

УДК 539.2

## ТЕОРИЯ КИНЕТИЧЕСКОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ СТРУКТУРИРОВАННОЙ ЖИДКОСТИ

Ковалев И.А., проф., Олемской А.И., проф., Хоменко А.В., асп.

Для бесструктурной жидкости, подчиняющейся уравнению Бернулли

$$\frac{\rho v^2}{2} + p + \rho gh = const, \quad (1)$$

где  $\rho$  - плотность,  $v$  - скорость течения,  $p$  - давление,  $g$  - ускорение свободного падения,  $h$  - высота, видно, что величина скорости  $v$  может меняться только посредством внешнего воздействия: либо за счет уменьшения давления  $p$  (при сужении канала течения), либо при уменьшении потенциальной энергии  $\rho gh$  в поле тяготения. В этой связи возникает вопрос: можно ли добиться изменения скорости течения, меняя внутренние параметры жидкости, а не ее макроскопические характеристики? Используя синергетический подход, мы покажем, что существует положительный ответ на этот вопрос: скорость течения может спонтанно изменять свою величину, если жидкость обладает какой-либо мелкомасштабной структурой, играющей роль внутренней степени свободы. Тогда по аналогии с работой лазера возможно установление такого режима, когда энергия внутренней степени свободы когерентным образом перекачивается на гидродинамический уровень, меняя константу в (1).

Рассмотрим теорию этого перехода. В рамках синергетической идеологии он представляет самоорганизацию микроскопического уровня [1]. Будем для определенности считать, что он создается внедрением мелких пузырьков другой жидкости или газа, обладающей меньшим значением вязкости  $\eta$  (при большем  $\eta$  скорость  $v$  будет не нарастать, а спадать, в остальном ситуация не изменится). Принципиально важно то обстоятельство, что внутренний уровень сможет играть роль гидродинамической степени свободы лишь при том условии, что объемная доля второй фракции и степень дисперсности системы будут достаточно велики. Это означает, что если исходная компонента жидкости имеет плотность  $\rho_0$ , а внедренная -  $\rho_1$ , то изменение плотности

$$\Delta\rho = \rho - \rho_0, \quad \rho = \omega_0\rho_0 + \omega_1\rho_1, \quad \omega_0 + \omega_1 = 1, \quad (2)$$

где  $\omega_{0,1}$  - объемные доли компонент, сравнимо с исходным значением  $\rho_0$ . При значительной величине разности  $\rho_0 - \rho_1$  большое значение  $|\Delta\rho| = \omega_1(\rho_0 - \rho_1)$  обеспечивается ростом объемной доли  $\omega_1$  новой фракции. С другой стороны, чтобы перекачка энергии с микроуровня на гидродинамический была значимой, размер пузырьков новой фракции должен быть как можно меньше.

Поведение рассматриваемой двухуровневой системы представляется, с одной стороны, скоростью течения  $v$ , играющей роль параметра порядка, описывающего самоорганизацию в ансамбле пузырьков новой фракции, а с другой - скалывающей компонентой напряжений  $\tau$ , обеспечивающих течение и играющих роль поля, сопряженного параметру порядка  $v$ . В рамках синергетического подхода величины  $v$ ,  $\tau$  определяют скорость упорядочения  $\dot{v}$  согласно равенству

$$\dot{v} = -v/t_v + (l\mu/\eta^2)\tau, \quad (3)$$

где  $t_0 = \eta/\mu$  - эффективное время релаксации скорости среды с вязкостью  $\eta$  и высокочастотным модулем сдвига  $\mu$ ,  $l$  - характерный размер системы. Очевидно, первое слагаемое в правой части (3) определяет простейший процесс дебаевской релаксации, второе - представляет обычное ньютоновское слагаемое. В стационарном режиме ( $\dot{v} = \text{const}$ ) из (3), как и следовало, получаем закон вязкого течения  $v = (l/\eta)\tau$ .

Особенность самоорганизующейся системы состоит в наличии положительной обратной связи, означающей, что рост скорости  $v$  будет вызывать увеличение поля напряжений  $\tau$ . Однако при этом величины  $v$ ,  $\tau$  связаны не непосредственно, через прямую пропорциональность, а через третью степень свободы, роль которой играет концентрация  $n$  числа пузырьков второй фракции на единицу объема. В результате уравнение изменения сопряженного поля принимает вид

$$\dot{\tau} = -\tau/t_\tau + g_\tau v n. \quad (4)$$

Здесь, как и в (3), первое слагаемое описывает дебаевскую релаксацию напряжений, характеризуемую временем  $t_\tau$ , второе - отвечает указанной обратной связи, где знак плюс отражает ее положительный характер,  $g_\tau > 0$  - постоянная. Физически это слагаемое описывает накопление напряжений  $\tau$  за счет дрейфа областей с повышенным содержанием пузырьков.

