Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 9, с. 615 – 619 © 2021 г. 10 ноября

Корреляция между коэффициентами сдвиговой вязкости и теплопроводности в плотных простых жидкостях

С. А. Храпак, А. Г. Храпак[1)]

Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

Поступила в редакцию 7 сентября 2021 г.
После переработки 28 сентября 2021 г.
Принята к публикации 29 сентября 2021 г.

Отталкиваясь от зависимости транспортных коэффициентов от избыточной энтропии, исследована корреляция между должным образом нормированными коэффициентами сдвиговой вязкости и теплопроводности плотных жидкостей. Продемонстрировано, что корреляция существует и может рассматриваться как аналог соотношения Стокса–Эйнштейна между коэффициентами самодиффузии и сдвиговой вязкости. Представленные результаты для четырех простых модельных систем с различными парными потенциалами взаимодействия (Леннард–Джонс, Кулон, обратностепенной шестой степени и твердых сфер), а также шести реальных атомарных и молекулярных жидкостей (Ar, Kr, Xe, CH_4, O_2 и N_2) поддерживают этот вывод и позволяют идентифицировать несколько универсальных классов. Предлагаются удобные для практических применений выражения для соотношения между коэффициентами сдвиговой вязкости и теплопроводности.

DOI: 10.31857/S1234567821210072

1. Введение. Значительный прогресс в понимании транспортных свойств жидкостей был достигнут в последние десятилетия [1–4]. Тем не менее, наше понимание этих процессов остается неполным и фрагментарным по сравнению с газами и твердыми телами. Трудности с теоретическим описанием динамики жидкого состояния были недавно очень хорошо сформулированы Бражкиным [5]. Твердые тела и газы можно рассматривать в некотором (динамическом) смысле как "чистые" агрегатные состояния. В твердых телах движение атомов чисто колебательное, в то время как в разреженных газах атомы свободно движутся по прямолинейным траекториям между столкновениями. Это упрощает разработку теорий транспортных процессов. С другой стороны, жидкости представляют собой "смешанное" агрегатное состояние. Здесь присутствуют как колебательные, так и диффузионные движения атомов. Их относительный вклад в атомную динамику зависит от термодинамического состояния. Вблизи фазового перехода жидкость-твердое тело преобладает колебательное движение, и более актуальны твердотельные подходы к транспортным свойствам. При более низкой плотности и более высоких температурах преобладает баллистическое движение, и перенос аналогичен имеющему место в неидеальных газах.

В отсутствие общей теории часто приходится полагаться на феноменологические подходы, полуколичественные модели и масштабные соотношения. Среди наиболее полезных соотношений, предложенных на данный момент, является связь между транспортными коэффициентами и внутренней энтропией простых систем, предложенная Розенфельдом [6]. Он продемонстрировал, что правильно приведенные транспортные коэффициенты являются приблизительно экспоненциальными функциями приведенной избыточной энтропии $s_{\rm ex} = (S - S_{\rm id})/Nk_{\rm B}$, где S – энтропия системы, $S_{\rm id}$ – энтропия идеального газа при той же температуре и плотности, N – количество частиц, а $k_{\rm B}$ – постоянная Больцмана. Системно-независимая нормализация транспортных коэффициентов, используемая Розенфельдом, имеет вид:

$$D_{\rm R} = D\frac{\rho^{1/3}}{v_{\rm T}}, \quad \eta_{\rm R} = \eta\frac{\rho^{-2/3}}{mv_{\rm T}}, \quad \lambda_{\rm R} = \lambda\frac{\rho^{-2/3}}{v_{\rm T}}, \qquad (1)$$

где D, η и λ – коэффициенты самодиффузии, сдвиговой вязкости и теплопроводности, а индекс R указывает на нормализацию Розенфельда. Здесь ρ – концентрация атомов, $v_{\rm T} = \sqrt{T/m}$ – тепловая скорость, T – температура в энергетических единицах ($\equiv k_{\rm B}T$) и m — масса атома. Скейлинг, предложенный Розенфельдом, имеет вид [7]

$$D_{\rm R} \simeq 0.6{\rm e}^{0.8s_{\rm ex}}, \; \eta_{\rm R} \simeq 0.2{\rm e}^{-0.8s_{\rm ex}}, \; \lambda_{\rm R} \simeq 1.5{\rm e}^{-0.5s_{\rm ex}}. \qquad (2)$$

[1)]e-mail: khrapak@mail.ru

Отметим, что s_{ex} отрицательна, поскольку взаимодействия между атомами увеличивают степень структурного порядка по сравнению с невзаимодействующим идеальным газом. Было продемонстрировано, что многие простые и не очень простые системы удовлетворяют приблизительному скейлингу избыточной энтропии, хотя существуют и обратные примеры. Современное состояние проблемы скейлинга с использованием избыточной энтропии можно найти в обзоре [8].

