

перегулярные колебания со ср. частотой $1/\tau_0$, близкой к частотам колебаний частиц в кристаллах, и амплитудой, определяемой размерами «свободного объёма», предоставленного данной частице её соседями. Центр колебаний определяется флуктуирующим полем соседних частиц и смещается вместе с ними, поэтому, в отличие от кристалла, положения равновесия в Ж. временны, неустойчивы: частицы в Ж. перемещаются путём более или менее редких скачков с преодолением потенц. барьера, разделяющего два возможных положения частицы. В случае несферич. молекул кроме колебаний и скачков должны учитываться вращения частиц и вращат. колебания вокруг связи (для жёстких молекул) и внутр. движения молекул с внутр. степенями свободы.

В том случае, когда тепловая энергия молекул становится сравнимой с энергией активации, необходимой для изменения ориентации молекул, вращат. движение может приобретать характер свободного вращения. Различия между вращат. и поступат. движениями в Ж. состоит в том, что при скачкообразных изменениях равновесной ориентации молекулы (если они достаточно малы) могут поворачиваться на большие углы, тогда как при изменениях равновесных положений центр тяжести молекул всегда перемещается на малые расстояния ($\sim 10^{-8}$ см). Для больших молекул и комплексов применимы представления о диффузионном характере вращат. движений, при к-ром вращения состоят из множества случайных поворотов на очень малые углы около некого направления в пространстве, к-рое само медленно мещается. Время τ свободной жизни молекулы во временном положении равновесия между двумя активир. скачками связано с τ_0 соотношением:

$$\tau \sim \tau_0 \exp(W/kT), \quad (2)$$

где W — энергия активации. Ср. период колебаний молекул $\tau_0 \sim 10^{-12}$ с, время $\tau > \tau_0$ и зависит от природы Ж. и от отношения W/kT . Для Ж. с низкой вязкостью $\tau \sim 10^{-11}$ с и растёт с ростом вязкости, достигая часов и даже суток (у стёкол).

Свойства жидкостей. Непрерывно и в большом числе совершающиеся переходы из одного положения равновесия в другое обеспечивают сильно выраженную самодиффузию частиц Ж., а также осн. её свойство — текучесть. Под действием постоянной внеш. силы проявляется преим. направленность скачков частиц Ж. вдоль действия силы, т. е. возникает поток частиц в этом направлении. Если величина приложенной силы мала, то частота скачков $1/\tau$ не изменяется. Существенно статистич. механизм этого процесса приводит к пропорциональности потока приложенной силе и, следовательно, конечности величины вязкости (обратной величине текучести).

Под действием переменной силы с периодом, намного меньшим τ , поведение Ж. резко меняется: механизм текучести не успевае проявиться и проявятся упругие её свойства. При этом возникают не только деформации типа сжатие — растяжение, но и сдвиговые упругие деформации. Действие значит. по величине сил в течение очень короткого промежутка времени может привести к нарушению прочности Ж.: появлению трещин, разломов и т. д. Подобные явления в Ж., связанные с её упругостью и прочностью, экспериментально наблюдаются и сравнительно хорошо изучены. В том случае, когда характерные времена движения Ж. много больше τ , она течёт.

Обычно упругие деформации в Ж. происходят адиабатически, т. к. теплопроводность их мала (исключение составляют *жидкие металлы*). Ж. могут выдерживать очень большие растягивающие усилия (порядка сотен атмосфер), не испытывая разрыва, если эти усилия сводятся к всестороннему отрицат. давлению, исключающему возможность течения (напр., при охлаждении сосуда, полностью заполненного жидкостью, если коэф. расширения Ж. больше коэф. расширения вещества сосуда).

Механич. свойства Ж. описываются набором *сохранения законов* (числа частиц, импульса и энергии). Записанные в локальной форме эти законы представляют собой систему ур-ний в частных производных — ур-ний гидродинамики.

Феноменологич. описание термодинамич. свойств содержится в ур-нии состояния $p=f(n, T)$, причём наряду со строгими ур-ниями состояния (см. ниже) существует большое число полумпирич. ур-ний (наиб. простое из к-рых — *Ван-дер-Ваальса уравнение*). Ур-ние состояния позволяет вычислить термодинамич. характеристики Ж.: теплоёмкость, сжимаемость и т. д.

Статистическая теория жидкостей. Равновесные свойства Ж. полностью описываются набором ф-ций распределения $F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)$, описывающих плотности вероятности нахождения частиц в точках $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s$. [В частном случае $s=2$, $F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)=G(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)$.] Физ. свойства Ж. (давление p , плотность энергии ε , сжимаемость) в случае парного и центрального взаимодействия между частицами выражаются только через $G(\mathbf{r})$: давление

$$p(n, T) = nkT - \frac{2\pi n^2}{3} \int_0^\infty \Phi'(\mathbf{r})G(\mathbf{r}; n, T) r^3 dr; \quad (3)$$

плотность энергии

$$\varepsilon(n, T) = \frac{3}{2} nkT + 2\pi n^2 \int_0^\infty \Phi(\mathbf{r})G(\mathbf{r}; n, T) r^2 dr; \quad (4)$$

сжимаемость

$$kT \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_T = 1 + 4\pi n \int_0^\infty [G(\mathbf{r}; n, T) - 1] r^2 dr \quad (5)$$

[$\Phi(\mathbf{r})$ — потенциал парного взаимодействия]. При наличии в Ж. многочастичного взаимодействия термодинамич. характеристики кроме $G(\mathbf{r})$ будут содержать старшие ф-ции распределения. Формализм ф-ций распределения развит Н. Н. Боголюбовым, М. Борном (M. Born), Дж. Грином (G. Green) и Дж. Г. Кирквудом (J. G. Kirkwood). Парное взаимодействие характерно для *гелия жидкого*. В жидких металлах неурное взаимодействие ионов приводит к многочастичным силам, зависящим от плотности.

Ф-ции F_s удовлетворяют системе ур-ний Боголюбова — Борна — Грина — Кирквуда — Ивоиа (ББГКИ; см. *Боголюбова уравнение*). Сложность решения этой системы интегро-дифференциальных ур-ний состоит в том, что в ур-ние для F_s входит ф-ция F_{s+1} , т. е. уравнения являются зацепляющимися. Они не имеют точных решений и решаются с помощью разл. приближённых методов. Для газа решение находится разложением в степенной ряд по плотности. Интегрирование этих рядов с использованием (3), (4) и (5) даёт соответствующие вириальные разложения. Для плотных Ж. применяются суперпозиц. приближение, в к-ром иск-рая ф-ция F_s представляется в виде произведения или суммы произведений ф-ций с меньшими номерами. При этом система ур-ний ББГКИ становится конечной. Наиб. распространено приближение Кирквуда

$$F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = G(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)G(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_3)G(\mathbf{r}_3-\mathbf{r}_1), \quad (6)$$

к-рое приводит к замкнутому ур-нию для $G(\mathbf{r})$; решения этого ур-ния для разл. плотностей и темп-р хорошо изучены и качественно правильно описывают поведение $G(\mathbf{r})$. Однако результаты, полученные *молекулярной динамикой методом* и *Монте-Карло методом*, свидетельствуют о неудовлетворительности суперпозиц. приближения. Наиб. успешно структура и термодинамич. свойства Ж. описываются с помощью *Перкуса — Йевика уравнения* (ПЙ); если воспользоваться *Орнштейна — Цернике уравнением*

$$c(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) - 1 - n \int [G(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1) - 1]c(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad (7)$$