Для замыкания системы дифференциальных уравнений (3), (4) требуется определить изменение концентрации  $n$ . Учитывая принцип Ле-Шателье, отражающий наличие отрицательной обратной связи, уравнение для скорости изменения концентрации  $\dot{n}$  запишем в виде

$$\dot{n} = (n_0 - n)/t_n - g_n v \tau. \quad (5)$$

где первое слагаемое опять имеет дебаевский характер со временным масштабом  $t_n$ , однако учтено, что величина  $n$  релаксирует не к нулевому значению, а к начальному  $n_0$ . Второе слагаемое описывает уменьшение концентрации пузырьков за счет дрейфа скалывающей компоненты напряжений,  $g_n > 0$  - константа. Изменяя начальное значение  $n_0$  объемной концентрации пузырьков, можно регулировать, как будет показано ниже, характер поведения системы. Степень ее дисперсности задает значения параметров нелинейной связи  $g_\tau, g_n$  - чем она выше, тем больше эти параметры.

Учитывая, что времена релаксации  $t_n, t_\tau$  намного меньше гидродинамического времени  $t_0$ , можно воспользоваться синергетическим принципом соподчинения, согласно которому величина напряжений  $\tau(t)$  и концентрация пузырьков  $n(t)$  следуют в своем изменении за эволюцией скорости  $v(t)$ . Это означает, что в рамках адиабатического приближения в (4), (5) можно положить  $\dot{\tau} = 0, \dot{n} = 0$  [1]. Тогда эти уравнения принимают алгебраический характер и легко разрешаются:

$$\tau = A_\tau n_0 v (1 + v^2/v_g^2)^{-1}, \quad (6)$$

$$n = n_0 (1 + v^2/v_g^2)^{-1}; \quad (7)$$

$$v_g^2 = A_n A_\tau, \quad A_n = t_n g_n, \quad A_\tau = t_\tau g_\tau. \quad (8)$$

Полученная зависимость  $\tau(v)$  имеет монотонно возрастающий характер при значениях скорости, не превышающих критическое  $v_g$ , причем при  $v \ll v_g$  выполняется линейный закон ньютоновского течения жидкости, а выход на насыщение при  $v \leq v_g$  связан с ее самоорганизацией. Что касается концентрации  $n$ , то с ростом скорости  $v$  она плавно уменьшается от исходного значения  $n_0$ . Поскольку управляющий параметр  $n$  является причиной самоорганизации, то указанный факт отражает принцип Ле-Шателье.

Подставляя зависимость (6) в дифференциальное уравнение (3), преобразуем его к виду

$$\rho t_0 \dot{v} = -\partial U / \partial v, \quad (9)$$

где синергетический потенциал определяется равенством

$$U = \rho \frac{v^2}{2} \left\{ 1 - \frac{n_0}{n_c} \left( \frac{v}{v_g} \right)^{-2} \ln \left[ 1 + \left( \frac{v}{v_g} \right)^2 \right] \right\}, \quad (10)$$

$$n_c^{-1} = \lg_{\tau} t_{\tau} / \eta. \quad (11)$$

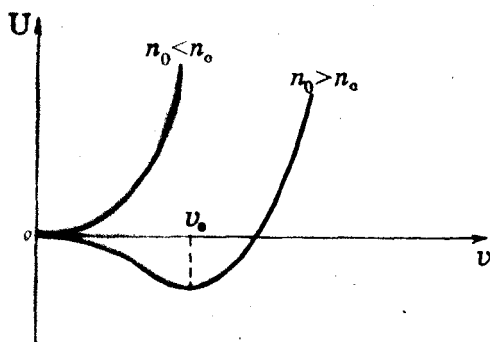


Рис.1. Зависимость синергетического потенциала от скорости течения

Полученное уравнение течения жидкости (9) имеет обычный вид уравнения движения механической системы, где синергетический потенциал играет роль потенциальной энергии. Вид зависимости  $U(v)$ , изображенный на рис.1, определяется соотношением между заданным значением концентрации  $n_0$  и его критической величиной  $n_c$ . При  $n_0 \leq n_c$  зависимость  $U(v)$  имеет монотонно нарастающий характер с минимумом в точке  $v = 0$ , отвечающей покоящейся жидкости. При этом, очевидно, структурированная жидкость ведет себя обычным образом. В обратном случае  $n_0 > n_c$  зависимость  $U(v)$  приобретает минимум в точке

