

УДК 532.526.011

## МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВОЗНИКНОВЕНИЯ КАСАТЕЛЬНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЯХ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ГРАДИЕНТОВ СКОРОСТЕЙ СДВИГА

О. В. Мартынов, Е. П. Тетерин

Ковровская государственная технологическая академия, Ковров, Россия

*Жидкость рассматривается как молекулярная система, состоящая из двух структур: упорядоченных элементов — элементарных ячеек и неупорядоченного массива молекул, между которыми устанавливается динамическое равновесие. При этом время существования отдельной молекулы в ячейке (время оседлой жизни) много больше времени нахождения молекулы в неупорядоченном состоянии. Сила, действующая на молекулу в ячейке, при сдвиге ее относительно положения равновесия, определяется на основе потенциала Леннард-Джонса с усреднением по быстрым колебаниям молекул ячейки около положения равновесия и по возможным угловым смещениям. При наличии малого, за время оседлой жизни, сдвига между слоями зависимость между силой, действующей на молекулу, и величиной ее смещения от положения равновесия принимается линейной. При больших градиентах скорости это условие нарушается и сила, действующая на молекулу, достигает предельных значений. Эти представления позволяют определить коэффициент сдвиговой вязкости через коэффициент сдвиговой упругости жидкости, время оседлой жизни молекулы и среднее расстояние между слоями жидкости. Появляется возможность обосновать существование предельных касательных напряжений при сдвиге в простых жидкостях и определить их величины, а также условие достижения предельных касательных напряжений.*

Существующие модельные теории возникновения касательных напряжений в простых жидкостях не выходят за рамки закона вязкого трения Ньютона [1—3]. В то же время экспериментально доказанным фактом является отклонение от Ньютоновского закона поведения касательных напряжений при больших градиентах скоростей. Проявлением этого является достижение предельных сдвиговых напряжений при определенных градиентах скорости, т. е. таких градиентах скорости, при которых в процессе их изменения касательные напряжения остаются постоянными [4—7]. Объяснению этого эффекта с молекулярно-кинетической точки зрения и посвящена эта работа.

В рамках модельных представлений по Эйрингу [2], если время рассеивания кинетической энергии поступательного движения, полученной молекулой при переносе касательной составляющей импульса в тепловую, меньше времени нахождения молекулы в состоянии покоя (что, как правило, выполняется для жидкостей), то переноса касательной составляющей импульса не будет (в отличие от газа) и, следовательно, вязкое трение в жидкостях объясняется наличием взаимодействия между слоями. Таким образом, напряжение сдвига в жидкости обусловлено действующей между слоями силой, возникающей вследствие наличия постоянной скорости  $V_0$  сдвига молекул верхнего слоя относительно нижнего (сила вязкого трения или сила сдвиговой деформации) и равного  $F_u/S$ , где  $F_u$  — сила вязкого трения, равная касательной составляющей силы действия нижележащего слоя на вышележащий;  $S$  — площадь соприкасающихся слоев.

Функциональную зависимость касательной силы (силы вязкого трения) в зависимости от относительного смещения слоев получим, основываясь на потенциале Леннард-Джонса [9]:

$$\varphi = 4\varepsilon \left[ \left( \sigma / r \right)^{12} - \left( \sigma / r \right)^6 \right],$$

откуда получаем выражение для силы взаимодействия

$$F(r) = 24\varepsilon \left[ \left( \sigma^6 / r^7 \right) - \left( 2\sigma^{12} / r^{13} \right) \right].$$

Выделим ячейку, образованную молекулами двух соседних слоев, в которой центральная молекула вышележащего слоя смещается из положения равновесия в плоскости, параллельной нижележащему слою.

Найдем расстояния от центральной молекулы до ближайших молекул соседнего нижележащего слоя с учетом смещения центральной молекулы от положения равновесия на величину  $\Delta x$  (рис. 1).

$$R_1(\Delta x) = \sqrt{\delta^2 + \Delta x^2 - \sqrt{2} \cdot \delta \Delta x \cos\left(\frac{\pi}{4} - \psi\right)};$$

$$R_2(\Delta x) = \sqrt{\delta^2 + \Delta x^2 - \sqrt{2} \cdot \delta \Delta x \cos\left(\frac{\pi}{4} + \psi\right)};$$

$$R_3(\Delta x) = \sqrt{\delta^2 + \Delta x^2 - \sqrt{2} \cdot \delta \Delta x \cos\left(\frac{3\pi}{4} - \psi\right)};$$

$$R_4(\Delta x) = \sqrt{\delta^2 + \Delta x^2 - \sqrt{2} \cdot \delta \Delta x \cos\left(\frac{3\pi}{4} + \psi\right)},$$

где  $\psi$  — угол между выбранным направлением и прямой, проходящий через центр ячейки параллельно ее грани.

