НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.У.УМАРОВА

На правах рукописи

УДК: 532.2; 534.7.

Шоайдаров Насратшо Бороншоевич

МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ ОДНОАТОМНЫХ И МНОГОАТОМНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Диссертация
на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук по специальности
1.3.8- физика конденсированного состояния

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
доцент Абдурасулов Анвар
Абдурасулович

Душанбе - 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Введение. ……. 4

ГЛАВА I. ОБЗОР СОСТОЯНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ……. 13

1.1. Обзор экспериментальных работ по вязкоупругим свойствам жидкостей ……... 13

1.2. Современное состояние молекулярно-статистической теории релаксационных процессов и вязкоупругих свойств жидкостей …… 22

ГЛАВА II. УРАВНЕНИЯ ГИДРОДИНАМИКИ СЛОЖНЫХ АСИММЕТРИЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ЛОКАЛЬНО-РАВНОВЕСНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ…….. 41

2.1. Молекулярно-статистическая модель сложных асимметричных жидких систем……..... 41

2.2. Временная эволюция (уравнение баланса) плотности динамических величин, неравновесного состояния ассиметричных жидкостей…….. 45

2.3.Приближение локально–равновесного статистического ансамбля …. 49

ГЛАВА III. НЕРАВНОВЕСНАЯ МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЖИДКОСТЕЙ. СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ ОБОБЩЁННОЙ ГИДРОДИНАМИКИ МНОГОАТОМНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ……..... 56

3.1. Вывод уравнения обобщённой (релаксационной) гидродинамики для многоатомных жидкостей…….. 56

3.2. Характерные времена и физические механизмы внутренних термических релаксационных процессов в жидкостях ……..…… 61

3.3. Исследование динамических вязкоупругих свойств одноатомных жидкостей…… 63

3.4. Численные расчёты зависимости динамических вязкоупругих параметров жидкого аргона от температуры, плотности и частоты……... 71

ГЛАВАIV. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЯЗКО-УПРУГИХ ПАРАМЕТРОВ МНОГОАТОМНЫХ ЖИДКО-СТЕЙ……. 83
4.1. Определение упрощённых выражений для динамических вязкоупругих параметров многоатомных жидкостей……..... 83
4.2.Исследование динамических вязкоупругих свойств неполярных многоатомных жидкостей..... 87
4.3.Исследование динамических вязкоупругих свойств полярных многоатомных жидкостей..... 100
Заключение ……. 107
Литература…… 111

Введение

Актуальность темы. Жидкое состояние является одним из самых распространённых и широко используемых состоянием вещества. Основным характерным свойством жидкостей является их текучесть. Поэтому, при практических применениях жидкостей во многих случаях на первый план выходят необходимость знания, определяющие их текучесть вязкоупругие свойства.

При технических эксплуатациях, в естественных условиях нахождения жидкости подвергаются различного рода внешним воздействиям, и в большинстве случаев находятся в неравновесном динамическом состоянии. Исследования показывают, что свойства и значении вязкоупругих параметров жидкостей, при высокоинтенсивных и высокочастотных динамических процессах существенно отличаются от их аналогичных свойств, при медленных и равновесных процессах и зависят, как от частоты внешнего вомущения, так и от природы происходящих в них внутренних релаксационных процессов.

Установлено, что теоретические исследования динамических вязкоупругих свойств жидкостей с учётом особенностей их молекулярной структуры и вкладов, происходящих в них внутренних релаксационных процессов, можно успешно реализовать только на основе строгих методов статистической теории жидкого состояния.

Исходя из этого, обобщение и развитие молекулярно-статистической теории динамических процессов в жидких системах, изучение и анализ механизмов, происходящих в них внутренних релаксационных процессов, определение вклада последних в динамические вязкоупругие свойства жидкостей в широком диапазоне изменения параметров состояния и частоты внешнего возмущения является актуальной задачей теории жидкого состояния и определена как основное содержание настоящей диссертационной работы.

Состояние вопроса. Несмотря на существующие трудности, молекулярно-статистическая теория жидкостей успешно развивается. Заметные ре-

зультаты достигнуты в статистической теории равновесного состояния жидкостей [1,2]. Здесь, проблема установление связь между равновесными термодинамическими параметрами жидкостей с особенностями их молекулярной структуры в общем виде решена.

Сформулированы и развиваются в нескольких направлениях и теория неравновесных процессов в жидкостях [2-4]. В представлении жидкостей, как рыхлых твёрдых тел, получило широкое развитие «дырочная» теория или теория «свободного объёма» жидкостей в различных разновидностях [3].

С обнаружением в жидкостях наличия ближнего радиального порядка стала бурно развиваться теория коррелятивных функций и связанный с ней метод кинетических уравнений [4].

В последние годы, наряду с другими статистическими методами для описания неравновесных свойств жидких систем, успешно применяется и метод неравновесных функции распределения (НФР) молекул [5]. По мнению многих исследователей этот метод не содержит некоторые ограничения, присущих другим методам молекулярно-статистического описания неравновесных свойств жидкостей и его можно применять для описания сложных асимметричных жидких систем [6].

Вместе с этим, многие вопросы статистической теории динамических необратимых процессов в жидкостях, особенно в сложных многоатомных жидких системах, остаются открытыми. Развитые для простых жидкостей статистические теории не могут учитывать связанные с формой и ориентацией молекул свойства сложных жидкостей.

В связи с этим, в качестве основной цели диссертационной работы была определена **обобщение и использование метода НФР для исследования динамических вязкоупругих свойств сложных многоатомных жидкостей с учётом особенностей угловых ориентаций сложных молекул и вкладов, происходящих в жидкостях внутренних термических релаксационных процессов, в широком диапазоне изменения термодинамических параметров состояния и частоты внешнего возмущения**.

Для реализации этой цели было запланировано решение следующих основных задач:

-**корректировка и применение** обобщённого для описания сложных асимметричных жидкостей НФР [5,6] для исследования динамических вязкоупругих свойств многоатомных жидкостей;

-**вывод** замкнутой системы уравнения обобщённой (релаксационной) гидродинамики для описания динамических вязкоупругих свойств сложных многоатомных жидкостей;

-**определение** общих аналитических выражений для динамических коэффициентов вязкостей и соответствующих им динамических модулей упругости, корректно учитывающих вклады структуры жидкостей и характера происходящих в них внутренних термических релаксационных процессов;

-**выбор** равновесных параметров, **создание** алгоритмов вычисления на ЭВМ и проведение численных расчётов зависимостей динамических вязкоупругих параметров конкретных моделей одноатомных, двухатомных и многоатомных жидкостей от термодинамических параметров состояния и частоты внешнего возмущения.

Объектами исследования являются динамические вязкоупругие свойства одноатомных и многоатомных жидкостей.

В качестве основных методов исследования были избраны **метод НФР**, методы численных расчётов на ЭВМ и другие методы.

Научная новизна полученных в диссертации результаты. Впервые:

-**получена** замкнутая система уравнения обобщённой гидродинамики для компонент тензоров вязких напряжений, позволяющая исследовать динамические вязкоупругие свойства многоатомных жидкостей с учётом вкладов происходящих в них термических релаксационных процессов;

- **проведён** детальный анализ молекулярные механизмы внутренних термических релаксационных процессов и **установлено**, что все происходящие в рассматриваемой модели жидкости релаксационные

процессы определяются через три основные релаксационные процессы - трансляционные (τ_{tt}), вращательные (τ_{rr}) и интерференционные (τ_{tr});

- **получены** упрощённые аналитические выражения для динамических вязкоупругих параметров жидких систем, в которых обмен энергией между одинаковыми степенями свободы молекул происходит гораздо быстрее, чем обмен энергией между различными степенями свободы (т.е. при $, \tau_{tt}, \tau_{rr} \ll \tau_{tr}$); **показано**, что полученные результаты с учётом только трансляционных релаксационных процессов удовлетворительно описывают динамические вязкоупругие свойства простых одноатомных жидкостей;

-**исследованы** динамические вязкоупругие свойства жидких систем, где обмен энергией между различными степенями свободы происходит быстрее, чем обмен энергией между одинаковыми степенями свободы, т.е. когда ($\tau_{tt}, \tau_{rr} \gg \tau_{tr}$); **получены** упрощённые аналитические выражения, которые учитывают вклады всех трёх релаксационных процессов и позволяют описать динамические вязкоупругие свойства сложных многоатомных жидкостей;

-**рассмотрены** асимптотические поведения динамических вязкоупругих параметров жидкостей при предельно низкочастотных и предельно высокочастотных динамических процессах и **показано**, что при низкочастотных процессах ($\nu\tau \to 0$) динамические вязкоупругие свойства жидкостей описываются низкочастотными значениями коэффициентов вязкостей, а при высокочастотных процессах ($\nu\tau \to \infty$) значениями высокочастотных модулей упругости жидкости; **установлено**, что в одноатомных жидкостях имеет место одна релаксационная область с характерным временем релаксации τ_{tt}, а в многоатомных жидкостях имеет место, как минимум, две релаксационные области с характерными временами релаксации τ_{tr} и $\tau_{эф} = \frac{10\tau_{tr}{}^2(\tau_{tt}+\tau_{rr})}{3\,\tau_{tt}\tau_{rr}}$.

-**составлен** алгоритм и проведен численные расчёты зависимости динамических вязкоупругих параметров одноатомных жидкостей (жидкого

аргона), неполярных многоатомных жидкостей (жидкого азота и жидкого кислорода), и полярных многоатомных жидкостей (воды и жидкого амиака) от температуры и плотности; **выявлена** определяющая роль взаимодействия молекул в формировании динамических вязкоупругих свойств всех типов рассматриваемых моделей жидкостей;

Практическая значимость результатов подтверждается возможностью их использования для оценки и определения значении вязкоупругих и других теплофизических характеристик простых и многоатомных жидкостей при различных динамических процессах. Полученные численные результаты расширяют базу данных о вязкоупругих свойствах рассмотренных жидкостей в различных условиях эксплуатации.

Аналитические выражения и численные значения коэффициентов внутреннего трения и характерных времён релаксации могут быть использованы для анализа и определения и других теплофизических параметров простых и многоатомных жидкостей, в том числе акустических параметров.

Материалы диссертации могут быть использованы докторантам, аспирантам, соискателям, магистрам и студентам старших курсов физических, физико-химических и технологических специальностей, при выполнении ими научных и дипломных работ.

Выносимые на защиту положения:

-замкнутую систему уравнения обобщённой (релаксационной) гидродинамики для компонент тензоров напряжений, обусловленных поступательными (t), вращательными (r) степенями свободы несферических молекул и их взаимодействием (tr, rt) ;

-общие и упрощённые аналитические выражения для динамических коэффициентов вязкостей и динамических модулей упругости, корректно учитывающих особенности структуры и вклады происходящих в одноатомных и многоатомных жидкостях внутренних термических релаксационных процессов;

-аналитические выражения и результаты исследования молекулярных механизмов, происходящих в простых и многоатомных жидкостях внутренних термических релаксационных процессов;

-результаты анализа асимптотического поведения динамических вязкоупругих параметров многоатомных жидкостей в областях предельно высоких и предельно низких частотах внешнего возмущения;

-алгоритм вычислений и результаты численного расчёта зависимости динамических вязкоупругих параметров аргона, азота, кислорода, аммиака и воды от температуры, плотности и частоты внешнего возмущения.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены на: Международной научной конференции «Физика конденсированного состояния» (Душанбе , 2004); 3rd International Conference PLMMP (Kyiv, 2005); международной конференции «Физика конденсированного состояния и экологических систем» (Душанбе 2004, 2006): научно-теоретической конференции «Современные проблемы физики и астрофизики», посвящённой 100-летию СТО Эйнштейна и 40-летию физического факультета ТГНУ (Душанбе, 2005); международной конференции «Вклады Авиценны и Эйнштейна в развитии естествознания», посвящённой 100-летию СТО Эйнштейна (Курган-Тюбе (Таджикистан), 2005); научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава Таджикского государственного национального университета (Душанбе, 2006);
III международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (ТТУ, Душанбе 2008); V международной конференции «Современные проблемы физики», (Душанбе, 2011); VIII международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (ТТУ, Душанбе, 2016); республиканской научно-практической конференции «Проблемы металлургии Таджикистана и пути их решения» (Душанбе, 2016.); научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы».(Душанбе 2018); VI Международной конференции

«Современные проблемы физики. (Душанбе, 2018,); международной научно-практической конференции «Энергетика Таджикистана: актуальные проблемы и пути их решения», (Филиал МЭИ, Душанбе, 2019); международной научно-практической конференции «Электроэнергетика Таджикистана. Проблемы энергосбережения, энергоэффективности и использования возобновляемых источников энергии». (филиал МЭИ, Душанбе, 2021); международной научно-практической конференции «Технические науки и инженерное образование для устойчивого развития». (ТТУ, Душанбе,2021); научных физических семинарах Таджикского национального университета, Физико-технического института имени С.У. Умарова НАН Таджикистана, Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими.

Личный вклад соискателя является определяющим в сборе информации, составление обзора, проведение численных расчётов и оформления диссертации. Часть систем уравнений обобщённой гидродинамики, позволяющей исследовать динамические вязкоупругие свойства многоатомных жидкостей, общие аналитические выражения для динамических коэффициентов вязкостей и динамических модулей упругости получены диссертантом.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 18 работах, 4 из которых в журналах из Перечня ВАК РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка цитированной литературы. Диссертация изложена на 123 страницах машинописного текста, включая 20 рисунков, 12 таблиц и список литературы из 128 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, определены цели и задачи диссертационной работы, анализирована состояния изученности исследуемых в диссертации проблем, сформулированы научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе анализирована литературные информации по экспериментальному и теоретическому исследованию вязкоупругих свойств жидкостей. Основное внимание уделено тем экспериментальным и теоретическим работам, в которых рассматриваются вклады термических релаксационных процессов в вязкоупругие свойства жидкостей.

Во в**торой главе** приведены основные понятия и принципы статистического описания сложных жидких систем. Определена физическая модель рассматриваемой жидкой системы и набор динамических величин, определяющие неравновесного состояния жидкости. В рамках пренебрежении вкладов диффузионных и термоупругих свойств жидкости на их вязкоупругие свойства сформулирована замкнутая система обобщённой гидродинамики для компонент тензоров напряжений, которые позволяют исследовать динамические вязкоупругие свойства многоатомных жидкостей. В локально-равновесном приближение определены статические модули упругости многоатомных жидкостей.

В третей главе определена явные выражения релаксационных источников, проведена детальный анализ входящих в них времён релаксации. Показано, что все характерные времена, имеющиеся в жидкости термические релаксационные процессы, выражаются через характерные время три основных релаксационных процессов– трансляционных (τ_{tt}), вращательных (τ_{rr}) и перекрёстных (интерференционных) (τ_{tr}). Для упрощения исходных уравнений рассматривается жидкая система, где обмен энергия между одинаковыми степенями свободы молекул происходит гораздо быстрее, чем обмен энергией между различными степенями свободы, т.е. где выполняется условие $\frac{\tau_{tt}}{\tau_{tr}}, \frac{\tau_{rr}}{\tau_{rt}}, \ll 1$, Полученные упрощённые результаты, где определяющую роль играют трансляционные релаксационные процессы используются для исследования динамических вязкоупругих свойств, простых одноатомных жидкостей (жидкого аргона)

В четвертой главе рассматривается жидкая система, в котором перекрёстный обмен энергией между поступательными и вращательными степе-

нями свободы происходит быстрее, чем обмен энергией между одинаковыми степенями свободы молекул, и где выполняется условие $\frac{\tau_{\mathrm{tt}}}{\tau_{\mathrm{tr}}}, \frac{\tau_{\mathrm{rr}}}{\tau_{\mathrm{tr}}} \gg 1$. Полученные упрощённые результаты используются для исследования динамических вязкоупругих свойств неполярных и полярных многоатомных жидкостей. Показана, что в динамические вязкоупругие свойства многоатомных жидкостей вносят вклад все три вышеуказанных релаксационных процессов.

Исследована закономерности частотной зависимости динамических вязкоупругих коэффициентов многоатомных жидкостей. Установлено, что в определении вязкоупругих свойств жидкостей при низкочастотных процессах определяющую роль играют вязкие, а при высокочастотных процессах упругие свойства жидкостей. Показано, что в кривых частотной дисперсии динамических вязкоупругих параметров многоатомных жидкостей имеет место как минимум две релаксационные области, связанные с характерными временами релаксации τ_{tr} и $\tau_{\text{эф}} = \frac{10\tau_{tr}{}^{2}(\tau_{tt}+\tau_{rr})}{3\,\tau_{tt}\tau_{rr}}$. В заключении приведены основные результаты и выводы диссертации.

ГЛАВА I. ОБЗОР СОСТОЯНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ

1.1. Обзор экспериментальных работ по вязкоупругим свойствам жидкостей

Жидкое состояние является самым распространённым состоянием вещества и его главная характерная черта- текучесть. Основной физический параметр, определяющий текучесть жидкости, является вязкость. При перемещении тела в жидкой среде, при движении жидкостей в трубах или каналах, при использовании жидкостей в качестве смазочных материалов и во многих других случаях на первый план выходит необходимость знания вязкоупругих свойств жидкостей. Видимо, поэтому вязкоупругие свойства жидкостей изучены более подробно, чем их диффузионные или теплопроводящие свойства [35-47].

Проблема определения вязкости жидкостей с давних времён привлекала внимание учёных, что в итоге привело к разработке различных экспериментальных методов её измерения. Ещё на основе работы Стокса [38], приведшего к установлению зависимости силы вязкого трения от скорости движения была предложена экспериментальная методика определения коэффициента вязкости жидкости по методу падающего шарика

$$\eta = \frac{d^2(\rho_{ш}-\rho_{ж})g}{18u_\infty}, \tag{1.1}$$

где d – диаметр шарика, $\rho_{ш}$ и $\rho_{ж}$ – соответственно, плотности шарика и жидкости, u_∞- установившаяся скорость падения шарика. В литературе имеется различные модификации этого подхода.

Большое распространение получил и «капиллярный метод» определения вязкости жидкостей, который основывается на законе Пуазейля и вязкость в нём определяется формулой

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8QL}, \tag{1.2}$$

где Q – количество жидкости, протекающей через капилляр в единицу времени, R и L – радиус и длина капилляра, соответственно, Δp - разность давлений на концах капилляра. На сегодняшний день разработаны и используются различные современные методы экспериментального определения вязкости жидкостей, (механические, акустические, резонансные, электронные и т.д.), которые позволяют говорить о достоверности полученных экспериментальных результатов.

На основе измерения вязкости жидкостей в различных условиях накоплен огромный экспериментальный материал, который показывает, что с ростом температуры вязкость жидкостей уменьшается, а с ростом давления и плотности, за немногими исключениями, их вязкость растёт.

При изменении температуры, которую сравнительно легко можно осуществить на эксперименте, вязкость жидкостей может изменяться в сотни раз. Например, при понижении температуры жидкости превращаются в аморфные твёрдые тела с почти бесконечными значениями вязкости, а в области испарения их вязкость становится совсем незначительной. Поэтому температурная зависимость вязкости жидкостей, как правило, больше привлекала внимание учёных и была изучена более подробно, чем её зависимость от других параметров состояния [35-37, 39-41].

Заметим, что многочисленные экспериментальные результаты указывают на различные физические механизмы вязкости в жидкостях и газах. Вязкость жидкостей уменьшается с ростом температуры, тогда как вязкость газов с ростом температуры увеличивается. Вязкость - это внутреннее физическое свойство сплошной среды, которое характеризует степень передачи скорости движения от слоя к слою. В газах передача импульса от слоя к слою осуществляется движением и столкновением молекул и при этом молекулы пересекают слои газа. В жидкостях энергия взаимодействия молекул преобладает над энергией их теплового движения. Передача импульса от слоя к слою в жидкостях, по большей части, происходит посредством взаимодействия молекул, находящихся в разных слоях жидкости.

Ещё в 19 веке Торп и Роджер [36] указали на нелинейный характер зависимости вязкости жидкостей от температуры и для этого ими была предложена эмпирическая формула

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)^{-1}, \tag{1.3}$$

где η_0 - значение коэффициента вязкости исследуемой жидкости при температуре 0 °C, α, β - характерные параметры данной жидкости, определяемые из эксперимента.

Андраде в работе [39] в начале 20 века показал экспоненциальный характер зависимости вязкости жидкостей от температуры

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{\varepsilon}{kT}}, \tag{1.4}$$

где ε- положительная постоянная.

Бачинский [35,36], исследуя температурную зависимость вязкости жидкостей, для вязкости предложил формулу

$$\eta = \frac{C}{V - \omega}, \tag{1.5}$$

где C и ω – постоянные для данной жидкости параметры, определяемые экспериментально. Формула Бачинского явную зависимость от температуры не содержит. По мнению Бачинского, при нагревании жидкости расширяются, что приводит к росту межмолекулярного расстояния и ослаблению сил взаимодействия. Поскольку вязкость жидкостей главным образом определяется взаимодействием молекул, то ослабление такого взаимодействия приводит к снижению вязкости жидкостей. В итоге Бачинский именно таким механизмом объясняет падение вязкости жидкостей с ростом температуры.

Исследования температурных зависимостей коэффициента вязкости жидкостей при постоянной плотности в работах [40,41] также указывают нелинейный характер зависимостей $\eta(T)$.

В литературе встречаются различные феноменологические выражения для вязкости, показывающие нелинейную её зависимость от температуры. В частности, в [42] с учётом структурных особенностей жидкости (ассоциро-

ванная или не ассоциированная) для коэффициента вязкости получено выражение

$$\eta = \eta_0 A_{CT} \rho^{\frac{5}{2}} T^{\frac{1}{2}} e^{\frac{n\,T_k}{2.8\,T}}, \tag{1.6}$$

которое одновременно описывает его зависимость и от плотности ρ. Здесь η_0 и A_{CT}- не зависящие от температуры и плотности параметры жидкости, n- число молекул в группе (ассоциации), $T_к$ – температура кипения жидкости. В принципе, почти все экспериментальные результаты указывают на слабый нелинейный рост вязкости с ростом плотности и почти линейный рост с увеличением давления [43,44].

Исследования показывают, что зависимость вязкости от давления неодинакова для различных жидкостей, так, вязкость жидкостей с более сложной формой молекул более чувствительна к изменению давления [35, 36]. С увеличением давления до некоторого значения (2-3 тысячи атмосфер) вязкость жидкостей растёт почти линейно, а при более высоких давлениях гораздо быстрее [35].

В работе [45] проведено исследование зависимости вязкости от температуры и давления. Результаты исследования сопоставлены с результатами молекулярной динамики. Важным моментом для нас в этой работе является утверждение, что температурную зависимость вязкости можно правильно описать, пользуясь модельным потенциалом парного межмолекулярного взаимодействия Леннарда–Джонса типа (6-11) и (6-12).

Установление закономерностей влияния механизма межмолекулярного взаимодействия на вязкоупругие свойства жидкостей даёт предпосылку для теоретического моделирования, а в ряде случаев и синтеза, жидкостей с заданными вязкоупругими свойствами на основе их молекулярной структуры.

В плане зависимости вязкоупругих свойств жидкостей от их молекулярной структуры представляет интерес и серия классических работ А.З. Голика с сотрудниками [46,47], где исследована связь низкочастотной сдвиговой вязкости жидкостей с их молекулярной структурой, сжимаемостью и

другими молекулярными параметрами жидкостей. Было показано, что жидкости, имеющие одинаковые коэффициенты вязкости (изовязкостные), обладают одинаковыми ближними порядками в расположении молекул, т.е. обладают одинаковыми структурами.

В целом, большинство экспериментов показывают резкое температурное снижение вязкости жидкостей $\eta(T)$, её слабый и сложный рост с плотностью $\eta(\rho)$ и почти линейный рост с давлением $\eta(P)$.

Однако в большинстве из экспериментальных методов (вискозиметрия, методы падающих и вращающихся шаров, цилиндров, колец) главным образом измеряется сдвиговая вязкость. Вместе с тем, известно, что жидкие системы обладают и объёмной вязкостью, которая возникает при объёмном сжатии или расширения жидкостей и связана с взаимодействием молекул.

Ещё Кнезер [48] указал на возникновение объёмной вязкости в результате обмена энергии (взаимодействия) между внешними и внутренними степенями свободы молекул в многоатомных газах.

Одним из основных методов исследования объёмной вязкости жидкостей, являются акустические методы [49-54]. Объёмная вязкость здесь опреде-ляется по так называемому “сверхстоксовскому” поглощению акустических волн. Согласно теории Стокса, поглощение акустических волн происходит, главным образом, за счет вязкости (сдвиговой) и теплопроводности жидкос-тей. Если измеренное поглощение акустических волн окажется больше этого классического поглощения, определенного Стоксом, тогда полагают, что это избыточное поглощение обусловлено именно объемной вязкостью.

В качестве иллюстрации зависимости вязкости от структуры и взаимодействия молекул можно указать на тот факт, что в сложных жидких системах, например, в жидких кристаллах, имеет место 5 и большее число видов вязкостей [55].

Литовец с сотрудниками [56], раздельно измеряя скорость и поглощение сдвиговых и продольных акустических волн в вязких жидкостях, выдели-

ли вклады сдвиговой и объемной вязкостей в акустические свойства жидкостей. Их исследования показали, что области релаксации сдвиговой и объёмной вязкостей совпадают, а характер зависимостей объёмной вязкости от температуры, давления и плотности качественно такой же, как в случае сдвиговой вязкости.

По мнению авторов, [57], в сложных органических жидкостях (например, в хлопковом масле) при частотах около 30 МГц релаксирует только сдвиговая вязкость. Объёмная вязкость, по их утверждению, полностью релаксирует до этой области частот. Другими словами, области релаксации сдвиговой и объёмной вязкостей разнесены друг от друга. Релаксация объёмной вязкости происходит в более низкой части спектра частот.

В большинстве источников указывается, что совпадение или разделение областей дисперсии сдвиговой и объёмной вязкостей связаны с особенностями молекулярной структуры и механизмами протекающих в жидкостях внутренних релаксационных процессов. В жидкостях, где преобладают структурные релаксационные процессы с непрерывным спектром характерного времени релаксации, области дисперсии сдвиговой и объёмной вязкостей 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.

Разделение вкладов сдвиговой и объёмной вязкости позволяет исследовать и характер зависимости каждого из них от термодинамических параметров состояния, в частности от температуры, плотности и давления. Как было отмечено, характеры зависимостей η_S и η_V от термодинамических параметров состояния качественно одинаковые. Вместе с тем, в работе [58] указывается, что температурные и плотностные зависимости объёмной вязкости выражены более сильно, чем таковые для сдвиговой вязкости. В этой же работе отмечается незначительный рост вязкости некоторых жидкостей с увеличением температуры при низких фиксированных плотностях. В подтверждение этого в работе [59], ссылаясь на другие источники, утверждается, что при

изохорных процессах (при неизменной плотности) вязкость жидкостей с ростом температуры увеличивается по закону $\eta = A\sqrt{T}$, где A-характерный для данной жидкости коэффициент пропорциональности. Теоретически аналогичные результаты были получены в [14,60]. Видимо, это связано с тем, что при постоянном объёме (плотности), взаимодействие молекул не может изменятся, жидкостный механизм вязкости не работает, а увеличение температуры приводит к усилению столкновений и преобладает при этом газовый механизм вязкости. В результате происходит росту вязкости с увеличением температуры жидкости.

В работах [61,62] исследованы частотные зависимости вязкоупругих коэффициентов некоторых спиртов и растительных масел. Показано, что с увеличением частоты вязкость жидкостей уменьшается, а модуль упругости растёт. В [61] ещё показано, что при некоторой частоте кривые частотных зависимостей коэффициента вязкости и модуля упругости жидкости пересекаются. Выше этой частоты преобладают упругие, а ниже вязкие свойства исследуемых жидкостей. Определены и значения характерных времён релаксации рассматриваемых жидкостей. Аналогические результаты на основе теоретических численных расчётов получены в работе [60].

В [63] исследованы температурные и плотностные зависимости времён релаксации, объёмной вязкости и высокочастотного модуля объёмной упругости жидкостей с потенциалами типа мягких сфер и Леннард-Джонса. Показано, что время релаксации объёмной вязкости жидкостей из мягких сфер монотонно уменьшается с увеличением плотности и монотонно увеличивается с ростом температуры.

В [64] с использованием акустического метода определена объёмная вязкость воды в температурном интервале от 7^0C до 50^0C. Установлено, что объёмная вязкость воды примерно в три раза больше, чем её сдвиговая вязкость и измеренные спектры затухания при этом согласуются с теоретически предсказанными.

В [65] предложен метод определения объёмной вязкости воды по измерениям длительности импульса вынужденного рассеяния Мандельштамма - Бриллюэна (ВРМБ) и показано, что объёмная вязкость играет важную роль в определении ширины линии Мандельштамма-Бриллюэнского рассеивания света.

В [66] введено понятие молекулярная вязкость. Показано, что учёт дисперсии электромагнитных волн в полярных жидкостях и анализ спектров деполяризованного молекулярного рассеяния света в них позволяют получить температурную зависимость коэффициента сдвиговой молекулярной вязкости. Отмечено, что во многих органических жидкостях при поглощении ультразвука вклад коэффициента объёмной вязкости больше, чем коэффициента сдвиговой вязкости.

В [67] проведены экспериментальные исследования по определению скорости и коэффициента поглощению ультразвука в диэтилсилоксане в зависимости от температуры и частоты. Исследования в диапазоне частот от 4 до 63 МГц и интервале температур от 293 К до 348 К показывают почти одинаковую зависимость коэффициентов объёмной и сдвиговой вязкостей от температуры и частоты.

До недавнего времени исследователи утверждали, что упругие свойства жидкостей проявляются в областях предельно высоких частот-выше 10^{10} Гц, где жидкие системы веду себя почти как упругое твёрдое тело. Последние годы появилась серия работ, где утверждается, что сдвиговые упругие свойства жидкостей проявляются и при довольно низких частотах порядка 10^5 Гц [68-78]. Физическая суть этих работ заключается в том, что они полагают существование неустойчивых временных локальных структурных элементов в жидкостях в состоянии покоя и при очень слабых градиентах в структуре. Взаимодействие этих структур (многие называют их кластерами) стимулирует возникновение сдвиговых напряжений. Схема эксперимента в этих работах не сложная. На горизонтальную поверхность кварцевой пластинки наносят толстый слой жидкости, покрытый сверху устойчивой твёр-

дой 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 далее определяются их соответствующие параметры.

Очевидно, что причиной релаксации и дисперсии вязкоупругих параметров жидкости в таких низких областях частот должны быть более крупные, чем молекулы жидкости структурные образования. В этих работах, например, [71,75,78], для физического объяснения экспериментальных результатов используется кластерная модель структуры жидкостей. В работе [77] утверждается возникновение неустойчивых локальных структур в жидкостях в состоянии покоя при очень малых градиентах скорости течения, которые разрушаются при больших градиентах скорости или ламинарном течении жидкостей. Согласно экспериментальных результатов этих работ, значение эффективной вязкости при слабых градиентах скорости в десятки раз больше её табличного значения, которое измеряется при больших градиентах в обычных экспериментах.

Исследование вязкоупругих свойств нефти при более низких частотах (0,5, 5, 50 Гц) проведено в работе [79]. Была установлена линейная зависимость комплексного модуля сдвига от амплитуды сдвиговых возмущений, которая возможна при линейной зависимости величин вязкоупругих характеристик от модуля деформации среды.

Из анализа и сопоставления публикаций последних лет следует, что, если раньше поиск новых вязкоупругих свойств и новых закономерностей связи вязкоупругих свойств с другими параметрами жидкостей исследовались в областях высоких частот, сейчас такие исследования по большей части стали проводится в областях низких частот возмущений.

1.2. Современное состояние молекулярно-статистической теории релаксационных процессов и вязкоупругих свойств жидкостей

Под релаксационными процессами подразумевают широкий круг явлений, сопровождающих физические системы при возвращении их к равновесному состоянию. Согласно законам термодинамики, любая замкнутая изолированная система, предоставленная самой себе, в конечном итоге приходит к состоянию, которое называется тепловым равновесием, из которого самопроизвольно выйти не может. В состояние теплового равновесия в термодинамической системе между её внешними и внутренними параметрами состояния устанавливаются определённые соотношения, описывающиеся уравнениями состояния.

Если под действием какого-либо внешнего возмущения внешние параметры системы испытывают внезапные изменения, другие параметры системы не успевают также мгновенно изменяться и принимать значения, соответствующие изменённому значению этого внешнего параметра. Для этого требуется определённое время. Процесс восстановления нового равновесного соотношения между параметрами состояния системы после изменение их под действием внешнего возмущения, называется релаксационным процессом [74]. Время, в течение которого устанавливается новое равновесное соотношение между параметрами состояния, называется временем релаксации процесса.

Релаксируют все параметры системы (объем, температура, параметр порядка, вязкость, функции распределения молекул и т.д.). Однако значения характерных времён, происходящих в жидкостях релаксационных процессов по данным различных параметров, характеризующих состояние системы, разные. Например, время установления равновесного распределения энергии по поступательным степеням свободы молекул (равновесное распределение Максвелла по скоростям) составляет порядка τ_t~10^{-13} c. Это время, в течение

которого избыточный импульс, полученный молекулами на границе раздела фаз жидкость-окружающая среда от внешнего возмущения, перераспределяется между поступательными степенями свободы других молекул жидкости. Это самое короткое время релаксации молекулярного масштаба в жидкостях. Согласно существующим оценкам, в газах для установления равновесия по поступательным степеням свободы достаточно несколько столкновений молекул [81,82].

Первое простое объяснение внутренних релаксационных процессов было дано Кнезером [48]. Как было отмечено в первом разделе, причину возникновения объёмной вязкости он видел в обмене энергии между внешними и внутренними степенями свободы молекул газов. При этом поступательные и вращательные степени свободы он относил к внешним, а колебательные, электронные и другие степени свободы к внутренним.

Релаксационные процессы тесно связаны со структурой и взаимодействием молекул жидкости [56,83,84]. Например, если молекулы жидкости многоатомные, то они обладают поступательными, вращательными, колебательными, ориентационными, электронными и другими степенями свободы. Избыточная энергия, полученная под действием внешнего возмущения одной степени свободы молекул, перераспределяется между другими степенями свободы до тех пор, пока не установится равнораспределение энергии по всем степеням свободы. При равновесном распределении энергии между степенями свободы каждой свободной степени молекул соответствует тепловая энергия $\frac{1}{2}k_{\text{Б}}\text{T}$. Релаксационные процессы, связанные с перераспределением энергии между различными степенями свободы молекул жидкости, называются термическими релаксационными процессами [83].

Перераспределение энергии и установление равновесия между поступательными степенями свободы молекул, называется трансляционным релаксационным процессом, а установление равновесия между вращательными

степенями свободы (в некоторых работах установление равновесия между поступательными и вращательными степенями свободы [82]) – вращательным релаксационным процессом.

Значения характерного времени вращательной релаксации на один-два порядка больше, чем время трансляционной релаксации. В работе [82] на основе данных, полученных ультраакустическими методами, для газов даётся соотношение τ_r~(5-300)τ_t. Меньшее значение соответствует тяжёлым газам (тяжелее N_2), большее - лёгким газам, например, водороду. Следовательно, для тяжёлых газов характерное время трансляционной и вращательной релаксации почти одного и того же порядка. Возможно, такие соотношения между характерными временами трансляционной и вращательной релаксации справедливы и для жидкостей.

Обмен энергией и установление равновесия между различными степенями свободы называются перекрёстными релаксационными процессами с характерными временами релаксации τ_{rt} и τ_{tr}. Утверждается, что такие перекрёстные релаксационные процессы становятся существенными для жидких систем со сложной формой молекул и не всегда $\tau_{rt} = \tau_{tr}$.

В известной работе Мандельштама Л.И. и Леонтовича М.А. [84] даётся более общее описание релаксационных процессов в жидкостях. Здесь внутреннее состояние жидкой системы, характеризуется некоторым внутренним параметром ξ, значение которого при равновесии ξ_0. Релаксационное уравнение приращения этого параметра записывается в виде

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = -\frac{\xi - \xi_0}{\tau}, \tag{1.7}$$

где τ - характерное время релаксации параметра ξ.

Решая уравнение (1.7) относительно Фурье-образа ξ, получим выражение

$$\xi(\nu) = \frac{\xi_0}{1 + i\nu\tau}. \tag{1.8}$$

Решая уравнение (1.7) относительно $\xi(t)$, находим закономерность временного изменения этого внутреннего параметра

$$\xi(t) = \xi_0(1 + e^{-\frac{t}{\tau}}). \tag{1.9}$$

Заметим, что правая часть уравнения (1.7) называется релаксационным источником, который изменению ξ по времени даёт необратимый характер. Например, если ξ представляет функцию распределения молекул жидкости *f*, источник типа $I_{\text{Б}} = -\frac{f-f_0}{\tau}$ называется релаксационным источником типа Батнагара и обеспечивает необратимость уравнения изменения *f* по времени, и превращает её в кинетическое уравнение [15].

Все приведённые выше релаксационные процессы типа (1.7) - (1.9) называются релаксационными процессами с одним характерным временем релаксации. Бывают жидкие системы, где имеют место несколько релаксационных процессов с различными характерными временами релаксации. Например, как было отмечено в первом разделе, сдвиговые и объёмные вязкости релаксируют с разными временами релаксации.

