –№3–4. – С. 210–219.

28–А. Абдурасулов А.А. О динамическом переносе массы в жидкостях с произвольными формами молекул [Текст] / А.А. Абдурасулов, Д.А. Абдурасулов, Ф.Р. Азизуллоев // Политехнический вестник, Серия: Интеллект. Инновация. Инвестиция. –2023. –№4(64). – С.7–15.

29–А. Абдурасулов А.А. О динамических вязкоупругих свойствах нематических жидких кристаллов в широком диапазоне изменения частоты возмущения [Текст] / А.А. Абдурасулов, Д.А. Абдурасулов, Н.Б. Шоайдаров // Политехнический вестник, Серия: Интеллект. Инновация. Инвестиция. –2022. – №4(60). – С. 20–24.

30–А. Абдурасулов А.А. О характере спектра времен релаксации в простых

жидкостях [Текст] / А.А. Абдурасулов // Доклады АН Тадж. ССР. – 1991. – Т.34, №10. -С. 628 - 631

31–А. Абдурасулов А.А. Об оптимальном выборе радиальной функции распределения для простых жидкостей [Текст] / А.А. Адхамов, С. Одинаев, А.А. Абдурасулов. // Докл. АН. Тадж. ССР. –1989. –Том 32. –№8. – С.521–524.

32–А. Абдурасулов, А.А Исследование частотной дисперсии сдвиговой вязкости жидких азота и кислорода в зависимости от температуры [Текст] /С. Одинаев, А.А. Абдурасулов, Х.М. Мирзоаминов, Д. Акдодов // Докл. АН. РТ. – 2011. –Том 54, №7. – С.549–554.

Публикации в материалах конференции и в других изданиях

33–А. Абдурасулов, А.А. Термодинамика и статистическая гидродинамика нематических жидких кристаллов [Текст] /А.А. Абдурасулов. // В заключительном отчёте по теме «Исследование структуры и акустические свойства жидких кристаллов» инв. № Б.902532 14.04. 81. - ФТИ имени С.У. Умарова. – Душанбе 1981. - 17 с.

34–А. Абдурасулов, А.А. Статистическая теория релаксационных процессов и явлений переноса в простых и асимметричных жидкостях [Текст] / А.А. Абдурасулов // В заключительном отчёте по теме «Исследовать кинетические и резонансные свойства твёрдых тел (конденсированные системы) Инв. № 02860011086, ФТИ имени С.У. Умарова. – Душанбе. - 1986. – С.122–144.

35–А. Абдурасулов, А.А. Структурная релаксация и термоупругие свойства простых жидкостей [Текст] / А.А. Абдурасулов // В заключительном отчёте по теме «Построит микроскопическую теорию фазовых переходов в дефектных кристаллах и жидкостях при наличии внешних воздействий». ГН № 01.07.003382. ФТИ имени С.У. Умарова. – Душанбе. - 1999. – С. 113–180

36–А. Абдурасулов, АА. О связи поступательной и вращательной диффузии в анизотропных жидкостях [Текст] / А.А. Абдурасулов. // Тезисы доклады Республиканской конференции молодых учёных. Душанбе. – 1982. – С. 56-57.

37–А. Абдурасулов, А.А. Оиди оператори статистикии ғайримувозинати

системаҳои асимметрии [Текст] / А.А. Абдурасулов // Фишурдаи маърузаҳои конференсияи илмӣ байналмилалӣ «Физикаи муҳитҳои конденсӣ» бахшида ба 50–солагии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон» 24–25 июни соли 1997. ДДМТ. Душанбе. – С. 49.

38–А. Абдурасулов, А.А. Об уравнениях обобщенной гидродинамики асимметричных сред [Текст] / А.А. Абдурасулов // Тезисы доклады Международной конференции «Физика конденсированного состояния» посвящённое 70–летию академика А.А. Адхамова., 3–4 сентября 1998г. – ФТИ имени С.У. Умарова. -Душанбе. - С. 10.