Еще одно полезное соотношение – соотношение Стокса–Эйнштейна (SE) между коэффициентами самодиффузии и сдвиговой вязкости простых жидкостей. Для плотных простых жидкостей оно имеет вид

$$D\eta(\Delta/T) = \alpha_{\text{SE}}, \tag{3}$$

где $\Delta = \rho^{-1/3}$ – среднее межатомное расстояние, а α_{SE} – слабо зависящий от выбора системы коэффициент. Уравнение (3) также известно как соотношение SE без гидродинамического диаметра (в действительности, роль гидродинамического диаметра играет межатомное расстояние) [9].

Уравнение (3) выполняется для многих простых модельных и реальных жидкостей вблизи фазового перехода жидкость-твердое тело [9–11]. Обоснование было предложено в нескольких теоретических моделях [12–14]. В частности, разработанная Цванцигом теория, основанная на колебательном характере движения атомов в жидком состоянии на коротких временных масштабах [12], предсказывает коэффициент SE как $\alpha_{\text{SE}} \simeq 0.13(1+\eta/2\eta_l) = 0.13(1+c_t^2/2c_t^2)$, где η_l – продольная вязкость, а $c_{t(l)}$ – поперечная (продольная) скорость звука. В результате коэффициент α_{SE} теоретически может варьироваться от $\simeq 0.13$ до $\simeq 0.18$, что согласуется с результатами моделирования и экспериментов для многих простых жидкостей [9–11].

Другие полезные приближения включают различные варианты скейлинга транспортных коэффициентов по температуре замерзания (см., например, [15–21]). В нашей недавней статье было продемонстрировано, что приведенные коэффициенты переноса жидкостей Леннард–Джонса (LJ) демонстрируют скейлинг по плотности замерзания, и этот скейлинг тесно связан со скейлингом по плотности коэффициентов переноса жидкостей твердых сфер [22]. Динамическая эквивалентность между жидкостью LJ и жидкостями твердых сфер также недавно обсуждалась [23]. В литературе предлагались различные простые модели для индивидуальных коэффициентов переноса (самодиффузия, вязкость и теплопроводность).

Целью данной статьи является изучение корреляции между коэффициентами сдвиговой вязкости и теплопроводности для плотных простых жидкостей. Будет продемонстрировано, что корреляции действительно существуют. Это позволит нам предложить приблизительную связь между коэффициентами сдвиговой вязкости и теплопроводности, напоминающую соотношение SE. Этот подход потенциально позволяет оценить все транспортные свойства только по одному известному (самодиффузии, вязкости или теплопроводности).

2. Мотивация. В разреженных газах транспортные свойства определяются столкновениями между составляющими их атомами. Коэффициенты переноса можно оценить с помощью теории Чепмена–Энскога [24]. В первом приближении

$$D = \frac{3\sqrt{\pi}}{8}\frac{v_{\text{T}}}{\rho\Omega_1}, \quad \eta = \frac{5\sqrt{\pi}}{8}\frac{mv_{\text{T}}}{\Omega_2}, \quad \lambda = \frac{75\sqrt{\pi}}{32}\frac{v_{\text{T}}}{\Omega_2}, \tag{4}$$

где Ω_1 и Ω_2 – интегралы столкновений (сечения передачи импульса и энергии, интегрированные с максвелловской функцией распределения по скоростям). Последние зависят от механизма взаимодействия между атомами. Поскольку и сдвиговая вязкость, и коэффициент теплопроводности обратно пропорциональны Ω_2, соотношение между этими коэффициентами не зависит от точного механизма взаимодействия:

$$\frac{\lambda m}{\eta} = \frac{15}{4}. \tag{5}$$

Это соотношение является следствием процессов, лежащих в основе переноса импульса и энергии в разреженных газах, и не выполняется в жидком состоянии [25].