В рамках современных представлений жидкие системы, в отличие от плотных газов, обладают радиальной структурой. Под действием внешнего возмущения не только происходит передача и распределение избыточной энергии между степенями свободы молекул жидкости, но и нарушается (деформируется) существующая равновесная структура жидкости. Процесс восстановление новой равновесной структуры называется структурным релаксационным процессом. Характер и механизм структурных релаксационных процессов несколько отличаются от 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 [19,76]. В жидкостях, даже простых, могут иметь место структурные релаксации с характерными временами релаксации [76,80,81]. Многие авторы «перескоковую» релаксацию в

«дырочной» модели жидкостей, точнее время оседлой жизни молекулы в радиальной структуре, относят к структурной релаксации.

Отличить характерное время термической и структурной релаксаций друг от друга можно по их температурной зависимости [85, 86]. Характерное время термических релаксационных процессов с ростом температуры увеличивается, а характерное время структурных релаксационных процессов с ростом температуры уменьшается.

Однако не все возможные релаксационные процессы, происходящие в жидких системах, проявляются сразу и одновременно. Это зависит от характера внешнего воздействия и от структурных свойств жидкостей. Например, если в жидкой системе существуют возможные релаксационные процессы с характерными временами $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 < \cdots < \tau_i < \cdots < \tau_n$ и на систему действует периодическое возмущение с частотой ν, то в поведении неравновесных характеристик системы проявляются и дают вклад те релаксационные процессы, для которых выполняется условие $\nu\tau_i \sim 1$. В таких жидких системах остальные низкочастотные релаксационные процессы с характерными временами релаксации $\tau_n >> \tau_i$ считаются замороженными, а высокочастотные ($\tau_n << \tau_i$) - отрелаксировавшими. Значения динамических релаксирующих характеристик жидкости в области $\nu\tau_i \sim 1$ будет зависеть от частоты внешнего воздействия ν.

В качестве иллюстрации рассмотрим классический пример-частотную зависимость некоторого связанного с внутренними релаксационными процессами теплофизического параметра жидкой системы $A(\xi)$. Пусть, этим параметром будет изохорная теплоёмкость многоатомной жидкости $C_V(\nu)$) [49-51]. Тогда $\mathrm{C}_V(0) = \lim\limits_{\nu\to 0} \mathrm{C}_V(\nu)$ и $\mathrm{C}_V(\infty) = \lim\limits_{\nu\to\infty} \mathrm{C}_V(\nu)$ называются предельными низкочастотными и высокочастотными значениями динамической величины $\mathrm{C}_V(\nu)$ (см. рис. 1).

Легко показать, что

$C_V(0) = C_V^{п}(0) + C_V^{в}(0)$, $C_V(\infty) = C_V^{п}(\infty)$, а $C_v(\nu) = C_v^{п}(\nu) + C_v^{в}(\nu)$ (1.10)

где $C_V^{п}$ - часть теплоёмкости жидкости приходящая на поступательные (внешние) степени свободы, а $C_V^{в}$ – часть, приходящая на внутренние степени свободы многоатомных молекул. Соотношения

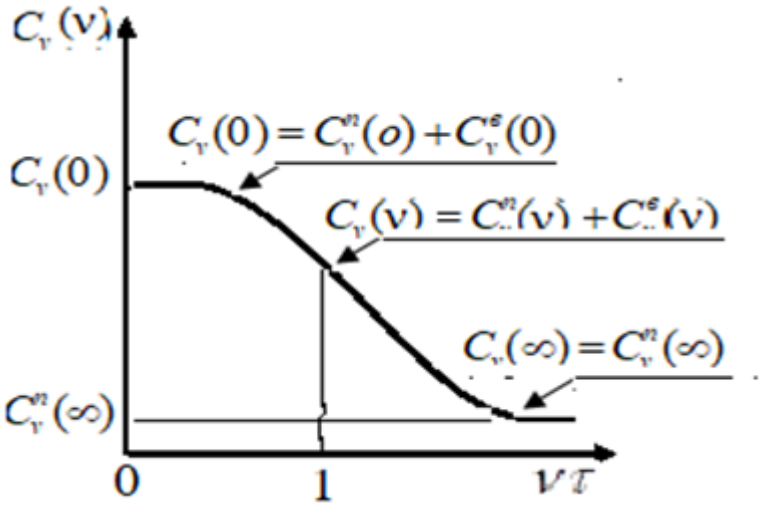

Рис. 1. Схематическая частотная зависимость динамической теплоёмкости многоатомных жидкостей.

(1.10) можно объяснить тем, что при распространении внешнего возмущения (например, звука), полученная извне избыточная энергия сначала передаётся внешним поступательным степеням свободы молекул, а затем в результате столкновений перераспределяется между всеми остальными степенями свободы. Если время последовательных воздействий возмущения $t = \nu^{-1}$ намного больше характерных времён поступательных τ_t и внутренних $\tau_в$ релаксационных процессов, т.е. когда t >> τ_t,$\tau_в$ (при этом $\tau_t < \tau_в$), тогда полученная внешними степенями свободы избыточная энергия до следующего возмущения успевает равномерно перераспределиться между поступательными и внутренними (в нашем случае вращательными) степенями свободы молекул. Теплоёмкость жидкости при этом ($C_V(0)$) будет определяться суммарной теплоёмкостью, приходящей на оба видов степеней свободы молекул.

В высокочастотных процессах, когда промежуток между последовательными воздействиями возмущения намного меньше характерных времён внутренних релаксации ($t << \tau_r$), избыточная энергия, полученная поступа-

тельными степенями свободы, до следующего действия периодического возмущения не успевает перераспределиться по другим степеням свободы. Как бы происходит накопление энергии возмущения на поступательные степени свободы и вклад внутренних степеней свободы в теплоёмкость уменьшается. В этих случаях говорят, что внутренние степени свободы замораживаются, а теплоёмкость жидкости определяется, главным образом, теплоёмкостью, приходящей на поступательные степени свободы ($C_V(\infty)$ [49,50].

Из вышеизложенного следует, что при динамических процессах в области релаксации значения неравновесных теплофизических характеристик жидких систем не являются постоянными, а изменяются в области между значениями $A(0)$ и $A(\infty)$, которая называется областью дисперсии данной динамической величины $A(\nu)$.

Необходимо констатировать, что предельные значения релаксирующих динамических величин в большинстве случаев поддаются экспериментальному измерению и по их значениям можно определять значения других важных структурных характеристик жидкостей, в частности, характерные времена релаксации.

Релаксационные процессы и явления переноса (в том числе перенос количества движения- вязкоупругие процессы) взаимно связаны и относятся к необратимым свойствам жидких систем, основу которых составляют законы движения и взаимодействия молекул. Поэтому для корректного описания как релаксационных процессов, так и явления переноса необходимо исходить из строгих принципов и методов молекулярно-статистической теории жидкого состояния. В связи с этим в конце этой главы проанализируем основные этапы развития и наиболее известные результаты молекулярно-статистического (кинетического) описания релаксационных процессов и вязкоупругих свойств жидкостей.

Первые попытки молекулярно-кинетического описания жидкостей были связаны с представлением жидкостей как плотный газ и переносом результатов молекулярно-кинетического исследования газов к описанию

свойств жидкостей. В частности, с использованием полученного на основе элементарной кинетической теории идеальных газов простого выражения для вязкости

$$\eta = \frac{1}{3}\rho \vartheta l, \tag{1.11}$$

где ρ– плотность газа, ϑ - средняя скорость и l- длина свободного пробега молекул газа, описывали и вязкость жидкостей [80,88].

В рамках представления жидкостей как плотный газ были сделаны многочисленные попытки обобщения и строгих молекулярно-кинетических теорий газов (например, кинетического уравнения Больцмана) для описания необратимых свойств жидкостей. Одним из наиболее удачных таких попыток является работа Энскога [9]. Он, представляя молекулы жидкости в виде твёрдых шаров определенного размера, с учётом только парных столкновений для коэффициентов диффузии (D) и вязкости (η) нашёл выражение

$$D = \frac{3}{8n\sigma^2}\left(\frac{kT}{\pi m}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{6\eta}{5\rho}, \tag{1.12}$$

где σ- эффективный диаметр, n - концентрация молекул. Согласно этого выражения, отличаются только плотностная зависимость D и η, зависимости их от температуры являются одинаковыми. Однако согласно приведенной в первом разделе информации, вязкость жидкостей с увеличением температуры уменьшается, тогда как вязкость газов с увеличением температуры уменьшается. Видимо, формула (1.12) качественно правильно описывает температурную зависимость коэффициента вязкости в случаях постоянного объёма (плотности), где не работает механизм Бачинского.

Многие авторы для определения коэффициента вязкости жидкостей используют выражение Стокса-Эйнштейна [87], устанавливающего связь между коэффициентом вязкости и коэффициентом диффузии в жидкостях

$$\eta = kT / 6\pi a D. \tag{1.13}$$

Несмотря на то, что формула (1.13) получена для броуновского движения сферической частицы радиуса a в жидкой системе, в ней коэффициенты D и

η обратно пропрциональны и она качественно правильно отражает температурную зависимость коэффициента вязкости жидкостей. Кроме того, данная формула позволяет для определения коэффициента вязкости использовать результаты по коэффициенту диффузии.

В общем использование результатов теории броуновского движения для описания неравновесных свойств жидкостей значительно расширила возможности молекулярно-статистической теории, глубже раскрыла сущность и значение явлений переноса в жидкостях. Другим удобством использования теории броуновского движения является то, что она достаточно подробно изложена во многих учебниках по статистической физики, например, в [88,89]. В этих работах движение броуновской частицы в жидкостях при учёте влияния силы сопротивления $F_c = -\beta\dot{x}$, (β -коэффициент внутреннего трения жидкости) на её движение описывается уравнением Ланжевена вида

$$m\ddot{x} + \beta\dot{x} = F. \qquad (1.14)$$

Действующая на броуновскую частицу сила F разделяется на внутренние случайные силы, действующие со стороны соседних частиц на движение данной броуновской частицы $\tilde{F}$ и на внешние силы $F_в$ ($F = \tilde{F} + F_в$). Величина $\tau = \frac{m}{\beta}$ имеет размерность времени и называется характерным временем релаксации.

Далее, на основе уравнения (1.14) устанавливается связь между различными физическими параметрами жидкости и характеристиками броуновских частиц. В частности, физически обосновывается известная формула Стокса-Эйнштейна $\beta = 6\pi a\eta$, где a–радиус шарообразных броуновских частиц, η - вязкость жидкости. Определяется связь между коэффициентом диффузии и внутренним трением жидкости $D = \frac{kT}{\beta}$, из которой легко получается соотношение (1.13). Показана зависимость среднеквадратичного смещения (блуждания) броуновских частиц от времени $(\overline{\Delta x^2}) = 2Dt$.

В этих и других учебниках по статистической физики приводятся аналогичные результаты и для случая вращательного броуновского движения.

Например, соотношение Стокса-Эйнштейна записывается в виде $\beta_в = 8\pi a^3 \eta_в$. Связь между коэффициентом вращательной вязкости и диффузии определена как $\eta_в = \frac{kT}{8\pi a^3 D_в}$. Для среднеквадратичного углового смещения броуновских частиц найдено выражение $(\overline{\Delta\phi^2}) = 4D_в t$ и т.п.

Многими авторами различными способами показано, что коэффициент трения броуновских частиц связан с внутренними случайными силами $\tilde{F}$, а коэффициент внутреннего трения жидкости можно выразить через равновесные корреляторы случайных сил, действующих на частицу [90.91]

$$\beta_t = \frac{1}{3kT}\int_0^\infty < \tilde{F}(0)\tilde{F}(t_1) >_0 dt_1. \qquad (1.15)$$

Аналогичные выражения получены и для других коэффициентов внутреннего трения, например, для вращательного внутреннего трения β_r через корреляционные функции момент силы-момент силы $< \vec{N}(0)\vec{N}(t) >_o$, для коэффициента внутреннего трения, обусловленного перекрёстным взаимодействием степеней свободы, через равновесные корреляторы сила–момент силы $< \vec{F}(0)\vec{N}(t) >_o$ (см., например, [92-94]).

Однако, несмотря на все эти обобщения теории плотных газов, использование результатов теории движения броуновских частиц и других подходов для описания свойств жидкостей в представлении плотного бесструктурного состояния вещества не дают возможность описать многие свойства жидкостей.

Установление ближнего порядка в структуре жидкостей с помощью экспериментов по рассеянию нейтронов и рентгеновских лучей [95,96] дали основание рассмотреть жидкость, как систему упорядоченную, обладающую собственной характерной структурой. В результате появились многочисленные попытки применения результатов и идей теории квазикристаллического состояния для описания свойств жидкостей [7,8]. Основатели этого подхода, например, Френкель Я.И. [7], логически правильно предполагали, что если жидкость вблизи точки кипения становится ближе к газам, то вблизи точки

замерзания она ближе к кристаллическим твёрдым телам и может быть описана с использованием результатов теории кристаллического состояния. Согласно первых вариантов квазикристаллического подхода - "ячеечной" модели жидкостей (или теории свободного объёма) и более позднему варианту - "дырочной" теории, предполагается, что молекулы жидкости из-за наличия отталкивания соседних молекул могут находится в ячейке окружёнными другими молекулами, лишь некоторое время.

Время пребывания молекул в ячейках (время оседлой жизни молекул по Френкелю) в теории свободного обёма зависит, главным образом, от двух независимых факторов:

-образования достаточно большого количества вакансий (дырок) поблизости молекул;

-наличия у молекул достаточной энергии, чтобы они могли вырваться из окружения ближайших соседей, т.е. могли преодолеть некоторый потенциальный барьер ΔU.

Время пребывания молекул в ячейке, которое называется время оседлой жизни, по Френкелю определяется формулой

$$\tau = \tau_0 \, exp\left\{-\frac{\Delta U}{kT}\right\}.$$

В "дырочной" модели наличие вакантных ячеек делает жидкость более рыхлой, чем твёрдые кристаллические тела, а непрерывный переход молекул в ячейки обеспечивает текучесть жидкости. Подобное представление иногда называется «перескоковым механизмом» текучести жидкостей.

Перенос массы и импульса объясняется выравниванием плотности, концентрации и скорости преодоления барьера молекулами, и этот процесс носит случайный характер. Например, приложение к жидкости сдвиговых напряжений вызывает несимметричные искажения барьера и приводит к преимущественному направлению потока. Поэтому в этой теории поток импульса и диффузионный поток тесно взаимосвязаны, диффузия и вязкость имеют схожие механизмы. Для коэффициента вязкости эта теория предска-

зывает экспоненциальную зависимость от температуры типа $exp\left\{-\frac{\Delta U}{kT}\right\}$. Это вполне понятно, потому что вязкость определяется как $\eta = \mathrm{P}\tau$.

Одним из важных теоретических достоинств квазикристаллического подхода является то, что его использование упрощает вычисление конфигурационного интеграла и облегчает процедуру расчёта теплофизических параметров жидкостей. Однако представление жидкостей как плотный газ или как несовершённый кристалл без учёта их главных особенностей- ближнего радиального порядка в структуре не позволяет описать многие макроскопические характеристики жидкостей. Всё больше становится очевидным, что жидкость, это не плотный газ и не квазикристалл, а является вполне самостоятельным агрегатным состоянием вещества со своими специфическими особенностями. В связи с этим были разработаны конкретные молекулярно-статистические способы описания свойств жидкостей.

Одним из таких способов является метод коррелятивных функций [1]. При молекулярно-статистическом описании системы многих взаимодействующих частиц возникают большие трудности с определением законов их взаимодействия и функций распределения. Идея этого метода заключается в том, что для описания свойства жидкостей с достаточной точностью можно ограничится законами парного взаимодействия молекул и функций распределения парных взаимосвязанных (коррелирующих) частиц. Другими словами, для молекулярно-статистического описания жидкостей вместо многочастичной функции распределения молекул $f_N(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N,\ t)$ можно использовать s-частичные коррелятивные функции распределения молекул

$$f_s(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots \vec{x}_s, t) = V^s \int_V \dots \int_V f_N(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, t) d\,\vec{x}_{s+1} \dots d\vec{x}_N, \quad (1.16)$$

где $\vec{x}_i\left(x_i; y_i; z_i;\ p_{ix};\ p_{iy}; p_{iz}\right)$ - набор фазовых координат. Основоположники метода коррелятивных функции Боголюбов Н.Н. [10], Кирквуд Дж. Г. [13] и другие показали, что для описания свойств жидкостей достаточно использовать первые два корреляционных функций:

одночастичные

$$f_1(\vec{x}_1,t)=\frac{1}{V}\int_V f_2(\vec{x}_1,\vec{x}_2,t)d\vec{x}_2$$

и двухчастичные

$$f_2(\vec{x}_1,\vec{x}_2,t)=\frac{1}{V}\int_V f_3(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\vec{x}_2,t)d\vec{x}_3$$

функции распределения молекул. Однако один из больших неудобств этого подхода является то, что для определения одночастичных функций распределения молекул необходимо знание двухчастичные функции распределения, а для определения двухчастичных функций распределения необходимо знание трёхчстичных и т.д. В конечном счёте возникает необходимость знания N-частичных функций распределения. Кирквуд [1,22] предлагал ограничиться приближением учёта двухчастичных функций распределения выражением трёхчастичных функций через двухчастичные и одночастичные функции

$$f_3(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\vec{x}_3,t)=\frac{f_2(\vec{x}_1,\vec{x}_2,t)f_2(\vec{x}_2,\vec{x}_3,t)f_2(\vec{x}_1,\vec{x}_3,t)}{f_1(\vec{x}_1,t)f_1(\vec{x}_2,t)f_1(\vec{x}_3,t)}. \qquad (1.17)$$

Выражение (1.17) извесно под названием “Суперпозиционного приближения Кирквуда” и позволяет замкнуть цепочку уравнений для коррелятивных функций распределения.

Одночастичные функции распределения определяют вероятность распределения свободных невзаимодействующих частиц в фазовом пространстве. А двухчастичные функции распределения представляют вероятность распределения попарно связанных частиц в пространстве. Обычно двухчастичные функции распределения представляют в виде

$$f_2(\vec{x}_1,\vec{x}_2,t)=f_1(\vec{x}_1,t)f_2(\vec{x}_2,t)g(/\vec{q}_1-\vec{q}_2/),$$

где, $g(/\vec{q}_1-\vec{q}_2/)$ есть радиальная функция распределения молекул и выражает радиальное расположение молекул вокруг фиксированного в пространстве молекулы жидкости и определяет радиальную структуру – ближний порядок в жидкостях. Для свободных, не взаимодействующих молекул

$$g(/\vec{q}_1-\vec{q}_2/)=1 \text{ и } f_2(\vec{x}_1,\vec{x}_2,t)=f_1(\vec{x}_1,t)f_2(\vec{x}_2,t).$$

Разность

$$f_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2, t) - f_1(\vec{x}_1, t) f_2(\vec{x}_2, t) = \mathrm{C}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, t)$$

называется бинарной корреляционной функцией. В случае однородных жидкостей $f_1(\vec{x}_1, t) = 1$ и $\mathrm{C}(r) = g(r) - 1$.

Под действием различных физических факторов состояние жидкостей изменяется, изменяются и коррелятивные функции, описывающие состояние жидкой системы. Уравнения, которые описывают временное поведение коррелятивных функций распределения молекул, называются кинетическими. Однако любые изменения состояния системы, состоящей из многих молекул во времени являются необратимыми, тогда как любые изменения механического состояния системы, описываемые уравнениями механического движения, являются обратимыми по времени. Например, известное уравнение Лиувилля, полученное на основе механических законов движения молекул (уравнений Гамильтона) для описания изменения N-частичных функций распределения молекул в фазовом пространстве, является обратимым по времени. Следовательно, другой важной задачей молекулярно-статистической теории жидкостей является построение кинетических уравнений, т.е. превращение обратимых уравнений изменения коррелятивных функций распределения молекул по времени в необратимые.

Больцман [97] для решения этой задачи использовал интеграл столкновения молекул в правой части кинетического уравнения для одночастичных функций распределения не взаимодействующих молекул. Как было сказано выше, Батнагар для обеспечения необратимости уравнений изменения функций распределения молекул по времени использовал релаксационный источник. Наиболее удачным в этом плане является подход Кирквуда [5,12, 15], который предполагал, что в промежутках между столкновениями на молекулы жидкости, как в случае броуновских частиц со стороны соседних молекул, действуют случайные силы. Под действием этих сил на расстояниях свободного пробега движение молекул как бы происходит с трением, определяемым

формулой (1.15), в результате происходит диссипация энергии и обеспечивается необратимость.

На основе построенной таким образом цепочки кинетических уравнений для одночастичных и двухчастичных функций распределения были исследованы явления переноса и релаксации в жидкостях вообще и их вязкоупругие свойства [11 -15]. Были попытки использования метода кинетических уравнений и для описания явлений переноса в сложных жидких системах, молекулы которых имеют вращательные и другие степени свободы [16,21].

Очень близко примыкает к методу коррелятивных функций метод условных функций распределения, развитый Белорусскими учёными [18-20]. Они применяют свой метод в большей степени для описания явлений переноса и релаксации в сложных молекулярных жидкостях.

В последние годы для исследования неравновесных процессов в различных конденсированных системах успешно применяется метод неравновесной функции распределения (НФР) для классических систем [29 -31]. Основу этого метода составляет непосредственное обобщение и применение метода статистических ансамблей Гиббса для описания неравновесных систем. Неравновесное состояние жидкой системы в этом методе характеризуется набором локальных значений динамических параметров системы $\hat{P}_m(\vec{x})$ которые задаются выражением

$$\hat{P}_m(\vec{x}) = \sum_{i=1}^{N} P_{mi}\, \delta(\vec{x} - \vec{x}_i), \tag{1.18}$$

где, P_{mi} – молекулярное (микроскопическое) выражение $\hat{P}_m(\vec{x})$, $\delta(\vec{x} - \vec{x}_i)$ - дельта функции Дирака. Полагается, что уравнения эволюции этих динамических величин со временем имеют вид известных законов сохранения типа

$$\frac{\partial \hat{P}_m(\vec{x})}{\partial t} + \vec{\nabla}\hat{\vec{J}}_m(\vec{x}) = \hat{I}_m(\vec{x}), \tag{1.19}$$

где, $\hat{\vec{J}}_m(\vec{x})$ - динамические плотности потоков соответствующих величин, а $\hat{I}_m(\vec{x})$ - плотности источников производства этих величин. Если, $\hat{P}_m(\vec{x}) -$ динамическая плотность сохраняющихся величин, то $\hat{I}_m(\vec{x}) = 0$.

Чтобы из этих уравнений динамических величин в фазовом пространстве получить уравнения обобщенной гидродинамики и исследовать неравновесные свойства жидкой системы необходимо усреднять их по соответствующему неравновесному статистическому ансамблю. Фактически и здесь задача сводится к определению многочастичной статистической функции распределения молекул. Только эта задача здесь решается не путём составления и решения кинетических уравнений, а путём построения неравновесной функции распределения исходя из (1.19).

В работе [29], с использованием законов временной эволюции динамических величин $\hat{P}_m(\vec{x})$ (1.19) и исходя из принципа максимума информационной энтропии, строится локально-равновесная функция распределения молекул

$$f_L = Q_N\, exp\{-\sum_m \int F_m(\vec{x},t)\, \hat{\mathrm{P}}_m(\vec{x}) d\vec{x}\}, \tag{1.20}$$

где

$$Q_N = \int \ldots \int e\, xp\{-\sum_m \int F_m(\vec{x},t)\, \hat{\mathrm{P}}_m(\vec{x}) d\vec{x}\} d\Gamma. \tag{1.21}$$

Неизвестные макроскопические множители $F_m(\vec{x},t)$ в (1.20) и (1.21) определяются из условий

$$< \hat{\mathrm{P}}_m(\vec{x},t) >_t = < \hat{\mathrm{P}}_m(\vec{x},t) >_L. \tag{1.22}$$

Если в качестве динамических параметров, характеризующих неравновесное состояние жидкости, ограничиться выбором значений динамических параметров таких сохраняющихся величин, как плотность числа частиц $\hat{n}(\vec{x})$, плотность импульса $\hat{\vec{P}}(\vec{x})$, плотность энергии $\hat{H}(\vec{x})$ и, усреднив (1.19) по локально - равновесной функции распределения (1.20), получим уравнения гидродинамики идеальной жидкости в приближении Эйлера [29-31].

Вообще, при любом наборе $\hat{P}_m(\vec{x})$ в рамках локально-равновесной функции распределения мы можем изучать только не диссипативные, обратимые свойства жидких систем. Для описания необратимых процессов необходимо знание неравновесной статистической функции распределения си-

стемы. В работе [29] в рамках выше приведённой схемы усреднением (сглаживанием) по мелкомасштабным флуктуациям, предложено следующее выражение для НФР системы

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

$$\left.\left. +\hat{P}_m(\vec{x},t_1)\frac{\partial F_m(\vec{x},t+t_1)}{\partial t_1})dt_1\right] d\vec{x}\right\}. \qquad (1.23)$$

Используя конкретную форму (1.23), можно усреднением уравнения плотности динамических величин типа (1.19) получить замкнутую систему уравнений обобщённой (релаксационной) гидродинамики и исследовать динамические процессы переноса и релаксационных явлений в различных жидких системах.

В работе [29] высказывается мнение, что увеличением числа динамических переменных, наборами динамических плотностей не сохраняющихся величин, характеризующих неравновесное состояние жидкой системы, т.е. добавив в экспоненту член типа $\xi_k(\vec{x},t)\hat{\tau}_k(\vec{x})$, можно получить более общие результаты, позволяющие описать неравновесные свойства более сложных жидких систем.

В работе [34] в аспекте реализации таких задач рассмотрены жидкие системы, состоящие из жёстких одинаковых молекул произвольной формы с массой $\boldsymbol{m}$ и моментом инерции $\boldsymbol{I}$. Положение несферических молекул в фазовом пространстве задаётся набором декартовых $\vec{x}(x;y;z)$ и угловых $\overrightarrow{\theta}((\theta;\psi;\varphi)$ координат и соответствующими им проекциями импульса и момента импульса молекул. Полагается, что такие жёсткие молекулы обладают только поступательными и вращательными степенями свободы, которые описываются законами классической физики. Плотность динамических величин, характеризующих неравновесное состояния жидкой системы, определяется как

$$\hat{P}_m(\vec{x},\vec{\theta}) = \sum_{i=1}^{N} P_{mi}\, \delta(\vec{x}-\vec{x}_i)\delta(\vec{\theta}-\vec{\theta}_i) \qquad (1.24)$$

В качестве динамических переменных неравновесного состояния жидкой системы, наряду с динамическими плотностями таких сохраняющихся величин, как плотность числа частиц $\hat{n}(\vec{x},\vec{\theta})$ и плотность внутренней энергии жидкостей $\widehat{H}(\vec{x},\vec{\theta})$, используются динамические плотности компонент вектора потока числа частиц $\hat{j}_t^{\alpha}(\vec{x},\vec{\theta})$ и $\hat{j}_r^{\alpha}(\vec{x},\vec{\theta})$, тензора переноса импульса $\widehat{\mathrm{P}}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})$, $\widehat{\mathrm{P}}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})$, $\widehat{\mathrm{P}}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})$ и $\widehat{\mathrm{P}}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})$, вектора потока тепла $S_t^{\alpha}(\vec{x},\vec{\theta})$ и $\hat{S}_r^{\alpha}(\vec{x},\vec{\theta})$, обусловленых поступательными (t) и вращательными (r) степенями свободы молекул и их взаимодействием (tr и rt).

В итоге по отклонению термодинамических параметров состояния от их равновесного состояния в линейном приближении получено выражение для неравновесной функции распределения молекул (НФР) рассматриваемой асимметричной жидкости вида

$$f(t) = f_L(1 + \Delta f). \tag{1.25}$$

Здесь:

$$f_L = f_0\{1 - \iint\limits_{V\mathbb{Q}} d\vec{x}^1 d\vec{\theta}^1 \,(\vec{x}^1 - \vec{x})^{\gamma}\left[\frac{\partial\beta(\vec{x},t)}{\partial x^{\gamma}}\left(\widehat{H}(\vec{x}^1,\vec{\theta}^1) - e(\vec{x}^1,\vec{\theta}^1)\right) - -\frac{\partial\upsilon(\vec{X},t)}{\partial X^{\gamma}}\left(\hat{n}(\vec{x}^1,\vec{\theta}^1) - n(x^1,\vec{\theta}^1,t)\right)\right] - d_t^{\alpha}(\vec{x},t)\bar{J}_t^{\alpha}(t) - d_r^{\alpha}(x,t)\bar{J}_r^{\alpha}(t) - \xi_t^{\alpha\beta}(\vec{x},t)\bar{P}_t^{\alpha\beta}(t) - \xi_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},t)\bar{P}_{tr}^{\alpha\beta}(t) - \xi_r^{\alpha\beta}(\vec{x},t)\bar{P}_r^{\alpha\beta}(t) - q_t^{\alpha}(\vec{x},t)\bar{S}_t^{\alpha}(t) - q_r^{\alpha}(\vec{x},t)\bar{S}_r^{\alpha}(t)\} - \tag{1.26}$$

локально-равновесная статистическая функция распределения молекул;

$$\Delta f = -\varepsilon\int_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t_i}\, dt_1[A_0(\vec{x},t+t_1)\tilde{n}(t_1) + A(\vec{x},t+t_1)\widetilde{H}(t_1) + A_t^{\alpha}(\vec{x},t+t_1)\tilde{J}_t^{\alpha}(t_1) + A_r^{\alpha}(\vec{x},t+t_1)\tilde{J}_r^{\alpha}(t_1) + A_t^{\alpha\beta}(\vec{x},t+t_1)\tilde{P}_t^{\alpha\beta}(t_1) + A_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},t+t_1)\tilde{P}_{tr}^{\alpha\beta}(t_1) + A_r^{\alpha\beta}(\vec{x},t++t_1)\tilde{P}_r^{\alpha\beta}(t_1) + A_t^{\alpha}(\vec{x},t+t_1)\tilde{S}_t^{\alpha}(t_1) + A_r^{\alpha}(\vec{x},t+t_1)\tilde{S}_r^{\alpha}(t_1) + d_t^{\alpha}(\vec{x},t+t_1)\frac{\tilde{F}^{\alpha}(t_1)}{m} + d_r^{\alpha}(\vec{x},t+t_1)I_{\alpha\beta}^{-1}\widetilde{N}^{\beta}(t_1) + \xi_t^{\alpha\beta}(\vec{x},t+$$

$t_1)\tilde{I}_t^{\alpha\beta}(t_1) + \xi_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x}, t+t_1)\tilde{I}_{tr}^{\alpha\beta}(t_1) + \xi_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, t++t_1)\tilde{I}_r^{\alpha\beta}(t_1) + Q_t^{\alpha}(\vec{x}, t+$

$t_1)\widetilde{K}_t^{\alpha}(t_1) + Q_r^{\alpha}(\vec{x}, t+t_1)\widetilde{K}_r^{\alpha}(t_1)]$ - (1.27)

высокочастотная осцилляция неравновесной статистической функции распределения молекул в линейном приближении;

$A_0(\vec{x}, t+t_1) = \frac{\partial \nu(\vec{x},t+t_1)}{\partial t_i}$, $\nu=\beta\mu$, $A(\vec{x}, t+t_1) = \frac{\partial \beta(\vec{x},t+t_1)}{\partial t_1}$;

$A_t^{\alpha}(\vec{x}, t+t_1) = \frac{\partial d_t^{\alpha}(\vec{x},t+t_1)}{\partial t_1} - m\beta(\vec{x}, t+t_1)\frac{du^{\alpha}(\vec{x},t+t_1)}{dt_1}$;

$A_r^{\alpha}(\vec{x}, t+t_1) = \frac{\partial d_r^{\alpha}(\vec{x},t+t_1)}{\partial t_1} - \beta(\vec{x}, t+t_1)I_{\alpha\beta}\frac{d\omega^{\beta}(\vec{x},t+t_1)}{dt_1}$;

$A_t^{\alpha\beta}(\vec{x}, t+t_1) = \frac{\partial \xi_t^{\alpha\beta}(\vec{x},t+t_1)}{\partial t_1} - \beta(\vec{x}, t+t_1)\frac{\partial u^{\alpha}(\vec{x},t+t_1)}{\partial X^{\beta}}$; (1.28)

$A_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}, t+t_1) = \frac{\partial \xi_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},t+t_1)}{\partial t_1} - \beta(\vec{x}, t+t_1)\frac{\partial \omega^{\alpha}(\vec{x},t+t_1)}{\partial X^{\beta}}$;

$A_r^{\alpha\beta}(\vec{x}, t+t_1) = \frac{\partial \xi_r^{\alpha\beta}(\vec{x},t+t_1)}{\partial t_1}$; $A_{It}^{\alpha}(\vec{x}, t+t_1) = \frac{\partial Q_t^{\alpha}(\vec{x},t+t_1)}{\partial t_1}$;

$A_{Ir}^{\alpha}(\vec{x}, t+t_1) = \frac{\partial Q_r^{\alpha}(\vec{x},t+t_1)}{\partial t_1}$ - неизвестные макроскопические коэффициенты.

Входящие в (1.28) неизвестные макроскопические множители $d^{\alpha}(\vec{x}, t)$, $\xi^{\alpha\beta}(\vec{x}, t)$ и $q^{\alpha}(\vec{x}, t)$ определяются из условий

$$\left\langle \hat{P}_m(\vec{X}, \vec{\theta}) \right\rangle_t = \left\langle \hat{P}_m(\vec{X}, \vec{\theta}) \right\rangle_L. \quad (1.29)$$

Величина

$$f_0 = \frac{exp\{-\beta(\vec{x},t)(\breve{H} - \mu(\vec{x},t)N)\}}{\int\int exp\{-\beta(\vec{x},t)(\breve{H} - \mu(\vec{x}_i t)N)\}d\Gamma} \quad (1.30)$$

в (1.26) является статистической функцией распределения молекул (функции большого канонического распределения Гиббса), $\beta(\vec{x}, t) = \frac{1}{kT(\vec{x},t)}$, $T(\vec{x}, t)$ - температура, $\mu(\vec{x}, t)$ –химический потенциал, N – число молекул жидкости. В некотором плане, близкая к разложениям (1.25)-(1.30) работа проделана в рамках сохраняющихся величин (плотности жидкости, импульса и энергии молекул жидкости) без учёта угловых зависимостей параметров выполнена в [109, стр.451]. Мы в настоящей диссертционной работе будем исходить из схемы (1.18) – (1.30), а в качестве базового неравновесного статистического ансанбля будем использовать НФР (1.25).

ГЛАВА II. УРАВНЕНИЯ ГИДРОДИНАМИКИ СЛОЖНЫХ АСИММЕТРИЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ЛОКАЛЬНО-РАВНОВЕСНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

2.1. Молекулярно-статистическая модель сложных асимметричных жидких систем

При молекулярно-статистическом описании жидкости рассматриваются как системы из большого числа взаимодействующих частиц - молекул. Если пренебречь размерами и взаимодействием молекул, мы будем иметь модель плотного идеального газа. Если представим молекулы жидкости как взаимодействующие упругие шары, получим модель Энскога [8,9], более-менее правильно описывающую свойства одноатомных плотных газов. Если использовать одночастичные и двухчастичные коррелятивные функции распределения, то с учётом радиальной структуры в жидкостях можно описать равновесные свойства простых жидких систем [1,2,5]. В целом, сейчас установилось мнение, что задача равновесной молекулярно-статистической теории жидкостей –это выражение основных теплофизических параметров жидких систем через законы движения и взаимодействия их структурных частиц, что в общем плане решена в [1,2].

Однако в реальных условиях под действием различного рода внешних возмущений происходит постоянное изменение состояния и свойств жидких систем и в большинстве случаев жидкости находятся в динамическом неравновесном состоянии. Установлено, что свойства жидкостей в динамических неравновесных процессах, особенно при высокочастотных и высокоинтенсивных воздействиях, существенно отличаются таковых при равновесных процессах. При этом действие одного и того же возмущения на разные жидкости проявляется по-разному, что связано с разным характером происходящих в жидкостях внутренних релаксационных процессов [49-52].

В первой главе на примере динамической теплоёмкости многоатомных газов (жидкостей), было проанализировано поведение динамических теплофизических параметров системы в широком диапазоне изменения частоты внешнего возмущения. Было показано, что теплоёмкость жидкостей в зависимости от частоты возмущения изменяется между её низкочастотным и высокочастотным предельными значениями, т.е. подвергается частотной дисперсии. Во введение было отмечено, что для правильного описания неравновесных свойств жидких систем, в частности их динамических вязкоупругих свойств, небходимо исходить из общих и строгих принципов молекулярно-статистической теории жидкого состояния с учётом особенностей их молекулярной структуры и вкладов происходящих в них внутренних релаксационных процессов.

Одним из важных и основных подходов молекулярно-статистического описания неравновесных процессов в жидкостях является метод кинетических уравнений. Метод кинетических уравнений достаточно широко и успешно используется учеными нашей республики [14,15,21,28]. Это метод позволяет хорошо описать не только гидродинамические, но и быстрые кинетические процессы, молекулярные механизмы термических и структурных релаксационных процессов в жидкостях. Однако этот метод хорошо применим для простых жидкостей. В случае сложных жидкостей с несферическими молекулами при учёте угловых зависимостей динамических параметров жидкостей структура кинетических уравнений усложняется, и они становятся трудно решаемыми.