39–А. Абдурасулов, А.А. О статистической теории явления самодиффузии в некоторых моделях асимметричных жидкостей [Текст] / А.А. Абдурасулов, Ф. Муродов. // Материалы научно–теоретической конференции профессорско–преподавательского состава ТГНУ посвящённое «Дню науки». -Душанбе. - 2000.– С. 24.

40–А. Абдурасулов, А.А. О характере времён релаксации в асимметричных жидкостях [Текст] / А.А. Абдурасулов, Ф. Муродов // Материалы-научно–практической конференции профессорско –преподавательского состава ТГНУ посвящённое «Дню науки». – Душанбе. - 2001. – С. 32.

41–А. Абдурасулов, А.А. К статистической теории вязкоупругих процессов в асимметричных жидкостях [Текст] / А.А. Абдурасулов // Тезисы доклады Международной конференции «Физики конденсированного состояния. 11–12 октября 2001г. – - Душанбе. - С. 78.

42–А. Абдурасулов, А.А. О статистической теории упругих свойств асимметричных сплошных сред [Текст] / А.А. Абдурасулов // Тезисы научно–теоретической конференции посвящённое 50–лети Таджикского национального университета. - Душанбе, 1998г. – С. 56.

43–А. Абдурасулов, А.А. К статистической теории явления диффузии и релаксационных процессов в молекулярных жидкостях [Текст] / А.А. Абдурасулов, Ф. Муродов // Сб. научных трудов Налогово – правового института. – Душанбе. – 2002. – №2. – С. 11–16.

44–А. Абдурасулов, А.А. Молекулярная теория явления переноса и релаксации в сложных асимметричных жидкостях [Текст] / А.А. Абдурасулов, Ф. Нормуродов, Ф. Муродов / В сб. научных статей, посвященный 30 – лети физического факультета ТГПУ им. К. Джураева. - Душанбе. – 2002. – С. 127–135.

45–А. Абдурасулов, А.А. Динамические процессы массопереноса в асимметричных жидкостях [Текст] / А.А. Абдурасулов. // В заключительном отчёте по теме: «Разработать способы выращивания новых сегнето-, пьезоэлектрических и сверхпроводящих кристаллов, исследовать их свойства и выдать рекомендации по их применению». ФТИ имени С.У. Умарова. - (1999–2003), ГР № 000 000 671. - Душанбе. -10 с.

46–А. Абдурасулов, А.А. О статистической теории релаксационных процессов и явлений переноса в некоторых моделях асимметричных жидкостей [Текст] / А.А. Абдурасулов. // Тезисы докладов Международной конференции по физике конденсированного состояния и экологических систем». 5–6 октября 2004г. ФТИ имени С.У. Умарова. – Душанбе. – С. 12.

47–А. Абдурасулов, А.А. Исследование динамических коэффициентов массопереноса в некоторых упрощенных моделях асимметричных жидкостей [Текст] / А.А. Абдурасулов, Ф. Муродов // Тезисы докладов международной конференции по физике конденсированного состояния и экологических систем». 5–6 октября 2004 г. ФТИ имени С.У. Умарова. Душанбе. – С.28–30.

48–А. Абдурасулов, А.А. О динамических коэффициентах вязкости асимметричных жидкостей [Текст] /А.А. Абдурасулов, А. Рахими А. // Тезисы докладов международной конференции по физике конденсированного состояния и экологических систем». 5–6 октября 2004 г. - ФТИ имени С.У. Умарова. Душанбе. – С. 30–31.

49–А. Adurasulov, A.A. On molecular theory of dynamic processes of mass in asymmetric liquids [Текст] / А.А. Adurasulov, S. Odinaev, F. Murodov. // Abstracts 3rd International conference Physics of Liquids matter: modern problems. May 27–31, 2005, Kyiv, Ukraine. – P.58.