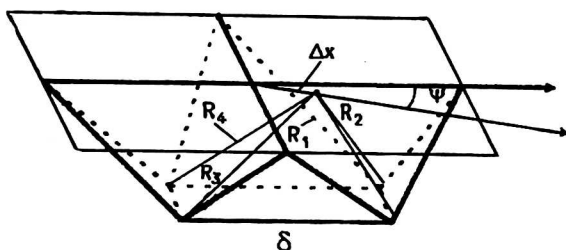


Рис. 1. Схема расположения рассматриваемой молекулы относительно окружения

Находим проекцию результирующей силы взаимодействия на выделенное направление:

$$F_{1,x}(R_1) = F(R_1) \frac{\delta \cos\left(\frac{\pi}{4} - \psi\right) - \sqrt{2} \cdot \Delta x}{\sqrt{2} \cdot R_1};$$

$$F_{2,x}(R_2) = F(R_2) \frac{\delta \cos\left(\frac{\pi}{4} - \psi\right) - \sqrt{2} \cdot \Delta x}{\sqrt{2} \cdot R_2};$$

$$F_{3,x}(R_3) = F(R_3) \frac{\delta \cos\left(\frac{\pi}{4} - \psi\right) - \sqrt{2} \cdot \Delta x}{\sqrt{2} \cdot R_3};$$

$$F_{4,x}(R_4) = F(R_4) \frac{\delta \cos\left(\frac{\pi}{4} - \psi\right) - \sqrt{2} \cdot \Delta x}{\sqrt{2} \cdot R_4}.$$

Проекция результирующей силы воздействия равна

$$F_x = \sum_{i=1}^4 F_{ix}(R_i).$$

Усредним полученную функцию по  $\Psi$ , а затем усредним ее по переменным, характеризующим смещение молекул во время быстрых колебаний. Получим:

$$\langle F_x \rangle_{\Psi\lambda k} = \frac{2}{(2a)^5 \pi} \int_{-a}^a \int_{-a}^a \int_{-a}^a \int_{-a}^a \int_{-a}^a \int_{-\pi/4}^{\pi/4} F'_x(R'_i) \cdot d\lambda_1 \cdot d\lambda_2 \cdot d\lambda_3 \cdot d\lambda_4 \cdot d\lambda_5 \cdot d\psi,$$

где

$$F'_x = \sum_{i=1}^4 F'_{ix}(R'_i); \quad (1)$$

$$F'_{1x} = F(R'_1) \frac{\delta_1 \cos\left(\frac{\pi}{4} - \psi\right) - \sqrt{2} \cdot \Delta x}{\sqrt{2} \cdot R'_1};$$

$$F'_{2x} = F(R'_2) \frac{\delta_2 \cos\left(\frac{\pi}{4} + \psi\right) - \sqrt{2} \cdot \Delta x}{\sqrt{2} \cdot R'_2};$$

$$F'_{3x} = F(R'_3) \frac{\delta_3 \cos\left(\frac{3\pi}{4} - \psi\right) - \sqrt{2} \cdot \Delta x}{\sqrt{2} \cdot R'_3};$$

$$F'_{4x} = F(R'_4) \frac{\delta_4 \cos\left(\frac{3\pi}{4} + \psi\right) - \sqrt{2} \cdot \Delta x}{\sqrt{2} \cdot R'_4};$$

$$R'_1(\Delta x) = \sqrt{\delta_1^2 + \Delta x^2 - \sqrt{2} \cdot \delta_1 \Delta x \cos\left(\frac{\pi}{4} - \psi\right)};$$

$$R'_2(\Delta x) = \sqrt{\delta_2^2 + \Delta x^2 - \sqrt{2} \cdot \delta_2 \Delta x \cos\left(\frac{\pi}{4} + \psi\right)};$$

$$R'_3(\Delta x) = \sqrt{\delta_3^2 + \Delta x^2 - \sqrt{2} \cdot \delta_3 \Delta x \cos\left(\frac{3\pi}{4} - \psi\right)};$$