В последние годы для молекулярно-статистического описания различных видов конденсированных систем успешно используется метод неравновесного статистического оператора (НСО) или неравновесной функции распределения (НФР) для случая классических систем [29-31]. Этот метод также был использован и для описания неравновесных свойств сложных жидких систем [32-33].

В работе [34] путём значительного расширения числа динамических переменных, характеризующих неравновесное состояние жидкой системы, и более корректного использования угловых переменных для описания положения несферических молекул в фазовом пространстве метод НФР был обобщён для описания асимметричных жидкостей, состоящих из жёстких молекул произвольной формы. Основные результаты этой работы приведены в конце первой главы. В работах [98-101] эти результаты были использованы для исследования динамического процесса переноса массы в асимметричных жидких системах. В серии работ [60,94,102-105] результаты [34] были использованы для исследования динамических вязкоупругих свойств простых моделей асимметричных жидкостей (жидкого аргона и нематических жидких кристаллов).

В настоящей диссертационной работе полученные в [34, 102-105] общие результаты для описания динамических вязкоупругих свойств асимметричных жидкостей обобщаются и корректируются для описания динамических вязкоупругих свойств многоатомных жидкостей. Принципиальная разница между ранее рассмотренными простыми моделями асимметричных жидкостей (простые жидкости и нематические жидкие кристаллы) и рассматриваемыми здесь моделями многоатомных жидкостей заключается в том, что в первом случае молекулы жидкости представляются как гладкие твёрдые шары и гладкие упругие стержни, где определяющую роль играют обменные релаксационные процессы между одинаковыми степенями свободы молекул (внутритрансляционными и внутривращательными степенями свободы). Во втором рассматриваемом случае многоатомных жидкостей полагается, что молекулы жидкости имеют не симметричные формы и в определении их динамических свойств определяющую роль играют обменные релаксационные процессы между различными степенями свободы молекул.

В этой главе на основе [29, 34] и наших работ [115-120] изложем основные моменты и принципы молекулярно-статистического описания рассматриваемой модели асимметричной (многоатомной) жидкости.

Рассмотрим жидкую систему, состоящую из N одинаковых жёстких молекул произвольной формы с массами m и моментом инерции $I_{\alpha\beta}$. Считаем, что эти молекулы имеют только поступательные и вращательные степени свободы, которые можно описать законами классической физики.

Для определения состояния таких несферических молекул в фазовом пространстве используем наборы декартовых $\vec{x}_i\{x_i; y_i; z_i\}$ и угловых $\vec{\theta}_i\{\theta_i; \phi_i; \psi_i\}$ (например, углы Эйлера) координат и соответствующие им проекции импульса $\vec{p}_i\{p_{xi}; p_{y_i}; p_{z_i}\}$ и собственного момента импульса молекулы жидкости $\vec{M}_i\{M_{xi}; M_{y_i}; M_{z_i}\}$.

Микроскопическую модель системы определим с помощью Гамильтониана

$$H(\vec{x}_i, \vec{\theta}_i, \vec{P}_i, \vec{M}_i) = \sum_{i=1}^{N}\left[\frac{P_i^2}{2m} + \frac{M_i^\alpha M_i^\beta}{2I_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j=1}^{N}\Phi_{ij}(\vec{x}_{ij}, \vec{\theta}_i, \vec{\theta}_j)\right], \qquad (2.1)$$

где $\Phi_{ij}(\vec{x}_{ij}, \vec{\theta}_i, \vec{\theta}_j)$ - парный несферический потенциал взаимодействия i-ой и j-ой молекул жидкости. В качестве уравнения движения молекул используем уравнение движения в Гамильтоновой форме

$$\left.\begin{aligned} &\dot{\vec{x}}_i = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} = \frac{\vec{p}_i}{m}, \quad \dot{\vec{P}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \vec{x}_i} = \sum_{j\neq i=1}^{N}\vec{F}_{ij}, \\ &\vec{\theta}_i = \hat{A}\frac{\partial H}{\partial \vec{M}_i} = \hat{A}\vec{\omega}_i = \hat{A}I^{-1}\vec{M}_i, \quad \dot{\vec{M}}_i = -\hat{B}\frac{\partial H}{\partial \vec{\theta}_i} = \sum_{j\neq i=1}^{N}\vec{N}_{ij}, \end{aligned}\right\} \qquad (2.2)$$

где $\hat{A}$ - оператор поворота системы координат (с элементами $a^{\alpha\beta}$), который изменению угловых координат $\vec{\theta}_i\{\theta_i; \phi_i; \psi_i\}$ по времени сопоставляет компонент вектора угловой скорости $\vec{\omega}\{\omega_x; \omega_y; \omega_z\}$ [106], $\hat{B}$ - обратный $\hat{A}$ оператор, $\hat{A}\hat{B} = \hat{I}$ - единичный оператор. Интересно заметить, что для случая несферических молекул [107]

$$\vec{F}_{ji} = -\vec{F}_{ji}; \qquad \vec{N}_{ji} = -N_{ij} - [\vec{x}_{ij}\vec{F}_{ij}]. \qquad (2.3)$$

Теперь в рамках этих молекулярных параметров движения и взаимодействия рассмотрим определения и закономерности поведения плотности динамических величин, характеризующих неравновесное состояние жидкой системы.

2.2. Временная эволюция (уравнение баланса) плотности динамических величин неравновесного состояния ассиметричных жидкостей

Согласно (1.24), динамическую плотность числа частиц жидкости можно представить в виде

$$\hat{n}(\vec{x},\vec{\theta}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{x}-\vec{x}_i)\delta(\vec{\theta}-\vec{\theta}_i). \qquad (2.4)$$

Дифференцируя (2.4) по времени и учитывая (2.2), для временного изменения $\hat{n}(\vec{x},\vec{\theta})$ находим

$$\frac{\partial \hat{n}(\vec{x},\vec{\theta})}{\partial t} + \frac{\partial\left(\hat{j}_t^{\alpha}(\vec{x},\vec{\theta})+u^{\alpha}(\vec{x},t)\hat{n}(\vec{x},\vec{\theta})\right)}{\partial x^{\alpha}} + \frac{\partial\left(a^{\alpha\beta}(\hat{j}_t^{\beta}(\vec{x},\vec{\theta})+\omega^{\beta}(\vec{x},t)\hat{n}(\vec{x},\vec{\theta}))\right)}{\partial \theta^{\alpha}} = 0, \qquad (2.5)$$

которое по сути является законом сохранения числа частиц в фазовом конфигурационном пространстве координат и углов. Здесь

$$\hat{j}_t^{\alpha}(\vec{x},\vec{\theta}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\breve{P}_i^{\alpha}}{m}\, \delta(\vec{x}-\vec{x}_i)\delta(\vec{\theta}-\vec{\theta}_i), \qquad (2.6)$$

$$\hat{j}_r^{\alpha}(\vec{x},\vec{\theta}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\breve{M}_i^{\beta}}{I_{\alpha\beta}}\, \delta(\vec{x}-\vec{x}_i)\delta(\vec{\theta}-\vec{\theta}_i) \qquad (2.7)$$

есть динамические плотности компонент векторов потока частиц, обусловленные поступательными (t) и вращательными (r) степенями свободы несферических молекул, $\breve{P}_i^{\alpha} = P_i^{\alpha} - mu^{\alpha}(\vec{x},t)$ и $\breve{M}_i^{\alpha} = M_i^{\alpha} - I_{\alpha\beta}\omega^{\beta}(\vec{x},t)$-значения импульса и момента импульса молекул в сопровождающей жидкость системе координат, $u^{\alpha}(\vec{x},t)$ и $\omega^{\alpha}(\vec{x},t)$ - значения макроскопических скоростей поступательного и вращательного движения жидкости.

Сразу видно, что уравнение (2.5) не замкнуто, входящие в него 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 закономерности их изменения по времени. Дифференцируя (2.6) и (2.7) по времени, находим:

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

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

$$\frac{\partial \hat{J}_r^{\alpha}(\vec{x},\vec{\theta})}{\partial t} + I_{\alpha\beta}^{-1}\frac{\partial}{\partial x^{\gamma}}\left(\hat{P}_{rt}^{\gamma\beta}(\vec{x},\vec{\theta}) + \hat{J}_r^{\beta}(\vec{x},\vec{\theta})u^{\gamma}(\vec{x},t)\right) + \vec{n}(\vec{x},\vec{\theta})\frac{d\omega^{\alpha}(\vec{x},t)}{dt} \qquad (2.8)$$

$$+J_t{}^{\gamma}(\vec{x},\vec{\theta})\frac{\partial\omega^{\alpha}(\vec{x},t)}{dx^{\gamma}} + I_{\alpha\beta}^{-1}\frac{\partial}{\partial\theta^{\gamma}}\left(a^{\gamma\sigma}\left(\hat{P}_r^{\sigma\beta}(\vec{x},\vec{\theta}) + \hat{J}_r^{\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\omega^{\sigma}(\vec{x},t)\right)\right) = \widehat{N}^{\alpha}(\vec{x},\vec{\theta}).$$

где

$$\hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta}) = \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\breve{p}_i^{\alpha}\breve{p}_i^{\beta}}{m} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j=i}^{N} F_{ij}^{\alpha}X_{ij}^{\beta}\right)\delta(\vec{x}_i-\vec{x})\delta(\vec{\theta}_i-\vec{\theta})$$

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

$$\hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x}_i\vec{\theta}) = \sum_{i=1}^{N}\frac{\breve{p}_i^{\alpha}\breve{M}_i^{\gamma}}{I_{\beta\gamma}}\delta(\vec{x}_i-\vec{x})\delta(\vec{\theta}_i-\vec{\theta}), \qquad (2.9)$$

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

есть динамические плотности компонент тензоров напряжения (или тензоров переноса импульса и момента импульса), обусловленные поступательными (*t*), вращательными (*r*) степенями свободы молекул и их перекрёстными взаимодействиями (*tr*), (*rt*). Величины

$$\hat{F}^{\alpha}(\vec{x},\vec{\theta}) = \frac{1}{m}\sum_{I=1}^{N}\sum_{j\neq i=1}^{N} F_{ij}^{\alpha}\,\delta(\vec{x}_i-\vec{x})\delta(\vec{\theta}_i-\vec{\theta}) - <\hat{F}^{\alpha}(\vec{x},\vec{\theta})>_L,$$

$$\widehat{N}^{\alpha}(\vec{x},\vec{\theta}) = \frac{1}{I_{\alpha\beta}}\sum_{I=1}^{N}\sum_{j\neq i=1}^{N} N_{ij}^{\beta}\,\delta(\vec{x}_i-\vec{x})\delta(\vec{\theta}_i-\vec{\theta}) - <\widehat{N}^{\beta}(\vec{x},\vec{\theta})>_L. \qquad (2.10)$$

есть соответствующие источники, массовая плотность силы и момент силы, действующей на молекулы жидкости.

Опять, для замыкания уравнений (2.8) необходимо знание значений тензоров напряжений (2.9). Дифференцируя (2.9) по времени, получим более сложные уравнения эволюции динамических плотности компонент тензоров $\hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x}_i\vec{\theta})$ по времени:

$$\frac{\partial\hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})}{\partial t} + m\hat{J}_t^{\alpha}(\vec{x},\vec{\theta})\frac{du^{\beta}(\vec{x},t)}{dt} + m\hat{J}_t^{\beta}(\vec{x}_i,\vec{\theta})\frac{du^{\alpha}(\vec{x},t)}{dt} + \frac{\partial\hat{S}_t^{\alpha\beta\gamma}(\vec{x},\vec{\theta})}{\partial x^{\gamma}} +$$

$$+\frac{\partial}{\partial x^{\gamma}}\left(u^{\gamma}(\vec{x},t)\hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\right) + \frac{\partial}{\partial\theta^{\gamma}}\left(a^{\gamma\sigma}\hat{S}_t^{\alpha\beta\gamma}(\vec{x},\vec{\theta})\right) + \frac{\partial}{\partial\theta^{\gamma}}\left(a^{\gamma\sigma}\omega^{\sigma}(\vec{x},t)\hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\right) +$$

$$+\hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\frac{\partial u^{\beta}(\vec{x},t)}{\partial x^{\gamma}} + \hat{P}_t^{\alpha\gamma}(\vec{x},\vec{\theta})\frac{\partial u^{\beta}(\vec{x},t)}{\partial x^{\gamma}} = \hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta}) \qquad (2.11a)$$

$$\frac{\partial \hat{P}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})}{\partial t} + I_{\beta\lambda}\hat{J}_r^{\lambda}(\vec{x}_i,\vec{\theta})\frac{du^{\beta}(\vec{x},t)}{dt} + I_{\beta\lambda}\hat{J}_t^{\beta}(\vec{x}_i,\vec{\theta})\frac{d\omega^{\lambda}(\vec{x},t)}{dt} + \frac{\partial \hat{R}_t^{\alpha\beta\gamma}(\vec{x},\vec{\theta})}{\partial x^{\gamma}} +$$

$$+\frac{\partial}{\partial x^{\gamma}}\left(u^{\gamma}(\vec{x},t)\hat{P}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\right) + \frac{\partial}{\partial \theta^{\gamma}}\left(a^{\gamma\sigma}\hat{R}_t^{\alpha\beta\gamma}(\vec{x},\vec{\theta})\right) + \frac{\partial}{\partial \theta^{\gamma}}\left(a^{\gamma\sigma}\omega^{\sigma}(\vec{x},t)\hat{P}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\right) +$$

$$+\hat{P}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})I_{\beta\lambda}\frac{\partial \omega^{\lambda}(\vec{x},t)}{\partial X^{\gamma}} + \hat{P}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\frac{\partial u^{\alpha}(\vec{x},t)}{\partial X^{\gamma}} = \hat{I}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta}) \qquad (2.11б)$$

$$\frac{\partial \hat{P}_r{}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})}{\partial t} + I_{\gamma\beta}\hat{J}_r^{\gamma}(\vec{x},\vec{\theta})\frac{d\omega^{\alpha}(\vec{x},t)}{dt} + \hat{J}_r^{\alpha}(\vec{x},\vec{\theta})I_{\gamma\beta}\frac{d\omega^{\gamma}(\vec{x},t)}{dt} + \frac{\partial \hat{\pi}^{\alpha\beta\gamma}{}_t(\vec{x},\vec{\theta})}{\partial x^{\gamma}} +$$

$$+\frac{\partial}{\partial x^{\gamma}}(u^{\gamma}(\vec{x},t)\hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})) + \frac{\partial}{\partial \theta^{\gamma}}(a^{\alpha\varsigma}\pi_r^{\alpha\beta\sigma}(\vec{x},\vec{\theta})) + \frac{\partial}{\partial \theta^{\gamma}}(a^{\gamma\sigma}\omega^{\sigma}(\vec{x},t)\hat{P}_r{}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})) +$$

$$+\hat{P}_{tr}^{\beta\gamma}(\vec{x},\vec{\theta})\frac{\partial \omega^{\alpha}(\vec{x},t)}{\partial x^{\gamma}} + \hat{P}_{rt}^{\alpha\gamma}\frac{I_{\beta\sigma}}{m}\frac{\partial \omega^{\sigma}(\vec{x},t)}{\partial x^{\gamma}} = \hat{I}_r{}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta}). \qquad (2.11в)$$

Здесь

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

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

$$\hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta}) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{i\neq j=1}^{N} I_{\alpha\lambda}^{-1}\left(N_{ij}^{\lambda}M_{ij}^{\beta} + M_{ij}^{\lambda}N_{ij}^{\beta}\right)\delta(\vec{x}_i,-\vec{x})\delta(\vec{\theta}_i-\vec{\theta}) - \langle \hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\rangle_L \qquad (2.12)$$

есть соответствующие источники.

Как видно, для замыкания системы уравнений (2.11) 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 эта процедура, как в случае метода коррелятивных функций, будет продолжаться до бесконечности.

Если определим уравнение временной эволюции другой, важной наряду с плотностью числа частиц $\hat{n}(\vec{x},\vec{\theta})$, сохраняющейся в асимметричных жидкостях величиной, т.е. плотностью внутренней энергией жидкости $\hat{H}(\vec{x},\vec{\theta}) =$

$$\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{P_i^2}{2m} + \frac{M_i^{\alpha}M_i^{\beta}}{2I_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j=1}^{N}\Phi_{ij}(\vec{x}_{ij},\vec{\theta}_i,\vec{\theta}_j)\right]\delta(\vec{x}_i,-\vec{x})\delta(\vec{\theta}_i-\vec{\theta}), \quad (2.13)$$

тогда получим незамкнутое уравнение

$$\frac{\partial \hat{H}(\vec{x},\vec{\theta})}{\partial t} + m\hat{J}_t^{\alpha}(\vec{x},\vec{\theta})\frac{du^{\alpha}(\vec{x},t)}{dt} + I_{\alpha\beta}\hat{J}_r^{\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\frac{d\omega^{\beta}(\vec{x},t)}{dt} + \frac{\partial}{\partial x^{\gamma}}(u^{\gamma}(\vec{x},t)\hat{H}(\vec{x},\vec{\theta}) +$$

$$+S_t^{\alpha}(\vec{x},\vec{\theta})) + \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\frac{\partial u^{\beta}(\vec{x},t)}{\partial x^{\alpha}} + \frac{\partial}{\partial \theta^{\gamma}}(a^{\gamma\beta}(\omega^{\beta}(\vec{x},t)\hat{H}(\vec{x},\vec{\theta}) + \hat{S}_r^{\alpha}(\vec{x},\vec{\theta})) +$$

$$+\hat{P}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\frac{\partial\omega^{\beta}(\vec{x},t)}{\partial x^{\alpha}}=0. \qquad (2.14)$$

где

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

$$\frac{1}{4}\sum_{j\neq i=1}^{n}[F_{ij}^{\alpha}\frac{(\breve{P}_i^{\alpha}+\breve{P}_j^{\alpha})}{m}\vec{x}_{ij}^{\gamma}+\frac{1}{2}[\vec{x}_{ij}\vec{F}_{ij}]^{\alpha}I_{\alpha\varphi}^{-1}M_{ij}^{\beta}\vec{x}\gamma_{ij}]\}\delta(\vec{x}_i-\vec{x})\delta(\vec{\theta}_i-\vec{\theta}),$$

$$\hat{S}_r^{\gamma}(\vec{x},\vec{\theta})=\sum_{i=1}^{N}\{(\frac{\breve{P}_i^2}{2m}+\frac{\breve{M}_i^{\alpha}\breve{M}_i^{\beta}}{2I_{\alpha\beta}}+\frac{1}{2}\sum_{j\neq i=1}^{N}\Phi_{ij}\,(\vec{x}_{ij},\vec{\theta}_i,\vec{\theta}_j))I_{\gamma\sigma}^{-1}\breve{M}_i^{\sigma}+ \qquad (2.15)$$

$$\frac{1}{4}\sum_{j\neq i=1}^{n}(N_{ij}^{\alpha}-[\vec{x}_{ij}\vec{F}_{ij}]^{\alpha})I_{\alpha\sigma}^{-1}(\breve{M}_i^{\sigma}+\breve{M}_j^{\sigma})b_i^{\gamma\rho}\theta\rho_{ij}\}\delta(\vec{x}_i-\vec{x})\delta(\vec{\theta}_i-\vec{\theta})$$

есть динамические плотности компонент векторов потока тепла (энергии) обусловленные поступательными(t) и вращательными (r) степенями свободы несферических молекул жидкости. Здесь тоже возникает необходимость определения значений этих потоков в любой момент времени. Дифференцируя (1.15), получим ещё более сложные и громоздкие уравнения.

Видимо, как в случае суперпозиционного приближения в методе коррелятивных функций, и здесь необходимо ограничиться рассмотрением плотности динамической величины определённого порядка (ранга). В частности, используя приближенное выражение [107]

$$\hat{S}^{\alpha\beta\gamma},\ \hat{R}^{\alpha\beta\gamma},\ \hat{\pi}^{\alpha\beta\gamma}\approx\frac{1}{2}\left(\hat{S}_t^{\alpha}\delta_{\beta\gamma}+\hat{S}_t^{\beta}\delta_{\alpha\gamma}+\hat{S}_t^{\gamma}\delta_{\alpha\beta}\right) \qquad (2.16)$$

сможем замкнуть систему уравнений для временной эволюции динамических величин. Использование условия (2.16) означает, что мы ограничиваемся использованием известного значения потока тепла, например, по закону Фурье, и пренебрегаем вклад релаксации потока тепла в динамические процессы переноса массы, импульса и энергии.

Теперь, с учётом (2.16) систему уравнений изменения плотности динамических величин неравновесного состояния сложных многоатомных жидкостей по времени (2,5), (2.8), (2.11) и (2.14) можно считать замкнутыми и их можно использовать для исследования неравновесных теплофизических свойств жидкостей.

Однако для того, чтобы из этих динамических уравнений изменения плотности динамических теплофизических параметров жидкости получить соответствующие уравнения гидродинамики и исследовать динамические процессы переноса в сложных жидких системах необходимо усреднить эти уравнения по соответствующему статистическому ансамблю.

2.3. Приближение локально-равновесного статистического ансамбля

Вначале отметим некоторые общие замечания относительно используемых в этом разделе предположений. Заметим, что в рамках локально-равновесного статистического ансамбля можно рассмотреть только обратимые недиссипативные процессы. В локально-равновесном приближении значений всех релаксационных (диссипативных) источников $\langle \hat{I}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\rangle_L \equiv 0$.

Рассмотрим приближение независимых потоков, т.е. пренебрегаем вкладами диффузионных и термоупругих свойств жидкости в определении её вязкоупругих свойств. Другими словами, при рассмотрении вязкоупругих свойств жидкостей полагаем $J_t^\alpha(\vec{x},\vec{\theta},t), J_r^\alpha(\vec{x},\vec{\theta},t), S_t^\alpha(\vec{x},\vec{\theta},t), S_r^\alpha(\vec{x},\vec{\theta},t) \equiv 0$.

Ограничимся линейным приближением по отклонению термодинамических параметров состояния жидкой системы от их равновесных значений. В частности, представим

$$\beta(\vec{x}_1,t) = \beta(\vec{x},t) + \left(\frac{\partial\beta(\vec{x}_1,t)}{\partial\vec{x}_1{}'}\right)(\vec{x}_1-\vec{x}) + \cdots$$

$$\nu(\vec{x}_1,t) = \nu(\vec{x},t) + \left(\frac{\partial\nu(\vec{x}_1,t)}{\partial\vec{x}_1{}'}\right)(\vec{x}_1-\vec{x}) + \cdots,$$

и положим, что все макроскопические скорости движения жидкости $u^\alpha(\vec{x},t)$, $\omega^\beta(\vec{x},t)$, неизвестные макроскопические параметры $d^\alpha(\vec{x},t)$, $\xi^{\alpha\beta}(\vec{x},t)$, $q^\alpha(\vec{x},t)$ и гидродинамические потоки $J^\alpha(\vec{x},\vec{\theta},t)$, $S^\alpha(\vec{x},\vec{\theta},t)$, $\sigma^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)$, являются малыми величинами первого порядка.

Тогда, необходимое для описания вязкоупругих процессов части локально - равновесной статистической функции распределения молекул (1.26), принимает вид -

$$f_L = f_0\{1 - \xi_t^{\alpha\beta}(\vec{x},t)\bar{P}_t^{\alpha\beta}(t) - \xi_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},t)\bar{P}_{tr}^{\alpha\beta}(t) - \xi_r^{\alpha\beta}(\vec{x},t)\bar{P}_r^{\alpha\beta}(t) - \cdots.\} \quad 2.17)$$

где

$$f_0 = \frac{exp\{-\beta(\vec{x},t)(\breve{H}-\mu(\vec{x},t)N)\}}{\int\int exp\{-\beta(\vec{x},t)(\breve{H}-\mu(\vec{x},t)N)\}d\Gamma} \quad (2.18)$$

есть функция большого канонического распределения Гиббса. Нами в работах [121, 122] в рамках локально-равновесного приближения были рассмотрены законы сохранения в рассматриваемой модели асимметричных жидкостей и была определена закономерность изменения давления жидкости

$$\tilde{P}_t^{\alpha\beta}(t) = \int \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})d\vec{x}d\vec{\theta} = \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\breve{P}_i^{\alpha}\breve{P}_i^{\beta}}{m} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j=i}^{N} F_{ij}^{\alpha} X_{ij}^{\beta}\right)\tilde{P}_r^{\alpha\beta}(t) =$$

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

$$\tilde{P}_{tr}^{\alpha\beta}(t) = \int \hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})d\vec{x}d\vec{\theta} = \sum_{i=1}^{N}\frac{\breve{P}_i^{\alpha}\breve{M}_i^{\gamma}}{I_{\beta\gamma}} \quad (2.19)$$

-польные значения динамических величин $\tilde{P}^{\alpha\beta}$. Неизвестные макроскопические множители $\xi^{\alpha\beta}(\vec{x},t)$ определяются из условия

$$< \hat{\mathrm{P}}_m(\vec{x},\vec{\theta}) >_t = < \hat{\mathrm{P}}_m(\vec{x},\vec{\theta}) >_L = \mathrm{P}_m(\vec{x},\vec{\theta},t)\,. \quad (2.20)$$

Например, используя условия (2.20), из (2.19) с учётом (2.17) и (2.18) получим:

$$\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t) = \xi_t^{\gamma\sigma}(\vec{x},t)\,\langle\hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\bar{P}_t^{\gamma\sigma}(t)\rangle_o + \xi_r^{\gamma\sigma}(\vec{x},t)\,\langle\hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\bar{P}_r^{\gamma\sigma}(t)\rangle_o;$$

$$\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t) = \xi_{tr}^{\gamma\sigma}(\vec{x},t)\,\langle\hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\bar{P}_{tr}^{\gamma\sigma}(t)\rangle_o, \quad (2.21)$$

$$\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t) = \xi_t^{\gamma\sigma}(\vec{x},t)\,\langle\hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\bar{P}_t^{\gamma\sigma}(t)\rangle_o + \xi_r^{\gamma\sigma}(\vec{x},t)\,\langle\hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\bar{P}_r^{\gamma\sigma}(t)\rangle_o\,;$$

где $\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t) = -P_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t) + P_t(\vec{x},\vec{\theta},t)\delta^{\alpha\beta}$,

$$\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t) = -P_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t) + P_r(\vec{x},\vec{\theta},t)\delta^{\alpha\beta}, \quad (2.22)$$

$$\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t) = -\bar{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t) = -\bar{P}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t).$$

- тензора вязкоупругих напряжений. Решая систему уравнений (2.21) относительно неизвестных макроскопических параметров $\xi^{\gamma\sigma}(\vec{x},t)$ находим:

$$\xi_t^{\gamma\sigma}(\vec{x},t) = \frac{\langle \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\hat{P}_r^{\gamma\sigma}(\vec{x},\vec{\theta})\rangle_0}{\Delta}\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t) - \frac{\langle \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\hat{P}_r^{\gamma\sigma}(\vec{x},\vec{\theta})\rangle_0}{\Delta}\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)$$

$$\xi_{tr}^{\gamma\sigma}(\vec{x},t) = \frac{\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\langle \hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\hat{P}_{tr}^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0}. \qquad (2.23)$$

$$\xi_r^{\gamma\sigma}(\vec{x},t) = \frac{\langle \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\hat{P}_t^{\gamma\sigma}(\vec{x},\vec{\theta})\rangle_0}{\Delta}\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t) - \frac{\langle \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\hat{P}_t^{\gamma\sigma}(\vec{x},\vec{\theta})\rangle_0}{\Delta}\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t),$$

$$\Delta = \langle \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{P}_t^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0\langle \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{P}_r^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0 - \langle \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{P}_r^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0\langle \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})t_t^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0.$$

Выражения (2.23) значительно упрощаются при рассмотрении жидких систем, где корреляция компонент тензоров $\hat{P}^{\alpha\gamma}$, обусловленных разными степенями свободы молекул, гораздо слабее корреляции компонент тензоров $\hat{P}^{\alpha\gamma}$, обусловленных одинаковыми степенями свободы молекул жидкости, т.е.

$$\langle \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{P}_t^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0, \langle \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{P}_r^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0 \gg$$
$$\gg \langle \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{P}_r^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0, \langle \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{\mathrm{P}}_t^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0 \qquad (2.23.\text{a})$$

Тогда

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

$$\xi_r^{\alpha\beta}(\vec{x},t) = \frac{\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\langle \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{P}_r^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0}. \qquad (2.24)$$

Так как, мы пренебрегаем влиянием диффузионных и термоупругих свойств жидкостей на их вязкоупругие свойства, то в рамках локально-равновесной функции распределения в линейном приближении по отклонениям параметров состояния от их равновесного значения, система уравнений (2.5) -(2.14) принимают вид:

$$\frac{\partial n(\vec{x},\vec{\theta}t)}{\partial t} = -n(\vec{x},\vec{\theta},t)\frac{\partial u^\alpha(\vec{x},t)}{\partial x^\alpha} - n(\vec{x},\vec{\theta},t)\frac{\partial\left(a^{\alpha\beta}\omega^\beta(\vec{x},t)\right)}{\partial\theta^\alpha};$$

$$\frac{\partial e(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\partial t} = -\frac{P_t(\vec{x},\vec{\theta},t)}{2}\delta^{\alpha\beta}\left\{\frac{\partial u^\alpha(\vec{x},t)}{\partial x^\beta}\right\} - \left(e(\vec{x},\vec{\theta},t) + P_t(\vec{x},\vec{\theta},t)\right)\frac{\partial u^\gamma(\vec{x},t)}{\partial x^\gamma} -$$

$$e(\vec{x},\vec{\theta},t)\frac{\partial(a^{\gamma\beta}(\omega^\beta(\vec{x},t))}{\partial\theta^\gamma} - P_t(\vec{x},\vec{\theta},t)(rot\vec{u}\vec{\imath});$$

$$\frac{\partial\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\partial t} = -P_t(\vec{x},\vec{\theta},t)\left\{\frac{\partial u^\alpha(\vec{x},t)}{\partial x^\beta}\right\} - \frac{5}{3}P_t(\vec{x},\vec{\theta},t)\delta^{\alpha\beta}\left(\frac{\partial u^\gamma(\vec{x},t)}{\partial x^\gamma}\right) - \qquad (2.25)$$

$$-\frac{\partial P_t(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\partial t}\delta^{\alpha\beta} - \frac{\partial}{\partial\theta^\gamma}\left(a^{\gamma\sigma}\omega^\sigma(\vec{x},t)\hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\right) = A_t^{\alpha\beta}\ ;$$

$$\frac{\partial\sigma_r{}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\partial t} = \frac{\partial P_r(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\partial t}\delta^{\alpha\beta} - P_r(\vec{x},\vec{\theta},t)\delta^{\alpha\beta}\left(\frac{\partial u^\gamma(\vec{x},t)}{\partial x^\gamma}\right) - P_r(\vec{x},\vec{\theta},t)\delta^{\alpha\beta}\frac{\partial(a^{\gamma\sigma}\omega^\sigma(\vec{x},t))}{\partial\theta^\gamma} = A_r^{\alpha\beta};$$

$$\frac{\partial\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})}{\partial t} = 0.$$

Здесь

$$P_t(\vec{x},\vec{\theta},t) = \frac{\langle\hat{P}_t^{\alpha\alpha}(\vec{x},\vec{\theta})\rangle_0}{3} = nkT + \frac{1}{2}\langle\sum_{i=1}^N\sum_{i\neq j=i}^N F_{ij}^\alpha\, x_{ij}^\beta\delta(\vec{x}_i-\vec{x})\delta(\vec{\theta}_i-\vec{\theta})\rangle_o \quad (2.26)$$

$$P_r(\vec{x},\vec{\theta},t) = \frac{\langle\hat{P}_r^{\alpha\alpha}(\vec{x},\vec{\theta})\rangle_0}{3} = nkT + \frac{1}{2}\langle\sum_{i=1}^N\sum_{i\neq j=i}^N N_{ij}^{1\alpha}\, b_i^{\beta\gamma}\theta_{ij}^\gamma\delta(\vec{x}_i-\vec{x})\delta(\vec{\theta}_i-\vec{\theta})\rangle_o$$

есть внутренние давления жидкости, обусловленные поступательными (t) и вращательными (r) степенями свободы молекул жидкости, а

$$e(\vec{x},\vec{\theta},t) = 3nkT + \frac{1}{2}\langle\sum_{i=1}^N\sum_{i\neq j=i}^N \Phi_{ij}\,(x_{ij},\theta_{ij})\delta(\vec{x}_i-\vec{x})\delta(\vec{\theta}_i-\vec{\theta})\rangle_o \quad (2.27)$$

есть плотность внутренней энергии. Переходя в (2.26) и (2.27) к радиальной функции распределения, получим известные выражения

$$\left.\begin{matrix}P_t(T,n)\\P_r(T,n)\end{matrix}\right\} = nk_БT - \frac{n^2}{6}\int\left\{\begin{matrix}\frac{\partial\Phi_{ij}(x_{ij},\theta_{ij})}{\partial x_{ij}}x_{ij}\\ \bar{\bar{B}}\frac{\partial\Phi_{ij}(x_{ij},\theta_{ij})}{\partial\theta_{ij}}\theta_{ij}\end{matrix}\right\}g_o(x_{ij},\theta_{ij})d\vec{x}_{ij}d\vec{\theta}_{ij}\ , \quad (2.26a)$$

$$e(T,\rho) = 3nk_БT + \frac{n^2}{2}\int\Phi_{ij}(x_{ij},\theta_{ij})g_o(x_{ij},\theta_{ij})d\vec{x}_{ij}d\vec{\theta}_{ij} \quad (2.27a)$$

Заметим, что для случая сферично-симметричных жидкостей симметричные и антисимметричные части тензора градиентов скоростей взаимно компенсируются. Интегрируя первые два уравнения (2.25) по всем углам и полагая $\int\frac{\partial(\dots)}{\partial\vec{\theta}}d\vec{\theta} \equiv 0$, получим уравнения гидродинамики идеальной жидкости

$$\frac{\partial n(\vec{x},t)}{\partial t} = -n(\vec{x},t)\frac{\partial u^\alpha(\vec{x},t)}{\partial x^\alpha},$$

$$\frac{\partial e(\vec{x},t)}{\partial t} = -\left(e(\vec{x},t) + \mathrm{P}(\vec{x},t)\right)\frac{\partial u^\gamma(\vec{x},t)}{\partial x^\gamma}.$$

В принципе систему уравнений (2.25) можно использовать для описания упругих деформаций и других недиссипативных процессов и в сложных асимметричных жидкостях. Однако в этой системе есть один серёзный недостаток. В уравнение для временного изменения тензоров вязких напряжений $\sigma^{\alpha\beta}$ входят производные давления по времени $\frac{\partial\mathrm{P}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\partial t}$.

В наших ранних работах [115-120] производные $\frac{\partial \mathrm{P}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\partial t}$ как известные параметры входили в конечные формулы, а затем их значения меняли на соответствующие коэффициенты и градиенты. В недавних наших работах [121,122], исходя из термодинамического отношения

$$\left(\frac{\partial P(n,T)}{\partial t}\right)=\left(\frac{\partial P(n,T)}{\partial n}\right)_T\left(\frac{\partial n(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\partial t}\right)+\left(\frac{\partial P(n,T)}{\partial T}\right)_n\left(\frac{\partial T(\vec{x},,\vec{\theta},t)}{\partial t}\right)=$$

$$=\left(\frac{\partial P(n,T)}{\partial n}\right)_T\left(\frac{\partial n(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\partial t}\right)+\left(\frac{\partial P(n,T)}{\partial T}\right)_n\frac{1}{C_V}\left(\frac{\partial e(\vec{x},,\vec{\theta},t)}{\partial t}\right), \qquad (2.28)$$

подставленные в (2.28), были получены следующие первые два уравнения системы (2.25) для временного изменения давлений в локально-равновесном приближении:

$$\left(\frac{\partial P_t(n,T)}{\partial t}\right)=-\frac{P_t}{c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\delta^{\alpha\beta}\left\{\frac{\partial u^\alpha(\vec{x},t)}{\partial x^\beta}\right\}-\left(n\left(\frac{\partial P_t}{\partial n}\right)_T+\frac{(e+P_t)}{c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right)\left\{\frac{\partial u^\gamma(\vec{x},t)}{\partial x^\gamma}\right\}+$$

$$+\left(n\left(\frac{\partial P_t}{\partial n}\right)_T+\frac{e}{c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right)\frac{\partial(a^{\alpha\beta}\omega^\beta(\vec{x},t))}{\partial\theta^\alpha}-\frac{P_t}{c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\delta^{\alpha\beta}\frac{\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}}{2}(rot\vec{u})^\gamma \qquad (2.29)$$

$$\left(\frac{\partial P_r(n,T)}{\partial t}\right)=-\frac{P_r}{c_V}\left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n\delta^{\alpha\beta}\left\{\frac{\partial u^\alpha(\vec{x},t)}{\partial x^\beta}\right\}-\left(n\left(\frac{\partial P_r}{\partial n}\right)_T+\frac{(e+P_t)}{c_V}\left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n\right)\left\{\frac{\partial u^\gamma(\vec{x},t)}{\partial x^\gamma}\right\}+$$

$$-\left(n\left(\frac{\partial P_r}{\partial n}\right)_T+\frac{e}{c_V}\left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n\right)\frac{\partial\left(a^{\alpha\beta}\omega^\beta(\vec{x},t)\right)}{\partial\theta^\alpha}-\frac{P_t}{c_V}\left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n\delta^{\alpha\beta}\frac{\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}}{2}(rot\vec{u})^\gamma.$$

Все входящие в (2.29) члены известные величины. Давления $P_t(\vec{x},\vec{\theta},t)$ и $P_r(\vec{x},\vec{\theta},t)$ могут быть определены по выражениям (2.26). Коэффициенты изотермического сжатия $\beta_T=\frac{1}{n}\left(\frac{\partial n}{\partial P}\right)_T$, термического коэффициента давления $\gamma_T=\frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_n$ и теплоёмкость единицы объёма жидкости $C_V=\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_V$ могут быть определены по экспериментальным данным или вычислены с использованием микроскопических выражений внутренней энергии (2.27) и давлений (2.26).