С другой стороны, используя нормировку Розенфельда (1) с соотношением SE без гидродинамического диаметра, мы получаем

$$D\eta(\Delta/T) = D_{\text{R}}\eta_{\text{R}}. \tag{6}$$

В свою очередь из скейлинга избыточной энтропии (2) следует из $\alpha_{\text{SE}} = D_{\text{R}}\eta_{\text{R}} \simeq 0.12$. Это разумный прогноз, хотя фактические значения коэффициента α_{SE} немного выше ($\simeq 0.14$ для однокомпонентной плазмы и жидкостей Юкавы, $\simeq 0.15$ для жидкостей LJ и $\simeq 0.17$ для жидкости твердых сфер [11]).

Скейлинг по избыточной энтропии, примененный к соотношению между коэффициентами сдвиговой вязкости и теплопроводности, дает

$$\lambda_{\text{R}} \simeq 4.10\eta_{\text{R}}^{5/8}. \tag{7}$$

Это указывает на аналогию с соотношением SE, хотя она является неполной. Механизмы диффузии и сдвиговой вязкости в плотных жидкостях остаются тесно связанными, в то время как механизм теплопроводности имеет другую природу. Преобладающий вклад в теплопроводность в плотных жидкостях вносят коллективные возбуждения (мы не рассматриваем жидкие металлы, где преобладающий вклад вносят перенос и рассеяние электронов) [26]. Несмотря на это различие, коэффициенты температуропроводности и кинематической вязкости некоторых благородных и молекулярных жидкостей демонстрируют сходную (системно-зависимую) температурную зависимость, а их минимумы относительно близки для разных веществ [26]. Отношение $m\lambda/\eta$ (равное 15/4 в идеальном газе) демонстрирует немонотонную зависимость от плотности, но мало отличается от $\simeq 4$ (отклонения $\sim 50\,\%$ были получены для жидкости LJ и $\sim 30\,\%$ для модели однокомпонентной плазмы [25]). Число Прандтля $\mathrm{Pr} = c_\mathrm{p}\eta/m\lambda$ (где c_p – теплоемкость при постоянном давлении) увеличивается при приближении к точке замерзания, но не слишком сильно отличается от единицы [27]. Таким образом, поиск взаимосвязей между коэффициентами теплопроводности и вязкости не является неразумным.

Ниже, используя литературные данные о сдвиговой вязкости и теплопроводности нескольких реальных и модельных систем, мы ответим на следующие вопросы: (i) существует ли убедительная корреляция между этими коэффициентами переноса; (ii) универсальна ли эта корреляция; и (iii) насколько справедлива форма скейлинга, описываемая уравнением (7).

3. Результаты. Нами проанализированы литературные данные для коэффициентов вязкости и теплопроводности нескольких реальных и модельных систем. Среди реальных исследуемых систем – сжиженные благородные газы (аргон, криптон и ксенон), метан, кислород и азот. В данной работе рассматриваются также модельные системы: жидкости LJ, однокомпонентная плазма (OCP), жидкость с отталкивающим обратно степенным $\propto 1/r^6$ (IPL6) законом взаимодействия и модель твердых сфер (HS).

При рассмотрении зависимости приведенных коэффициентов переноса D_R, η_R и λ_R от плотности простых жидкостей имеется существенное качественное различие. Коэффициент самодиффузии монотонно убывает с приближением к точке замерзания. Напротив, коэффициенты сдвиговой вязкости и теплопроводности немонотонно зависят от плотности. Они демонстрируют минимумы примерно при одинаковой плотности системы, что указывает на переход между газоподобным и жидкостным скейлингом коэффициентов переноса с ростом плотности. Хороший иллюстративный пример можно найти в работе [22], где обсуждается скейлинг коэффициентов переноса по плотности замерзания в жидкостях LJ. В данной статье мы рассматриваем достаточно плотные жидкости с плотностями выше, чем те, которые соответствуют минимумам в η_R и λ_R. Это соответствует жидкостному режиму на фазовой диаграмме. В этом режиме и η_R, и λ_R монотонно возрастают с приближением к точке замерзания.

Данные для сжиженных благородных газов, а также кислорода и азота взяты из работы [28]. Данные для метана взяты из работы [29]. Существуют обширные наборы данных по транспортным свойствам жидкостей LJ. Поскольку приведенные коэффициенты переноса жидкостей LJ вдоль изотерм демонстрируют квазиуниверсальный масштабный скейлинг по плотности замерзания [22], достаточно рассмотреть только одну изотерму. Мы выбрали изотерму $T_* = T/\epsilon = 2$ (ϵ – энергетическая шкала потенциала LJ) и использовали коэффициенты вязкости и теплопроводности, указанные в таблицах в работах [30, 31]. Для сильно неидеальной жидкостной однокомпонентной плазмы мы используем данные моделирования методом молекулярной динамики (MD) из работ [32, 33]. Кроме того, добавлены две точки для потенциала отталкивания IPL6, которые доступны в работе [34]. Наконец, транспортные данные для систем твердых сфер взяты из недавних расчетов методом МД, представленных в работах [35, 36].