$$R'_4(\Delta x) = \sqrt{\delta_4^2 + \Delta x^2 - \sqrt{2} \cdot \delta_4 \Delta x \cos\left(\frac{3\pi}{4} + \psi\right)};$$

$$\delta_1 = \sqrt{\left(\delta \frac{\sqrt{2}}{2} + \lambda_5 + \lambda_1\right)^2 + \left(\delta \frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2};$$

$$\delta_2 = \sqrt{\left(\delta \frac{\sqrt{2}}{2} + \lambda_5 + \lambda_2\right)^2 + \left(\delta \frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2};$$

$$\delta_3 = \sqrt{\left(\delta \frac{\sqrt{2}}{2} + \lambda_5 + \lambda_3\right)^2 + \left(\delta \frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2};$$

$$\delta_4 = \sqrt{\left(\delta \frac{\sqrt{2}}{2} + \lambda_5 + \lambda_4\right)^2 + \left(\delta \frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2}.$$

Найти функцию, заданную таким образом, очень трудно из-за большой сложности нахождения шестикратного интеграла. Для упрощения расчетов зафиксируем положение нижних молекул и усредним функцию взаимодействия только по верхней центральной молекуле. Это не приведет к существенному отклонению от значения, полученного по формуле (1), так как положение нижележащих молекул при быстром колебании симметрично относительно среднего положения. Исходя из этих приближений, мы получим следующую функциональную зависимость:

$$\langle F_x \rangle_{\lambda_5 \psi} = \frac{1}{\sigma \pi} \int_{-a}^a \int_{-\pi/4}^{\pi/4} F'_x \cdot (R'_i) \cdot d\lambda_5 \cdot d\psi,$$

где

$$\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = \delta_4 = \sqrt{\left(\delta \frac{\sqrt{2}}{2} + \lambda_5\right)^2 + \left(\delta \frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2}.$$

Таким образом, получается зависимость силы, действующей на молекулу при смещении слоев. Ее графическое представление показано на рис. 2. При решении были приняты следующие значения параметров:  $\sigma = 4 \cdot 10^{-8}$  см,  $\varepsilon = 3 \cdot 10^{-14}$  эрг,  $\delta = 1.37\sigma$  [8].

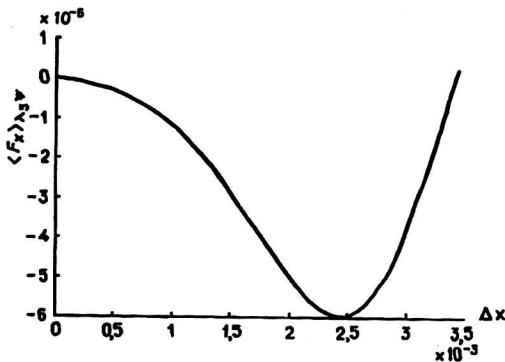


Рис. 2. Зависимость силы, действующей на каждую молекулу движущегося слоя, от смещения

По Френкелю, в жидкости каждая молекула находится в некоторой фиксированной области  $\Delta V$  среднее время  $t_s$ . Это происходит из-за того, что молекула взаимодействует с соседними молекулами (сближаясь и отдаляясь от них), и так как среднее расстояние между молекулами недостаточно велико для прохода молекулы между соседними молекулами без взаимодействия (или энергия взаимодействия больше средней кинетической энергии молекул), то движение молекулы ограничивается областью  $\Delta V$ . Границы этой области устанавливаются соседним окружением рассматриваемой молекулы. Кроме того, молекулы в жидкости находятся с наибольшей вероятностью в состоянии, в котором средняя энергия взаимодействия минимальна. Все это обуславливает существование в жидкости ячеистой структуры с объемом  $\Delta V_j$  — элементарной ячейки для каждой молекулы в состоянии равновесия. Эта молекула, получив дополнительную кинетическую энергию от своих соседей, может переходить в новое положение равновесия за время  $t_x$ , в течение которого элементарная ячейка, принадлежащая этой молекуле, перестает существовать, и молекула со своим

окружением находится во внеупорядочном состоянии. Таким образом, жидкость можно рассматривать состоящей из упорядоченных элементов — элементарных ячеек, соседствующих с неупорядоченным массивом молекул. При этом следует полагать, что  $t_s \gg t_x$ , таким образом находясь в элементарной ячейке, рассматриваемая молекула со своим окружением имеет минимальную энергию взаимодействия и эта структура наиболее устойчива.