Подставляя (2.29) в (2.25), для гидродинамических источников $A^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)$ находим следующие выражения:

$$A_t^{\alpha\beta}=-\left[P_t-\frac{P_t}{2c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right]\left\{\frac{\partial u^\alpha(\vec{x},t)}{\partial x^\beta}\right\}-\left[\frac{5}{2}P_t-n\left(\frac{\partial P_t}{\partial n}\right)_T-\frac{(e+P_t)}{c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right]\delta^{\alpha\beta}\left\{\frac{\partial u^\gamma(\vec{x},t)}{\partial x^\gamma}\right\}+$$

$$-\left[P_t - n\left(\frac{\partial P_t}{\partial n}\right)_T - \frac{e}{c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right]\delta^{\alpha\beta}\frac{\partial(a^{\gamma\rho}\omega^{\rho}(\vec{x},t))}{\partial\theta^{\gamma}} - \frac{P_t}{c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\frac{\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}}{2}(rot\vec{u})^{\gamma} \qquad (2.30)$$

$$A_r^{\alpha\beta} = -\frac{P_r}{2c_V}\left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n\left\{\frac{\partial u^{\alpha}(\vec{x},t)}{\partial x^{\beta}}\right\} - \left[P_r - n\left(\frac{\partial P_r}{\partial n}\right)_T - \frac{(e+P_t)}{c_V}\left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n\right]\delta^{\alpha\beta}\left\{\frac{\partial u^{\gamma}(\vec{x},t)}{\partial x^{\gamma}}\right\} -$$

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

Теперь в (2.30) входят заданные значения термодинамических параметров многоатомных жидкостей и с помощью (2.25) с учётом (2.30) можно описать упругие деформации в сложных жидкостях. Например, используя Фурье-образы величин $a\,(x,t) = \frac{1}{2\pi}\int b(x,\nu)e^{i\nu t}d\nu$, находим, что

$$\frac{\partial a(x,t)}{\partial t} = \frac{i\nu}{2\pi}\int b(x,\nu)e^{i\nu t}d\nu = i\nu a(x,t)$$

$$\frac{\partial\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\partial t} = i\nu\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t),\ u^{\alpha}(\vec{x},t) = \frac{\partial s^{\alpha}(\vec{x},t)}{\partial t} = i\nu S^{\alpha}(\vec{x},t)$$

$$\omega^{\alpha}(\vec{x},t) = \frac{\partial\Omega^{\alpha}(\vec{x},t)}{\partial t} = i\nu\Omega^{\alpha}(\vec{x},t),$$

где S^{α} и Ω^{α}-пространственное и угловое смещение (деформация) элемента жидкости. Тогда из (2.25) и (2.30) находим

$$\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t) = -\left[P_t - \frac{P_t}{c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right]\left\{\frac{\partial S^{\alpha}(\vec{x},t)}{\partial x^{\beta}}\right\} - \delta^{\alpha\beta}P_t\left[\frac{5}{2} - \frac{n}{P_t}\left(\frac{\partial P_t}{\partial n}\right)_T -\right.$$

$$\left.\frac{(e+P_t)}{P_t c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right]\left\{\frac{\partial S^{\gamma}(\vec{x},t)}{\partial x^{\gamma}}\right\} +$$

$$-\left[P_t - n\left(\frac{\partial P_t}{\partial n}\right)_T - \frac{e}{c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right]\delta^{\alpha\beta}\frac{\partial(a^{\gamma\rho}\Omega^{\rho}(\vec{x},t))}{\partial\theta^{\gamma}} - \frac{P_t}{c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\frac{\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}}{2}(rot\vec{s})^{\gamma} \qquad (2.31)$$

$$\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t) = -\frac{P_r}{2c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\left\{\frac{\partial s^{\alpha}(\vec{x},t)}{\partial x^{\beta}}\right\} - \left[P_r - n\left(\frac{\partial P_r}{\partial n}\right)_T - \frac{(e+P_t)}{c_V}\left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n\right]\delta^{\alpha\beta}\left\{\frac{\partial s^{\gamma}(\vec{x},t)}{\partial x^{\gamma}}\right\}$$

$$-\delta^{\alpha\beta}\frac{\partial\left(a^{\gamma\rho}\Omega^{\rho}(\vec{x},t)\right)}{\partial\theta^{\gamma}} - \frac{P_t}{c_V}\left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n\frac{\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}}{2}(rot\vec{s})^{\gamma},$$

$$\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t) = 0.$$

Согласно закона Гука, коэффициенты, связывающие тензоры напряжения $\sigma^{\alpha\beta}$ и тензоров деформации $\frac{\partial s^{\alpha}(\vec{x},t)}{\partial x^{\beta}}$, называются модулями упругости μ ($\sigma^{\alpha\beta} = -\mu\,\frac{\partial s^{\alpha}(\vec{x},t)}{\partial x^{\beta}}$). Тогда в соответствие с законом Гука из (2.31) находим 8 отличных от нуля значении модулей упругости для сложных асимметричных жидкостей:

$$\mu_{s\,t} = P_t\left[1 - \frac{1}{c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right], \qquad \mu_{Vt} = P_t\left[\frac{5}{2} - \frac{n}{P_t}\left(\frac{\partial P_t}{\partial n}\right)_T - \frac{(e+P_t)}{P_t c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right],$$

$$\mu^{\text{в}}_{V\,t} = P_t\left[1 - \frac{n}{P_t}\left(\frac{\partial P_t}{\partial n}\right)_T - \frac{e}{P_t c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right], \qquad \mu^{\text{в}}_{st} = \frac{P_t}{2c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n, \tag{2.32}$$

$$\mu_{Vt} = P_r\left[1 - \frac{n}{P_r}\left(\frac{\partial P_r}{\partial n}\right)_T - \frac{(e+P_t)}{P_r c_V}\left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n\right], \quad \mu^{\text{в}}_{s\,r} = \frac{P_r}{2c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n,$$

$$\mu^{\text{в}}_{V\,r} = P_r\left[1 - \frac{n}{P_r}\left(\frac{\partial P_r}{\partial n}\right)_T + \frac{e}{P_r c_V}\left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n\right], \qquad \mu_{s\,r} = \frac{P_t}{2c_V}\left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n.$$

Как видно из (2.32), упругие деформации, вызванные поступательными (t) и вращательными (r) степенями свободы как бы происходят независимо. Видимо, принебрегая с целью упрощения корреляции компонент тензоров переноса импульса, обусловленными различными степенями свободы (см. условие (2.23а)), когда полагали $\langle \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{P}_r^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0, \langle \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{\mathrm{P}}_t^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0 \equiv 0$, тем самым пренебрегли упругие, не диссипативные взаимодействия степеней свободы. Поэтому в этом приближении $\sigma_{rt}^{\alpha\beta} \equiv 0$.

Чтобы, рассмотреть динамические неравновесные свойства жидкостей необходимо использовать неравновесные статистические ансамбли. Для этого надо определить релаксационные источники в правых частях уравнений системы (2.25) и учитывать вклады релаксации компонент тензоров напряжений и других динамических параметров жидкостей в динамические вязкоупругие свойства многоатомных жидкостей.

ГЛАВА III. НЕРАВНОВЕСНАЯ МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЖИДКОСТЕЙ. СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ ОБОБЩЁННОЙ ГИДРОДИНАМИКИ МНОГОАТОМНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

3.1. Вывод уравнения обобщённой (релаксационной) гидродинамики для многоатомных жидкостей

Как было упомянуто выше, для описания динамических вязкоупругих свойств сложных многоатомных жидкостей необходимо исходить из неравновесного статистического ансамбля. В первой главе было приведено аналитическое выражение для неравновесной статистической функции распределения молекул (1.25), которое в линейном приближении можно записать в виде

$$f(t) = f_L + f_t, \tag{3.1}$$

где $f_t = f_o \Delta f$ – её неравновесная, быстро осциллирующая часть, Δf- определяется выражением (1.27) и имеет очень сложную структуру.

Для описания динамических вязкоупругих свойств жидкостей в рамках линейного приближения по отклонениям термодинамических параметров жидкости от их равновесного значения с пренебрежением вкладов от диффузионных и термоупругих процессов была получена система уравнений (2.25) с релаксационным источником

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\partial t} &= \langle \hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\rangle_t + A_t^{\alpha\beta}\ ; \\ \frac{\partial \sigma_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})}{\partial t} &= \langle \hat{I}_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\rangle_t; \\ \frac{\partial \sigma_r{}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\partial t} &= \langle \hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\rangle_t + A_r^{\alpha\beta}. \end{aligned} \tag{3.2}$$

Молекулярная структура источников $\hat{I}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})$ определяются микроскопическими выражениями (2.12), а гидродинамические источники $A^{\alpha\beta}$ задаются макроскопическими выражениями (2.30). Как видно, микроскопические выражения всех релаксационных источников $\hat{I}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})$ являются нечётными функциями импульса и момента импульса молекул. Поэтому их равновесные корреляторы типа $\langle \hat{I}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\widetilde{\mathrm{P}}_m^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o$ с динамическими харак-

теристиками жидкости $\widetilde{\mathrm{P}}_m^{\gamma\sigma}(t_1) = \tilde{n}(t_1), \widetilde{H}(t_1), \tilde{P}^{\alpha\beta}(t_1)$ $\tilde{F}^{\alpha}(t_1)$, $\widetilde{N}^{\beta}(t_1), Q^{\alpha}(t_1)$, $\widetilde{K}^{\alpha}(t_1)$ обращаются в нуль. Равновесные корреляторы источников $\hat{I}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})$ с динамическими потоками числа частиц $\tilde{J}^{\alpha}(t_1)$ и энергии $\tilde{S}^{\alpha}(t_1)$ не равны нулю, но их можно не учитывать в рамках предположения о малых вкладах диффузионных и термоупругих процессов в вязкоупругие свойства жидкостей.

Тогда в рассматриваемом приближении в осциллирующих частях НФР (3.1) с учётом предельного перехода $\varepsilon \to 0$ остаются члены, содержащие только сами источники $\hat{I}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})$,

$$f_t = -f_o \int_{-\infty}^{t} dt_1 \, [\xi_t^{\alpha\beta}(\vec{x},t)\tilde{I}_t^{\alpha\beta}(t_1) + \xi_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},t)\tilde{I}_{tr}^{\alpha\beta}(t_1) + \xi_r^{\alpha\beta}(\vec{x},t)\tilde{I}_r^{\alpha\beta}(t_1) +, \dots] \quad (3.3)$$

При выводе (3.3) учтены условия малости макроскопических параметров $\xi_t^{\gamma\rho}(\vec{x},t+t_1) \approx \xi_t^{\gamma\rho}(\vec{x},t) + \cdots$.

Теперь, усредняя релаксационные источники $\hat{I}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})$ по неравновесному статистическому ансамблю (3.3), получим:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\rangle_t &= -\xi_t^{\gamma\sigma}(\vec{x},t)\int_{-\infty}^{t}\langle \hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_t^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o \, dt_1 \; - \\
&\quad -\xi_{tr}^{\gamma\sigma}(\vec{x},t)\int_{-\infty}^{t}\langle \hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_{tr}^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o \, dt_1 \, ; \\
\langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\rangle_t &= -\xi_{tr}^{\gamma\sigma}(\vec{x},t)\int_{-\infty}^{t}\langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_{tr}^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o \, dt_1 - \\
&\quad -\xi_r^{\gamma\sigma}(\vec{x},t)\int_{-\infty}^{t}\langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_r^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o \, dt_1 + \\
&\quad -\xi_t^{\gamma\sigma}(\vec{x},t)\int_{-\infty}^{t}\langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_t^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o \, dt_1 \, ; \\
\langle \hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\rangle_t &= -\xi_{tr}^{\gamma\sigma}(\vec{x},t)\int_{-\infty}^{t}\langle \hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_{tr}^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o \, dt_1 - \\
&\quad -\xi_r^{\gamma\sigma}(\vec{x},t)\int_{-\infty}^{t}\langle \hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_r^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o \, dt_1
\end{aligned} \quad (3.4)$$

Подставляя в (3.4) значения $\xi^{\alpha\beta}(\vec{x},t)$ из (2.23), находим:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\rangle_t &= -\frac{\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\langle \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{P}_t^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0}\int_{-\infty}^{t}\langle \hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_t^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o \, dt_1 \; - \\
&\quad -\frac{\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\langle \hat{P}_{tr}^{\gamma\rho}(\vec{x},\vec{\theta})\hat{P}_{tr}^{\lambda\sigma}(t)\rangle_0}\int_{-\infty}^{t}\langle \hat{I}_t^{\rho\lambda}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_{tr}^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o \, dt_1 \, ; \\
&\quad - \quad \sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)\,\frac{\langle \hat{P}_t^{\gamma\rho}(\vec{x},\vec{\theta})\hat{P}_r^{\lambda\sigma}(t)\rangle_0}{\Delta}\int_{-\infty}^{t}\langle \hat{I}_t^{\rho\lambda}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_r^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o \, dt_1 \\
\langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\rangle_t &= -\frac{\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\langle \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{P}_t^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0}\int_{-\infty}^{t}\langle \hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_t^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o \, dt_1 \; -
\end{aligned}$$

$$-\frac{\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\langle\hat{P}_{tr}^{\gamma\rho}(\vec{x},\vec{\theta})\hat{P}_{tr}^{\lambda\sigma}(t)\rangle_0}\int_{-\infty}^{t}\langle\hat{I}_t^{\rho\lambda}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_{tr}^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o\,dt_1\,;$$

$$-\,\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)\,\frac{\langle\hat{P}_t^{\gamma\rho}(\vec{x},\vec{\theta})\hat{P}_r^{\lambda\sigma}(t)\rangle_0}{\Delta}\int_{-\infty}^{t}\langle\hat{I}_t^{\rho\lambda}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_r^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o\,dt_1\,;$$

$$\langle\hat{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\rangle_t=-\frac{\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\langle\hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\hat{P}_{tr}^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0}\int_{-\infty}^{t}\langle\hat{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_{tr}^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o\,dt_1-$$

$$-\frac{\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\langle\hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{P}_r^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0}\int_{-\infty}^{t}\langle\hat{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_r^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o\,dt_1-\qquad(3.5)$$

$$-\,\frac{\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\langle\hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{P}_t^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0}\int_{-\infty}^{t}\langle\hat{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_t^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o\,dt_1\,;$$

$$\langle\hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\rangle_t=-\frac{\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\langle\hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\hat{P}_{tr}^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0}\int_{-\infty}^{t}\langle\hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_{tr}^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o\,dt_1-$$

$$-\frac{\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\langle\hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{P}_r^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0}\int_{-\infty}^{t}\langle\hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_r^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o\,dt_1-$$

$$-\,\frac{\langle\hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\hat{P}_t^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\Delta}\int_{-\infty}^{t}\langle\hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_t^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o\,dt_1\,;$$

Далее, в (3.5) введём обозначения

$$\tau_{tt}=\frac{\langle\hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{P}_t^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0}{\int_{-\infty}^{t}\langle\hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_t^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o\,dt_1},\qquad \tau_{t\,tr}=\frac{\langle\hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{P}_{tr}^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0}{\int_{-\infty}^{t}\langle\hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_{tr}^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o\,dt_1},$$

$$\tau_{rr}=\frac{\langle\hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{P}_r^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0}{\int_{-\infty}^{t}\langle\hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_r^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o\,dt_1},\qquad \tau_{r\,tr}=\frac{\langle\hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{P}_{tr}^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0}{\int_{-\infty}^{t}\langle\hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_{tr}^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o\,dt_1},$$

$$(\check{\tau}_{tr})^{-1}=\frac{\langle\hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\hat{P}_r^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0}{\Delta}\int_{-\infty}^{t}\langle\hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_r^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o\,dt_1,\qquad(3.\,6)$$

$$(\check{\tau}_{rt})^{-1}=\frac{\langle\hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\hat{P}_t^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0}{\Delta}\int_{-\infty}^{t}\langle\hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_t^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o\,dt_1,$$

$$\tau_{tr\,tr}=\frac{\langle\hat{P}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{P}_{tr}^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0}{\int_{-\infty}^{t}\langle\hat{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_{tr}^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o\,dt_1},\tau_{tr\,t}=\frac{\langle\hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{P}_t^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0}{\int_{-\infty}^{t}\langle\hat{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_t^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o\,dt_1},$$

$$\tau_{tr\,r}=\frac{\langle\hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{P}_r^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0}{\int_{-\infty}^{t}\langle\hat{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_r^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o\,dt_1},$$

которые определяют характерные времена релаксации вязкоупругих процессов и учитывают вклады релаксации компонент тензоров напряжений в изменении компонент этих же тензоров по времени. Тогда с учётом этих обозначений выражения релаксационных источников (3.5) принимают вид:

$$\langle\hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\rangle_t=-\frac{\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\tau_{tt}}-\frac{\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\tau_{t\,tr}}-\frac{\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\check{\tau}_{tr}},$$

$$\langle \hat{I}_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\rangle_t = -\frac{\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\tau_{tr\,tr}} - \frac{\sigma_{r}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\tau_{tr\,r}} - \frac{\sigma_{t}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\tau_{tr\,t}}, \tag{3.7}$$

$$\langle \hat{I}_{r}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\rangle_t = -\frac{\sigma_{r}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\tau_{rr}} - \frac{\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\tau_{r\,tr}} - \frac{\sigma_{t}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\check{\tau}_{rt}}.$$

Подставляя релаксационные источники (3.7) в систему уравнений (3.2), получим замкнутую систему уравнений для компонент тензоров вязких напряжений

$$\frac{\partial\sigma_{t}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\partial t} + \frac{\sigma_{t}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\tau_{tt}} + \frac{\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\tau_{t\,tr}} + \frac{\sigma_{r}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\check{\tau}_{tr}} = A_{t}^{\alpha\beta},$$

$$\frac{\partial\sigma_{rt}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})}{\partial t} + \frac{\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\tau_{tr\,tr}} + \frac{\sigma_{r}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\tau_{tr\,r}} + \frac{\sigma_{t}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\tau_{tr\,t}} = 0, \tag{3.8}$$

$$\frac{\partial\sigma_{r}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\partial t} + \frac{\sigma_{r}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\tau_{rr}} + \frac{\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\tau_{r\,tr}} + \frac{\sigma_{t}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)}{\check{\tau}_{rt}} = A_{r}^{\alpha\beta}.$$

Система уравнений (3.8) представляет замкнутую систему уравнений обобщённой (релаксационной) гидродинамики для компонент тензоров вязких напряжений $\sigma^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t)$ и позволяет описать динамические вязкоупругие свойства сложных жидких систем без учёта влияния диффузионных и термоупругих процессов на вязкоупругие свойства жидкости.

Заметим, что нами [115-118] на основе аналитического решения системы уравнений (3.8) относительно Фурье образов компонент тензоров $\sigma^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},\nu)$ были получены общие аналитические выражения для обобщённых коэффициентов вязкостей сложных асимметричных жидкостей, упрощённые с учётом условия

$$\frac{\tau_{\mathrm{tt}}}{\tau_{\mathrm{tr}}}, \frac{\tau_{\mathrm{rr}}}{\tau_{\mathrm{rt}}}, \frac{\tau_{\mathrm{tr\,tr}}}{\tau_{\mathrm{tr\,t}}}, \frac{\tau_{\mathrm{tt}}\,\tau_{\mathrm{rr}}}{\tau_{\mathrm{t\,tr}}\,\tau_{\mathrm{r\,tr}}}, \frac{\tau_{\mathrm{tt}}\tau_{\mathrm{rr}}\tau_{\mathrm{trtr}}}{\tau_{\mathrm{t\,tr}}\tau_{\mathrm{r\,tr}}\tau_{\mathrm{tr}}}, \ldots << 1 \tag{3.9}$$

сложные обобщённые выражения были применены для описания простых моделей асимметричных жидкостей (жидкого аргона) [117 -120].

Однако, как показали результаты, из-за сложности входящих в (3.8) параметров происходило регулярное спутывание индексов и, как следствие, потеря части информации. Чтобы избежать так называемые субъективные ошибки в работе [121] были сделаны попытки аналитического решения си-

стемы уравнений (3.8) с помощью компьютера с использованием программного пакета «Wolfram-Mathematica 7». Полученные таким образом в [121] результаты были более общими и корректными при учёте значений производных давлений по времени в гидродинамических источниках $A^{\alpha\beta}$ и индексах. Для основных определителей системы уравнений (3.8) относительно Фурье-образов тензоров $\sigma^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},\nu)$ с учётом условия (3.9) компьютер определил выражения

$$\Delta = \tau_{\mathrm{rt}}\tau_{\mathrm{rtr}}\tau_{\mathrm{tr}}\tau_{\mathrm{trr}}\tau_{\mathrm{trt}}\tau_{\mathrm{trtr}}\tau_{\mathrm{ttr}}(-i\nu - i^2\nu^2\tau_{\mathrm{rr}} - i^2\nu^2\tau_{\mathrm{tt}} - i^3\nu^3\tau_{\mathrm{rr}}\tau_{\mathrm{tt}})=$$

$$= -i\nu\tau_{\mathrm{rt}}\tau_{\mathrm{rtr}}\tau_{\mathrm{tr}}\tau_{\mathrm{trr}}\tau_{\mathrm{trt}}\tau_{\mathrm{trtr}}\tau_{\mathrm{ttr}})(1 + i\nu\tau_{\mathrm{tt}})(1 + i\nu\tau_{\mathrm{rr}})$$

$$\Delta\sigma_t = -\tau_{\mathrm{rt}}\tau_{\mathrm{rtr}}\tau_{\mathrm{tr}}\tau_{\mathrm{trr}}\tau_{\mathrm{trt}}\tau_{\mathrm{trtr}}\tau_{\mathrm{ttr}}\left(A_t^{\alpha\beta}\mathrm{i}\nu\tau_{\mathrm{tt}} + A_t^{\alpha\beta}\mathrm{i}\nu\tau_{\mathrm{rr}}\mathrm{i}\nu\tau_{\mathrm{tt}}\right) =$$

$$= -\tau_{\mathrm{rt}}\tau_{\mathrm{rtr}}\tau_{\mathrm{tr}}\tau_{\mathrm{trr}}\tau_{\mathrm{trt}}\tau_{\mathrm{trtr}}\tau_{\mathrm{ttr}}(A_t^{\alpha\beta}\mathrm{i}\nu\tau_{\mathrm{tt}})(1 + \mathrm{i}\nu\tau_{\mathrm{rr}}),$$

$$\Delta\sigma_r = \tau_{\mathrm{rt}}\tau_{\mathrm{rtr}}\tau_{\mathrm{tr}}\tau_{\mathrm{trr}}\tau_{\mathrm{trt}}\tau_{\mathrm{trtr}}\tau_{\mathrm{ttr}}\left(-A_r^{\alpha\beta}\mathrm{i}\nu\tau_{\mathrm{rr}} - A_r^{\alpha\beta}\mathrm{i}\nu\mathrm{i}\nu\tau_{\mathrm{tt}}\tau_{\mathrm{rr}}\right) =$$

$$= -\tau_{\mathrm{rt}}\tau_{\mathrm{rtr}}\tau_{\mathrm{tr}}\tau_{\mathrm{trr}}\tau_{\mathrm{trt}}\tau_{\mathrm{trtr}}\tau_{\mathrm{ttr}}(A_r^{\alpha\beta}\mathrm{i}\nu\tau_{rr})(1 + \mathrm{i}\nu\tau_{\mathrm{tt}}), \qquad \Delta\sigma_{tr} = 0.$$

Тогда для компонент тензоров напряжений $\sigma^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},\nu)$ получим

$$\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},\nu) = \frac{\tau_{tt}}{(1+i\nu\tau_{tt})}A_t^{\alpha\beta}, \quad \sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},\nu) = \frac{\tau_{rr}}{(1+i\nu\tau_{rr})}A_r^{\alpha\beta}, \quad \sigma_{tr} = 0. \qquad (3.10)$$

Совпадение конечных результатов аналитических решений системы уравнений обобщённой гидродинамики (3.8) «ручным» и компьютерным способами говорит об обоснованности полученных нами результатов. Однако здесь имеет место один важный момент. Не все входящие в (3.8) характерные времена релаксации имеют размерность времени. Например, размерность характерных времён релаксации с тремя индексами $(\tau_{r\,tr}, \tau_{tr\,r}, \tau_{tr\,t}, \tau_{t\,tr})$ в силу различных размерностей тензоров напряжения $\sigma_t^{\alpha\beta}$, ${\sigma_r}^{\alpha\beta}$ и $\sigma_{tr}^{\alpha\beta}$ имеют размерность с·м или с/м. В условии (3.9) как бы сопоставляются физические величины разной размерности. Чтобы внести ясность в размерность, характер и физические механизмы релаксационных процессов более подробно проанализируем выражения характерных времён релаксации (3.6).

3.2. Характерные времена и физические механизмы внутренних термических релаксационных процессов в жидкостях

В уравнениях системы (3.8) физический смысл характерных времён релаксации определяется очень легко. Например, характерное время релаксация $\tau_{r\,tr}$ учитывает вклад релаксации компоненты тензора $\sigma_{tr}^{\alpha\beta}$ в временные изменения тензора $\sigma_r{}^{\alpha\beta}$. Когда индексы времени релаксации одинаковы, например, τ_{tt}, то оно определяет вклады релаксации компоненты тензора $\sigma_t^{\alpha\beta}$ в временные изменения компонент этого же тензора. Другими словами, первые индексы указывают на происхождение тензора, временное изменение которого исследуется. Вторые индексы указывают на происхождение тензора релаксации, компоненты которого дают вклад в временные изменения совпадающих компонент первого тензора. Рассматриваемая нами жидкая система состоит из жёстких молекул произвольной формы, которые имеют только поступательные и вращательные степени свободы. Тензора напряжений поэтому обусловлены либо поступательными или вращательными степенями свободы, либо их взаимодействием.

Характерные времена релаксации согласно (3.6) определяются равновесными корреляторами типа $\langle \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{P}_r^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0$ и $\langle \hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_t^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o$. Определить точные значения этих корреляторов, сложная задача. Мы ограничиваемся учетом только их кинетической части, полагая

$$\langle \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{P}_r^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0 \sim \langle M_i^{\alpha}\, M_i^{\beta} M_i^{\gamma} M_i^{\sigma}\rangle_0,$$

$$\int_{-\infty}^{t} \langle \hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_t^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o\, dt_1 \sim \langle M_i^{\gamma} M_i^{\sigma}\rangle_0 \int_0^t \langle F(0)F(t_1)\rangle_o\, dt_1.$$

С учётом этих предположений, используя в качестве равновесной статистической функции распределения функцию канонического распределения Гиббса, на основе известных интегралов Пуассона

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}};\; I_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\sigma^3}};\; I_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3}{4}\sqrt{\frac{\pi}{\sigma^5}}$$

проведя покомпонентное интегрирование, получим

$$\frac{\langle p_i^4\rangle_0}{\langle p_i^2\rangle_{0\vec{p}_i}} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} p_i^4 f_o d\Gamma}{\int_{-\infty}^{+\infty} p_i^2 f_o d\Gamma} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty}(p_x^4+p_y^4+p_z^4)+2(p_x^2p_y^2+p_x^2p_z^2+p_y^2p_z^2)e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}}dp_xdp_ydp_z}{\int_{-\infty}^{+\infty}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}}dp_xdp_ydp_z} =$$

$$=\frac{\frac{15}{4}\sqrt{\pi^3(2mkT)^7}}{\frac{3}{2}\sqrt{\pi^3(2mkT)^5}} = 5mkT.$$

Аналогичным образом находим

$$\frac{\langle \mathrm{M}_i^4\rangle_{0\vec{p}_i}}{\langle \mathrm{M}_i^2\rangle_{0\vec{p}_i}} = 5IkT.$$

Подставляя полученные значения корреляторов в соответствующие выражения (3.6), определим выражения характерных времён релаксации:

$$\tau_{tt} = \frac{5m}{3\beta_{tt}},\ \beta_{tt} = \frac{1}{3kT}\int_0^t \langle F(t)F(0)\rangle_o\, dt,\ \tau_{rr} = \frac{5I}{3\beta_{rr}},\ \beta_{rr} = \frac{1}{3kT}\int_0^t \langle N(t)N(0)\rangle_o\, dt,$$

$$\tau_{tr\,tr} = \frac{4\tau_{tt}\tau_{rr}}{\tau_{tt}+\tau_{rr}},\ \tau_{t\,tr} = \tau_{r\,tr} = 4\sqrt{\frac{m}{I}}\tau_{tr},\ \tau_{tr\,t} = \tau_{tr\,r} = \frac{20}{3}\sqrt{\frac{I}{m}}\tau_{tr}, \qquad (3.11)$$

$$\tau_{tr} = \frac{\sqrt{mI}}{\beta_{tr}}, \quad \beta_{tr} = \frac{1}{3kT}\int_0^t \langle F(0)N(t_1)\rangle_o\, dt_1.$$

В силу упрощающих условий

$$(\check{\tau}_{tr})^{-1} = \frac{\langle \hat{P}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\hat{P}_r^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0}{\Delta}\int_{-\infty}^t \langle \hat{I}_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_r^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o\ dt_1 \equiv 0; \qquad (3.12)$$

$$(\check{\tau}_{rt})^{-1} = \frac{\langle \hat{P}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\hat{P}_t^{\gamma\sigma}(t)\rangle_0}{\Delta}\int_{-\infty}^t \langle \hat{I}_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta})\tilde{I}_t^{\gamma\sigma}(t_1)\rangle_o\ dt_1 \equiv 0;$$

Как видно, мы имеем три основные характерные времена релаксации τ_{tt}, τ_{rr} и τ_{tr}, которые представляют обмен энергии и восстановление равновесия между поступательными степенями свободы молекул (τ_{tt}), вращательными степенями свободы молекул (τ_{rr}) и между поступательными и вращательными степенями свободы молекул (τ_{tr}). Остальные характерные времена релаксации в обозначениях (3.6) выражаются через эти три характерные время релаксации. Согласно (3.11), эти три характерные времена релаксации прямо пропорциональны температуре. Это говорит о термической природе этих релаксационных процессов. Они определяются через равновесные корреляторы сила-сила - $\langle F(t)F(0)\rangle_o$, момент сила – момент сила - $\langle N(t)N(0)\rangle_o$ и сила – момент сила $\langle F(0)N(t_1)\rangle_o$. Определённые в (3.11) коэффициенты β_{tt}, β_{rr}, β_{tr} называются коэффициентами внутреннего (или молекулярного) трения жид-

костей. Согласно определения, на промежутках между столкновениями на каждую молекулу со стороны соседних молекул действуют случайные силы (и случайные моменты сил для сложных молекул) и делают их движения не прямолинейными. Соседние молекулы как бы создают трение движениям молекул между столкновениями и стимулируют диссипацию энергии, тем самым, обеспечивают необратимость неравновесных молекулярных процессов в жидкостях. Вклад тепловых движений молекул в характерные времена релаксации учитывается членом kT. Однако основные свойства характерных времён релаксации определяются равновесными корреляторами $\langle F(t)F(0)\rangle_o$, $\langle N(t)N(0)\rangle_o$, $\langle F(0)N(t_1)\rangle_o$.

В соответствие с исходными уравнениями движения (2.2), сила и момент силы, действующих на молекулы жидкости, определяются как

$$F_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i} = -\sum_j \left(\frac{\partial \Phi(x_{ij},\theta_{ij})}{\partial x_{ij}}\right), \quad N_i = -B\frac{\partial H}{\partial \theta_i} = -\sum_j B\left(\frac{\partial \Phi(x_{ij},\theta_{ij})}{\partial x_{ij}}\right),$$

следовательно, свойства характерных времён релаксации определяются характером потенциальной энергии взаимодействия молекул $\Phi(x_{ij},\theta_{ij})$.

Теперь, зная структуру и свойства характерных времён релаксации, можем рассмотреть вопросы применения системы уравнений (3.8) для исследования динамических вязкоупругих свойств конкретных жидких систем.

3.3. Исследование динамических вязкоупругих свойств одноатомных жидкостей

Подставляя значения характерных времён релаксации $\tau_{r\,tr}, \tau_{tr\,r}$, $\tau_{tr\,t}, \tau_{t\,tr}$ из (3.11) в (3.8), для Фурье-образов тензоров $\sigma^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},\nu)$ с учётом (3.12) находим систему уравнений

$$(1+i\nu\tau_{tt})\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},\nu) + \frac{\tau_{tt}}{4\tau_{tr}}\sqrt{\frac{I}{m}}\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},\nu) = \tau_{tt}A_t^{\alpha\beta},$$

$$(1+i\nu\tau_{tr\,tr})\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},\nu) + \frac{3\tau_{tr\,tr}}{20\tau_{tr}}\sqrt{\frac{m}{I}}\left(\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},\nu) + \sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},\nu)\right) = 0, \quad (3.13)$$

$$(1+i\nu\tau_{rr})\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},\nu) + \frac{\tau_{rr}}{4\tau_{tr}}\sqrt{\frac{I}{m}}\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},\nu) = \tau_{rr}A_r^{\alpha\beta}.$$

Условие (3.9) принимает более корректный вид

$$\frac{\tau_{tt}}{\tau_{tr}}, \frac{\tau_{rr}}{\tau_{rt}}, \ll 1 \,. \tag{3.14}$$

Здесь даже нет необходимости аналитического решения системы (3.13). С учётом (3.14) из (3.13) сразу получим результаты (3.10), которые соответствуют жидким системам, где обмен энергией между одинаковыми степенями свободы молекул происходит гораздо быстрее, чем обмен энергией между различными степенями свободы. Если подставим из (2.30) значения гидродинамических источников в (3.10), для Фурье-образов тензоров $\sigma^{\alpha\beta}$ получим

$$\sigma_t^{\alpha\beta} = \left\{-\left[P_t - \frac{P_t}{c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right]\left\{\frac{\partial u^\alpha(\vec{x},t)}{\partial x^\beta}\right\} - \left[\frac{5}{2}P_t - n\left(\frac{\partial P_t}{\partial n}\right)_T - \frac{(e+P_t)}{c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right]\delta^{\alpha\beta}\left\{\frac{\partial u^\gamma(\vec{x},t)}{\partial x^\gamma}\right\} - \right.$$

$$\left. -\left[P_t - n\left(\frac{\partial P_t}{\partial n}\right)_T - \frac{e}{c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right]\delta^{\alpha\beta}\frac{\partial(a^{\gamma\rho}\omega^\rho(\vec{x},t))}{\partial\theta^\gamma} - \left[\frac{P_t}{c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right]\frac{\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}}{2}(rot\vec{u})^\gamma\right\}\frac{\tau_{tt}}{1+i\nu\tau_{tt}} \tag{3.15}$$

$$\sigma_t^{\alpha\beta} = \left\{-\left[\frac{P_r}{2c_V}\left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n\right]\left\{\frac{\partial u^\alpha(\vec{x},t)}{\partial x^\beta}\right\} - \left[P_r - n\left(\frac{\partial P_r}{\partial n}\right)_T - \frac{(e+P_t)}{c_V}\left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n\right]\delta^{\alpha\beta}\left\{\frac{\partial u^\gamma(\vec{x},t)}{\partial x^\gamma}\right\} - \right.$$

$$\left. -\left[P_r - -n\left(\frac{\partial P_r}{\partial n}\right)_T + \frac{e}{c_V}\left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n\right]\delta^{\alpha\beta}\frac{\partial(a^{\gamma\rho}\omega^\rho(\vec{x},t))}{\partial\theta^\gamma} - \left[\frac{P_t}{c_V}\left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n\right]\frac{\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}}{2}(rot\vec{u})^\gamma\right\}\frac{\tau_{rr}}{1+i\nu\tau_{rr}}.$$

Согласно известного соотношения Ньютона

$$\sigma^{\alpha\beta}(\nu) = -\eta(i\nu)\left(\frac{\partial u^\alpha(\vec{x},\nu)}{\partial x^\beta}\right),$$

коэффициенты при производных скоростях по координатам являются коэффициентами вязкости жидкостей. Исходя из этого из выражения (3.15) находим 8 аналитических выражений для этих коэффициентов вязкости:

$$\eta_{s\ tt}(i\nu) = \frac{P_t\tau_{tt}}{1+i\nu\tau_{tt}}\left[1 - \frac{1}{c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right]; \eta_{V\ tt}(i\nu) = \frac{P_t\tau_{tt}}{1+i\nu\tau_{tt}}\left[\frac{5}{2} - \frac{n}{P_t}\left(\frac{\partial P_t}{\partial n}\right)_T - \frac{(e+P_t)}{P_t c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right];$$

$$\eta_{V\ tt}^{\text{в}}(i\nu) = \frac{P_t\tau_{tt}}{c_V(1+i\nu\tau_{tt})}\left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n; \quad \eta_{V\ tr}^{\text{в}}(i\nu) = \frac{P_t\tau_{tt}}{1+i\nu\tau_{tt}}\left[1 - \frac{n}{P_t}\left(\frac{\partial P_t}{\partial n}\right)_T - \frac{e}{P_t c_V}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n\right]; \tag{3.16}$$

$$\eta_{s\ rt}(i\nu) = \frac{P_t\tau_{rr}}{2c_V(1+i\nu\tau_{rr})}\left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n; \quad \eta_{V\ rt}(i\nu) = \frac{P_r\tau_{rr}}{1+i\nu\tau_{rr}}\left[1 - \frac{n}{P_r}\left(\frac{\partial P_r}{\partial n}\right)_T - \frac{(e+P_t)}{c_V P_r}\left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n\right];$$

$$\eta_{V\ rt}^{\text{в}}(i\nu) = \frac{P_t\tau_{rr}}{2c_V(1+i\nu\tau_{rr})}\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n; \quad \eta_{V\ rr}(i\nu) = \frac{P_r\tau_{rr}}{1+i\nu\tau_{rr}}\left[1 - \frac{n}{P_r}\left(\frac{\partial P_r}{\partial n}\right)_T - \frac{e}{c_V P_r}\left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n\right],$$

Заметим, что полученные здесь результаты более общие, чем полученные ранее результаты в [115-120]. Они содержат три новых обобщённых коэффициентов вязкости ($\eta_{V\ tt}^{в}(i\nu)$, $\eta_{V\ rt}^{в}(i\nu)$, $\eta_{s\ rt}(i\nu)$) и дополнительный член в коэффициенте $\eta_{s\ tt}(i\nu)$. Эти дополнительные члены появились в результате

учёта асимметричных членов ($rot\vec{u}$) и бесследной части тензора градиента скорости $\left(\frac{\partial u^{\alpha}(\vec{x},t)}{\partial x^{\alpha}}\right)$ в уравнении приращения давлений жидкости по времени (2.29).