50–А. Абдурасулов, А.А. О динамическом коэффициенте диффузии

жидкого аргона [Текст] / А.А. Абдурасулов, Ф. Муродов, А. Рахими. //Материалы Международной конференции «Вклады Авиценны и Эйнштейна в развитии естествознания», посвящённая 100–летию СТО Эйнштейна. 7 ноября 2005 г. Хатлонский госуниверситет имени Н. Хисрава. – Курган-Тюбе. – С.15–21.

51–А. Абдурасулов, А.А. Численный расчет значения коэффициента внутреннего трения жидкого аргона [Текст] / [Текст] / А.А. Абдурасулов, Ф. Муродов, А. Рахими. //Материалы Международной конференции «Вклады Авиценны и Эйнштейна в развитии естествознания», посвящённая 100–летию СТО Эйнштейна, 7 ноября 2005 г. Хатлонский госуниверситет имени Н. Хисрава. – Курган-Тюбе. – С. 21–23.

52–А Абдурасулов, А.А. О характере вращательных релаксационных процессов в нематических жидких кристаллах [Текст] / А.А. Абдурасулов, Ф. Нормуродов, Ф. Муродов, А. Рахими. //Тезисы докладов Научно–теоретической конференции «Современные проблемы физики и астрофизики» посвящённое 100–летию СТО и 40–летию Физического факультета ТГНУ. –2005. Душанбе. – С. 58–59.

53–А. Абдурасулов, А.А. О вкладе ориентационного взаимодействия молекул в уравнении состояния асимметричных жидкостей [Текст] /А.А. Абдурасулов, Ф. Нормуродов, Ф. Муродов, А. Рахими. // Тезисы докладов научно–теоретической конференции «Современные проблемы физики и астрофизики» посвящённое 100–летию СТО и 40–летию Физического факультета Таджикского национального университета. – 2005. – Душанбе. С.69

54–А. Абдурасулов, А.А. О частотных асимптотиках вязкоупругих коэффициентов ассиметричных жидкостей [Текст] / А.А. Абдурасулов, А. Рахими // Материалы международной конференции по физике конденсированного состояния и экологических систем, 30–31 октября 2006г. – ФТИ имени С.У. Умарова. – Душанбе. - С.50–51.

55–А. Абдурасулов, А.А. Некоторые вопросы статистической теории явлений переноса и релаксации в асимметричных жидкостях при динамических процессах [Текст] / А.А. Абдурасулов, А. Рахими // Материалы II Международной научно–практической конференции «Перспективы развития

науки и образования в XXI веке». ч. 2. 15–16 марта 2007. - ТТУ им. ак. М.С. Осими, - Душанбе. – С. 56–60.

56–А. Абдурасулов, К статистической теории вязкоупругих свойств асимметричных жидкостей. [Текст] / А.А. Абдурасулов, А. Рахими, Н, Б, Шоайдаров // Материалы III Международной научно–практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке». 22–24 мая 2008 г. - ТТУ им. ак. М.С. Осими. – Душанбе. – С. 265–268.

57–А. Абдурасулов, А.А. О динамических коэффициентах переноса нематических жидких кристаллов [Текст] / А.А. Абдурасулов, М.И. Салахутдинов // Тезисы VII Международной конференции «Лиотропные жидкие кристаллы и наноматериалы», 22–25 сентября 2009г. - Иваново (Россия), – С. 59.

58–А. Abdurasulov, A.A. About determination of coefficient of the friction and times of the relaxation of simple liquids [Текст] / S. Odinaev, Kh. Mirzoaminov, A.A. Abdurasulov. // Abstracts International Conference Physics of Liquids matter: modern problems. May 21–24, 2010. - Kyiv, Ukraine. – P. 105.

59–А. Abdurasulov, A.A. Investigation of frequency dispersion of the viscosity coefficient of simple liquids depending on the thermodynamic parameters of a state [Текст] / S. Odinaev, A. Abdurasulov, Kh Mirzoaminov. // Abstracts. EMLG–JMLG Annual Meeting 2010: Complex liquids. Modern trends in exploration, understanding and application. September 5–9, 2010. - Lviv, Ukraine. – PP. 38–39.