Если к жидкости приложено сдвигающее усилие, то слои жидкости, образованные попадающими в одну плоскость молекулами, начинают двигаться в направлении сдвигающего усилия. Выделим два соседних слоя жидкости. Пусть первый движется относительно второго со скоростью  $V_0$  вдоль оси ОХ. Рассмотрим силу, действующую в этом случае на молекулу верхнего слоя, находящуюся в элементарной ячейке. В соответствии с рис. 2 примем в первом приближении, что на рассматриваемую смещающуюся со скоростью  $V_0$  молекулу действует упругая сила

$$F_{\text{упр}} = k\Delta x = kV_0t.$$

Эта сила будет линейно возрастать до тех пор, пока не произойдет переход молекулы нижнего слоя в новое положение равновесия (через время  $t_s$ ), либо смещение станет больше  $\Delta x_{\text{max}}$ , при котором структура элементарной ячейки становится неустойчивой и ячейка разрушается.

После выхода молекулы из элементарной ячейки она находится в неупорядоченном состоянии время  $t_x$ , где средняя сила  $F_{\text{упр}}$ , обусловленная взаимодействием молекулы со своим окружением, равна нулю, после чего образуется новая элементарная ячейка, при этом значение  $F_{\text{упр}}$  в момент образования новой ячейки остается равным нулю (из условия минимума энергии взаимодействия). Таким образом,  $F_{\text{упр}}$  через период времени, равный  $t_s + t_x$ , равна нулю, и тогда зависимость  $F_{\text{упр}}$  от времени можно представить так, как на рис. 3.

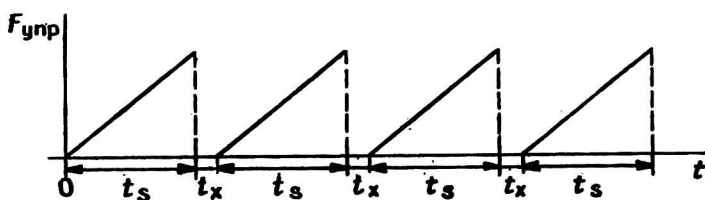


Рис. 3. Зависимость действия упругой силы от времени

Как видно из рис. 3, функция квазипериодична, а так как  $t_s \gg t_x$ , то ее быстрые изменения за время пролета можно не учитывать.

Таким образом, получаем следующую зависимость  $F_{\text{упр}}(t)$ :

$$F_{\text{упр}}(t) = \begin{cases} kV_0t & \text{при } t \leq t_s \\ kV_0(t - t_s - t_x) & \text{при } t_s + t_x \leq t \leq 2t_s, \quad n = 0 \\ \text{-----} \\ kV_0(t - n(t_s + t_x)) & \text{при } n(t_s + t_x) \leq t \leq (n+1)t_s. \end{cases}$$

Так как момент времени начала движения молекулы из положения равновесия под действием сдвигающего усилия — случайная величина, то можно утверждать, что для каждой молекулы в данный момент времени величина  $F_{\text{упр}}$  является случайной величиной с распределением, близким к равномерному.

При условиях, описанных выше, неравномерностью распределения можно пренебречь, и тогда изменение  $F_{\text{упр}}$  будет от 0 до  $kV_0 t_s$ . Среднее значение  $\langle F_{\text{упр}} \rangle$  равно  $kV_0 t_s / 2$ . Если теперь выбрать единичную площадку, то суммарная упругая сила, действующая между слоями, есть сумма случайных величин с равномерным распределением со средним значением, равным  $kV_0 t_s / 2$ . По теореме больших чисел сумма таких величин есть случайная величина с нормальным распределением. Ее среднее значение равно

$$F_s = N \langle F_{\text{упр}} \rangle ,$$

где  $N$  — число молекул в единице площади или

$$N = 1/\delta^2.$$

Тогда

$$F_s = kV_0 t_s / (2\delta^2).$$

А так как  $V_0 = \delta \text{grad}(V)$ , то

$$F_s = k \text{grad}(V) t_s / (2\delta).$$

Касательная составляющая силы взаимодействия слоев единичной площади есть касательное напряжение  $\tau$ . Следовательно,

$$\tau = k \text{grad}(V) t_s / (2\delta).$$

Из соотношения Ньютона  $\tau = \eta \text{grad}(V)$ , откуда

$$\eta = kt_s / (2\delta). \tag{2}$$

Оценим значение  $\eta$  для простых жидкостей. В этом случае  $k = 10 - 100$  дин/см (что соответствует модулю сдвига  $G = 10^9 - 10^{10}$  дин/см<sup>2</sup>),  $t_s = 10^{-11}$  с,  $\delta = 10^{-8}$  см [2].