Сравнения показывают, что конечные аналитические результаты «машинного» и «ручного» решения системы (3.8) и прямого определения из системы уравнений (3.13) при одних и тех же условиях полностью совпадают. Просто, второй подход более удобный.

Множители при $\frac{\tau_{tt}}{(1+i\nu\tau_{tt})}$ и $\frac{\tau_{rr}}{(1+i\nu\tau_{rr})}$ полностью совпадают с введёнными нами выражениями для соответствующих модулей упругости (2.32), с учётом которых выражения (3.16) можно переписать в более компактном виде:

$$\begin{aligned}
&\eta_{s\ tt}(i\nu) = \frac{\mu_{s\ t}\tau_{tt}}{1+i\nu\tau_{tt}}; \qquad \eta_{V\ tt}(i\nu) = \frac{\mu_{V t}\tau_{tt}}{1+i\nu\tau_{tt}};\\
&\eta^{\text{в}}_{V\ tt}(i\nu) = \frac{\mu^{\text{в}}_{s\ r}\tau_{tt}}{(1+i\nu\tau_{tt})}; \quad \eta^{\text{в}}_{V\ tr}(i\nu) = \frac{\mu^{\text{в}}_{V\ t}\tau_{tt}}{1+i\nu\tau_{tt}}\\
&\eta_{s\ rt}(i\nu) = \frac{\mu_{s\ r}\tau_{rr}}{(1+i\nu\tau_{rr})}; \quad \eta_{V\ rt}(i\nu) = \frac{\mu_{V t}\tau_{rr}}{1+i\nu\tau_{rr}};\\
&\eta^{\text{в}}_{V\ rt}(i\nu) = \frac{\mu^{\text{в}}_{s\ t}\tau_{rr}}{(1+i\nu\tau_{rr})}; \quad \eta^{\text{в}}_{V\ rr}(i\nu) = \frac{\mu^{\text{в}}_{V\ r}\tau_{rr}}{(1+i\nu\tau_{rr})} \quad ,
\end{aligned} \tag{3.17}$$

Сразу можно заметить, что в выражениях (3.14) вклады трансляционных и вращательных релаксационных процессов разделены. Они как бы происходят самостоятельно и вносят вклад в разные обобщённые коэффициенты вязкости.

Это означает, что упрощающие условия (3.11) снимают даже косвенные релаксационные взаимодействия тензоров $\sigma_t^{\alpha\beta}$ и $\sigma_r{}^{\alpha\beta}$. Однако релаксационные вклады поступательных и вращательных степеней свободы в коэффициенты вязкости сохраняются через калорические и термические уравнения состояния жидкости ($e, P_t,\ P_r$ и их производных). Мы полагаем, что на основе обобщённых коэффициентов вязкости (3.16) и (3.17) можно исследовать динамические вязкоупругие свойства любых жидкостей, в которых выполняются условия (3.14).

В работе [104] выражения (3.16), где определяющую роль играют вращательные релаксационные процессы, были использованы для описания динамических вязкоупругих свойств нематических жидких кристаллов. Было показано, что нематические жидкие кристаллы имеют как минимум 5 отличных от нуля значений коэффициентов вязкости.

В аспекте темы диссертации для нас больше представляет интерес исследование жидких систем, где определяющую роль играют трансляционные релаксационные процессы. Мы думаем, что к таким жидким системам с большой вероятностью относятся простые жидкие системы, молекулы которых представляют собой гладкие твёрдые сферы.

В работах [115-121] нами упрощённые выражения типа (3.17) были использованы для описания динамических вязкоупругих свойств простых жидкостей на примере жидкого аргона. Приведем некоторые результаты этих исследований.

Для простых одноатомных жидкостей, нет вращательных степеней свободы и их угловых зависимостей. Потенциал межмолекулярного взаимодействия зависит только от взаимного расположения молекул. Здесь $P_r, \tau_{rr}, \eta_V^{\text{в}}, \frac{\partial}{\partial\theta}, \cdots \equiv 0$ и мы имеем всего два обобщённых коэффициента - сдвиговой $\eta_{s\ tt}(i\nu)$ и объёмной $\eta_{V\ tt}(i\nu)$ вязкостей.

Определяя реальную и мнимую часть этих обобщённых коэффициентов вязкости, с учётом $\eta_{s\ tt}(i\nu) = \eta_{s\ tt}(\nu) - \frac{i}{\nu}\mu_{s\ tt}(\nu)$ получим аналитические выражения для динамических коэффициентов сдвиговых $(\eta_{s\ tt}(\nu))$ и объёмных $(\eta_{V\ tt}(\nu))$ вязкостей, также для соответствующих им динамических модулей упругости ($\mu_{s\ tt}(\nu)$ и $\mu_{V\ tt}(\nu)$) простых жидкостей в виде

$$\eta_{s\ tt}(\nu) = \frac{\mu_{s\,tt}\,\tau_{tt}}{1+(\nu\tau_{tt})^2}, \qquad \mu_{s\ tt}(\nu) = \frac{\mu_{s\,tt}\,(\nu\tau_{tt})^2}{1+(\nu\tau_{tt})^2} \tag{3.18а}$$

$$\eta_{V\ tt}(\nu) = \frac{\mu_{V\,tt}\,\tau_{tt}}{1+(\nu\tau_{tt})^2}, \qquad \mu_{V\ tt}(\nu) = \frac{\mu_{V\,tt}\,(\nu\tau_{tt})^2}{1+(\nu\tau_{tt})^2} \tag{3.18б}$$

Выражения (3.18) позволяют описать динамические вязкоупругие свойства простых одноатомных жидкостей в широком диапазоне изменения

частоты внешнего вомущения (ν). В частности, исходя из (3.18) можно исследовать динамические вязкоупругие свойства простых жидкостей в областях предельно высоких и предельно низких частот возмущения. При низкочастотных процессах, когда ($\nu \to 0$), динамические модули упругости стремятся к нулю по закону ν^2, а динамические коэффициенты вязкости к своим статическим значениям ($\eta_{s\,tt}(o) = \mu_{s\,tt}\,\tau_{tt}$ и $\eta_{V\,tt}(o) = \mu_{V\,tt}\,\tau_{tt}$). Отсюда следует, что при низкочастотных процессах вязкоупругие свойства жидкостей описываются низкочастотными (статическими) значениями коэффициентов вязкости.

При высокочастотных процессах, когда $\nu \to \infty$, динамические модули упругости стремятся к своим высокочастотным значениям ($\mu_{s\,tt}$ и $\mu_{V\,tt}$) по закону ν^{-2}. Динамические коэффициенты вязкости затухают ровно по такому же закону. Следовательно, при высокочастотных процессах, вязкоупругие свойства жидкостей характеризуется высокочастотными значениями модулей упругости жидкости.

В релаксационной области, где $\nu\tau_{tt}\sim 1$, динамические вязкоупругие свойства жидкости характеризуются как динамическими значениями вязкостий жидкости, так и динамическими значениями соответствующих модулей упругости, определяемыми выражениями (3.18).

На основе приведённого анализа для простых жидкостей можно утверждать, что выражения (3.16) и (3.17) правильно отражают динамические вязкоупругие свойства жидкостей с одним характерным временем релаксации в широком диапазоне изменения частоты внешнего возмущения.

Входящие в (3.18) модули упругости согласно (2.32) определяются значениями плотности внутренней энергии и давления жидкости, определяемыми выражениями (2.26) и (2.27), которые для одноатомных жидкостей с безразмерными переменными можно записать в виде

$$e(T,\rho) = \frac{9\epsilon}{\pi\sigma^3}\tilde{n}\tilde{T}\left(1 + 8\frac{\tilde{n}}{\tilde{T}}\int \tilde{\Phi}(r)\,g_o(r)r^2dr\right) \qquad (3.19а)$$

$$P_t(T,n) = \frac{6\epsilon}{\pi\sigma^3}\tilde{n}\tilde{T}\left(1 - \frac{2}{3}\frac{\tilde{n}}{\tilde{T}}\int \frac{\partial\tilde{\Phi}(r)}{\partial r}g_o(r)r^3dr\right),, \qquad (3.19б)$$

где $r = \frac{x_{ij}}{\sigma}$ - безразмерное взаимное расстояние молекул, $\widetilde{\mathrm{T}} = \frac{kT}{\varepsilon}$ - безразмерная температура, $\tilde{n} = n \cdot \frac{1}{6}\pi\sigma^3$- безразмерная плотность и $\widetilde{\Phi}(r) = \frac{\Phi_{12}(x_{ij})}{\varepsilon}$ - безразмерная энергия взаимодействия пары молекул.

Единственным параметром в (3.18), который учитывает физические механизмы релаксационных процессов в одноатомных жидкостях, является характерное время трансляционной релаксации

$$\tau_{tt} = \frac{5m}{3\beta_{tt}} \; ; \; \beta_{tt} = \frac{1}{3kT}\int_0^t \langle F(0)\tilde{F}(t)\rangle_o \, dt \, .$$

Как видно, определение свойств β_{tt} и τ_{tt} связано с определением равновесного временного коррелятора сила-сила $\langle F(0)\tilde{F}(t)\rangle_o$. Один из важных моментов определения β_{tt} является выбор предела интегрирования по времени. Как было отмечено в обзорной части, случайные силы, входящие в равновесный коррелятор, действуют на молекулы жидкости в промежутках времени между столкновениями молекул. В жидкостях это время $\tau \sim 10^{-13} - 10^{-14}$ c . При практических расчётах используемые нами межмолекулярные силы (и межмолекулярные энергии взаимодействия) явно от времени не зависят. Они зависят от положения молекул, от их взаимного расстояния. Даже на таких коротких промежутках времени взаимное расположение молекул успевает изменится на величину $\Delta x_{ij} \approx \frac{p_{ij}}{m} t$. Тогда, в линейном приближении можно записать

$$\tilde{F}(t) = F(0) \; + \; \frac{\partial \tilde{F}(x_{ij})}{\partial x_{ij}} \, \frac{p_{ij}}{m} t + \; \cdots \, .$$

Следовательно,

$$\int_0^\tau \langle F(0)\tilde{F}(t_1)\rangle_o \, dt \approx \langle F(0)F(0)\rangle_o \int_0^\tau dt + \langle \frac{\partial F(x_{ij})}{\partial x_{ij}} \, \frac{p_{ij}}{m} F(0)\rangle_o \int_0^\tau t dt \approx \langle (F(0))^2\rangle_o \, \tau.$$

Подставляя это в выражение β_{tt} и, пренебрегая квадратичным по τ членом, получим

$$\beta_{tt} = \frac{\langle (F(0))^2\rangle_o \, \tau}{3kT} \, . \qquad (3.20)$$

Теперь, как видно, задача заключается в определении равновесного значения $\langle (F(0))^2 \rangle_o$. Нами в работе [119] было предложено три варианта определения β_{tt}:

1) выражение, определенное усреднением $\langle (F(0))^2 \rangle_o$ равновесным статистическим ансамблем Гиббса (2.18)

$$f_0 = \frac{exp\{-\beta(\vec{x},t)\breve{H}\}}{\int\int exp\{-\beta(\vec{x},t)\breve{H}\}d\Gamma}$$

в виде

$$\beta_{tt} = \frac{\tau}{24\pi kT} \frac{\int_0^\infty (\Phi'_{ij}(x_{ij}))^2 e^{-\frac{\Phi_{ij}(\vec{x}_{ij})}{kT}} x_{ij}^2 dx_{ij}}{\int_0^\infty e^{-\frac{\Phi_{ij}(\vec{x}_{ij})}{kT}} x_{ij}^2 dx_{ij}}. \qquad (3.20а)$$

Анализ численных расчётов β_{tt} по формуле (3.20а) в [119] показал заниженные значения. Вообще в литературе показано, что молекулярно-статистическое описание жидкостей без учёта их радиальной структуры даёт результаты газового приближения.

2) Исходя из этого, нами усреднение $\langle (F(0))^2 \rangle_o$ было проведено с учётом радиальной структуры жидкостей. При статистическом усреднении мы от равновесной многочастичной функции распределения молекул переходили к двухчастичным, затем выразили двухчастичную функцию распределения через радиальную функцию распределения молекул $f_2(\vec{x}_1,\vec{x}_2,t)$=$f_1(\vec{x}_1,t)f_2(\vec{x}_2,t)g(/\vec{q}_1-\vec{q}_2/)$ (см. раздел 1.2). Тогда для коэффициента внутреннего трения получили выражение

$$\beta_{tt} = \frac{2\pi n\tau}{3kT}\int_0^\infty (\Phi'(x_{ij}))^2 g_0(x_{ij}) {x_{ij}}^2 dx_{ij}. \qquad (3.\ 20б)$$

3) В работах [5, 14, 111] для коэффициента внутреннего трения жидкостей было использовано выражение

$$\beta_{tt}^2 = \frac{\rho}{3}\int_0^\infty (\nabla^2\Phi'(x_{ij}))^2 g_0(x_{ij}) d\vec{x}_{ij}. \qquad (3.20в)$$

Сопоставление наших результатов численных расчётов значений β_{tt} по формулам (3.20б) и (3.20в) показали, что они почти одинаковые. Исходя из этого мы в своих дальнейших расчётах использовали только полученное

нами выражение (3.20б) для определения значений коэффициента внутреннего трения, который в безразмерных переменных можем записать в виде

$$\beta_{tt} = \frac{4\varepsilon\tau_c}{\sigma^2}\,\frac{\tilde{n}}{\tilde{T}}\int_0^{\infty}\left(\frac{\partial\tilde{\Phi}(r)}{\partial r}\right)^2 g_0(r)r^2dr \qquad (3.21)$$

Теперь с помощью выражений (3.19) и (3.21) можно провести исследование динамических вякоупругих параметров одноатомных жидкостей. Как видно, основная задача, заключается в выборе потенциала межмолекулярного взаимодействия $\Phi(r)$ и равновесной радиальной функции распределения молекул $g_o(r)$. Для простых жидкостей, состоящих из гладких упругих шариков, большинство исследователей на расстояниях $r \leq 1$ используют потенциал столкновения упругих шаров, а на расстояниях $1 < r < \infty$ более мягкий потенциал Леннарда-Джонса

$$\tilde{\Phi}(r) = \begin{cases} \infty, \textit{если} \;\; r \leq 1; \\ 4\left(\frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6}\right), \textit{если}\; 1 < r < \infty. \end{cases} \qquad (3.22)$$

Равновесную радиальную функцию распределения выбираем из [112]

$$g_o(r) = \begin{cases} y(1), & r \leq 1 \\ e^{-\frac{\tilde{\Phi}(r)}{\tilde{T}}}y(r) & 1 \leq r \leq 2 \\ e^{-\frac{\tilde{\Phi}(r)}{\tilde{T}}} & r > 2. \end{cases} \qquad (3.23)$$

где $y(r)$ - бинарная функция распределения двух полостей, явный вид которой на расстояниях $1 < r < 2$ приведён в [112].

Выражение для контактного значения $y(r)$ на расстояниях $1 \leq r$ выбирается в виде выражения Карнахана и Старлинга

$$y(1) = \frac{2-\rho^*}{2(1-\rho^*)^3}. \qquad (3.24)$$

Полученные в настоящем разделе соотношения позволяют провести численные расчёты зависимостей динамических вязкоупругих коэффициен-

тов простых одноатомных жидкостей от температуры, плотности (давления) и от частоты внешнего возмущения.

3.4. Численные расчёты зависимости динамических вязкоупругих параметров жидкого аргона от температуры, плотности и частоты

Для проведения численных расчётов в качестве примера одноатомной простой жидкости используем жидкий аргон. Выбор жидкого аргона связан с тем, что его теплофизические свойства достаточно хорошо исследованы [113 - 115], проведены вычисления различных его параметров [119,120]. При необходимости в литературе относительно легко можно найти нужные для проведения численных расчётов значения соответствующих величин жидкого аргона. Например, для эффективного диаметра молекул σ, массы молекулы m и глубины потенциальной ямы парного межмолекулярного взаимодействия ε в жидком аргоне приводятся значения**:** $\sigma \approx 3{,}405 \cdot 10^{-10}$*м*; $m \approx 66{,}341 \cdot 10^{-27}$*кг;* $\varepsilon = 1{,}653 \cdot 10^{-21}$ *Дж*. Используя их, вычислим множитель в (3.23)

$$\frac{4\varepsilon\tau}{3\sigma^2} = \frac{4.\ 1{,}653\ 10^{-21}\text{Дж}\ \tilde{\tau}10^{-13}\text{с}}{3.\ (3{,}405.10^{-10})^2\text{м}^2} = 0{,}18\tilde{\tau} \cdot 10^{-14}\,\frac{\text{кг}}{\text{с}}\ .$$

Тогда для коэффициента внутреннего трения жидкого аргона получим

$$\beta_{tt} =\cdot\, 0{,}18\tilde{\tau} \cdot 10^{-14}\ \frac{\tilde{n}}{\tilde{T}}\int_0^{\infty}\left(\frac{\partial\tilde{\Phi}(r)}{\partial r}\right)^2 g_0(r)r^2dr,\ \ \frac{кг}{с} \qquad (3.25)$$

где $\tilde{\tau}$ – произвольный множитель, который связан с неопределённостью выбора значения τ и при необходимости может быть использован в качестве подгоночного параметра. Мы в (3.25) выбрали $\tau = \tilde{\tau} \cdot 10^{-13}$с.

Один из сложных проблем численных расчётов - это отсутствие точных термических и калорических уравнений термодинамического состояния для жидкостей. В рамках используемого подхода нами были определены термические и калорические уравнения состояния для жидкого аргона в виде

$$P_t(\vec{x},t) = 8 \cdot 10^7 \cdot \tilde{n}\tilde{T}\left(1 - \frac{4\tilde{n}}{\tilde{T}}\int_0^{\infty}\frac{\partial\frac{\partial\tilde{\Phi}(r)}{\partial r}}{\partial r}g_o(r)r^3dr\right), \text{Па} \qquad (3.26а)$$

$$e(\vec{x},t) = 6\cdot 10^7 \cdot \tilde{n}\tilde{T}\left(1 + \frac{16\tilde{n}}{3\tilde{T}}\int_0^\infty \frac{\partial\tilde{\Phi}(r)}{\partial r} g_o(r) r^2 dr\right). \text{ Дж/м}^3 \quad (3.26б).$$

Кроме того, для проведении численных расчётов вязкоупругих параметров жидкого аргона использовали экспериментально согласованные значения плотности ρ ($\rho^* = \pi\sigma^3\rho/6m$), температуры T ($T^* = kT/\varepsilon$) и давления P из работы [113], которые приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Экспериментально согласованные значения давления, плотности, температуры для жидкого аргона [120]

P, $Па$	400	300	200	100	80	60	40	20	10
$\rho, \frac{кг}{м^3}$	1431	1429	1426	1404	1400	1391	1387	1381	1378
$\tilde{\rho} = \frac{\pi\sigma^3\rho}{6m}$	0.448	0.446	0.445	0.438	0.437	0.434	0.433	0.431	0.430
T, K	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

В табл. 3.2 представлены результаты численного расчёта зависимости коэффициента внутреннего трения жидкого аргона β_{tt} от температуры и плотности по формуле (3.25).

Таблица 3.2

Значения коэффициента внутреннего трения жидкого аргона (β_{tt}) при различных значениях температуры и плотности

Температура, К	Плотность ρ, кг/м^3							
	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
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
130	4,7941	4,5972	4,1276	3,6695	3,2239	2,7654	2,6170	2,3611
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

Заметное увеличение коэффициента внутреннего трения жидкого аргона с ростом плотности вполне соответствует природе трения (вязкости) жидкостей. Слабое уменьшение коэффициента трения при фиксированных значениях плотности (см. рис. 3.1) говорит об определяющей роли межмолекулярного взаимодействия в механизме внутреннего трения (вязкости) жидкостей (модель Бачинского). При фиксированных плотностях при повышении температуры объём жидкости и взаимное расстояния молекул существенно не изменяются, поэтому слабо изменяется и внутреннее трение жидкости.

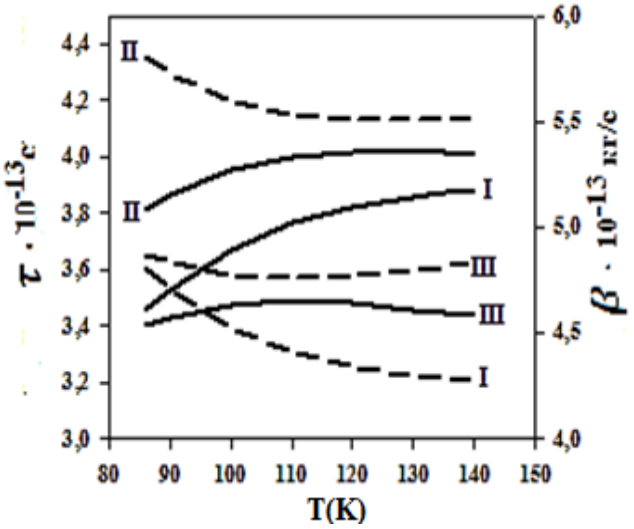

Рис. 3.1. Температурные зависимости коэффициента внутреннего трения (пунктиры) и времени релаксации (сплошные) для жидкого аргона при плотностях (кг/м^3): I - 1160; II - 1312; III – 1402.

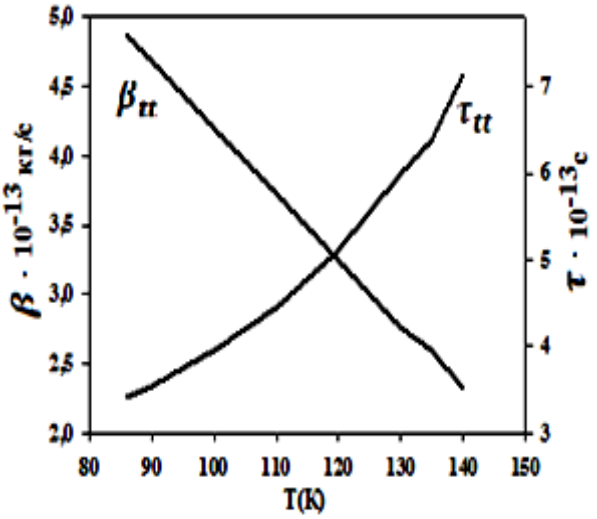

Рис. 3.2. Температурные зависимости коэффициента внутреннего трения β_{tt}(T) и времени трансляционной релаксации τ_{tt}(T) жидкого аргона при экспериментально согласованных с табл. 3.1 значениях T и ρ.

При экспериментально согласованных значениях плотности и температуры (диагональные значения таблицы), где происходит и изменение плотности (объёма), заметно существенное уменьшение β_{tt}(T) с ростом температуры (см. рис 3.2). В табл. 3.3 приведены результаты численного расчёта зависимости характерного времени трансляционной релаксации $\tau_{tt} = \frac{5m}{3\beta_{tt}}$ от температуры и плотности. Здесь зависимости должныы быть обратно зависимостям β_{tt}.

Таблица 3.3

Характерные времена трансляционной релаксации жидкого аргона (τ_{tt}) при различных значениях температуры и плотности

Темп. Т, К	Плотность ρ, кг/м^3							
	1402	1377	1312	1240	1160	1065	1031	968
86	3,4040	3,5127	3,8097	4,1661	4,6025	5,1888	5,4202	5,8847
90	3,4328	3,5476	3,8617	4,2391	4,7016	5,3233	5,5688	6,0616
100	3,4748	3,6022	3,9516	4,3732	4,8917	5,5910	5,8675	6,4232
110	3,4866	3,6232	3,9992	4,4549	5,0178	5,7800	6,0821	6,6903
120	3,4791	3,6225	4,0182	4,5001	5,0978	5,9105	6,2335	6,8850
130	3,4598	3,6080	4,0184	4,5201	5,1449	5,9979	6,3378	7,0247
135	3,4472	3,5973	4,0136	4,5233	5,1593	6,0293	6,3764	7,0785
140	3,4335	3,5852	4,0064	4,5231	5,1690	6,0541	6,4078	7,1236

Действительно, из таблицы видно, что с ростом температуры значения характерного времени трансляционной релаксации растут, а при согласованных значениях плотности и температуры гораздо сильнее. Как было отмечено, это говорит о термической природе трансляционной релаксации. Уменьшение значения τ_{tt} с увеличением плотности тоже закономерно. В газах значения τ_{tt} самые большие.

На рис. 3.1. приведены результаты численного расчёта зависимости внутреннего коэффициента трения жидкого аргона β_{tt}(T), рассчитанного по формуле (3.29), и характерного времени трансляционной релаксации τ_{tt}(T) для трёх значении плотности: I – 1160 кг/м^3; II - 1312кг/м^3; и III – 1402кг/м^3

Здесь, как было отмечено наблюдается слабое уменьшение β_{tt} слабое увеличение τ_{tt} с ростом температуры. При увеличении температуры характер температурной зависимости β_{tt} и τ_{tt} ослабевает и даже могут изменятся на обратное. В литературе имеется информация о том, что изохорные вязкоупругие коэффициенты жидкостей при высоких температурах как в случае плотных газов могут возрастать с увеличением температуры по закону $\sqrt{\mathrm{T}}$.

На рис.3.3 приведена результаты численного расчёта температурной зависимости β_{tt}(T) и τ_{tt}(T) для жидкого аргона при нефиксированных зна-

чениях плотности, а при экспериментально согласованных значениях температуры и плотности по табл. 3.1. Здесь видно чёткое и резкое нелинейное уменьшение β_{tt}(T) и увеличение τ_{tt}(T).

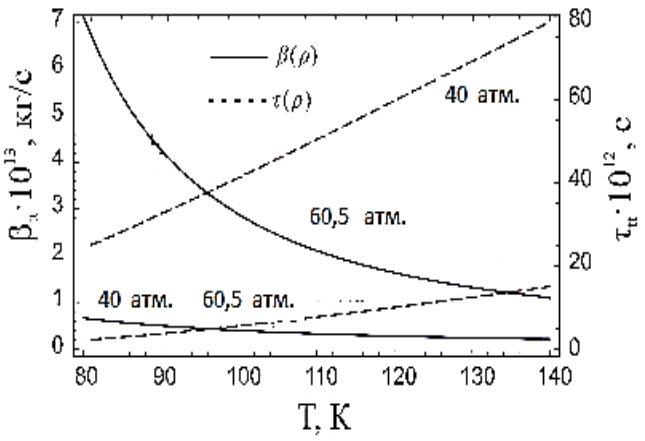

Рис. 3.3. Температурная зависимость коэффициента внутреннего трения (β_{tt}) и времени трансляционной релаксации (τ_{tt}) для жидкого аргона, при давлениях: 40 атм и 60,5 атм

Чтобы, оценить роль изменения объёма (энергии межмолекулярного взаимодействия) в характере релаксационных процессов в расчётных формулах от переменных (n, T) переходили к переменным (P,T) используя газовые законы $P = nkT$, а для безразмерной плотности записали выражение $\tilde{n} = \frac{\tilde{P}}{800\tilde{T}}$ [120].

Если вышеприведённые рассуждения правильные и наши аналитические выражения правильно отражают вязкоупругие свойства простых жидкостей, тогда при фиксированных значениях давления (изобарные процессы), где объём жидкости свободно может изменяться, значения β_{tt}(T) должны уменьшаться, а значения τ_{tt}(T) увеличиваться с ростом температуры при любых значениях давления. Результаты расчёта температурной зависимости β_{tt}(T) и τ_{tt}(T) при двух фиксированных значениях давления ($P_1 = 40$ *атм.* и $P_2 = 60$ *атм*), приведённые на рис. 3.3 как раз подтверждают это предположение.

Из графиков на рис.3.3 видно, что по всему диапазону изменения температуры наблюдается характерное для жидкостей уменьшение изобарных значений β_{tt}(T) с ростом температуры. Также видно, что чем больше давление (см. кривую при P=60,5 атм), тем лучше наши аналитические выражения отражают «жидкостную» природу исследуемых моделей жидких систем. Отсюда можно сделать предположение о более близком соответствии содер-

жания полученных нами аналитических выражений для описания свойств простых жидкостей при высоких давлениях.

Теперь, зная значения характерного времени трансляционной релаксации и выражения термического и калорического уравнений состояния (3.26), с учетом (3.22) – (3.24) по формулам (3.18) можно исследовать зависимость динамических коэффициентов вязкости и соответствующих им динамических модулей упругости жидкого аргона от температуры, плотности и частоты.

В табл. 3.4 приведены результаты численного расчёта зависимости низкочастотного значения динмической сдвиговой вязкости жидкого аргона от температуры и плотности по формулам (3.18). Здесь же в последнем стольбце показаны результаты экспериментального определения сдвиговой вязкости жидкого аргона по работе [23].

Таблица 3.4

Численный расчёт зависимости низкочастотных значений сдвиговой вязкости аргона от температуры и плотности

ρ, кг/м^3 / 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. [23]
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	0,235
100	0,2347	0,2231	0,1948	0,1661	0,1375	0,1079	0,0983	0,0821	0,18
110	0,2136	0,2038	0,1794	0,1545	0,1294	0,1030	0,0944	0,0797	0,144
120	0,1962	0,1877	0,1664	0,1445	0,1222	0,0985	0,0908	0,0774	0,113
130	0,1816	0,1741	0,1554	0,1359	0,1159	0,0945	0,0874	0,0752	0,086
135	0,1752	0,1681	0,1504	0,1320	0,1130	0,0926	0,0859	0,0742	0,075
140	0,1692	0,1626	0,1459	0,1284	0,1103	0,0908	0,0844	0,0731	0,065

Уменьшение значения сдвиговой вязкости с ростом температуры и её увеличение с ростом плотности соответствует природе вязкости жидкостей. Более заметное увеличение вязкости жидкого аргона с ростом температуры отмечается при экспериментально согласованных значениях температуры и плотности (диагональные значения вязкости по табл. 3.4).

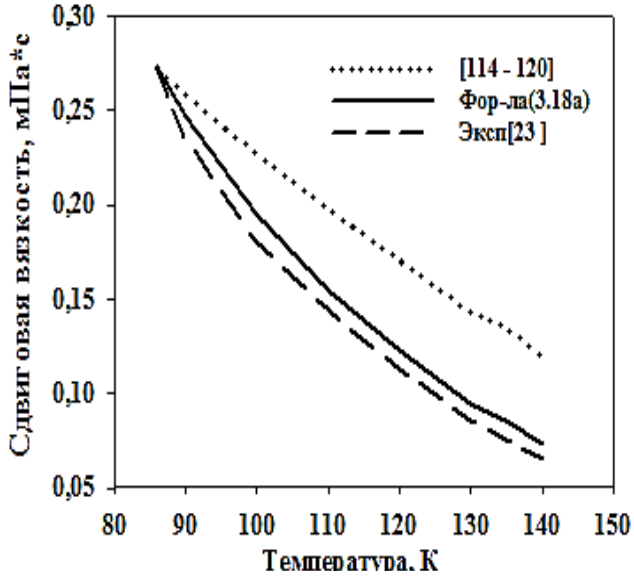

Рис. 3.4. Температурные зависимости коэффициента сдвиговой вязкости жидкого аргона при экспериментально согласованных значениях плотности и температуры.

Эти значения очень близки к экспериментальным результатам [23]. Аналогичные результаты отражены на рис. 3.4. Как видно из рис. 3.4, ход кривых температурной зависимости сдвиговой вязкости по выражениям (3.18) с использованием экспериментально согласованных значений температуры и плотности (сплошная) вполне соответствует экспериментальным результатам [23] (пунктирная).

Здесь же на рис. 3.4 приведены результаты наших ранних расчётов [114-120] без учёта корректировки временного изменения давления жидкости (точки). Из сравнения кривых рис. 3.4 следует, что наши корректировки в уравнении изменения давления жидкости значительно улучшает соответствие теоретических результатов с эксперименальными данными.

Из графиков рис. 3.5 на основе таблицы (3.4) явно видны различые закономерности температурной зависимости изохорного (кривые 1-3) и изобарного (пунктирная) значений сдвиговой вязкости жидкого аргона и близкое совпадение последнего с экспериментальными результатами (точки △) [23]. Здесь, как и в случае с коэффициентом внутреннего трения, приведенные результаты говорят об определяющей роли взаимодействия молекул в температурной зависимости вязкоупругих свойств жидкостей.

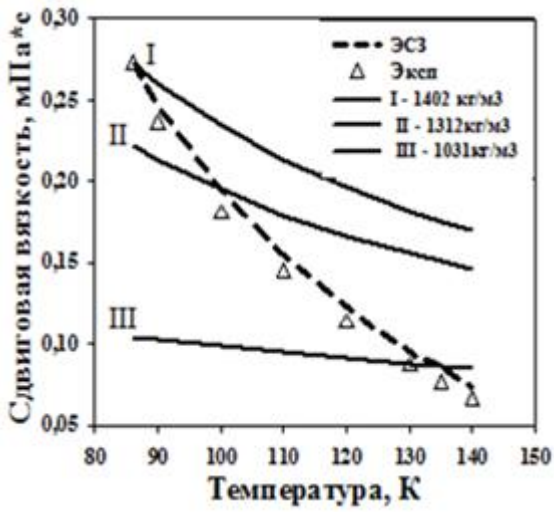

Рис. 3.5. Температурная зависимость низкочастотных значений сдвиговой вязкости жидкого аргона при трёх фиксированных плотностях (кривые I, II и III) и при экспериментально согласованных значениях (ЭСЗ) плотности, температуры и экспериментальные точки Δ.

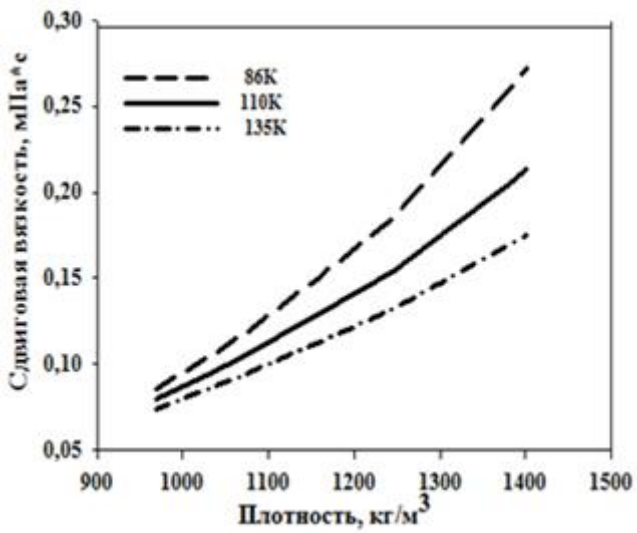

Рис. 3.6. Зависимость низкочастотного значения сдвиговой вязкости жидкого аргона от плотности при трех значениях температуры.

При фиксированных плотностях объем жидкости не меняется с повышением температуры, столкновения молекул усиливаются и простые жидкости проявляют свойства плотного газа. Подобное поведение простых жидкостей теоретически было обосновано академиком Адхамовым А.А. и его учениками [14,15,117]. Им было показано, что вязкость простых жидкостей при постоянном объёме (плотности) ведёт себя как вязкость плотных газов и с ростом температуры увеличиваются по закону $\sqrt{T}$.

Хотя это видно прямо и из таблицы 3.4, с целью иллюстрации, на рис. 3.6 представлены результаты численного расчёта зависимости сдвиговой вязкости жидкого аргона от плотности для трёх значений температуры, где заметен слабо-нелинейный рост с увеличением плотности. Все вышеприведённые суждения вполне относятся и к закономерностям зависимости коэффициента объёмной вязкости жидкого аргона от температуры и плотности.

В табл. 3.5 представлены результаты численного расчёта зависимости низкочастотных значений динамического коэффициента объёмной вязкости $\eta_{V\,tt}$(T) и соответствующего динамического модуля упругости $\mu_{V\,tt}$(T) от температуры при трех фиксированных значениях плотности.