Результаты для сжиженных благородных газов, жидкостей LJ, OCP и IPL6 показаны на рис. 1. Видно, что коэффициенты вязкости и теплопроводности, действительно, хорошо коррелируют. Точки данных для рассмотренных различных одноатомных жидкостей имеют тенденцию группироваться вокруг квазиуниверсальной кривой. Зависимость, описываемая уравнением (7), основанная на избыточной энтропии, показана пунктирной кривой. В целом наблюдается довольно хорошее согласие. Для сжиженных благородных газов аргона, криптона и ксенона универсальная корреляция между λ_R и η_R особенно очевидна. На основе скейлинга по избыточной энтропии (7) может быть предложена следующая функциональная форма

$$\lambda_\mathrm{R} \simeq \alpha\eta_\mathrm{R}^{\beta} + \gamma. \qquad (8)$$

Анализируя данные для аргона, мы получили $\alpha \simeq \simeq 4.88$, $\beta \simeq 0.50$ и $\gamma \simeq -0.40$. Эта оценка применима также для криптона и ксенона. Точки данных для жидкости LJ близки к таковым для сжиженных благородных газов. При сильной неидеальности теплопроводность OCP лежит несколько выше. Тем не

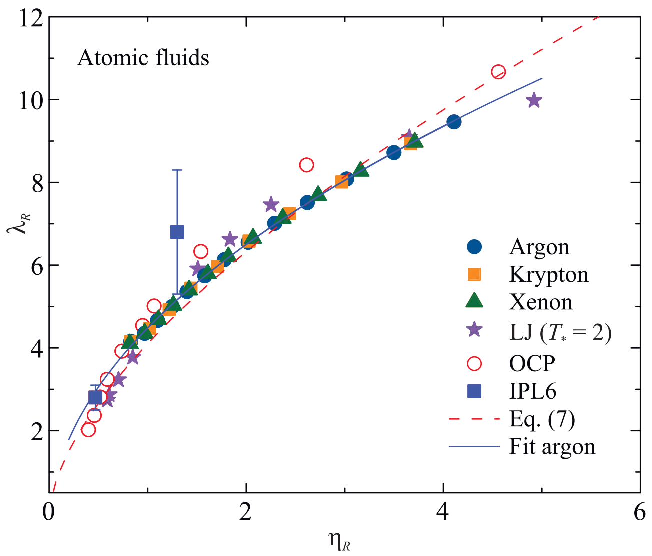

Рис. 1. (Цветной онлайн) Корреляция между приведенным коэффициентом теплопроводности $\lambda_{\rm R}$ и коэффициентом сдвиговой вязкости $\eta_{\rm R}$ для простых атомарных жидкостей. Символы соответствуют имеющимся данным для различных реальных и модельных жидкостей (указаны на рисунке). Пунктирная кривая обозначает скейлинг уравнения (7) на основе избыточной энтропии. Сплошная кривая обозначает аппроксимацию, основанную на данных для аргона

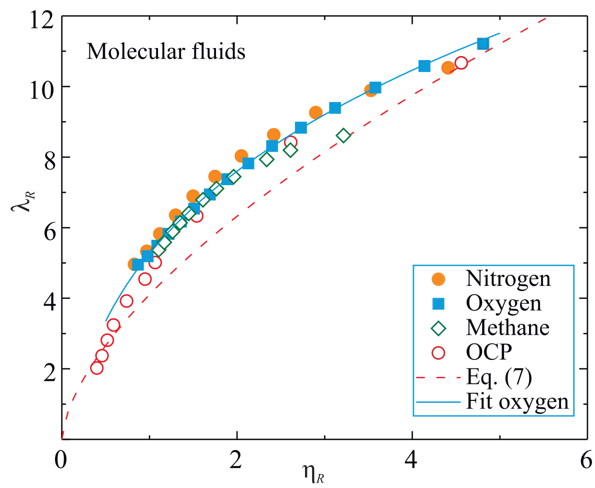

Рис. 2. (Цветной онлайн) Корреляция между $\lambda_{\rm R}$ и $\eta_{\rm R}$ для молекулярных жидкостей N_2, O_2, и CH_4. Символы соответствуют имеющимся данным [28, 29] и численным результатам для OCP. Пунктирная кривая обозначает скейлинг уравнения (7) на основе избыточной энтропии. Сплошная кривая обозначает аппроксимацию, основанную на данных для кислорода

менее, все точки сгруппированы достаточно близко, и мы можем рассматривать их как принадлежащие к одному классу универсальности.