60–А. Abdurasulov, A.A. On determination of the of frequency dispersion of shear viscosity of simple liquids in dependence of nature of relaxation currents [Текст] / S. Odinaev, A. Abdurasulov, N. Sharifov. // Abstracts. EMLG/JMLG Annual Meeting: New outlook on molecular liquids; from short scale to long scale dynamics. 11–15 September 2011. - Warshaw, Poland. – P.83.

61–А. Abdurasulov, A.A. Investigation of the law of corresponding states for the viscous properties of classical liquids [Текст] / S. Odinaev, A. Abdurasulov, Kh. Mirzoaminov // Abstracts. EMLG/JMLG Annual Meeting: Molecular association in fluid faces and at fluid interfaces. 5–9 September 2012. - Eger, Hungary. P. 81

62–А. Абдурасулов, А.А. Об одном подходе в молекулярной теории

динамических вязкоупругих свойств простых жидкостей [Текст] / А.А. Абдурасулов, А. Рахими, Н.Б. Шоайдаров. // Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования», Часть – 2. 3–4 ноября 2016. - ТТУ им. ак. М.С. Осими, Душанбе. – С. 113–116.

63–А. Абдурасулов, А.А. Коэффициент внутреннего трения и исследование динамических вязкоупругих свойств простых жидкостей. [Текст] / А.А. Абдурасулов, А. Рахими, Н.Б. Шоайдаров. // Известия Таджикского отделения Международной Академии наук высшей школы. Душанбе, 2016, – №1. – С. 36–42.

64–А. Абдурасулов, А.А. О вращательной вязкости нематических жидких кристаллов [Текст] / А.А. Абдурасулов, А. Рахими, Д.А. Абдурасулов. // Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования», Часть – 2. 3–4 ноября 2016г. - ТТУ им. ак. М.С. Осими. Душанбе. – С. 116–120.

65–А. Абдурасулов, А.А. Исследование изохорной вязкости простых моделей асимметричных жидкостей [Текст] / А.А. Абдурасулов, С. Одинаев, Н.Б. Шоайдаров. // Материалы Международной конференции “Проблемы современной физики” (посв. 110 лети ак. С.У. Умарова и 90 лети ак. А.А. Адхамова). ФТИ имени С.У. Умарова. - Душанбе. – 2018. –С. 92-94.

66–А. Абдурасулов, А.А. К термодинамике жидких кристаллов вблизи точки фазового перехода нематический жидкий кристалл–изотропная жидкость [Текст] / Абдурасулов А.А., Абдурасулов Д.А., Шоайдаров Н.Б. // Научные труды Инженерной академии Республики Таджикистан. – Душанбе. – 2019. – С. 61–65.

67–А. Абдурасулов, А.А. Локальные законы сохранения и вязкоупругие свойства асимметричных жидкостей [Текст] / А.А. Абдурасулов, Н.Б. Шоайдаров, Д.А. Абдурасулов. // Материалы Международной научно-практической конференции «Электроэнергетика Таджикистана: проблемы и пути их решения». 19 декабря 2019г. - Филиал МЭИ в г. Душанбе. – С. 250–255.

68–А. Абдурасулов, А.А. Об аномальном поведении теплофизических

параметров нематических жидких кристаллов вблизи фазового перехода НЖК–ИЖ [Текст] / А.А. Абдурасулов, Д.А. Абдурасулов, С. Одинаев. // Материалы Международной научно–практической конференции «Электроэнергетика Таджикистана: проблемы и пути их решения». 19 декабря 2019. - Филиал МЭИ в г. Душанбе. – С. 237–242.

69–А. Абдурасулов, А.А. К теории вращательных релаксационных процессов и динамических вязкоупругих свойств нематических жидких кристаллов [Текст] / А.А. Абдурасулов, Д.А. Абдурасулов, С. Одинаев. //Материалы международной научно–практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых учёных «Мухандис–2019». Часть 1, естественные науки. ТТУ имени академика М.С. Осими. – Душанбе. – 2019, С.78–84.