$$v_e = v_g (n_0 / n_c - 1)^{\frac{1}{2}}, \quad (12)$$

значение которой зависит от начальной концентрации  $n_0$ . Из рис.2 видно, что структурированная жидкость самопроизвольным образом переходит в качественно новое текучее состояние. Поскольку скорость  $v$  имеет в стационарном режиме вид

$$v = \tau l / \eta, \quad (13)$$

следующий из (3) при  $\dot{v} = 0$ , то зависимость (12) означает изменение вязкости согласно равенству

$$\eta^{-1} = \eta_0^{-1} (n_0 / n_c - 1)^{\frac{1}{2}}, \quad \eta_0 = \tau l / v_g. \quad (14)$$

Закон сложения  $v_{ef} = v_g + v_e$  макроскопической  $v_g$  и микроскопической  $v_e$  скоростей дает полную вязкость  $\eta_{ef} = \tau l / v_{ef}$  в виде

$$\eta_{ef}^{-1} = \eta_0^{-1} + \eta^{-1}. \quad (15)$$

С учетом (14) отсюда окончательно получаем

$$\eta_{ef} = \eta_0 (1 + (n_0 / n_c - 1)^{\frac{1}{2}})^{-1} \approx \eta_0 (n_c / n_0)^{\frac{1}{2}} \ll \eta_0, \quad (16)$$

где второе равенство отвечает случаю  $n_0 \gg n_c$ . График зависимости (16) показан на рис.3.

Проведенное рассмотрение показало, что при наличии внутренней степени свободы, когерентным образом связанной с упругим полем и скоростью течения жидкости, возможно спонтанное уменьшение вязкости. Оно происходит при значениях параметра  $n_0$ , превышающих критический предел  $n_c$ . Физической причиной такого спада вязкости служит когерентная связь между структурными единицами микроскопического уровня. Применительно к рассмотренному случаю пузырьков менее вязкой жидкости, внедренных

в более вязкую, когерентная связь означает, что пузырьки начинают двигаться согласованно, уменьшая таким образом эффективную вязкость структурированной жидкости. Отметим, что исследованный синергетический эффект сказывается именно спонтанным образом и его следует отличать от тривиального спадания вязкости с изменением внешних условий (например, при росте частоты ультразвукового воздействия).

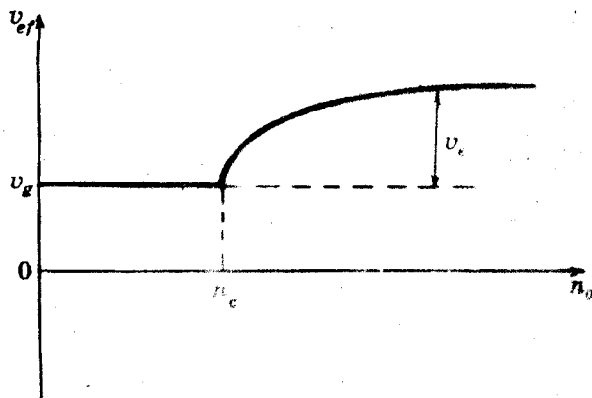


Рис. 2. Зависимость скорости течения от объемной концентрации пузырьков второй фракции

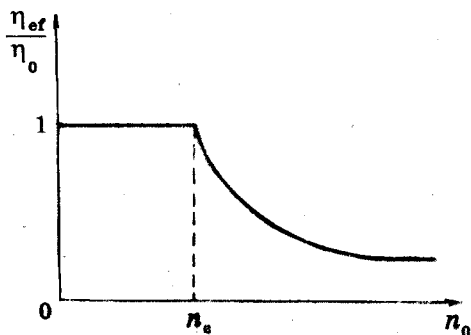


Рис. 3. Вид зависимости эффективной вязкости от концентрации пузырьков

Как уже указывалось, самоорганизация проявляется только при закритических значениях управляющего параметра  $n_0$ . По-видимому, в большинстве реальных систем критическое значение настолько велико, что это условие невыполнимо. Из формулы (11) видно, что наиболее предрасположенными к проявлению исследованного эффекта самоорганизации являются системы с малым значением изначальной вязкости  $\eta$  и большими величинами характерного масштаба  $l$ , константы связи  $g_1$ , определяющей влияние внутренней степени свободы на скорость жидкости, а также большим временем релаксации напряжений  $t_r$ .