На рисунке 2 представлена зависимость $\lambda_{\rm R}$ от $\eta_{\rm R}$ для молекулярных жидкостей: жидких азота, кислорода и метана. Здесь также наблюдается явная универсальность, но класс универсальности отличается от класса жидких благородных газов. Скейлинг уравнения (7) на основе избыточной энтропии не является идеальным в этом случае. В то же время функциональная форма уравнения (8) остается применимой. Используя данные по кислороду, мы получили $\alpha \simeq 10.51$, $\beta \simeq 0.29$ и $\gamma \simeq -5.25$. Эти параметры справедливы и для азота. Данные для метана демонстрируют некоторое отклонение по мере роста плотности и увеличения приведенных коэффициентов переноса. Интересно, что точки для жидкости OCP лежат относительно близко к данным для рассматриваемых молекулярных жидкостей.

Каноническая система отсчета в физике конденсированного состояния – это система твердых сфер. Часто предполагается, что определенные структурные и динамические свойства систем мягких взаимодействующих частиц могут быть интерпретированы по аналогии системам HS, даже несмотря на то, что существует кроссовер между мягкими и твердыми сферами в жидкостных возбуждениях и термодинамике [37]. Недавние результаты скейлинга по шкале плотности замерзания транспортных свойств леннард-джонсовских жидкостей продемонстрировали, что, хотя коэффициенты диффузии и сдвиговой вязкости могут быть довольно хорошо сопоставлены с коэффициентами диффузии и вязкости HS, коэффициент теплопроводности плотных жидкостей HS систематически больше, чем коэффициент теплопроводности LJ жидкости [22]. Поэтому мы демонстрируем сравнение зависимости $\lambda_{\rm R}$ от $\eta_{\rm R}$ для особо мягкой жидкости OCP и жидкости HS отдельно, см. рис. 3. Теплопроводность жидкости HS систематически выше, как и ожидалось. Подгонка с использованием уравнения (8) дает в пределе HS $\alpha \simeq 22.62$, $\beta \simeq 0.19$ и $\gamma \simeq -18.14$. Это определяет класс универсальности твердых сфер.

4. Заключение. Основные выводы можно сформулировать следующим образом. Существуют определенные корреляции между должным образом нормированными коэффициентами сдвиговой вязкости и теплопроводности плотных жидкостей. Это является аналогом соотношения Стокса–Эйнштейна между коэффициентами диффузии и вязкости. Однако взаимосвязь между вязкостью и теплопроводностью не является полностью универсальной. Определенная системная зависимость имеет место (и это также напоминает ситуацию с соотношением SE [10, 11]). Разные системы могут принадлежать к разным классам универсальности. В этом исследовании мы вы-

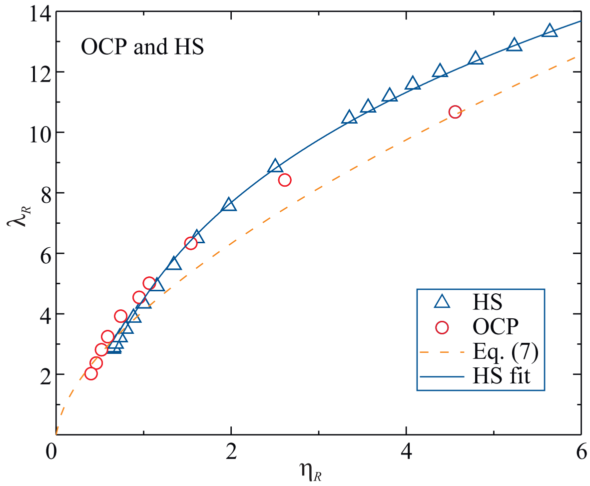

Рис. 3. (Цветной онлайн) Корреляции между λ_R и η_R для систем HS и OCP. Пунктирная кривая соответствует скейлингу уравнения (7) на основе избыточной энтропии. Сплошная кривая – аппроксимация на основе данных для HS из работ [35, 36]

делили три таких класса: аргон (атомные жидкости), кислород (молекулярные жидкости) и твердые сферы. Если класс универсальности известен, знание одного транспортного коэффициента позволяет оценить два других. Это может быть очень полезным упрощением при описании различных явлений, относящихся к жидкому состоянию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение с ОИВТ РАН # 075-15-2020-785 от 23 сентября 2020 г.).