70–А. Абдурасулов, А.А. О связи термических и калорических параметров нематических жидких кристаллов вблизи точки фазового перехода НЖК–ИЖ [Текст] / А.А. Абдурасулов, Д.А. Абдурасулов, С. Одинаев. //Материалы научно–практической конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния и ядерной физики». 19 февраля 2020 г. - Таджикский национальный университет. - Душанбе. – С. 106–109.

71–А. Абдурасулов А.А. О вкладе флуктуации ориентационного порядка в аномальном поведении теплоёмкости нематических жидких кристаллов [Текст] /А.А. Абдурасулов, Д.А. Абдурасулов, С. Одинаев. // Материалы научно–практической конференции на тему «Современные проблеммы физики конденсированного состояния и ядерной физики» 19 февраля 2020 г., - Таджикский национальный университет. - Душанбе. – С.110–113.

72–А. Абдурасулов, А.А. К молекулярной теории теплоёмкости изотропной фазы нематических жидких кристаллов [Текст] / А.А. Абдурасулов, Н.Б. Шоайдаров, Д.А. Абдурасулов. //Материалы Международной научно–практической конференции «Электроэнергетика Таджикистана. Проблемы энергосбережения, энергоэффективности и использования возобновляемых источников энергии». 29–30 апреля 2021 г. – филиал МЭИ в н. Душанбе. - С.

312–317.

73–А. Абдурасулов, А.А. Исследование зависимости коэффициентов ориентационной деформации нематических жидких кристаллов от температуры и давления [Текст] / А.А. Абдурасулов, Д.А. Абдурасулов, Н.Б. Шоайдаров. //Материалы международной научно–практической конференция «Технические науки и инженерное образование для устойчивого развития», часть 1. 12–13 ноября 2021г. - ТТУ им. акад. М.С. Осими. -Душанбе. – С.158–161

74–А. Абдурасулов А.А. Релаксационные процессы и динамические вязкоупругие свойства неполярных жидкостей [Текст] /А.А. Абдурасулов Д.А. Абдурасулов, С. Одинаев. // Материалы международной научно–практической конференции «Технические науки и инженерное образование для устойчивого развития» Часть 1. 12–13 ноября 2021 г.- ТТУ им. ак. М.С. Осими. – Душанбе. – С.110–113.

75–А. Абдурасулов, А.А. О вкладе перекрёстных релаксационных процессов в динамические вязкоупругие свойства полярных жидкостей [Текст] / А.А. Абдурасулов, Д.А. Абдурасулов, Н.Б. Шоайдаров // Материалы международной научно–практической конференции. «Технические науки и инженерное образование для устойчивого развития». Часть–1. Естественные и гуманитарные науки. 12–13 ноября 2021г. - ТТУ им. ак. М.С. Осими. – Душанбе. – С. 180–186.

76–А Абдурасулов, А.А. Исследование термических релаксационных процессов в многоатомных жидкостях [Текст] / А.А. Абдурасулов, Н.Б. Шоайдаров, Д.А. Абдурасулов. //Материалы Республиканской научно–практической конференции “Наука–основа инновационного развития”. Раздел фундаментальные науки. ТТУ им. ак. М.С. Осими. - Душанбе. –2022. – С.298–302.

77–А. Абдурасулов А.А. Статистическое описание динамических вязкоупругих свойств жидкостей с произвольными формами молекул. 1. Жидкие системы со сферическими молекулами [Текст] / С. Одинаев, А.А. Абдурасулов, Д.А. Абдурасулов. //Материалы VIII Международной конференции «Современные проблемы физики». 21–22 октября 2022г.- ФТИ

имени С.У. Умарова. - Душанбе, – С. 22–27.