Таблица 3.5

Величины численного расчёта температурной зависимости низкочастотных значений объемной вязкости, модулей сдвиговой и объемной упругости жидкого аргона при трех значениях плотности

T, K	ρ =1402 кг/м^3			ρ = 1240 кг/м^3			ρ =1031 кг/м^3		
	η_v, мПа·с	$\mu_{v,\,ГПа}$	$\mu_{S,\,ГПа}$	η_v, мПа·с	$\mu_{v,\,ГПа}$	$\mu_{S,\,ГПа}$	η_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

Здесь слабая зависимость изохорных значений $\eta_{V\,tt}$(T) и $\mu_{V\,tt}$(T) более заметна, чем в аналогичных зависимостях $\eta_{s\,tt}$(T) и $\mu_{s\,tt}$(T). При переходе в область более высоких температур и низких плотностей происходит инверсия температурной зависимости, рост $\eta_{V\,tt}$(T) и $\mu_{V\,tt}$(T) с ростом температуры. При использовании экспериментально согласованных значений плотности и температуры зависимости $\eta_{V\,tt}$(T) и $\mu_{V\,tt}$(T) имеют вполне жидкостный характер.

На рис. 3.7 показаны результаты численного расчёта зависимости сдвигового модуля упругости жидкого аргона при трёх значениях плотности по результатам таблицы 3.5 (сплошные кривые) и вычисленные при использовании согласованных значений температуры и плотности (пунктирная

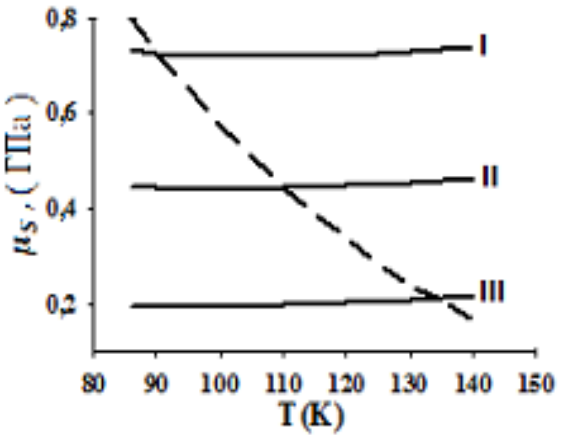

Рис. 3.7. Температурные зависимости сдвигового модуля упругости жидкого аргона при трех плотностях (кг/м^3): I - 1402; II - 1240; III – 1031 и экспериментально согласованных значений плотности, давления и температуры (пунктирная).

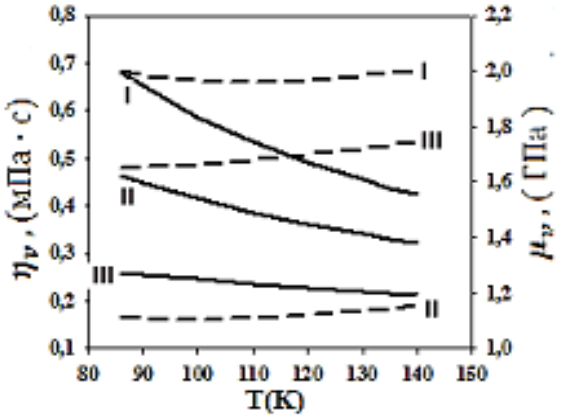

Рис. 3.8. Температурные зависимости объёмной вязкости (сплошные) и модуля объёмной упругости (пунктирные) для жидкого аргона при плотностях: I - 1402; II - 1240; III – 1031.

кривая). Из сопоставления кривых рис. 3.5 и рис. 3.7 видно, что характер температурных зависимостей $\eta_{s\,tt}$(T) и $\mu_{s\,tt}$(T) почти идентичный.

На рис. 3.8 представлены температурные зависимости объёмной вязкости (сплошные кривые) и объёмного модуля упругости (пунктирные кривые) жидкого аргона от температуры для трех значений плотности. Как видно, закономерности температурных зависимостей $\eta_{V\,tt}$(T) и $\mu_{V\,tt}$(T) отличаются друг от друга.

Возможно, такие различные характеры температурной зависимости сдвиговых и объёмных вязкоупругих параметров связана с превалированием температурных зависимостей τ_{tt}(T) над таковыми $\mu_{V\,tt}$(T) при низких значениях температур.

На рис. 3.9 показаны кривые частотной зависимости динамического коэффициента сдвиговой вязкости $\eta_S(\nu)$ и динамического модуля сдвиговой упругости $\mu_S(\nu)$ для жидкого аргона при трех температурах [120] . Из рисунка можно заметить, что в низкочастотной области (от 0 до частоты ν^*, т.е. когда $\nu\tau << 1$) динамические вязкоупругие свойства жидкостей определяются

низкочастотными значениями динамических коэффициентов вязкостей ($\eta_S(\nu)$) [120].

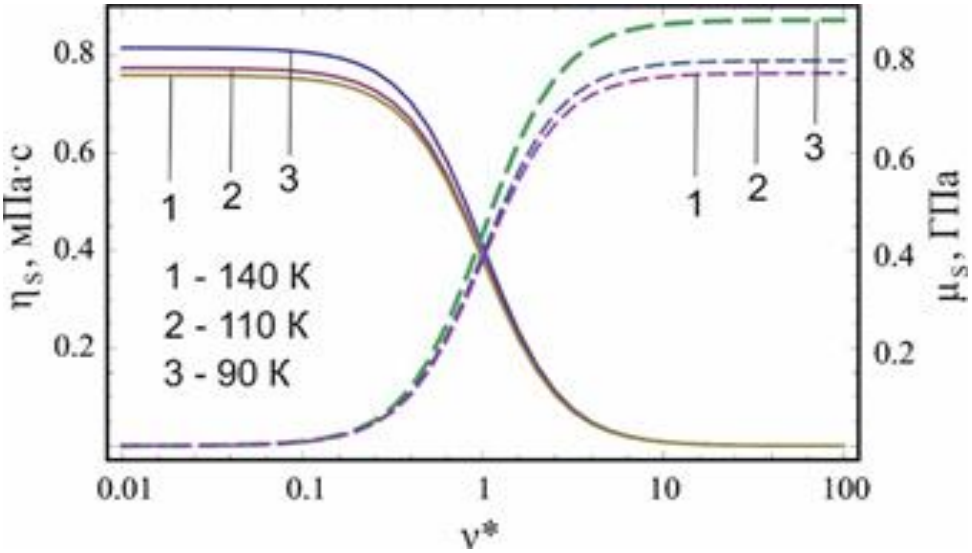

Рис. 3.9. Частотные зависимости динамических коэффициентов сдвиговой вязкости $\eta_S(\nu)$ (сплошные кривые) и модуля сдвиговой упругости $\mu_S(\nu)$ (пунктирные кривые) жидкого аргона при трех температурах.

В низкочастотной области значения динамических модулей упругости ($\mu_S(\nu)$) незначительны и их вклад в динамические вязкоупругие свойства жидкости несущественны. В высокочастотной области (от частоты ν^* до ∞, где $\nu\tau >> 1$) динамические вязкоупругие свойства жидкостей, в данном случае жидкого аргона, определяются высокочастотными значениями динамических модулей упругости $\mu_S(\nu)$, поскольку высокочастотные значения динамических коэффициентов вязкостей ($\eta_S(\nu)$) незначительны.

В релаксационной области (в окрестностях точки ν^*, где $\nu\tau\sim 1$) динамические вязкоупругие свойства жидкостей описываются как динами-ческими значениями коэффициентов вязкостей ($\eta_S(\nu)$), так и динамическими значениями модулей упругости ($\mu_S(\nu)$). Данные рис. 3.9 и их анализ подтверждают отмеченные во введении представления об особенностях вязкоупругих свойств жидкостей при динамических процессах.

В принципе, согласно выражению (3.26), динамическое (частотные) поведения всех вязкоупругих параметров жидкостей качественно одинаковы, они относятся к кривым дисперсии систем с одним характерным временем релаксации (в данном случае трансляционной релаксации с характерным временем τ_{tt}). Например, частотные зависимости $\eta_{s\,tt}(\nu)$ и $\mu_{s\,tt}(\nu)$ почти одинаковы с частотными зависимостями $\eta_{V\,tt}(\nu)$ и $\mu_{V\,tt}(\nu)$.

Из оглашённых результатов следует, что полученное нами упрощённое решение системы уравнений обобщённой гидродинамики для компонент тензоров вязких напряжений $\sigma^{\alpha\beta}$ (3.13) в рамках условия $\frac{\tau_{\mathrm{tt}}}{\tau_{\mathrm{tr}}}, \frac{\tau_{\mathrm{rr}}}{\tau_{\mathrm{rt}}} << 1$ (3.14) позволяет качественно правильно описать динамические вязкоупругие свойства простых жидкостей, в частности параметры β_{tt}, τ_{tt}, $\eta_{S\,tt}(\nu)$, $\mu_{S\,tt}(\nu)$, $\eta_{V\,tt}(\nu)$ и $\mu_{V\,tt}(\nu)$ для жидкого аргона. Это дает основание говорить о физической обоснованности полученных результатов.

В следующей главе приводятся результаты применения полученных на основе других условий упрощений решения системы уравнений (3.13) для описания динамических вязкоупругих свойств более сложных, многоатомных жидкостей

ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЯЗКОУПРУГИХ ПАРАМЕТРОВ МНОГОАТОМНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

4.1. Определение упрощённых выражений для динамических вязкоупругих параметров многоатомных жидкостей

Исследование динамических вязкоупругих свойств многоатомных жидкостей является основной целью настоящей диссертационной работы. Это цель реализуется выбором физической модели сложных, асимметричных жидкостей и формулировкой уравнений обобщённой гидродинамики, позволяющих описать динамические вязкоупругие свойства сложных многоатомных жидкостей. Однако, как было показано в третьей главе, полученные общие результаты сложные и использовать их для описания динамических вязкоупругих свойств конкретных жидкостей трудно. Поэтому в третьей главе с учетом особенностей структуры и механизмов релаксационных процессов было сформулировано упрощающее условие $\frac{\tau_{\mathrm{tt}}}{\tau_{\mathrm{tr}}}, \frac{\tau_{\mathrm{rr}}}{\tau_{\mathrm{tr}}} \ll 1$ и упрощённые результаты были использованы для описания динамических вязкоупругих свойств простых жидкостей (жидкого аргона). Логически выходит, что для сложных многоатомных жидкостей должно выполнятся условие

$$\frac{\tau_{\mathrm{tt}}}{\tau_{\mathrm{tr}}}, \frac{\tau_{\mathrm{rr}}}{\tau_{\mathrm{tr}}} \gg 1. \tag{4.1}$$

Хотя в литературе отмечается возможность выполнения этого условия для жидкостей, состоящих из сложных молекул (см. например, [126]), однако если в простых жидкостях, состоящих из твёрдых упругих шаров кроме трансляционных нет других термических релаксационных процессов, в сложных многоатомных жидкостях не только имеют место перекрёстные интерференционные релаксации между поступательными и вращательными степенями свободы с характерным временем релаксации τ_{tr}, но и вклады самих трансляционных и вращательных релаксационных процессов с характерными временами τ_{tt} и τ_{rr} должны оставаться существенными.

В приводимых ниже результатах делаются попытки разделить и показать вклады каждой из этих релаксационных процессов в динамические вязкопругие свойства многоатомных жидкостей.

В работах [126-128] с учётом условия (4.1) система уравнений обобщённой гидродинамики (3.13) записывается в виде

$$i\nu\tau_{tt}\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},\nu) + \frac{\tau_{tt}}{4\tau_{tr}}\sqrt{\frac{I}{m}}\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},\nu) = \tau_{tt}A_t^{\alpha\beta},$$

$$i\nu\tau_{rr}\sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t) + \frac{\tau_{rr}}{4\tau_{tr}}\sqrt{\frac{I}{m}}\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},t) = \tau_{rr}A_r^{\alpha\beta}, \qquad (4.2)$$

$$i\nu\tau_{tr\,tr}\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},\nu) + \frac{3\tau_{tr\,tr}}{20\tau_{tr}}\sqrt{\frac{m}{I}}\left(\sigma_t^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},\nu) + \sigma_r^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta},\nu)\right) = 0$$

Определим из первых уравнений (4.2) $\sigma_t^{\alpha\beta}$ и $\sigma_r^{\alpha\beta}$:

$$\sigma_t^{\alpha\beta} = \frac{1}{i\nu}\left(A_t^{\alpha\beta} - \frac{\sigma_{tr}^{\alpha\beta}}{a\tau_{tr}}\right); \quad \sigma_r^{\alpha\beta} = \frac{1}{i\nu}\left(A_r^{\alpha\beta} - \frac{\sigma_{tr}^{\alpha\beta}}{a\tau_{tr}}\right), \quad a = 4\sqrt{\frac{m}{L}}. \qquad (4.3)$$

Подставляя (4.3) в третье уравнение (4.2), получим

$$\sigma_{tr}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta}\nu) = \frac{(A_r^{\alpha\beta}+A_t^{\alpha\beta})a\tau_{tr}}{2[1+i\nu\tau_{эф}](1+(\nu\tau_{tr})^2)}, \qquad (4.4)$$

где

$$\tau_{эф} = \frac{ab\tau_{tr}{}^2}{2\,\tau_{trtr}} = \frac{10\tau_{tr}{}^2(\tau_{tt}+\tau_{rr})}{3\,\tau_{tt}\tau_{rr}} \qquad (4.5)$$

Выражения (4.3) - (4.5) позволяют теперь логически и последовательно описать динамические вязкоупругие свойства сложных многоатомных жидкостей с учётом условия (4.1). Здесь многие перечисленные логические противоречия устранены. Например, согласно условия (4.1), для рассматриваемой модели жидкости определяющим являются перекрёстные релаксационные процессы с наименьшим значением характерного времени τ_{tr} и её вклад в динамические вязкоупругие свойства многоатомных жидкостей согласно (4.4) описывается тензором $\sigma_{tr}^{\alpha\beta}$, обусловленным перекрёстным взаимодействием поступательных и вращательных степеней свободы молекул жидкости. При этом вклады самих поступательных и вращательных степеней свободы также учитываются через характерное время релаксации $\tau_{эф}$, определяемое выражением (4.5). Кроме того, по выражениям (4.3) при определённых

значениях тензора $\sigma_{tr}^{\alpha\beta}$ можно определить и значения тензоров $\sigma_{t}^{\alpha\beta}$ и $\sigma_{r}^{\alpha\beta}$. Например, вставляя (4.4) в (4.3), можем найти

$$\sigma_{t}^{\alpha\beta}(\vec{x},\vec{\theta}\nu) \approx \frac{A_{t}^{\alpha\beta}\tau_{эф}}{(1+i\nu\tau_{эф})},$$

и совершенно аналогичное выражение для $\sigma_{r}^{\alpha\beta}$.

Во второй главе нами были получены более корректные выражения для гидродинамических источников $A_{r}^{\alpha\beta}$ и $A_{t}^{\alpha\beta}$ (выражения (2.30)), которые с учётом обозначения (2.32) можно записать в виде

$$A_{t}^{\alpha\beta} = -\mu_{s\,t}\left\{\frac{\partial u^{\alpha}(\vec{x},t)}{\partial x^{\beta}}\right\} - \mu_{Vt}\delta^{\alpha\beta}\delta^{\alpha\beta}\left(\frac{\partial u^{\gamma}(\vec{x},t)}{\partial x^{\gamma}}\right) - \mu_{V\,t}^{в}\delta^{\alpha\beta}\frac{\partial(a^{\gamma\rho}\omega^{\rho}(\vec{x},t))}{\partial\theta^{\gamma}} - \mu_{st}^{в}\frac{\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}}{2}(rot\vec{u})^{\gamma}$$

$$A_{t}^{\alpha\beta} = -\mu_{s\,r}\left\{\frac{\partial u^{\alpha}(\vec{x},t)}{\partial x^{\beta}}\right\} - \mu_{Vr}\delta^{\alpha\beta}\delta^{\alpha\beta}\left(\frac{\partial u^{\gamma}(\vec{x},t)}{\partial x^{\gamma}}\right) - \mu_{V\,r}^{в}\delta^{\alpha\beta}\frac{\partial(a^{\gamma\rho}\omega^{\rho}(\vec{x},t))}{\partial\theta^{\gamma}} - \mu_{s\,r}^{в}\frac{\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}}{2}(rot\vec{u})^{\gamma}.$$

Вставляя значения $A_{t}^{\alpha\beta}$ и $A_{t}^{\alpha\beta}$ в обозначение $A_{tr}^{\alpha\beta} = A_{t}^{\alpha\beta} + A_{r}^{\alpha\beta}$, находим:

$$A_{tr}^{\alpha\beta} = -\mu_{s\,tr}\left\{\frac{\partial u^{\alpha}(\vec{x},t)}{\partial x^{\beta}}\right\} - \mu_{Vtr}\delta^{\alpha\beta}\left(\frac{\partial u^{\gamma}(\vec{x},t)}{\partial x^{\gamma}}\right) -$$

$$- \mu_{V\,tr}^{в}\delta^{\alpha\beta}\frac{\partial(a^{\gamma\rho}\omega^{\rho}(\vec{x},t))}{\partial\theta^{\gamma}} - \mu_{str}^{в}\frac{\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}}{2}(rot\vec{u})^{\gamma}; \qquad (4.6)$$

где, $\mu_{s\,tr} = P_{t}\left[1 - \frac{1}{c_{V}}\left(\frac{\partial P_{t}}{\partial T}\right)_{n}\left(1 - \frac{P_{r}}{P_{t}}\right)\right]$;

$$\mu_{Vtr} = P_{t}\left[\frac{5}{2} + \frac{P_{r}}{P_{t}} - \frac{n}{P_{t}}\left(\left(\frac{\partial P_{t}}{\partial n}\right)_{T} + \left(\frac{\partial P_{r}}{\partial n}\right)_{T}\right) - \frac{(e+P_{t})}{P_{t}c_{V}}\left(\left(\frac{\partial P_{t}}{\partial T}\right)_{n} + \left(\frac{\partial P_{r}}{\partial T}\right)_{n}\right)\right];$$

$$\mu_{V\,tr}^{в} = P_{t}\left[1 + \frac{P_{r}}{P_{t}} - \frac{n}{P_{t}}\left(\left(\frac{\partial P_{t}}{\partial n}\right)_{T} + \left(\frac{\partial P_{r}}{\partial n}\right)_{T}\right) - \frac{(e+P_{t})}{P_{t}c_{V}}\left(\left(\frac{\partial P_{t}}{\partial T}\right)_{n} + \left(\frac{\partial P_{r}}{\partial T}\right)_{n}\right)\right]; \quad (4.7)$$

$$\mu_{str}^{в} = \frac{P_{t}}{2c_{V}}\left[\left(\frac{\partial P_{t}}{\partial T}\right)_{n} + \left(\frac{\partial P_{r}}{\partial T}\right)_{n}\right].$$

Подставляя (4.6) в (4.4), получим следующие аналитические выражения для обобщённых коэффициентов вязкостей исследуемой жидкой системы:

$$\eta_{s\,tr}(i\nu) = \frac{\mu_{s\,tr}a\tau_{tr}}{2[1+i\nu\tau_{эф}](1+(\nu\tau_{tr})^{2})}; \eta_{V\,tr}(i\nu) = \frac{\mu_{V\,tr}a\tau_{tr}}{2[1+i\nu\tau_{эф}](1+(\nu\tau_{tr})^{2})}; \quad (4.8а)$$

$$\eta_{s\,tr}^{в}(i\nu) = \frac{\mu_{s\,tr}^{в}a\tau_{tr}}{2[1+i\nu\tau_{эф}](1+(\nu\tau_{tr})^{2})}; \ \eta_{V\,tr}^{в}(i\nu) = \frac{\mu_{V\,tr}^{в}a\tau_{tr}}{2[1+i\nu\tau_{эф}](1+(\nu\tau_{tr})^{2})}. \quad (4.8б)$$

Определяя реальные и мнимые части этих обобщённых выражений по вышеиложенной стандартной схеме $\eta(i\nu) = \eta(\nu) - \frac{i}{\nu}\mu(\nu)$, определим динамические коэффициенты вязкостей $(\eta(\nu))$ и соответствующие им динами-

ческие модули упругости ($\mu(\nu)$) рассматриваемой модели жидкой системы в виде

$$\eta_{s\,tr}(\nu) = \frac{\mu_{s\,tr} a \tau_{tr}}{2(1+(\nu\tau_{эф})^2)(1+(\nu\tau_{tr})^2)}\,;\ \eta_{V\,tr}(\nu) = \frac{\mu_{V\,tr} a \tau_{tr}}{2(1+(\nu\tau_{эф})^2)(1+(\nu\tau_{tr})^2)}\,; \quad (4.9а)$$

$$\eta^{в}_{s\,tr}(\nu) = \frac{\mu^{в}_{s\,tr} a \tau_{tr}}{2(1+(\nu\tau_{эф})^2)(1+(\nu\tau_{tr})^2)};\ \eta^{в}_{V\,tr}(\nu) = \frac{\mu^{в}_{V\,tr} a \tau_{tr}}{2(1+(\nu\tau_{эф})^2)(1+(\nu\tau_{tr})^2)}\,; \quad (4.9б)$$

$$\mu_{s\,tr}(\nu) = \frac{\mu_{s\,tr} a \nu^2 \tau_{tr}\tau_{эф}}{2(1+(\nu\tau_{эф})^2)(1+(\nu\tau_{tr})^2)}\,;\ \mu_{V\,tr}(\nu) = \frac{\mu_{V\,tr} a \nu^2 \tau_{tr}\tau_{эф}}{2(1+(\nu\tau_{эф})^2)(1+(\nu\tau_{tr})^2)}\,; \quad (4.9в)$$

$$\mu^{в}_{s\,tr}(\nu) = \frac{\mu^{в}_{s\,tr} a \nu^2 \tau_{tr}\tau_{эф}}{2(1+(\nu\tau_{эф})^2)(1+(\nu\tau_{tr})^2)};\ \mu^{в}_{V\,tr}(\nu) = \frac{\mu^{в}_{V\,tr} a \nu^2 \tau_{tr}\tau_{эф}}{2(1+(\nu\tau_{эф})^2)(1+(\nu\tau_{tr})^2)}. \quad (4.9г)$$

Входящие в (4.9) статические модули упругости μ_{tr} определяются выражениями (4.7), а характерные времена релаксации $\tau_{эф}$ и τ_{tr} выражениями (4.5). Следовательно, выражения (4.10) - (4.16) позволяют исследовать динамические вязкоупругие свойства сложных жидких систем, (где обменные между поступательными и вращательными степенями свободы молекул релаксационные процессы играют определяющую роль) с учётом вкладов всех трёх внутренних релаксационных процессов с характерными временами τ_{tt}, τ_{rr} и τ_{tr}, соответственно.

Согласно (4.9), динамические вязкоупругие параметры многоатомных жидкостей имеют две релаксационные области: первая область с $\nu\tau_{эф}\sim 1$; и вторая область с $\nu\tau_{tr}\sim 1$. При этом область релаксации $\nu\tau_{эф}\sim 1$ с учётом условия $\frac{\tau_{tr}}{\tau_{tt}}, \frac{\tau_{tr}}{\tau_{rr}} \ll 1$ будет находиться в области более высоких частот, так как $\tau_{эф} = \frac{10}{3}\tau_{tr}\frac{\tau_{tr}}{\tau_{tt}} \ll \tau_{tr}$. (В релаксационном соотношение $\nu\tau \sim 1$ чем меньше значение времени релаксации τ, тем больше значение частоты ν.). Однако выполнение условия $\frac{\tau_{tr}}{\tau_{tt}} \ll 1$ возможно только для жидкостей с очень сложной формой молекул. В реальности в обычных многоатомных жидкостях согласно приведённой иерархии времён, да и согласно результатам наших численных расчётов для жидкого кислорода и азота, наименьшее значение имеет τ_{tt} , и $\frac{\tau_{tr}}{\tau_{tt}} > 1$ (см. рис. 4.1).

В следующих разделах главы выражения (4.9) будут использованы для исследования динамических вязкоупругих свойств неполярных и полярных многоатомных жидкостей.

4.2. Исследование динамических вязкоупругих свойств неполярных многоатомных жидкостей

Основными теплофизическими параметрами, связанными со структурой жидкости и взаимодействием молекул в них, являются внутреняя энергия e, давления P_t и P_r, характерные времена релаксации τ_{tt}, τ_{rr} и τ_{tr}.

Внутренняя энергия и давления жидкости в рамках наших результатов определяются выражениями (3.30), которые в безразмерных переменных можно переписать в виде

$$e(T,\rho) = \frac{18\epsilon}{\pi\sigma^3}\tilde{n}\tilde{T}\left(1 + 4\frac{\tilde{n}}{\tilde{T}}\int \tilde{\Phi}(r,\theta)\, g_o(r,\theta) sin\theta d\theta\, r^2 dr\right) \quad (4.10а)$$

$$P_t(T,n) = \frac{6\epsilon}{\pi\sigma^3}\tilde{n}\tilde{T}\left(1 - \frac{2}{3}\frac{\tilde{n}}{\tilde{T}}\int \frac{\partial\tilde{\Phi}(r,\theta)}{\partial r} g_o(r,\theta) sin\theta d\theta r^3 dr\right), , \quad (4.10б)$$

$$P_r(T,n) = \frac{6\epsilon}{\pi\sigma^3}\tilde{n}\tilde{T}\left(1 - \frac{2}{3}\frac{\tilde{n}}{\tilde{T}}\int B\,\frac{\partial\tilde{\Phi}(r,\theta)}{\partial\theta} g_o(r,\theta) sin^2\theta d\theta r^2 dr\right), \quad (4.10б)$$

Входящие в (4.9) модули упругости согласно (4.7) определяются производными (4.10) по термодинамическим параметрам состояния, которые в безразмерных переменных имеют вид:

$$c_V = \frac{d\, e(\vec{x},\vec{\theta},t)}{dT} = \frac{18k}{\pi\sigma^3}\left\{n^* + (\frac{2n^*}{T^*})^2 \int (\tilde{\Phi}(r,\theta))^2 g_o(r,\theta) r^2 dr d\theta\right\}; \quad (4.11а)$$

$$\left(\frac{\partial P_t}{\partial T}\right)_n = \frac{6k}{\pi\sigma^3}\left\{n^* - (\frac{2n^*}{T^*})^2 \int \frac{\partial(\tilde{\Phi}(r,\theta))^2}{\partial r} g_o(r,\theta) r^2 dr d\theta\right\}; \quad (4.11б)$$

$$\left(\frac{\partial P_r}{\partial T}\right)_n = \frac{6k}{\pi\sigma^3}\left\{n^* - (\frac{2n^*}{T^*})^2 \int \frac{\partial(\tilde{\Phi}(r,\theta))^2}{\partial\theta} g_o(r,\theta) b r^2 dr d\theta\right\}; \quad (4.11в)$$

$$\left(\frac{\partial P_t}{\partial n}\right)_T = \varepsilon(T^* - 8n^* \int \frac{\partial\tilde{\Phi}(r,\theta)}{\partial r} g_o(r,\theta) r^3 dr d\theta\ ); \quad (4.11г)$$

$$\left(\frac{\partial P_r}{\partial n}\right)_T = \varepsilon(T^* - 8n^* \int \frac{\partial\tilde{\Phi}(r,\theta)}{\partial\theta} g_o(r,\theta) b r^2 dr d\theta\ ). \quad (4.11д)$$

Входящие в (4.9) характерные времена релаксации, для которых $\tau_{эф} = \frac{10\tau_{tr}{}^2(\tau_{tt}+\tau_{rr})}{3\,\tau_{tt}\tau_{rr}}$, определяются выражениями

$$\tau_{tt} = \frac{5m}{3\beta_{tt}},\ \tau_{rr} = \frac{5I}{3\beta_{rr}}\ \text{ и } \tau_{tr} = \frac{\sqrt{mI}}{\beta_{tr}}. \quad (4.12)$$

Входящие в эти выражения коэффициенты внуреннего трения в безразмерных переменых можем записать в виде

$$\beta_{tt} = \frac{4\varepsilon\tau}{\sigma^2}\,\frac{\tilde{n}}{\tilde{T}}\int_0^\infty \left(\frac{\partial\tilde{\Phi}(r.\theta)}{\partial r}\right)^2 g_0(r.\theta)r^2 dr\sin(\theta)\,d\theta,; \qquad (4.12а)$$

$$\beta_{rr} = 4\varepsilon\tau\frac{\tilde{n}}{\tilde{T}}\int_0^\infty \left(\hat{a}\,\frac{\partial\tilde{\Phi}(r,\theta)}{\partial\theta}\right)^2 g_0(r)r^2 dr\sin(\theta)\,d\theta\,,; \qquad (4.12б)$$

$$\beta_{tr} = \frac{4\varepsilon\tau}{\sigma}\,\frac{\tilde{n}}{\tilde{T}}\int_0^\infty \left(\frac{\partial\tilde{\Phi}(r.\theta)}{\partial r}\right)\left(\hat{a}\,\frac{\partial\tilde{\Phi}(r.\theta)}{\partial\theta}\right) g_0(r,\theta)r^2 dr\sin(\theta)\,d\theta\,. \qquad (4.12в)$$

Как видно, и здесь задачи исследования динамических вязкоупругих свойств многоатомных жидкостей на основе выражения (4.9) сводятся к выбору потенциала межмолекулярного взаимодействия $\Phi(r,\theta)$ и равновес-ной радиальной функции распределения молекул $g_0(r,\theta)$. Так как рассматриваемые нами теоретические модели жидкости состоят из жёстких молекул произвольной формы, то для описания равновесных структурных свойств многоатомных жидкостей будем пользоваться схемой (3.22) - (3.24). Только здесь в качестве потенциала межмолекулярного взаимодействия будем использовать более сложные, зависящие от угловой ориентации молекул потенциалы межмолекулярного взаимодействия.

Для упрощения и конкретизации исследуемых жидких объектов условно разделим их на полярные и неполярные многоатомные жидкости и рассмотрим только некоторые из них. К полярным жидкостям мы отнесли многоатомные жидкости, молекулы, которых, имеют явно выраженные электрические или магнитные диполи и взаимодействие между ними существенно зависит от взаимодействия их электрических или магнитных диполей. Электрические и магнитные моменты более высокого порядка (квадрупольные, октупольные и другие) нами не рассматриваются. Всех другие жидкости отнесём к неполярным многоатомным жидкостям.

Использование наших результатов (выражений (4.9)) для описания динамических вязкоупругих свойств полярных и неполярных многоатомных жидкостей обосновываются:

-выбором потенциала межмолекулярного взаимодействия;

-предположением о выполнении условия (4.1) для обеих типов многоатомных жидкостей, т.е. признание определяющей роли интерференционных релаксационных процессов с характерным временем релаксации в многоатомных жидкостях;

-определяющей ролью трансляционных релаксационных процессов в неполярных жидкостях ($\tau_{tt} \ll \tau_{rr}$ и $\tau_{эф.} = \frac{\tau_{tr}^2}{\tau_{tt}}$) и более существенной ролью вращательных релаксационных процессов в полярных жидкостях ($\tau_{rr} \ll \tau_{tt}$ и $\tau_{эф.} = \frac{\tau_{tr}^2}{\tau_{rr}}$).

В качестве примера простых моделей неполярных жидкостей рассмотрим двухатомные жидкости – жидкий кислород O_2 и жидкий азот N_2. Для потенциала парного межмолекулярного взаимодействия молекул неполярных многоатомных жидкостей используем потенциал Адхамова-Часовских [97]

$$\widetilde{\Phi}(r,\theta) = \begin{cases} \infty, & если \quad r \le 1; \\ 4\varepsilon(\theta_{kl}) \left[\left(\frac{\sigma(\theta_{kl},\theta_{kr},\theta_{lr},)}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma(\theta_{kl},\theta_{kr},\theta_{lr},)}{r}\right)^{6} \right], & если\ 1 < r < \infty. \end{cases} \quad (4.13)$$

где $\widetilde{\Phi}(r,\theta) = \frac{\Phi_{kl}(r,\theta)}{\varepsilon_A}$ – безразмерный потенциал Адхамова – Часовских;

$$\varepsilon(\theta_{kl}) = \varepsilon_A(1 - \chi^2 \cos^2(\theta_{kl})^{-1/2}\ ;\ \chi = \frac{\gamma^2-1}{\gamma^2+1}\,;\gamma = \frac{\sigma_\parallel}{\sigma_\perp};$$

$$\sigma(\theta_{kl},\theta_{kr},\theta_{lr},) = \left\{1 - \frac{1}{2}\left[\frac{(\cos(\theta_{kr}) + \cos(\theta_{lr}))^2}{1 + \chi\cos(\theta_{kl})} + \frac{(\cos(\theta_{kr}) - \cos(\theta_{lr}))^2}{1 - \chi\cos(\theta_{kl})}\right]\right\}$$

ε_A-энергетический параметр-глубина потенциальной ямы, $r = x_{ij}/\sigma_\perp$ - безразмерное взаимное расстояние, $\sigma_\perp$- 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 и l с вектором, соединяющим их центры ($\vec{r}$).

Если молекулы жидкости сферические $\gamma = 1$; $\sigma_\perp = \sigma_\parallel = \sigma$; $\sigma(\theta_{kl},\theta_{kr},\theta_{lr},) = 1$; $\theta_{lr},\equiv 0$; $\varepsilon(\theta_{kl}) \equiv 1$, то потенциал Адхамова-Часовских переходит в потенциал Леннарда-Джонса.

В качестве угловых координат нами использованы углы Эйлера. При идентификации углов Эйлера с углами в потенциале Адхамова-Часовских предполагали: $\theta_{kl} = \theta$; $\theta_{kr} = \varphi$; $\theta_{lr} = \psi$.

Используя теперь значение молекулярных параметров жидкого кислорода [35] $\sigma = 3{,}51 \cdot 10^{-10}$м; $\varepsilon = 0{,}15910^{-20}$Дж; $\tau = \tilde{\tau} \cdot 10^{-14}$ с; $m = 5{,}32 \cdot 10^{-26}$кг, приведём выражения соответствующих динамических теплофизических параметров многоатомных жидкостей (4.12) к удобным для исследования динамическим вязкоупругим свойствам жидкого кислорода формам:

$$\mathrm{T} = \frac{\varepsilon_{\text{А}}}{k_{\text{Б}}}\tilde{T} = 115{,}25\,\tilde{T}, \text{К и } n = \frac{6}{\pi\sigma^3}\tilde{n} = 44{,}1 \cdot 10^{27},\ \frac{1}{\text{м}^3}; \qquad (4.14)$$

$$\beta_{tt} = B_{tt}\tilde{\tau}\frac{\tilde{n}}{\tilde{T}}\int_0^\infty \left(\frac{\partial\tilde{\Phi}(r,\theta)}{\partial r}\right)^2 g_0(r,\theta)r^2 dr\sin(\theta)\,d\theta, \frac{\text{кг}}{\text{с}}; \qquad (4.15а)$$

$$\beta_{rr} = B_{rr}\tilde{\tau}\frac{\tilde{n}}{\tilde{T}}\int_0^\infty \left(\hat{a}\ \frac{\partial\tilde{\Phi}(r,\theta)}{\partial\theta}\right)^2 g_0(r,\theta)r^2 dr\sin(\theta)\,d\theta\,,\ \frac{\text{кг}\cdot\text{м}^2}{\text{с}}; \qquad (4.15б)$$

$$\beta_{tr} = B_{tr}\tilde{\tau}\frac{\tilde{n}}{\tilde{T}}\int_0^\infty \left(\frac{\partial\tilde{\Phi}(r,\theta)}{\partial r}\right)\left(\hat{a}\ \frac{\partial\tilde{\Phi}(r,\theta)}{\partial\theta}\right) g_0(r,\theta)r^2 dr\sin(\theta)\,d\theta\,,\ \frac{\text{кг}\cdot\text{м}}{\text{с}}. \qquad (4.15в$$

$$B_{tt} = \frac{4\varepsilon\tau}{\sigma^2} = 0.28 \cdot 10^{-14}\ \frac{\text{кг}}{\text{с}},\ B_{rr} = 4\varepsilon\tau = 0.3510^{-34}\ \frac{\text{кг}\cdot\text{м}^2}{\text{с}},$$

$$B_{tr} = \frac{4\varepsilon\tau}{\sigma} = 0.18 \cdot 10^{-24}\,\frac{\text{кг}\cdot\text{м}}{\text{с}}. \qquad (4.15г)$$

Заметим, согласно этих данных, порядки характерных времён релаксации $\tau_{tt} = \frac{5m}{3\beta_{tt}} \approx 3{,}17 \cdot 10^{-11}\ c$, $\tau_{rr} = \frac{5I}{3\beta_{rr}} \approx 12{,}45 \cdot 10^{-11} c$, и $\tau_{tr} = \frac{\sqrt{mI}}{\beta_{tr}} \approx 6{,}51 \cdot 10^{-11}\ c$ без учёта вкладов интегралов для жидкого кислорода почти одинаковы. Так что с большим трудом и оговоркой можно обосновать выполнение условий $\tau_{tt} \ll \tau_{rr}$ и $\tau_{tr} \ll \tau_{rr}$, а условие $\tau_{tr} \ll \tau_{tt}$ здесь для простых многоатомных жидкостей не выполняется, о чем было сказано выше (τ_{tt} – самое короткое время релаксации для большинства жидкостей.).