При этих значениях  $\eta$ , вычисленное по формуле (2), получается равным 0,5–5 сПуаз, что очень близко к значениям коэффициента вязкости для простых жидкостей.

Приведенная здесь молекулярная модель простой жидкости достаточно просто объясняет достижения в ней предельного касательного напряжения при больших градиентах скорости и высоких давлениях. При высоких градиентах скорость относительного смещения слоев становится достаточно большой для того, чтобы за время  $t_s$  смещение становилось больше  $\Delta x_{\text{max}}$ . В этом случае достигается максимум  $F_{\text{упр}}$ , и суммирование происходит для случайных величин от 0 до  $F_{\text{max}}$ , где  $F_{\text{max}}$  не зависит от скорости сдвига и, следовательно, достигается предельное касательное напряжение, равное:

$$\tau_m = \langle F_x \rangle_{\text{л.с.л.}} (\Delta x_{\text{max}}) / (2\delta^2).$$

Логично предположить что значение максимального смещения близко к смещению, при котором достигается максимум силы взаимодействия, следовательно, можно вычислить из функциональной зависимости значение  $F_{\text{max}}$ . Как видно из рис. 2  $\Delta x_{\text{max}} \sim \delta/3$ . Отсюда получим, что предельное сдвиговое напряжение достигается при  $V_0 \sim \delta/(3t_s)$  или  $\text{grad}(V) \sim 1/(3t_s)$ .

## Литература

1. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. — М. —Л.: Издательство АН СССР, 1945. — 423 с.
2. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей. — М.: Гос. изд-во иностр. лит., 1948. — 571 с.
3. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: Изд-во иностр. лит., 1961. — 479 с.
4. Петрусевич А. И. Основные выводы из контактно-гидродинамической теории смазки. // Изв. АН СССР, 1951. № 2. С. 203—223.
5. Бэир С., Винер В. О. Измерение прочности смазочных жидкостей на сдвиг при высоком давлении. // Проблемы трения и смазки, 1979. Т. 101. № 3. С. 7—14.
6. Бэир С., Винер В. О. Некоторые экспериментальные данные по реологии смазок при высоких давлениях. // Там же, 1982. Т. 104. № 3. С. 59—66.
7. Решетов Д. Н., Грязин С. В. Исследование предельных напряжений сдвига смазочных материалов при импульсном нагружении высоким давлением. // Известия вузов СССР. — М.: Машиностроение, 1990. № 1. С. 30—34.
8. Бурштейн А. И. Молекулярная физика. — Новосибирск: Наука, 1986. — 287 с.

## MOLECULAR-KINETIC MODEL OF ARISING THE TANGENT EFFORTS IN SIMPLE LIQUIDS IN THE WIDE INTERVAL OF GRADIENTS OF SHIFT VELOCITIES

*O. V. Martynov, E. P. Teterin*

Kovrov State Technological Academy, Kovrov, Russia

*Liquid is considered as a molecular system, consist of two structures: ordered elements — elementary cells and unordered array of molecules, between which is installed dynamic balance. At time of existance of separate molecule in the cell (time of settled lifes) much more time of findings of molecule in randomly condition. Force, acting on the molecule in the cell, at the shift its for positions of balance, is defined on the base of potential Lennard — Jons with averaging on quick fluctuations of molecules of cell near the position of balance and on possible angular displacements. At presence of small, for a time of settled lifes, shift between layers dependency between force acting on the molecule and value of its displacing from the position of balance is taken single-line. Under greater velocity gradients this condition is broken and force acting on the molecule reaches limiting values. These concepts allow to define a shift viscosity factor through the factor of springiness shift of liquid, time of settled lifes of molecule and average distance between liquid layer; to motivate existance of limiting tangent efforts at the shift in simple liquids and define their value, as well as condition of achievement of limiting tangent efforts.*