78–А. Абдурасулов, А.А. Статистическое описание динамических вязкоупругих свойств жидкостей с произвольными формами молекул. 2. Простые модели нематических жидких кристаллов [Текст] / С, Одинаев, Д.А. Абдурасулов, А.А. Абдурасулов. // Материалы VIII Международной конференции «Современные проблемы физики». 21–22 октября 2022г.- ФТИ имени С.У. Умарова. - Душанбе, – С. 30–35.

79–А. Абдурасулов, А.А. К статистической теории динамических вязкоупругих свойств многоатомных жидкостей [Текст] / А.А. Абдурасулов, Н.Б. Шойдаров, Д.А. Абдурасулов. // Материалы VIII Международной конференции «Современные проблемы физики», 21–22 октября 2022г.- ФТИ имени С.У. Умарова. - Душанбе, - С.134–139.

80–А. Абдурасулов, А.А. О вкладе давления в динамические вязкоупругие свойства нематических жидких кристаллов [Текст] / А.А. Абдурасулов, Д.А. Абдурасулов, Р.С. Яздонкулов, В.Т. Бехбудов. // Материалы VIII Республиканской научно–практической конференции «Наука основа инновационного развития», апрель 2023г. - ТТУ им. акад. М.С. Осими. – Душанбе. - С. 78–83.

81–А. Абдурасулов, А.А. О связи коэффициентов диффузии и внутреннего трения в жидкостях с произвольными формами молекул [Текст] / А.А. Абдурасулов, Д.А. Абдурасулов, Ф.Р. Азизуллоев. // Материалы VIII Республиканской научно–практической конференции «Наука основа инновационного развития». апрель 2023г. - ТТУ им. акад. М.С. Осими,– Душанбе. - С.74–78.

82–А. Абдурасулов, А.А. О температурной зависимости теплоёмкости нематических жидких кристаллов в окрестности точки фазового перехода НЖК–ИЖ [Текст] / А.А. Абдурасулов, Д.А. Абдурасулов, Н.Б. Шойдаров. // Материалы научно–практической конференции «Развитие и достижения физической науки в годы независимости». 25-26 августа 2023 г. -ФТИ им. С.У. Умарова. – Душанбе. – С. 40–43.

83–А. Абдурасулов, А.А. Частотная дисперсия динамических вязкоупругих коэффициентов многоатомных жидкостей [Текст] / А.А. Абдурасулов, Д.А. Абдурасулов, Н.Б. Шоайдаров. // Тезисы международной конференция «Современные технологии научного приборостроения и информационно–измерительных систем», 23 июня 2023г. - Научно–технологический центр уникального приборостроения Российской Академии наук. - Москва – С. 188–189.

84–А. Абдурасулов А.А. О температурной зависимости теплоёмкости нематических жидких кристаллов в изотропной окрестности точки фазового перехода НЖК – ИЖ [Текст] / А.А. Абдурасулов, Д.А. Абдурасулов, // Тезисы международной конференция «Современные технологии научного приборостроения и информационно–измерительных систем», 23 июня 2023г. - Научно–технологический центр уникального приборостроения Российской Академии наук. - Москва с. 186–187.

85–А. Абурасулов А.А. О вкладе движении центра инерции молекул нематических жидких кристаллов в диффузионном переносе массы [Текст] / А.А. Абдурасулов, Д.А. Абдурасулов, Ф.Р. Азизуллоев. // Материалы Международной научной конференции «Физические и технические науки в пространстве СНГ». Душанбе, ФТИ им. С.У. Умарова. 29–30 ноября 2024г. – С. 24–29.

86 – А. Абдурасулов, А.В. О диффузионно-волновых механизмах переноса массы в асимметричных жидкостях [Текст] / А.А. Абдурасулов // Материалы 14 Международной теплофизической школы (МТФШ-14) «Теплофизические исследования и возобновляемая энергетика». 9-10 декабря 2024г. ТТУ им. ак. М.С. Осими.-Душанбе-Тамбов-Казань. – С. 139-143.