Поскольку для неполярных жидкостей вклады вращательных релаксационных процессов полагались незначительными, ниже на рис. 4.1 приведены результаты численного расчёта температурной зависимости коэффициентов внутреннего трения (β_{tt} и β_{tr}-сплошные) и характерные времёна релаксации ($\tau_{\text{эф}}, \tau_{tr}, \tau_{tt}$-рассчитанные с использованием потенциала

Адхамова-Часовских (4.13) в жидком кислороде для экспериментально согласованных значений плотности и температуры. Расчёты проведены по формулам (4.15) и выражениям характерных времён релаксации без поправки и подгонки.

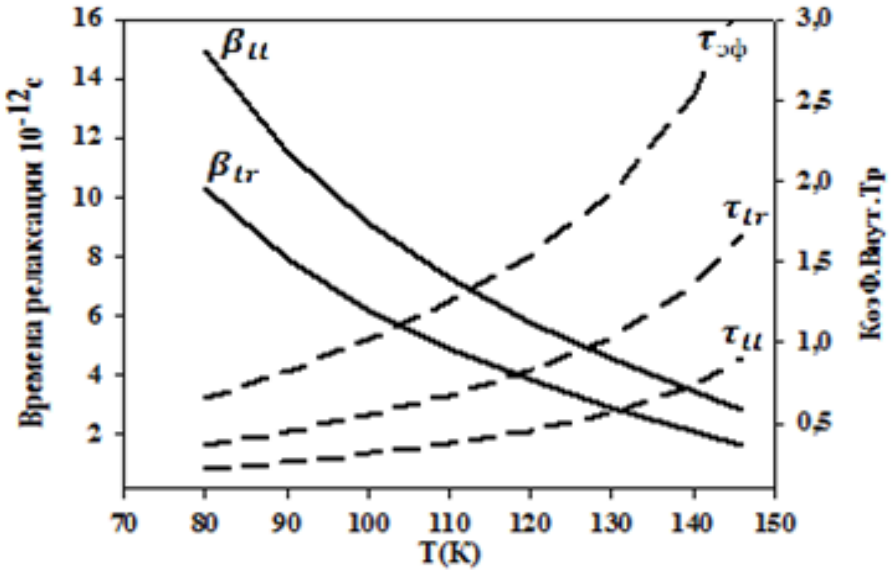

Рис. 4.1. Температурная зависимость характерных времён релаксации ($\tau_{эф}$, τ_{tr}, τ_{tt}) и коэффициентов внутреннего трения (β_{tt}, β_{tr}) для жидкого кислорода.

Падение коэффициентов трения и рост характерных времён релаксации вполне соответствуют вышеупомянутым установленным поведениям этих параметров в жидкостях. При повышении температуры жидкости как бы становятся более рыхлыми и внутреннее трение в них уменьшается. Увеличение характерных времён релаксации с ростом температуры говорит о термическом характере представляемых ими релаксационных процессов.

Почти аналогичные температурные зависимости проявляют коэффициенты внутреннего трения и характерные времена релаксации в жидком азоте, которые приведены на рис. 4.2. Небольшие разломы в кривых

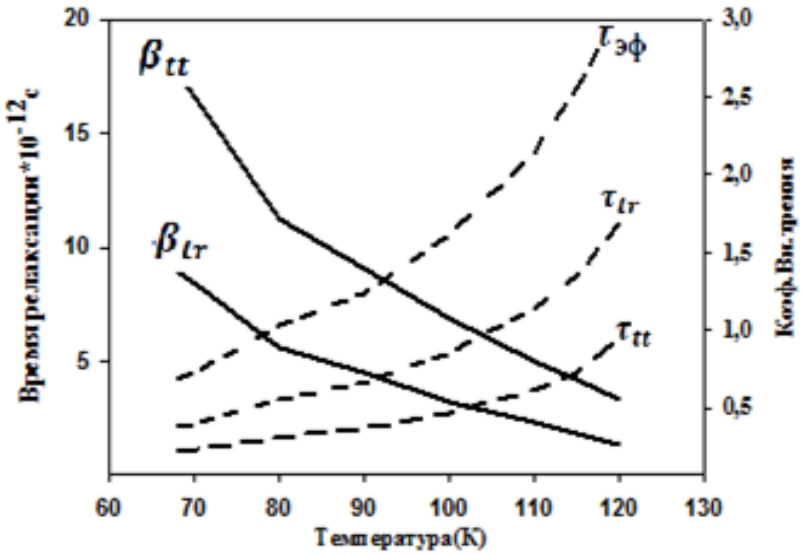

Рис. 4.2. Температурная зависимость коэффициентов внутреннего трения (β_{tt}, β_{tr}) и характерных времён релаксации ($\tau_{эф}, \tau_{tr}, \tau_{tt}$) для жидкого азота.

коэффициентов внутреннего трения жидкого азота, видимо, связаны с разбросанностью экспериментально согласованных значений температуры и плотности. В целом, согласно общего выражения (4.15), значения динамических вязкоупругих параметров жидкого азота и жидкого кислорода могут отличаться только значениями постоянных параметров ε, σ, m для этих жидкостей.

В табл. 4.1 представлены результаты численного расчёта зависимости характерных времён релаксации и коэффициентов внутреннего трения жидкого азота от температуры при трех значениях плотности (ρ_1 =848 *кг/ м*^{3}, ρ_2 =774 *кг/ м*^{3} ρ_3 =623 *кг/ м*^{3}). Как видно, с увеличением плотности значения коэффициентов трения растут, а значение характерных времён релаксации уменьшаются, что соответствует отмеченным выше характерным для жидкостей закономерностям. Заметно и слабое изменение значения коэффициентов внутреннего трения и характерных времён релаксации жидкого азота с увеличением температуры при фиксированных значениях плотности. Это, как и в случае одноатомных жидкостей, сведительствует об определяющей

роли взаимодействия молекул в характере динамических диссипативных вязкоупругих процессов в жидкостях

Таблица 4.1

Результаты численного расчёта зависимостей коэффициентов внутреннего трения и характерных времен релаксации для жидкого азота от температуры при трёх фиксированных значениях плотности по формулам (4.12) и (4.15)

T(K)	$\beta_{tt} \cdot 10^{-13}$ *кг·м/с*	$\beta_{tr} \cdot 10^{-24}$ *кг·м/с*	$\tau_{tt} \cdot 10^{-13}$ с	$\tau_{tr} \cdot 10^{-13}$ с	τ^2_{tr} / τ_{tt}
$\rho_1 = 848$ *кг/м*^{3}					
68,08	0,4400	1,3802	10,5717	21,1962	42,4983
70,23	0,4256	1,3378	10,9273	21,8673	43,7600
80	0,3755	1,1900	12,3861	24,5828	48,7897
90	0,3410	1,0889	13,6398	26,8649	52,9130
100	0,3166	1,0181	14,6889	28,7342	56,2094
110	0,2988	0,9665	15,5675	30,2689	58,8538
115	0,2916	0,9458	15,9522	30,9314	59,9761
120	0,2853	0,9277	16,3048	31,5334	60,9854
$\rho_2 = 774$ *кг/м*^{3}					
68,08	0,3281	1,0292	14,1762	28,4232	56,9884
70,23	0,3174	0,9977	14,6530	29,3231	58,6804
80	0,2800	0,8874	16,6092	32,9645	65,4251
90	0,2543	0,8121	18,2904	36,0247	70,9541
100	0,2361	0,7592	19,6971	38,5313	75,3746
110	0,2228	0,7207	20,8753	40,5893	78,9206
115	0,2174	0,7053	21,3912	41,4777	80,4256
120	0,2127	0,6918	21,8640	42,2849	81,7788
$\rho_3 = 623$ *кг/м*^{3}					
68,08	0,1831	0,5743	25,4063	50,9396	102,1338
70,23	0,1771	0,5567	26,2609	52,5523	105,1656
80	0,1563	0,4952	29,7668	59,0785	117,2538
90	0,1419	0,4531	32,7798	64,5629	127,1627
100	0,1318	0,4236	35,3009	69,0551	135,0846
110	0,1243	0,4022	37,4124	72,7435	141,4402
115	0,1213	0,3935	38,3369	74,3357	144,1378
120	0,1187	0,3860	39,1843	75,7824	146,5631

Графики зависимостей коэффициентов внутреннего трения и характерных времён релаксации для жидкого азота и кислорода от температуры при трёх фиксированных значениях плотности приведены на рис. 4.3 и рис.4.4.

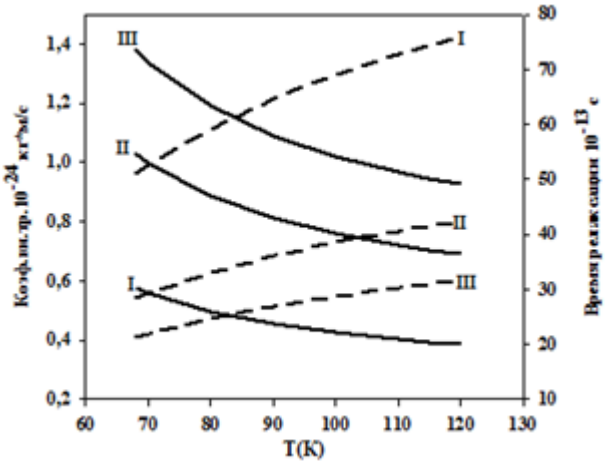

Рис. 4.3. Температурные зависимости коэффициента внутреннего трения β_{tr} (сплошные) и времени релаксации τ_{tr} (пунктирные) жидкого азота при плотностях (кг/м^3): I-623; II-774; III-848.

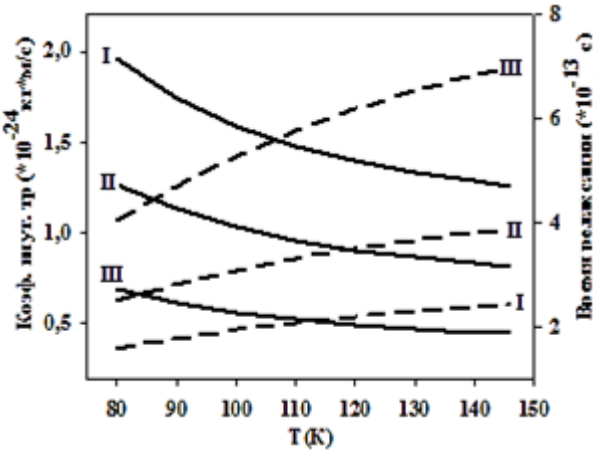

Рис.4.4. Температурные зависимости коэффициента внутреннего трения (сплошные) и времени релаксации (пунктирные) жидкого кислорода при плотностях (кг/м^3): I- 1190; II- 1035; III- 813.

Для обоснавания этого предположения для многоатомных жидкостей в табл. 4.2 приведены результаты численного расчёта температурных зависимостей динамических вязкоупругих параметров жидкого азота и жидкого кислорода с использванием экспериментально согласованных значений плотности и температуры. Как из таблицы, в этом изобарном случае, когда имеется возможность измениния объёма жидкостей (взаимного расстояния молекул), температурная зависимость вязкоупругих параметров жидкостей существенно усиливаются.

На рис. 4.1 и 4.2 фактически отражены результаты табл. 4.2 по температурным зависимостям коэффициента внутреннего трения и времени трансляционной релаксации в жидком азоте и кислороде. На последнем столбце табл. 4.1 и 4.2 приведены значения эффективных времён релаксации для неполярных многоатомных жидкостей.

Если сопоставить результаты изменения характерных времён релаксации жидкого азота в рассмотренном диапазоне изменения температуры, то

Таблица 4.2

Результаты численного расчёта зависимостей коэффициентов внутреннего трения и характерных времен релаксации для жидкого азота и жидкого кислорода от температуры и плотности по формулам (4.12) и (4.15).

Жидкий азот						
$T(K)$	ρ кг/ м^3	$\beta_{tt} \cdot 10^{12}$ кг/с	$\beta_{tr} \cdot 10^{24}$ кг·м/с	$\tau_{tt} \cdot 10^{13}$ с	$\tau_{tr} \cdot 10^{12}$ с	τ^2_{tr} / τ_{tt}
68,08	848	0,4400	1,3802	1,05717	2,1196	4,2497
70,23	839	0,4105	1,2903	1,13296	2,2672	4,5370
80	774	0,2800	0,8874	1,66092	3,2965	6,5427
90	744	0,2262	0,7225	2,05585	4,0492	7,9753
100	688	0,1692	0,5441	2,74874	5,3770	10,5183
110	623	0,1243	0,4022	3,74124	7,2744	14,1442
115	581	0,1031	0,3345	4,51008	8,7451	16,9569
120	527	0,0817	0,2655	5,9636	11,0167	20,3514
Жидкий кислород						
80	1190	0,6517	1,9618	0,8156	1,6169	3,2055
90	1142	0,5013	1,5200	1,0602	2,0907	4,1228
100	1090	0,3930	1,1996	1,3525	2,6492	5,1891
110	1035	0,3123	0,9592	1,7021	3,3132	6,4493
120	974	0,2481	0,7664	2,1423	4,1467	8,0265
130	903	0,1941	0,6027	2,7381	5,2726	10,1531
140	813	0,1453	0,4533	3,6572	7,0100	13,4365
146	741	0,1163	0,3638	4,5688	8,7346	16,6987

можно убедится, что при фиксироованным значениям плотности значения τ_{tt} изменяется в 1,54 раза, τ_{tr} в 1,49 раза и $\tau_{эф}$ в 1,43 раза. Аналогичные изменения $\tau_{tt}, \tau_{tr}, \tau_{эф}$ при экспериментально согласованных значениях плотности и температуры равны 5,62, 5,20, 4,8 раза, соответственно. Определяя отношение этих чисел, можно увидеть, что возможность изменения объёма усиливает температурную зависимость τ_{tt} в 3,65, τ_{tr} в 3,49 и $\tau_{эф}$ в 3,36 раза.

Из этих результатов видно, что изменение объёма почти одинаково влияет на характер температурных зависимостей характерных времён релаксации, что подтверждает определяющую роль взаимодействия молекул в природе внутренних релаксационных процессов в жидкостях. Косвенно, но

всё же незначительно большое значение изменения τ_{tt} указывает на более определяющую роль центральных (радиальных) сил взаимодействия молекул, которые учитываются через случайные силы $F_{ij}(r)$, в формировании механизма термических релаксационных процессов в неполярных многоатомных жидкостях.

Используя значения характерных времён релаксации ($\tau_{эф}, \tau_{tr}, \tau_{tt}$), исходя из выражения (4.9) с учётом выражений для модулей упругости (4.7), уравнений состояния (4.10), можем провести численные расчёты зависимостей коэффициентов вязкости и модулей упругости жидкого кислорода и жидкого азота от температуры и плотности.

В табл. 4.3 и 4.4 приведены результаты численного расчёта зависимостей низкочастотных значений сдвигового коэффициента вязкости $\eta_{Stt}(\nu)$ и соответствующих им динамических сдвиговых модулей упругости $\mu_{Stt}(\nu)$ от температуры и плотности для жидкого кислорода. На рис. 4.5 и 4.6 приведены температурные зависимости коэффициента вязкости и модуля упругости жидкого кислорода при фиксированных значениях плотности и экспериментально согласованных значениях плотности и температуры.

Таблица 4.3

Зависимость сдвиговой вязкости жидкого кислорода от температуры и плотности

η_{Stt}, мПа · с								
ρ, кг/м³ / T, K	1190	1142	1090	1035	974	903	813	741
80	0,2560	0,2362	0,2209	0,2069	0,1939	0,1815	0,1693	0,1595
90	0,2178	0,1999	0,1859	0,1730	0,1610	0,1496	0,1382	0,1292
100	0,1896	0,1732	0,1602	0,1483	0,1372	0,1265	0,1158	0,1075
110	0,1686	0,1535	0,1414	0,1303	0,1200	0,1100	0,0999	0,0921
120	0,1525	0,1386	0,1275	0,1172	0,1076	0,0983	0,0888	0,0815
130	0,1349	0,1225	0,1125	0,1033	0,0946	0,0862	0,0775	0,0708
140	0,1197	0,1088	0,1000	0,0919	0,0842	0,0767	0,0689	0,0627
146	0,1087	0,0989	0,0910	0,0837	0,0767	0,0699	0,0626	0,0569

Таблица 4.4

Зависимость сдвигового модуля упругости жидкого кислорода от температуры и плотности

μ_{Stt}, ГПа								
T,K \ ρ,кг/м^3	1190	1142	1090	1035	974	903	813	741
80	0,7987	0,7553	0,7249	0,6970	0,6715	0,6480	0,6262	0,6047
90	0,7377	0,6989	0,6719	0,6473	0,6248	0,6042	0,5853	0,5661
100	0,6602	0,6267	0,6040	0,5833	0,5645	0,5474	0,5322	0,5162
110	0,5919	0,5634	0,5444	0,5273	0,5119	0,4984	0,4869	0,4741
120	0,5178	0,4944	0,4795	0,4663	0,4548	0,4451	0,4380	0,4290
130	0,4360	0,4183	0,4079	0,3989	0,3916	0,3864	0,3842	0,3796
140	0,3506	0,3388	0,3331	0,3286	0,3259	0,3255	0,3287	0,3289
146	0,2913	0,2836	0,2810	0,2797	0,2801	0,2830	0,2899	0,2933

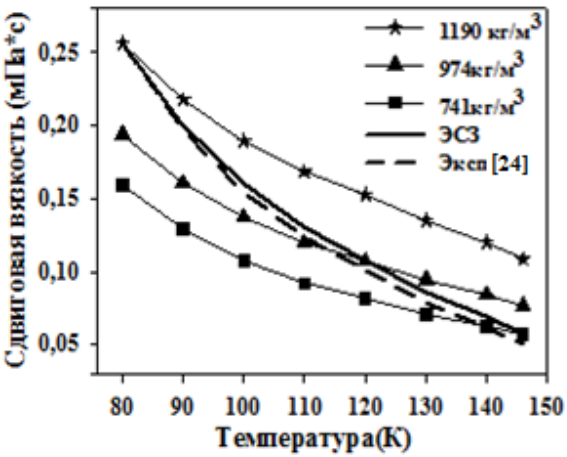

Рис. 4.5. Температурные зависимости сдвиговой вязкости жидкого кислорода при экспериментально согласованных значениях температуры и плотности (ЭСЗ) и трёх плотностях.

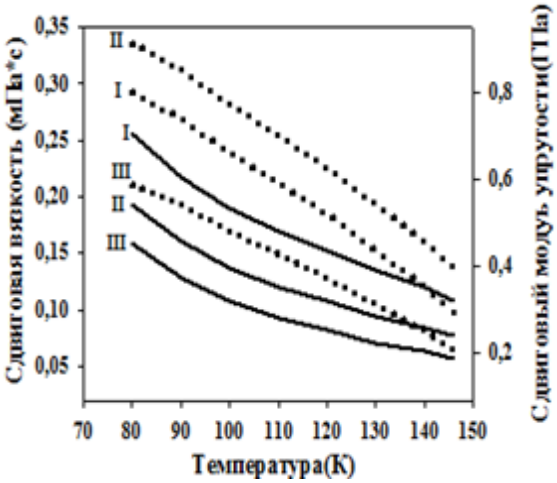

Рис. 4.6. Температурные зависимости сдвиговой вязкости (сплошные) и сдвигового модуля упругости (пунктиры) жидкого кислорода при плотностях: I-1190 кг/м^3; II-974 кг/м^3; III-741 кг/м^3.

Из сопоставления двух таблиц видно, что качественный характер зависимостей сдвигового коэффициента вязкости и сдвигового модуля упругости жидкого кислорода почти одинаковые. Обе эти величины с ростом температуры уменьшаются, а с увеличением плотности растут. Температурные зависимости η_{Stt} (T) и μ_{Stt} (T) заметно усиливаются при экспериментально согласованных значениях температуры и плотности (диагональные значения таблицы).

Из рис. 4.5 видно, что ближе к экспериментальным результатам (сплошной) являются результаты расчёта температурных зависимостей коэффициента сдвиговой вязкости с использованием экспериментально согласованных значений плотности и температуры (пунктир). Значения вязкоупругих параметров при экспериментально согласованных значениях плотности и температуры фактически являются изобарными значениями этих параметров, когда имеется возможность изменения объема жидкости, когда работает жидкостный механизм вязкости (механизм Бачинского [126]). При фиксированных плотностях (точки ▲, ■, * на рис.4.5), когда нет возможности расширения объёма, с повышением температуры начинает превалировать газовый механизм вязкости.

На рис. 4.6 представлены результаты численного расчёта зависимостей коэффициента сдвиговой вязкости (сплошные) и сдвигового модуля упругости жидкого кислорода (пунктиры) при трёх значениях плотности. Почти одинаковый характер температурных зависимостей коэффициентов вязкости и модулей упругости при произвольных значениях плотности говорит о том, что температурные зависимости коэффициентов вязкости в основном формируются локально – равновесным параметром - модулем упругости жидкостей, а не диссипативным- характерным временем релаксации. Однако диссипативные релаксационные процессы (через время релаксации) влияют на качество кривых температурной зависимости вязкоупругих параметров жидкости, превращают выпуклые кривые μ_{Stt} (T) в вогнутые кривые η_{Stt} (T). Экспериментально - согласованные значения температуры и плотности жидкого кислорода нами были определены из [116].

Коротко рассмотрим некоторые особенности частотной завсимости динамических коэффициентов вязкости и соответствующих им модулей упругости неполярных многоатомных жидкостей. На рис. 4.7 представлены результаты численного расчёта частотной зависимости динамического коэффициента сдвиговой вязкости и динамического модуля сдвиговой упругости по выражениям (4.9) при трёх значениях температуры. Можно легко замети-

ть, что здесь, как и в случае одноатомных жидкостей, в области низких частот преобладают вязкостные, а в области высоких частот упругие свойства жидкостей. Однако здесь релаксационные процессы имеют две релаксацион-

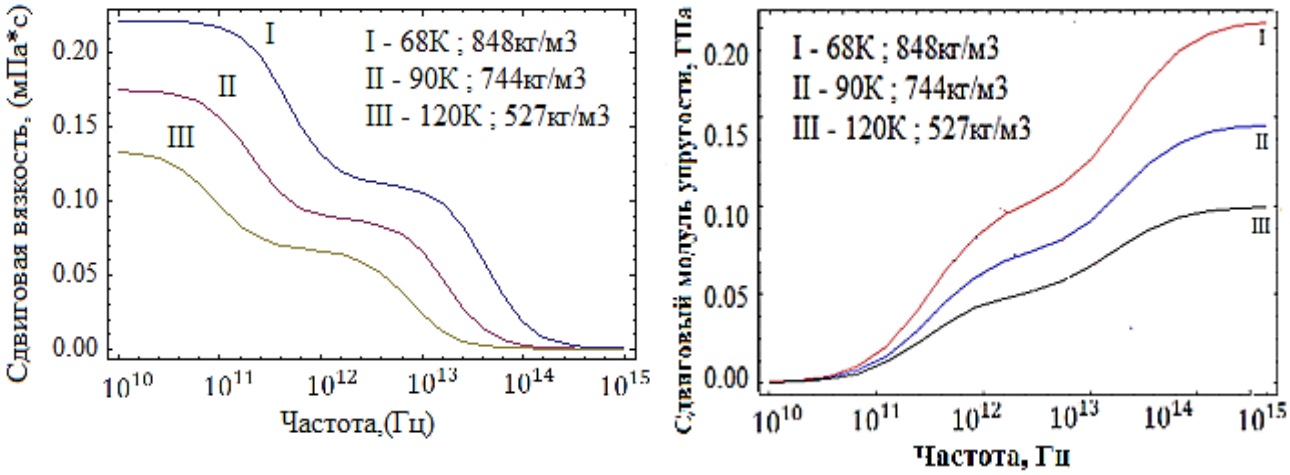

Рис 4.7. Зависимость динамического коэффициента сдвиговой вязкости (рис. 4.7а) и динамического модуля упругости (рис4.7б) для жидкого азота при трёх значениях температуры:1-68 К; 2-90К; 3-120К

ные области, раснесённые друг от друга поти но 300-500 Гц. При том, с повышением температуры релаксационные области смещаются в область низких частот. Это физически вполне объяснимо, так как рассматриваеые нами релаксационные процессы являются термическими релаксационными процессами и их характерные времена релаксации с увеличением температуры увеличиваются. Следовательно, релаксационаая область ($\nu\tau \approx 1$) смещается в сторону низкочастотной области. Приведённые в этом разделе результаты показывают, что упрощённые с учётом условия (4.1) аналитические выражения обобщённых коэффициентов вязкостей (4.9) при учёте радиальной структуры в жидкостях и использовании потенциала парного межмолекулярного взаимодействия Адхамова - Часовских (4.13) качественно удовлетворительно описывают зависимость динамических вязкоупругих параметров неполярных многоатомных жидкостей от термодинамических параметров состояния и частоты внешнего возмущения.

4.3. Исследование динамических вязкоупругих свойств полярных многоатомных жидкостей

Динамические вязкоупругие свойства полярных жидкостей в рамках диссертационной тематики также исследуются на основе аналитических выражений (4.9). Только при исследовании полярных жидкостей необходимо учитывать условия $\tau_{rr} \ll \tau_{tt}$ и $\tau_{\text{эф}} \approx \frac{\tau_{tr}^2}{\tau_{rr}}$.

Другим, определяющим особенности полярных жидкостей, параметром, является потенциал межмолекулярного взаимодействия. В отличие от неполярных жидкостей, в полярных жидкостях молекулы и при отсутствии внешних электрических и магнитных полей имеют отличный от нуля электрический и магнитный моменты. Потенциал парного межмолекулярного взаимодействия молекул, поэтому, в полярных жидкостях должен учитывать наличие и взаимодействия этих постоянных электрических или магнитных моментов молекул.

С учётом этих предположений нами в качестве примера полярных жидкостей были рассмотрены вода и жидкий аммиак. Выбор этих жидкостей был обоснован тем, что они достаточно хорошо изучены и при необходимости в справочниках можно найти необходимые для проведения численных расчётов экспериментальные значения их соответствующих теплофизических параметров.

В качестве потенциала парного межмолекулярного взаимодействия был использован известный потенциал Штокмайера [35, ст. 42], который представляет собой комбинацию потенциала Леннарда-Джонса (12-6) и взаимодействия двух диполей:

$$\Phi_{ij}\{x_{ij}, \theta_{i,}\theta_j(\varphi_i - \varphi_j)\} = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{x_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{x_{ij}}\right)^{6}\right] - k\frac{\mu_i\mu_j}{{x_{ij}}^3} f(\theta_{i,}\theta_j(\varphi_i - \varphi_j)) \qquad (4.16\ \text{а})$$

где

$$f(\theta_{i,}\theta_j(\varphi_i - \varphi_j) = 2\cos\theta_i\cos\theta_j - \sin\theta_i\sin\theta_j\cos(\varphi_i - \varphi_j) \qquad (4.16\ \text{б})$$

есть множитель, выражающий ориентацию диполей и их взаимодействие,

μ_i и μ_j - соответственно, дипольные моменты молекул i и j, $k = 9 \cdot 10^9$ Дж · м/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 $\mu = k\frac{d_i d_j}{\varepsilon\sigma^3}$, выражение (4.16) представим в безразмерной форме

$$\widetilde{\Phi}(r,\theta) = \frac{\Phi_{ij}}{\varepsilon} = 4[\,(r)^{-12} - (r)^{-6}] - \mu f(\theta_{i,}\theta_{j,}\Delta\varphi)r^{-3} \qquad (4.17)$$

В общем виде ориентационный множитель $f(\theta_{i,}\theta_j(\varphi_i - \varphi_j)$ (4.16 б) представляет собой сложную, зависящую от четырёх углов функцию. Так как мы рассматриваем парное взаимодействие диполей, то 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 от относительной ориентации молекул.

Для численных расчетов вязкоупругих свойств полярных жидкостей (воды и жидкого аммиака) сначала приведём выражения (4.7) для коэффициентов внутреннего трения к безразмерной форме. Они в безразмерной форме и для полярных жидкостей имеют такие же виды, как (4.15). Только здесь в них в качестве потенциала межмолекулярного взаимодействия используется потенциал Штокмайера (4.16). Значения множителей B_{tt}, B_{rr}, B_{tr} для воды и жидкого аммиака будут другими, они приведены в табл. 4.5. Равновесная радиальная функция распределения определяется из выражения (3.23) и потенциала (4.16).

В табл. 4.6 приведены результаты численного расчета температурных зависимостей коэффициентов внутреннего трения (β_{rr} и β_{tr}) и соответствующих времен релаксации (τ_{rr}, τ_{tr} и $\tau_{эф}$), рассчитанные по выражениям (4.15) для воды и жидкого аммиака при согласованных значениях плотности и температуры. Как видно из таблицы, характерные закономерности зависимости коэффициентов трения, а также соответствующих времен релаксации и для полярных жидкостей сохраняются. Другими словами, и для полярных жидкостей выше анализированные молекулярные механизмы релаксацион-

Таблица 4.5

Некоторые молекулярные параметры воды и жидкого амиака

Вещество	Молярная масса-(г/моль)	Диаметр атома-(Å)	$\varepsilon/k\,.K^0$	Дипольный момент-$\cdot 10^{-30}$Кл · м	$B_{tt}10^{-15}$, кг/с	$B_{rr} * 10^{-34}$, кг · м^2/с	$B_{tr}10^{-25}$, кг · м/с
NH_3	17,0306	2,6	320	4,9	2,6	1,8	6,8
H_2O	18,0153	2,65	380	6,1	3	2,1	7,9

Таблица 4.6

Коэффициенты внутреннего трения и времена релаксаций для воды и жидкого аммиака при взаимосогласованных значениях температуры и плотности

Вода						
T(K)	*кг/м*^{3}	$\beta_{rr}\cdot 10^{13}$ *кг*м*^{2}*/с*	$\beta_{tr}\cdot 10^{24}$ *кг·м/с*	$\tau_{rr}\cdot 10^{12}$ *с*	$\tau_{tr}\cdot 10^{12}$ *с*	$(\tau^2_{tr}/\tau_{rr})\cdot 10^{12}$
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	0,2964	0,3141	0,9528	3,2098	10,8137
233	690,2	0,2784	0,3002	1,0142	3,3592	11,1263
243	677,9	0,2619	0,2866	1,0781	3,5179	11,4793
253	665,1	0,2465	0,2733	1,1455	3,6888	11,8794
263	652	0,2322	0,2604	1,2163	3,8713	12,3224
273	638,5	0,2187	0,2479	1,2912	4,0676	12,8134
283	624,6	0,2060	0,2356	1,3710	4,2791	13,3556
293	610,2	0,1939	0,2236	1,4565	4,5087	13,9564
303	5,95,1	0,1822	0,2118	1,5495	4,7610	14,6289

ных явлений и динамических вязкоупругих процессов сохраняются. Из результатов рис 4.8 чётко видны почти линейное снижение коэффициентов внутреннего трения (пунктиры) и линейный рост соответствующих времён

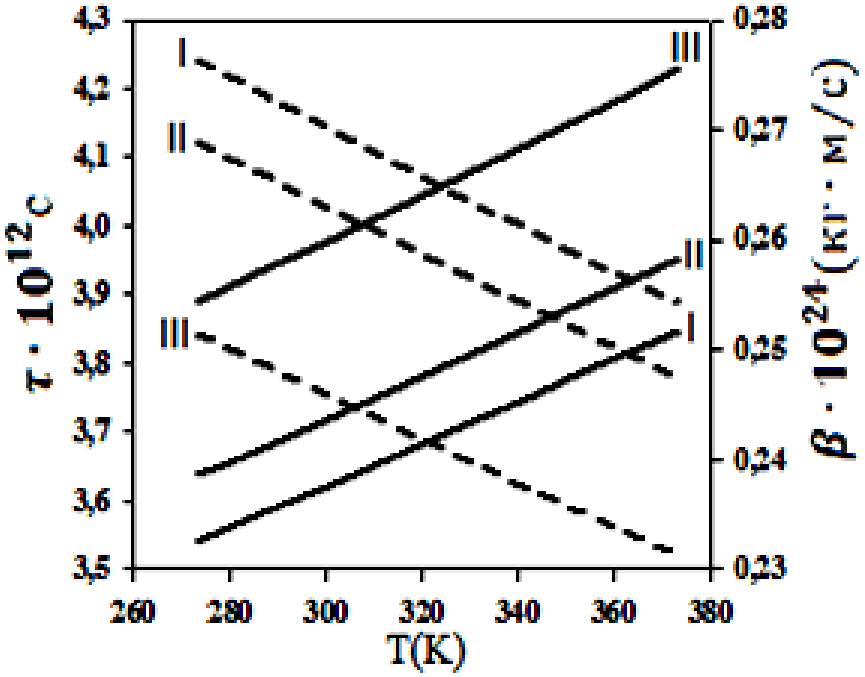

Рис. 4.8. Температурные зависимости коэффициента внутреннего трения и времени релаксации воды для плотностей: I- 999,83 кг/м^3; II- 987,96 кг/м^3; III- 958,22 кг/м^3.

релаксации (сплошные) с ростом температуры. Такой характер изменения β(T) и τ(T) вполне соответствует установленным поведениям этих параметров в жидкостях. При повышении температуры жидкости как бы становятся более рыхлыми, внутренняя энергия трения в них уменьшается, а в рыхлых системах (газах) значения характерных времён термических релаксационных процессов самые большие.

В табл. 4.7 приведены результаты численного расчёта зависимости низкочастотных значении сдвиговой вязкости $\eta_{s\,tt}$ и высокочастотных значений сдвигового модуля упругости $\mu_{s\,tt}$ воды от температуры и плотности.

Таблица 4.7

Результаты численного расчета динамических коэффициентов сдвиговой вязкости и сдвигового модуля упругости воды

$\eta_{S_{tt}}$, мПа · с									
ρ, кг/м^3 / T,K	999,83	999,93	999,12	995,65	987,96	977,85	971,85	965,33	958,22
273	1,7973	1,5630	1,3814	1,2320	1,0745	0,9346	0,7911	0,6909	0,6230
278	1,6533	1,4379	1,2707	1,1327	0,9583	0,9192	0,7096	0,6335	0,5708
288	1,4512	1,2621	1,1152	0,9934	0,8521	0,8040	0,6201	0,5529	0,4976
303	1,2602	1,0960	0,9683	0,8331	0,7494	0,6404	0,5356	0,4770	0,4287
323	1,1062	0,9620	0,8498	0,7557	0,6371	0,6078	0,4676	0,4159	0,3733
343	1,0077	0,8578	0,7595	0,6763	0,5881	0,5085	0,4244	0,3772	0,3381
353	0,9696	0,8433	0,7448	0,6618	0,5741	0,5305	0,4077	0,3622	0,3246
363	0,9367	0,8147	0,7195	0,6392	0,5543	0,5120	0,3933	0,3391	0,3129
373	0,9084	0,7900	0,6977	0,6031	0,5372	0,4569	0,3810	0,3383	0,2923
$\mu_{S_{tt}}$, Гпа									
273	1,4693	1,2800	1,1345	1,0197	0,9269	0,8503	0,6654	0,6017	0,5498
278	1,2532	1,0917	0,9675	0,8696	0,7904	0,7250	0,5672	0,5128	0,4685
288	1,0583	0,9215	0,8162	0,7331	0,6658	0,6101	0,4938	0,4304	0,3927
303	0,8836	0,7688	0,6805	0,6107	0,5540	0,5072	0,3954	0,3565	0,3247
323	0,7482	0,6506	0,5755	0,5160	0,4676	0,4276	0,3326	0,2994	0,2723
343	0,6605	0,5740	0,5075	0,4548	0,4118	0,3763	0,2923	0,2628	0,2387
353	0,6134	0,5330	0,4712	0,4221	0,3822	0,3491	0,2711	0,2437	0,2213
363	0,5615	0,4880	0,4314	0,3864	0,3498	0,3195	0,2480	0,2229	0,2024
373	0,5275	0,4584	0,4051	0,3629	0,3285	0,2999	0,2328	0,2092	0,1899

Легко заметить, что приведенные в таблице результаты правильно отражают характерные для жидкостей свойства $\eta_{s\,tt}(n,T)$ и $\mu_{s\,tt}(n,T)$. В частности, более слабое изменение $\eta_{s\,tt}(T)$ и $\mu_{s\,tt}(T)$ при фиксированных значениях плотности (1,97 и 2,74 раза) и более сильное изменние при согласованных значениях плотности и температуры (6,17 и 7,68 раза) говорит об определяющей роли межмолекулярного взаимодействия в вязкоупругих свойствах и полярных жидкостей.

Для иллюстрации обоснованности сказанного на рис. 4.9 и 4.10 приведены кривые температурной зависимости $\eta_{s\,tt}$ и $\mu_{s\,tt}$ при трёх фиксированных значениях протности (сплошные) и экспериментально согласованных

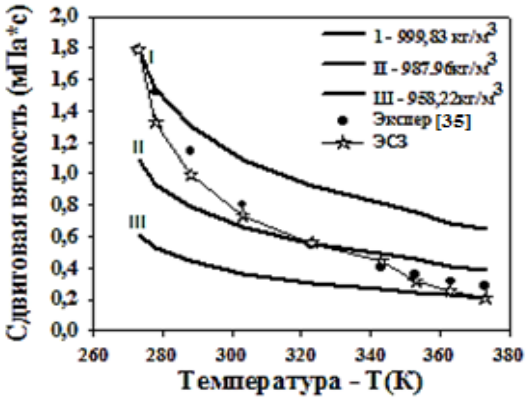

Рис. 4.9. Температурные зависимости динамического коэффициента сдвиговой вязкости воды при плотностях: I-999,83 кг/м^3; II-987,96 кг/м^3; III-958,22 кг/м^3.