---

1. Y. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Dover, N.Y. (1955).
2. J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Elsevier, Amsterdam (2006).
3. S. R. Groot and P. Mazur, *Non-equilibrium Thermodynamics*, Courier Corporation, N.Y. (1984).
4. N. H. March and M. P. Tosi, *Introduction to Liquid State Physics*, World Scientific Pub Co Inc, River Edge, NJ (2002).
5. V. V. Brazhkin, Phys.-Uspekhi **60**, 954 (2017).
6. Y. Rosenfeld, Phys. Rev. A **15**, 2545 (1977).
7. Y. Rosenfeld, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 5415 (1999).
8. J. C. Dyre, J. Chem. Phys. **149**, 210901 (2018).
9. L. Costigliola, D. M. Heyes, T. B. Schrøder, and J. C. Dyre, J. Chem. Phys. **150**, 021101 (2019).
10. S. Khrapak, Mol. Phys. **118**, e1643045 (2019).
11. S. Khrapak and A. Khrapak, Phys. Rev. E **104**, 044110 (2021).
12. R. Zwanzig, J. Chem. Phys. **79**, 4507 (1983).
13. U. Balucani, R. Vallauri, and T. Gaskell, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **94**, 261 (1990).
14. U. Balucani and M. Zoppi, *Dynamics of the Liquid State*, Clarendon Press, Oxford (1994).
15. Y. Rosenfeld, Phys. Rev. E **62**, 7524 (2000).
16. H. Ohta and S. Hamaguchi, Phys. Plasmas **7**, 4506 (2000).
17. O. S. Vaulina and S. V. Vladimirov, Phys. Plasmas **9**, 835 (2002).
18. G. Kaptay, Zeitschrift für Metallkunde **96**, 24 (2005).
19. O. S. Vaulina, X. G. Koss, Yu. V. Khrustalyov, O. F. Petrov, and V. E. Fortov, Phys. Rev. E **82**, 056411 (2010).
20. L. Costigliola, U. R. Pedersen, D. M. Heyes, T. B. Schrøder, and J. C. Dyre, J. Chem. Phys. **148**, 081101 (2018).
21. S. Khrapak, AIP Adv. **8**, 105226 (2018).
22. S. A. Khrapak and A. G. Khrapak, Phys. Rev. E **103**, 042122 (2021).
23. L. L. Flores, J. M. Olais-Govea, M. Chávez-Páez, and M. Medina-Noyola, Phys. Rev. E **103**, 050602 (2021).
24. S. Chapman and T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases – An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases*, Cambridge University Press, Cambridge (1990).
25. S. A. Khrapak, Phys. Rev. E **103**, 013207 (2021).
26. K. Trachenko, M. Baggioli, K. Behnia, and V. V. Brazhkin, Phys. Rev. B **103**, 014311 (2021).
27. S. Khrapak and A. Khrapak, Molecules **26**, 821 (2021).
28. H. J. M. Hanley, R. D. McCarty, and W. M. Haynes, J. Phys. Chem. Ref. Data **3**, 979 (1974).
29. D. G. Friend, J. F. Ely, and H. Ingham, Natl. Inst. Stand. Technol., Tech. Note **1325** (1989).
30. V. G. Baidakov, S. P. Protsenko, and Z. R. Kozlova, J. Chem. Phys. **137**, 164507 (2012).
31. V. G. Baidakov and S. P. Protsenko, J. Chem. Phys. **140**, 214506 (2014).
32. J. Daligault, K. Rasmussen, and S. D. Baalrud, Phys. Rev. E **90**, 033105 (2014).
33. B. Scheiner and S. D. Baalrud, Phys. Rev. E **100**, 043206 (2019).
34. R. Grover, W. G. Hoover, and B. Moran, J. Chem. Phys. **83**, 1255 (1985).
35. S. Pieprzyk, M. N. Bannerman, A. C. Brańka, M. Chudak, and D. M. Heyes, Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 6886 (2019).
36. S. Pieprzyk, A. C. Brańka, D. M. Heyes, and M. N. Bannerman, Phys. Chem. Chem. Phys. **22**, 8834 (2020).
37. S. Khrapak, N. P. Kryuchkov, L. A. Mistryukova, and S. O. Yurchenko, Phys. Rev. E **103**, 052117 (2021).