Помимо исследованной модели мелких пузырьков, внедренных в основную жидкость, описанные эффекты могут иметь место для других

реализаций микроскопического уровня. Так, если молекулы жидкости являются сильно неравноосными, то возможна ситуация, когда ультразвуковое воздействие ориентирует их в направлении течения жидкости. При этом параметр  $\rho_0$  будет определять долю ориентированных молекул. Такую ситуацию можно ожидать в *n*-парафинах [2], молекулы которых имеют стержнеобразную форму. Так, длины молекул *n*-октана, *n*-нонана, *n*-декана и *n*-додекана составляют 1,847, 1,474, 1,601 и 1,855 нм соответственно при совпадающем поперечном размере 0,545 нм. Сюда же относится дифенил, два бензольных кольца которого сильно сопряжены и лежат в одной плоскости [3]. Требованию неравноосности удовлетворяют и соединения, обладающие дискообразными молекулами: например, ароматические углеводороды пара-дихлорбензол, пара-дибромбензол имеют молекулярный диаметр около 1 нм и толщины 0,36, 0,39 нм соответственно [4,5].

Возможна также ситуация, когда молекулы жидкости не только являются неравноосными, но и несут на себе дипольный, либо магнитный момент. В таком случае их ориентирование относительно потока жидкости может быть выполнено с помощью воздействия электрического или магнитным полем. В этом смысле наиболее благоприятными являются следующие системы: дифениламин, молекулы которого состоят из двух сильно сопряженных бензольных колец (наибольший размер составляет 1,324 нм при дипольном моменте  $3,3 \cdot 10^{-30}$  Кл·м [3]); хинолин и изохинолин, обладающие той же структурой, что и дифениламин (их молекулярные дипольные моменты составляют  $7,00 \cdot 10^{-30}$  Кл·м и  $3,25 \cdot 10^{-30}$  Кл·м соответственно [6]). К этой категории относятся и органические соединения, молекулы которых образованы из одного бензольного кольца, но обладают полярностью. В качестве примеров можно привести орто-дибромбензол, хлорбензол, нитробензол с молекулярными дипольными моментами  $6,5 \cdot 10^{-30}$ ,  $5,49 \cdot 10^{-30}$  и  $13,74 \cdot 10^{-30}$  Кл·м соответственно [5,6]. Представляют интерес также одноатомные спирты [7]: бутиловый, вторичный бутиловый и изобутиловый, стержнеобразные молекулы которых обладают характерным поперечным размером 0,458 нм, длинами 1,051, 0,920 и 0,897 нм и дипольными моментами  $5,29 \cdot 10^{-30}$ ,  $5,36 \cdot 10^{-30}$ ,  $5,29 \cdot 10^{-30}$  Кл·м соответственно [6].

## SUMMARY

*Within the Lorenz scheme it is proved that the appearance of a coherent connection at the internal structural level results in the spontaneous decrease of a liquid viscosity. We showed the systems in which such behaviour is possible.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хакен Г. Синергетика.- М.: Мир, 1980.- 404 с.
2. Чолпан П.Ф., Сперкач В.С., Гаркуша Л.Н. Исследование распространения ультразвуковых волн в изовязкостных растворах *n*-парафинов//Сб.: Физика жидкого состояния.- Киев: Изд-во КГУ, 1981.- Вып. 9.- С. 79-82.
3. Рощина Г.П., Кинзерская Г.П., Юрилова Д.К. и др. Акустические характеристики и другие свойства дифенила и его производных//Сб.: Физика жидкого состояния.- Киев: Изд-во КГУ, 1981.- Вып.9.- С. 83-89.
4. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел.- М.: Высшая школа, 1980.- 328 с.
5. Краткая химическая энциклопедия.Т.1/Под ред. И.Л. Кнунянц, Г.Я. Бахаровского, А.И. Бусева и др. - М.: Советская энциклопедия, 1961.- 1262 с.
6. Справочник химика.Т.1/ Под ред. Б.П. Никольского, О.Н. Григорова, М.Е. Позина и др.- М.- Л.: Химия, 1965.- 1168 с.
7. Сперкач В.С., Шахпаронов М.И. Акустическая дисперсия в бутиловых спиртах и кинетика процесса перестройки их структуры//Сб.: Физика и физико-химия жидкостей.- М.: Изд-во МГУ, 1976.- Вып.3.- С. 64-86.

*Поступила в редколлегию 3 июля 1995 года*