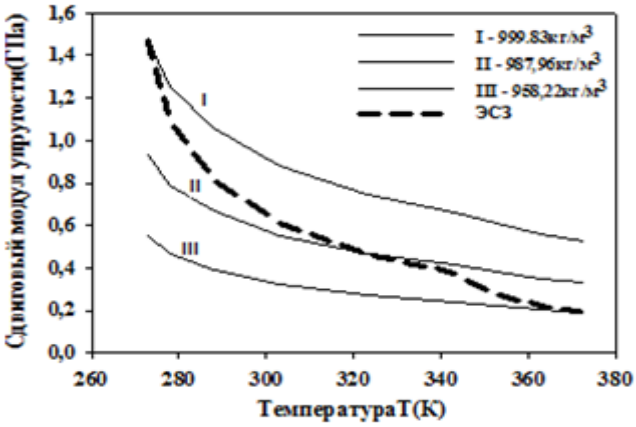

Рис. 4.10. Зависимость динамического модуля упругости воды от температуры для трех значени плотности: I-999,83 кг/м^3; II-987,96 кг/м^3; III-958,22 кг/м^3.

значениях температуры и плотности (пунктирные). На рис. 4.9 также приведены результаты экспериментального определения $\eta_{s\,tt}\,(T)$.

Видно, что значения $\eta_{s\,tt}\,(T)$ при согласованных значениях n и T более близкие к экспериментальным результатам, что говорит об обоснованности принятых предположений о молекулярных механизмах вязкоупругих процессов в многоатомных жидкостях.

На рис. 4.11 представлены кривые частотной зависимости динамического коэффициента сдвиговой вязкости $\eta_{s\,tr}(\nu)$ и динамического модуля сдвиговой упругости $\mu_{s\,tr}(\nu)$ для воды при трех значениях температуры и

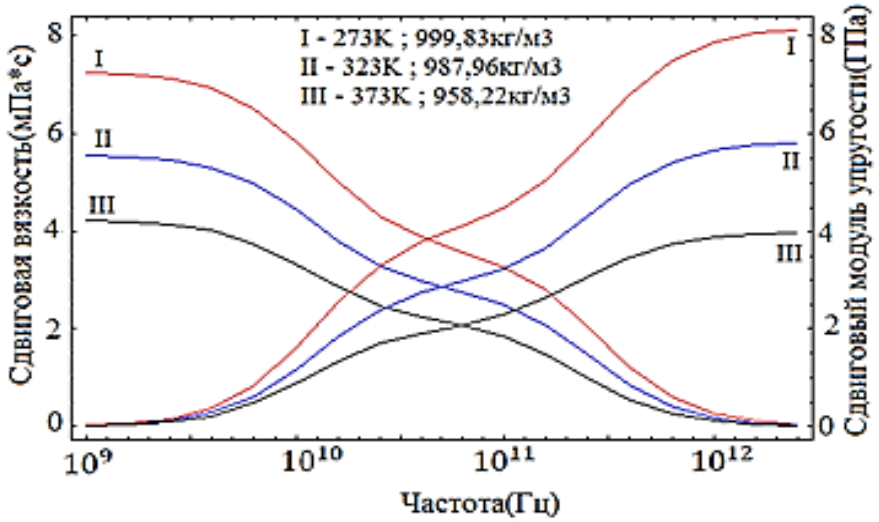

Рис. 4.11. Результаты численного расчёта частотных зависимостей динамического коэффициента сдвиговой вязкости и динамического модуля сдвиговой упругости воды при трёх значениях температуры и плотности.

плотности. Очень близкие закономерности $\eta_{s\,tt}(T)$ и $\mu_{s\,tt}(T)$ свидетельствуют об идентичности механизмов формирования вязких и упругих свойств в полярных многоатомных жидкостях. Из рисунка также видно, что динамические вязкоупругие параметры воды имеют две релаксационные области: первая с $\nu\tau_{\text{эф}} \sim 1$ и вторая с $\nu\tau_{tr} \sim 1$. Эти области расположены относительно друг друга достаточно близко и разнесены всего на 70-80 Гц, что говорит о близости значений характерных времён релаксации τ_{tr}, τ_{rr} и $\tau_{\text{эф}}$. Согласно рис. 4.11, в области низких частот для вязкоупругих свойств полярных многоатомных жидкостей определяющей является вязкость, а в областях высоких частот упругость жидкости.

Конечно, такие сопоставления физических величин различной размерности дают только качественную информацию. Для более корректного и количественного сопоставления вкладов вязких или упругих параметров в вязкоупругие свойства жидкостей в низкочастотных или высокочастотных областях динамических процессов следует сопоставить реальные и мнимые части комплексного обобщённого коэффициента вязкости

$$\eta(i\nu) = \eta(\nu) - \frac{i}{\nu}\mu(\nu) \text{-}\ \eta(\nu) = Re\,\eta(i\nu)\ \ \dot{\eta}(\nu) = Im\,\eta(i\nu) = \frac{\mu(\nu)}{\nu}.$$

В этом случае результаты будут количественно сопоставимы.

Из изложенных в четвёртой главе материалов следует, что полученные с учётом условия (4.1) упрощённые решения системы уравнений обобщённой гидродинамики (4.2) позволяют качественно правильно описать динамические вязкоупругие свойства полярных и неполярных жидкостей с учётом их молекулярной структуры и вкладов, входящих в них внутренних термических релаксационных процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. (ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ)

1. Проведено обобщение и корректировка молекулярно-статистической теории асимметричных жидкостей с жёсткими молекулами произвольной формы для описания динамических вязкоупругих свойств многоатомных жидкостей.

2. Определено выражение для неравновесной функции распределения, позволяющее описать динамические вязкоупругие свойства сложных жидких систем с несферическими молекулами.

3. Сформулирована замкнутая система уравнений временной эволюции плотности динамических величин, характеризующих неравновесное состояние многоатомных жидкостей с учётом вкладов поступательных и вращательных степеней свободы несферических молекул. В рамках локально-равновесного статистического ансамбля определены законы сохранения числа частиц и внутренней энергии многоатомных жидкостей, получено уравнение изменения давлений жидкости, обусловленного поступательными и вращательными степенями свободы несферических молекул по времени. Определены аналитические выражения, которые более корректно учитывают вклады гидродинамических источников в динамические вязкоупругие свойства жидкостей.

4. Исследованы релаксационные процессы и динамические вязкоупругие свойства сложных многоатомных жидкостей. Определены молекулярные

выражения релаксационных источников и сформулирована замкнутая система уравнений обобщённой гидродинамики, позволяющая описать динамические вязкоупругие свойства многоатомных жидкостей с учётом особенностей их структуры и вкладов происходящих в них внутренних термических релаксационных процессов.

5. Проведен детальный анализ молекулярных механизмов происходящих в многоатомных жидкостях внутренних релаксационных процессов и иерархия характерных времен релаксации в многоатомных жидкостях; показано, что в рассматриваемой модели многоатомных жидкостей имеют место: трансляционные релаксационные процессы с характерным временем релаксации τ_{tt}, связанные с обменом энергии между поступательными степенями свободы молекул; вращательные релаксационные процессы с характерным временем релаксации τ_{rr}, показывающие обмен энергией между вращательными степенями свободы молекул; интерференционные (обменные между поступательными и вращательными степенями свободы) релаксационные процессы с характерным временем релаксации τ_{tr}.

Установлено, связь характерных времён релаксации с равновесными корреляторами сила-сила - $\langle F(t)F(0)\rangle_o$, момент сила - момент сила $\langle N(t)N(0)\rangle_o$ и сила-момент сила $\langle F(0)N(t_1)\rangle_o$, которые указывают, что на промежутках между столкновениями на молекулы действуют случайные силы $F(t)$ (или случайные моменты сил $N(t)$ для сложных молекул) и делают их движение возмущёнными. В результате происходит диссипация энергии, приводящая к релаксационным процессам и необратимости.

6. Проведено упрощение аналитических выражений для динамических вязкоупругих параметров жидкостей; в частности, для жидких систем, где обмен энергией между одинаковыми степенями свободы молекул происходит гораздо быстрее, чем обмен энергией между различными степенями свободы (когда $,\tau_{tt},\tau_{rr} \ll \tau_{tr}$), получены упрощённые выражения, в которых определяющую роль играют трансляционные релаксационные процессы,

позволяющие описать динамические вязкоупругие свойства простых одноатомных жидкостей.

С использованием потенциала межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса и соответствующей равновесной радиальной функции распределения молекул исследованы зависимости коэффициента внутреннего трения, времён релаксации, динамических коэффициентов сдвиговой и объёмной вязкостей и соответствующих им динамических модулей упругости жидкого аргона от температуры и плотности; показано, что в свойствах динамических вязкоупругих параметров жидкостей определяющую роль играет характер межмолекулярного взаимодействия.

7. Рассмотрены жидкие системы, где обмен энергией между различными степенями свободы происходит быстрее, чем обмен энергией между одинаковыми степенями свободы ($\tau_{tt}, \tau_{rr} \gg \tau_{tr}$) и получены упрощённые аналитические выражения, где учитываются вклады всех трёх релаксационных процессов и позволяют описать динамические вязкоупругие свойства сложных многоатомных жидкостей. Показано, что полученные теоретические результаты с учётом условия $\tau_{tt} \ll \tau_{rr}$ и использование потенциала межмолекулярного взаимодействия Адхамова - Часовских позволяют удовлетворительно описывать динамические свойства вязкоупругих параметров неполярных многоатомных жидкостей - жидкого азота и жидкого кислорода.

8. Показано, что полученные упрощённые аналитические результаты для многоатомных жидкостей при условии $\tau_{tt} \gg \tau_{rr}$ и использовании потенциала межмолекулярного взаимодействия Штокмайера позволяют качественно, а для некоторых параметров и количественно, правильно описывать динамические вязкоупругие свойства полярных многоатомных жидкостей. Проведены численные расчёты зависимостей динамических вязкоупругих параметров жидкого аммиака и воды от температуры и плотности. Результаты сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными и проявляют удовлетворительное согласие с ними.

9. Исследованы закономерности частотных зависимостей динамических вязкоупругих параметров жидкостей. Показано, что в областях предельно низких частот (где $\nu\tau \to 0$) динамические вязкоупругие свойства жидкостей описываются значениями коэффициентов вязкостей, а в областях предельно высоких частот ($\nu\tau \to \infty$) значениями модулей упругости жидкости. В релаксационной области (при $\nu\tau \approx 1$) динамические вязкоупругие свойства жидкостей описываются значениями динамических коэффициентов вязкостей и соответствующих им динамических модулей упругости. Показано, что в одноатомных жидкостях имеется одна релаксационная область с характерным временем релаксации τ_{tt}, а в многоатомных жидкостях имеет место как минимум две релаксационные области с характерными временами релаксации τ_{tr} и $\tau_{\text{эф}} = \frac{10\tau_{tr}{}^{2}(\tau_{tt}+\tau_{rr})}{3\,\tau_{tt}\tau_{rr}}$.

Литература:

1. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей //М.: Физматгиз, – 1961. – 280 с.

2. Коваленко Н.П., Фишер И.З. Метод интегральных уравнений в статистической теории жидкостей // Успехи физических наук, -1972. -Т.108.-Вып. 2.-С.109-123.

3. Юхновский И.Р., Головко М.Ф., Статистическая теория классических равновесных систем // Киев: Наукова думка, –1983. –372 с.

4. Barker A., Handerson D. What is “Liquid”? Understanding the states of matter. // Rev. Mod. Phys., -1975.-V.8.-№4.-PP.588-666.

5. Крокстон К. Физика жидкого состояния // М.: «Мир», – 1978. –400 с.

6. Н. Марч, М. Тоси. Движение атомов жидкости // М.: Металлургия, –1980. – 296 с.

7. Френкель Я.И. Собрание избранных трудов. Кинетическая теория жидкостей // М.–П.: Издательство АН СССР. Т.III, – 1959. -458с.

8. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей // М.: Иностранная литература, –1961. -930 с.

9. Чепмен С., Каулинг Г. Математическая теория неоднородных газов // М.: Иностранная литература, –1960. -510 с.

10. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике // М.: Гостехиздат, –1946. -109с., (Боголюбов Н.Н. Избранные труды по статистической физике. // М.: Изд-во МГУ, – 1979. – 343 с.)

11. Физика простых жидкостей /Под ред.Темперли Г., Роулинсона Дж. и Рашбрука Дж. // М: «Мир», часть I, -1971. - 308с.; М.: Мир, часть II.- 1973.-400 с.

12. Kirkwood J.G.. The statistical mechanical theory of transport processes. I. General theory // Chem. Phys., –1946.-V.14.-№3.–PP.180-201.

13. Kirkwood J.G., Buff F.P., Green M.S. The statistical mechanical theory of transport processes. III. The coefficients of shear and Bulk Viscosity of liquids // Chem. Phys., –1949.-V.17.-№10.-PP.988-994.

14. Адхамов А.А. Вопросы молекулярно-кинетической теории распространения ультразвуковых волн в жидкостях // Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора физ.-мат. наук. Москва, –1964. -22 с.
15. Одинаев С, Адхамов А.А. Молекулярная теория структурной релаксации и явлений переноса в жидкостях // Душанбе: Дониш, –1998. -230 с.
16. Dahler J.W., Condiff W., Wei-Kaolu. Transport properties of polyatomic fluids, a of perfectly rough spheres // Chem. Phys., –1965.-V.42.-№10.-PP.3445-3475.
17. Condiff D.W., Dahler J.S. Brownian motion of polyatomic molecules: the coupling of rotational and translational motions. // Chem. Phys., 1965.-V.44.- №10.-PP.3388-3395.
18. Ротт Л.А. Статистическая теория молекулярных систем // М.: Наука, –1979. -280 с.
19. Ротт Л.А., Вихренко В.С. Метод коррелятивных функции условных распределений // В сборнике «Проблемы статистической физики». Тюмень, –1976. -С.70-85.
20. Немцов В.Б, Ротт Л.А., Вихренко В.С. Кинетические функции для систем с вращательными степенями свободы // Доклады АН Белорусской ССР, –1969. -Т.13.-№1.-С.30-33.
21. Адхамов А.А., Асоев А., Лебедев В.И. К кинетической теории систем с вращательными степенями свободы частиц // Доклады АН Таджикской ССР, – 1974. -Т.42.-№9.-С.25-28.
22. Одинаев С. Физика конденсированного состояния // Душанбе: Дониш, –2019. -330 с.
23. Михайленко С. А., Дударь Б. Г., Шмидт В. А. Объемная вязкость и времена релаксации одноатомных классических жидкостей // ФНТ, – 1975. – Т.1. – Вып. 2.–С.224–236.
24. Дударь Б. Г., Михайленко С. А. Поглощение звука, объемная вязкость и времена релаксации в жидких азоте и кислороде // Акустический журнал, -1976. – Т.22. – №4. – С.517–524.

25. Д.Эйзенберг, В.Кауцман. Структура и свойства воды. Перевод с английского А.К.Шемелина. Под.ред. чл-корр. АН СССР. В.В.Богородского // Гидрометеоиздат,-1975. -280 с.
26. В.Я.Антонченко, А.С.Давидов, В.В.Ильин. Основы физики воды. Отв. ред. Бродин М.С.: АН УССР. Институт теоритической физики // Киев: Наукова Думка, -1991. -672 с. ISBN 5-12-001269-8.
27. Голубев И.Ф., Кияшова В.П., Перельштейн И.И., Парушин Е.Б. Теплофизические свойства аммиака // М.: Изд.-во стандартов,-1978. -259 с.
28.Одинаев С., Абдурасулов А.А. Исследование коэффициентов сдвиговой и объемной вязкости многоатомных жидкостей // Укр. физ. журн.,- 2013. -Т.58.- №9.-С.827-836.
29.Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. // М.: Наука,-1972. -280 с.
30. Зубарев Д.Н., Морозов В.Г., Рёнке Г. Статистическая механика неравновесных процессов. Том 1 // М.: Физ.-мат. литература, - 2002. -432 с.
31. Зубарев Д.Н., Морозов В.Г., Рёнке Г. Статистическая механика неравновесных процессов. Том 2 // М.: Физ.-мат. литература, - 2002. -296 с.
32. Немцов В.Б. Статистическая теория вязкоупругих свойств асимметричных сред // Прикладная математика и механика, - 1971. -Т.35.-№3.-С.412-419.
33. Немцов В.Б. Статистическая теория гидродинамических и кинетических процессов в жидких кристаллах // Теоретическая и математическая физика, -1975.-Т.25.-№1.-С.118-126.
34. Абдурасулов А.А. О неравновесной статистической функции распределения асимметричных жидкостей. // Доклады АН Республики Таджикистан, -1998. -Т.51.-№3-4.-С.36-41
35. Бретшнайдер С.Г. Свойства газов и жидкостей. // М.: Химия,- 1986.-536 с.
36. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей // М.: Химия,- 1971. -701 с.
37. Варгафтик Н.Б. Теплофизические свойства газов и жидкостей. М.: Химия, -1986, 738 с.

38. Stokes G.G. On the effect of internal friction of fluids on the motion of pendulums //Trans. Cambridge Phil.Soc.1851. V. 9. P.8-106.

39. Andrade E. N. The viscosity of liquids // Endeavour,-1954.-V.13.-No 51.-PP.117- 127.

40. Веркин Б.И., Руденко Н.С. Температурная зависимость вязкости сжиженных азота и аргона при их постоянной плотности. //Журнал экспериментальной и теоретической физики, -1950. -Т.20.-№6.-С.523-526.

41. Жданова Н. Ф. Температурная зависимость вязкости сжиженного азота при постоянной плотности. // Журнал экспериментальной и теоретической физики, - 1956. -Т.31.-№1(7).-С.14-17.

42. Халилов Х.М. Вязкостные свойства и структурные особенности жидкостей. // Известия АН Азербайджанской ССР. Сер. физ.-мат. и тех. наук,-1959. –№4.-С.43-47.

43. Trappeniers. N.I., Vander Gulir P.S., Vander Hooff H. The viscosity of Argon at very high Pressure and to the milting line. // J. Chem. Phys., -1980, 70–№3. - P.438-443

44. Dandride A., Jackson D.A. Measurement of viscosity under pressure. // Phys. D. Ann. Der. Phys.,-1981.-V.14.-№5.-PP.982-983.

45. Bich V.E., Ohel G., Pich R., Vogel E. Der zweit Visual-Coefficient under Viscosities Coefficient durex Lennard-Jonnes (m,n)-Ansatze fur das inter molecular Potential // J. Phys. Chem. DDR,-1979.-№6.-PP.1145-1159.

46. Голик. А.З. О связи сжимаемости и сдвиговой вязкости со структурой веществ в жидком состоянии. // Украинский физический журнал, - 1962. –Т.7. – №8. – С.806-812.

47. Голик. А.З., Адаменко И.И. Вязкость и структура циклических и линейных парафинов. //Украинский физический журнал, – 1969. – Т.14. – №1. – С.121-124.

48. Кнезер Г. Релаксационные процессы в газах. //В кн. «Физическая акустика». (Под ред. У. Мезона).Том 2. Часть А. М.: Мир, – 1968. – С.155-221.

49. Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П. Основы молекулярной акустики. // М.: Наука, -1964. -514 с.
50. Ноздрев. В.Ф. Применение ультраакустики в молекулярной физике // М.: Физ.-мат. лит, -1958.-456 с.
51. Ноздрев В.Ф., Федорыщенко Н.В. Молекулярная акустика // М.: Высшая школа, - 1974. -288 с.
52. Физическая акустика. Том 2. Часть А (Под ред. У. Мэзона) // М.: Мир,- 1968. -487 с.
53. Meister R., Marioffer C.J., Scamanda R., Gotter I., Litovitz T.. Ultrasonic viscoelastic properties of associated liquids // J. Appl. Phys., 1960.-V.31.-№5.- PP.854-872.
54.Григорьев С. Б., Денисов Б. И., Михайлов И. Г. Акустические и динамические вязкоупругие свойства эфиров акриловой и метакриловой кислот // Акустический журнал. – 1980. – Т.26. – вып.5. – С.678–684.
55. Беляев В.В. Физические методы измерения коэффициентов вязкости нематических жидких кристаллов // Успехи физических наук,- 2001. – Т. 171. – №3. – С. 267-298.
56. Литовиц Т., Дэвис К. Структурная и сдвиговая релаксация в жидкостях // Физическая акустика. II. Часть А. Под ред. Мэзона У. – М.: Мир, - 1968. – С.298–370.
57. Григорьев С.Б., Михайлов И.Г., Хакимов О.Ш. Измерение вязкоупругих свойств некоторых жидкостей. // Акустический журнал,- 1974. –Т.20.– Вып.1.–С.44-47.
58. Артыков Т.А. Исследование динамических вязкоупругих свойств некоторых спиртов и растительных масел акустическими методами. // Автореферат диссертации. на соискание учёной степени канд. физ.-мат. наук. Ашхабад,- 1980.-18 с.
59. Козлов Ю.В. Исследование скорости и поглощения ультразвуковых волн и сдвиговой вязкости в некоторых жидкостях при постоянной плотности //

Автореферат диссертации. на соискание учёной степени канд. физ.-мат. наук. Москва,- 1966. -20 с.
60. Абдурасулов А.А., Рахими А.Р. Исследование вязкоупругих параметров жидкого аргона от плотности, температуры и частоты. // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. -2016.-№ 1/3(200). - С.118-124.
61. Фогельсон Р.Л., Лихачев Е.Р. Температурная зависимость вязкости // ЖТФ. – 2001. – Том71. – вып.5. – С.128–131.
62. Мухаммедов В.А. Исследования вязкоупругой релаксации в минеральных маслах акустическими методами // Автореферат диссертации на соискание учёной степени канд. физ.-мат. наук. Ашхабад,- 1979. - 18 с.
63. M. Vahedpour., S. Alavi., B. Najafi., E. Keshavarzi. Relaxation Time for Bulk Viscosity of Soft-Sphere and Lennard-Jones Fluids // Scientia Iranica. –2007. –V. 14. –N 2. –P. 126-132.
64. M.J. Holmes., N.G. Parker., J.W. Povey. Temperature dependence of bulk viscosity in water using acoustic spectroscopy // Journal of Physics: Conference Series. –2011. –V. 269. –P. 012011 (1-7).
65. Ge.Yuan., Shi Jiulin., Zhu Kaixing., He.Xingdao. Determination of bulk viscosity of liquid water via pulse duration measurements in stimulated Brillouin scattering / // Chinese Optics Letters. –2013.–11(11).–P. 112902 (1-5).
66. Фабелинский И.Л. О макроскопической и молекулярной сдвиговой вязкости // Успехи физических наук. – 1997. – Т.167. – №7. – С.721-733.
67. Сурнычев В.В., Коваленко В.И., Лагунов А.С., Беляев В.В. Релаксация объемной и сдвиговой вязкостей в диэтилсилоксане и этилоктилсилоксане // ЖТФ. – 2005. – Т.75. – Вып.10. – С.131–134.
68. Базарон У.Б. Низкочастотная сдвиговая упругость жидкостей. // Изд. БНЦ СО РАН, Улан-Удэ,- 2001. -165 с.
69.Бальжинов С.А., Дембелова Т.С., и др. Частотная и температурная зависимость низкочастотной (10^5Гц) сдвиговой упругости жидкостей // Вестник Бурятского государственного университета. - 2010.- № 3.- С.153-157.

70. Бадмаев Б.Б., Бальжинов С.А., Дамдинов Б.Б., Дембелова Т.С. Низкочастотная сдвиговая упругость жидкостей. //Акустический журнал,- 2010. - том 56,- №5. - С. 602-605.

71. Бадмаев Б.Б., Макарова Д.Н., Дамдинов Б.Б., Сандитов Д.С., Дембелова Т.С. Низкочастотная вязкоупругая релаксация в жидкостях. //Известия высших учебных заведений,- 2014. - т. 57,- №6. - С. 34-39.

72. Бадмаев Б.Б., Дамдинов Б.Б., Дембелова Т.С. Вязкоупругая релаксация в жидкостях. // Известия РАН. Серия физическая,-2015.-т.79,-№10,- С.1461-1466.

73. Бадмаев Б.Б., Дембелова Т.С., Макарова Д.Н., Гулгенов Ч.Ж. Сдвиговая упругость и прочность структуры на примере диэтиленгликоля // ЖТФ. - 2017.- т. 87.- вып.1,- С.18-20.

74. Бадмаев Б.Б., Дембелова Т.С., Дамдинов Б.Б., Гулгенов Ч.Ж. Импедансный метод измерения сдвиговой упругости жидкостей. //Акустический журнал, - 2017. –т. 63. - №6. - С. 602-605.

75 Мельников Г.А., Давыдова Н. В., Шахов А. В. Вязкость жидкостей в рамках кластерной теории вещества // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. вып.36,-С.168-171.

76. Мартынов О.В., Тетерин Е.П. Объёмная вязкость неполярных жидкостей с точки зрения модели неустойчивых структур. // Прикладная физика,- 2010. - №2.- С.11-14

77. Дембелова Т.С. Цыренжапова А.Б., Цыренжапова А.А. Бадмаев Б.Б. Исследование вязкости полиэтилсилоксановых жидкостей при малых градиентах скорости течения. // Вестник Бурятского государственного университета. - 2010.- № 3.- С.153-157.

78. Мельников Г.А., Игнатенко Н. М., Черкасов Е. Н., Манжос О. А. Энергия активации и вязкость жидкостей в рамках кластерной модели // Молодежь и XXI век,- 26-27 февраля. - 2015. - том 3,- С.23-27.

79. Есипов И.Б., Зозуля О.М., Миронов М.А. Медленная кинетика нелинейности вязкоупругих свойств нефти при сдвиговых колебаниях. // Акустический журнал,- 2014. - Т60, № 2,- С.166–172.
80. Белопольская Т.В., Иванов Д.Ю. Измерение зависимости вязкости жидкости от температуры. // (Учебно-методическое пособие). Санкт Петербург, Изд. ВВМ,- 2016,- 28с.
81.Коэн Э.Дж. Введение в кинетическую теорию жидкостей // Физика за рубежом. Сборник статей, серия А. М.: «Мир»,- 1986. -С.73.-93.
82. Малкин О.А. Релаксационные процессы в газах // М.: Атомиздат,- 1971. -200 с.
83. Лэмб Дж. Термическая релаксация в жидкостях // В кн. «Физическая акустика». (Под ред. У. Мезона). Часть А. М.: Мир, - 1968. - Том 2. - С.222-297.
84. Мандельштам Л.И., Леонтович М.А. К теории поглощения звука в жидкостях // Журнал экспериментальной и теоретической физики,- 1937. -Т.7.-№3.- С.438-449.
85. Михайленко С.А. Кинетические явления и релаксационные процессы в ожженных газах // Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора физ.-мат. наук. ЛГУ им. Жданова, Ленинград,- 1985. -28 с.
86. Абдурасулов А.А. О характере спектра времён релаксации в простых жидкостях. // Доклады АН Таджикской ССР,- 1991. -Т.34.-№10.-С.618-622.
87. А.Эйнштейн, М.Смолуховский. Броуновское движение // В сб. Под ред. Б.И.Давыдова. ОНТИ-Главная ред. общетехн. лит. - 1936.-608 с.
88. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. // М.: Наука,- 1983. -416 с.
89. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. // М.: Наука,- 1982. -608 с.
90. Форстер. Д. Гидродинамические флуктуация, нарушенная симметрия и корреляционные функции // М.: Атомиздат,- 1980. -288 с.
91. Helfand E. Theory of the molecular friction constant // J. Phys. Fluids, - 1961. –V.1.-№6.-PP.681-691.

92. Steele W.A. Force – torque correlations // J. Mol. Phys., 1980.-V.40.-№3. - PP.723-739.
93. Асоев А. Исследование явлений переноса и релаксации в плотных многоатомных газах // Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата физ.-мат. наук. МОПИ, Москва,- 1984. -16 с.
94. Абдурасулов А .А., Рахими А.Р. Некоторые вопросы статистической теории явлений переноса в асимметричных жидкостях при динамических процессах. //Материалы II международной научно-практической конференции «Наука и образование в XXI веке», Часть 2. Душанбе,- 2006.- С.56-59.
95.Рассеяние тепловых нейтронов. (Под ред. Игелстаффа П.)// М.: Иностранная литература,- 1970. -455 с.
96. Булавин Л.А., Камазина Т.В., и др. Нейтрона спектроскопіа конденсованих середовищ. // Київ, «Академперіодика»,- 2005. -635 с.
97. Адхамов А.А., Часовских В.П., и др. Модель межмолекулярного взаимодействия для аксиально симметричных молекул. // Докл.АН.Тадж.ССР. - 1981. -TXXIV. -№2.-С.103-106.
98. Абдурасулов А.А., Нормуродов Ф., Муродов Ф.Р. К статистической теории явлений диффузии в асимметричных жидкостях. // Вестник педагогического университета (серия естественных наук). -1999.- №7.- С.46-51.
99. Абдурасулов А.А., Нормуродов Ф., Муродов Ф.Р. Об асимптотических поведениях коэффициентов самодиффузии в асимметричных жидкостях. //Вестник педагогического университета (серия естественных наук). –2002. - № 3.- С.30-33.
100. Абдурасулов А.А. Муродов Ф.Р. К теории динамических диффузионных процессов в асимметричных жидкостях. // Докл. АН РТ.- 2002. -Т.45. №10.- С.12-16.
101. Одинаев С.О., Абдурасулов А.А., Муродов Ф.Р. К статистической теории релаксационных процессов и явлений массопереноса в асимметричных жидкостях. // УФЖ. - 2005. -Т.50.- №7. - С.669-673.

102. Абдурасулов. А.А, Рахими А.Р. Некоторые вопросы статистической теории явлений переноса в асимметричных жидкостях при динамических процессах. //Материалы II международной научно-практической конференции «Наука и образование в XXI веке», Часть 2, Душанбе,- 2006. -С.56-59.
103. Абдурасулов А.А., Рахими А.Р. О частотных асимптотиках вязкоупругих коэффициентов ассиметричных жидкостей // Материалы международной конференции «Физика конденсированного состояния и экологических систем». Таджикистан, Душанбе, 30-31 октября,- 2006. -С.50-51.
104. Абдурасулов А.А., Абдурасулов Д.А., Рахими А.Р. О вращательной вязкости нематических жидких кристаллов // Материалы VIII научно- практической конференции «Перспективы развития науки и образования». Душанбе, 3-4 ноября,- 2016. - Часть 2. - С.116-120.
105. Абдурасулов А.А. Общие аналитические выражения для вязкоупругих коэффициентов жидкостей с произвольными формами молекул. // Вестник Таджикского технического университета. Серия: Интелект; Инновация; Инвестиция.- 2016.- № 4(36).- С.19-25.
106. Голдстейн Г. Классическая механика. М.: Наука,- 1975. -415 с.
107. Грэд Г. О кинетической теории разреженных газов // Механика, - 1952. - №4.-С.71−97.
108. Базаров И.П., Геворкян Э.В. Статистическая теория твёрдых и жидких кристаллов // М.: Изд-во Московского университета, - 1985. -262с
109. Исихара А. Статистическая физика. // М.: “Мир”, – 1973.- 472с.
110. Рахими А.Р. Молекулярная теория термических релаксационных процессов и динамических вязкоупругих свойств асимметричных жидкостей.//Автор. канд. диссертации, ТНУ, Душанбе,- 2017.- 132с.
111. Odinaev S.O., Shoaydarov N.B. Dependence of dynamic coefficient of shear viscosity of the ionic liquids on state parameters // Abstracts 6th international conference «Physics of liquids matter: modern problems» (PLMMP), 21-27, May, - 2014. - Kyiv, Ukraine, - P.91.

112. Абдурасулов А., Рахими А., Шоайдаров Н.Б. О вращательной вязкости нематических жидких кристаллов // Материалы VIII Международной научно-практической конференции. «Перспективы развития науки и образования», посвящённой 25-летию Независимости РТ и 60-летию ТТУ им. академика М.С.Осими, 3-4 ноября,- 2016. - С.116-120.

113. Акдодов Д.М., Шоайдаров Н.Б., Шарифов Н. Частотная дисперсия сдвигового модуля упругости водных растворов электролитов с учетом обобщенного потенциала взаимодействия для ионно-молекулярных систем.//Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной международному десятилетию действия « Вода для устойчивого развития 2018-2028 годы», «Году развития туризма и народных ремесл», «140-ой годовщине со дня рождения героя Таджикистана Садриддина Айни» и «70-ой годовщине со дня создания Таджикского национального университета», Душанбе, 20-27 апреля,- 2018.-С.48-49.

114. Абдурасулов А., Одинаев С.О. Шоайдаров Н.Б. Исследование изохорной вязкости простых моделей ассиметричных жидкостей. //Материалы VI Международной конференции. Современные проблемы физики, посвящённой 110-летию академика АН РТ С.У.Умарова и 90-летию академика АН Республики Таджикистан А.А.Адхамова, г. Душанбе, ФТИ им С.У.Умарова, 20-27 апреля, - 2018. - С .92-94.

115.Абдурасулов А.А., Рахими А., Шоайдаров Н.Б. К статистической теории явлений переноса и релаксации в асимметричных жидкостях при динамических процессах. //Вестник Таджикского национального университета. - 2006. - №5(31). - С.103-108.

116. Абдурасулов А.А., Рахими А., Шоайдаров Н.Б. К статистической теории вязкоупругих свойств асимметричных жидкостей. // Материалы III Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке», г. Душанбе, 22-24 мая, - 2008. - С.265-268.

117. Абдурасулов А.А., Рахими А., Шоайдаров Н.Б. О динамических вязкоупругих свойствах некоторых простых моделей асимметричных жидкостей. // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. - 2016. -№1/3(200). -С.119-124.
118. Абдурасулов А.А., Рахими А., Шоайдаров Н.Б. Об одном подходе в молекулярной теории динамических вязкоупругих свойств простых жидкостей. //Материалы VIII научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования», ТТУ имени академика М.С.Осими, 3-4 ноября,- 2016. - С.113-116.
119. Абдурасулов А.А., Рахими А., Шоайдаров Н. Коэффициент внутреннего трения и исследование динамических вязкоупругих свойств простых жидкостей. // Известия Таджикского отделения Международной Академии наук высшей школы. - 2016. -№1. - С.36-41.
120. Абдурасулов А.А., Рахими А., Шоайдаров Н. Исследование вязкоупругие свойства жидкого аргона в зависимости от изменения плотности, температуры и частоты. // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Проблемы металлургии Таджикистана и пути их решения», Филиал НИТУ (МИС и С) в г. Душанбе, 29-30 апреля. - 2016. - С. 63-66.
121. Абдурасулов А.А., Абдурасулов Д.А., Шоайдаров Н.Б. Локальные законы сохранения и вязкоупругие свойства ассиметричных жидкостей. // Материалы международной научно - практической конференции. «Энергетика Таджикистана: актуальные проблемы и пути их решения», секция-5. Естественные науки. - 2019. - С.250-255.
122. Абдурасулов Д.А., Абдурасулов А.А., Шоайдаров Н.Б. Об аномальном поведении теплофизических параметров нематических жидких кристаллов вблизи точки фазового перехода НЖК - ИЖ. // Материалы международной научно - практической конференции. «Энергетика Таджикистана: актуальные проблемы и пути их решения», секция-5. Естественные науки. - 2019. - С. 237-242.

123. Шоайдаров Н.Б., Абдурасулов Д.А., Абдурасулов А.А. О вкладе динамики изменения внутренних давлений в вязкоупругие свойства ассиметричных жидкостей. // Политехнический вестник. Серия Интеллект. Инновации. Инвестиции. -2020. - № 4 (52). - С.20-26.
124. Абдурасулов Д.А., Абдурасулов А.А., Шоайдаров Н.Б. К молекулярной теории теплоёмкости изотропной фазы нематических жидких кристаллов // Материалы международной научно - практической конференции. «Электроэнергетика Таджикистана. Проблемы энергосбережения, энергоэффективности и использования возобновляемых источников энергии», секция-6. Естественные и гуманитарные науки. - 2021. - С.312-317.
125. Абдурасулов Д.А., Абдурасулов А.А., Шоайдаров Н.Б. Исследование зависимости коэффициентов ориентационной деформации нематических жидких кристаллов от температуры и давления // Материалы международной научно практической конференции. «Технические науки и инженерное образование для устойчивого развития», Часть-1. Естественные и гуманитарные науки. - 2021- С.127-130.
126. Шоайдаров Н.Б., Абдурасулов Д.А., Абдурасулов А.А. Релаксационные процессы и динамические вязкоупругие свойства неполярных жидкостей. // Материалы международной научно практической конференции. «Технические науки и инженерное образование для устойчивого развития», Часть-1. Естественные и гуманитарные науки. - 2021. - С.176-180.
127. Шоайдаров Н.Б. О вкладе перекрёстных релаксационных процессов в динамические вязкоупругие свойства полярных жидкостей//Материалы международной научно практической конференции. «Технические науки и инженерное образование для устойчивого развития», Часть-1. Естественные и гуманитарные науки. - 2021. - С.180-186.
128. Шоайдаров Н.Б. Исследование зависимости динамических вязкоупругих свойств воды от изменения плотности, температуры и частоты // Политехнический вестник. Серия Интеллект. Инновации. Инвестиции. – 2021. -№3(55). - С.22-25.