

И.И. Наркевич, профессор; А.В. Жаркевич, ассистент; П.П. Казаков, студент

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОДНОМЕРНОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ОДНООСНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛЛА

The question of statistical description of the structure of the deformed crystal is considered in this article. The closed integral equation for potentials of average forces was used for it. The nonlinear integral equation for potential of average forces in the case of one-dimension statistical model was obtained.

В последнее время появилась возможность построения статистической теории деформированных кристаллических решеток с дефектами [1], для которых в принципе не могут быть применены традиционные методы теории упругости, в основании которой лежит понятие сплошной, т.е. модельной, среды. Поэтому ее применение ограничено областью малых деформаций, за пределами которой лежит нерешенная проблема описания нелинейной деформации реальных тел (с дефектами) с учетом их *пластичности* и фактическим *отсутствием сплошности* материала. Если в качестве конечной цели рассматривать построение способа описания деформированных реальных тел (в кристаллическом и аморфном состояниях), то на этом пути необходимо решить ряд исходных проблем принципиального характера [1].

1. Учет *дискретности* материала и связанное с этим *отсутствием сплошности*, по крайней мере на самом нижнем микроскопическом уровне теоретического описания.

2. Учет *изменения структуры* деформируемой среды по мере увеличения деформации, накопления дефектов разного типа и связанное с этим "производство" энтропии тела.

3. Расчет свободной энергии деформированного тела, которая, помимо потенциальной энергии деформации (*силовой фактор*), учитывала бы структурные особенности материала (*энтропийный фактор*).

Поскольку поставленные проблемы относятся к области статистической физики, то для их решения надо привлекать современные статистические подходы, такие, как метод коррелятивных функций БГКИ, метод условных распределений профессора Ротта Л.А. и вариационный метод термодинамических потенциалов, одновременное использование которых позволило разработать двухуровневое молекулярно-статистическое описание неоднородных систем [2], в том числе и кристаллов с дефектами.

Рассматривая вопрос о статистическом описании структуры деформированного кристаллического образца, воспользуемся замкнутым интегральным уравнением для потенциалов φ_{lm} средних сил неоднородной деформированной среды [2], которое получено в результате обрыва бесконечной цепочки интегродифференциальных уравнений для коррелятивных функций F_{11} метода условных распределений [3] с одночастичным заполнением молекулами элементарных ячеек объемом ω (с учетом наличия $N_e = M - N$ вакантных узлов в решетке из M узлов и N молекул [4-7]):

$$n_l^a \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \varphi_{lm}(q_l)\right\} = n_{lm}^{aa} \int_{\omega_m} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \Phi(\tilde{\eta}_m)\right\} \hat{F}_{11}^*(q_m) dq_m + \\ + n_{lm}^{ae} \int_{\omega_l} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \varphi_{lm}(q_l)\right\} \hat{F}_{11}^*(q_l) dq_l. \quad (1)$$

Здесь Φ – парный межмолекулярный потенциал Леннард-Джонса, r_{lm} – радиус-вектор взаимного положения двух молекул в ячейках ω_l и ω_m деформированного образца, n_l^a – числа заполнения ячеек ω_l ($l = 1, 2, \dots, M$), $\theta = kT$, а \hat{F}_{11}^* – вспомогательные нормированные на единицу функции, с помощью которых проводится усреднение по положениям молекулы в ячейках ω_l и ω_m ($q_l \subset \omega_l$, $q_m \subset \omega_m$). Эти функции выражаются через искомые потенциалы средних сил:

$$\hat{F}_{11}^*(q_m) = \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{k \neq l, m}^M \Phi_{mk}(q_m)\right\} / \int_{\omega_m} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{k \neq l, m}^M \Phi_{mk}(q_m)\right\} dq_m. \quad (2)$$

По физическому смыслу числовое значение n_{lm}^{aa} определяет вероятность того, что в ячейках ω_l и ω_m находится по одной молекуле, а $n_{lm}^{a\epsilon}$ определяет вероятность заполнения ячейки ω_l при условии, что ячейка ω_m пустая (вакантная). Следовательно, величины n_{lm}^{aa} и $n_{lm}^{a\epsilon}$ являются двухъячеечными аналогами чисел заполнения n_l^a и $n_l^\epsilon = 1 - n_l^a$ (n_l^ϵ – числа заполнения ячеек квазичастицами – вакансиями). Их можно трактовать как вероятностные функции целочисленных аргументов l и m , которые удовлетворяют условию нормировки вида ($n_l = n_l^a$):

$$n_{lm}^{aa} + n_{lm}^{a\epsilon} = n_l \quad (l, m = 1, 2, \dots, M). \quad (3)$$

Применение метода множителей Лагранжа при решении проблемы нормировки коррелятивных функций многокомпонентного кристалла с дефектами позволило получить явное выражение для вероятностных функций $n_{lm}^{\mu\nu}$ (μ, ν – индексы, определяющие сорт частиц многокомпонентной системы, в том числе и вакансий ($\mu, \nu = \epsilon$)). Например, в случае рассматриваемой здесь чистой системы из N молекул – частиц сорта a ($\mu, \nu = a$), распределенных по M ячейкам решетки, получаются следующие выражения[4]:

$$n_{lm}^{a\epsilon} = \frac{1}{2} \left\{ \left[n_m^a - n_l^a - z_{lm}^{-1} \right] + \sqrt{\left[n_m^a - n_l^a - z_{lm}^{-1} \right]^2 + 4n_l^a n_m^a z_{lm}^{-1}} \right\}, \quad (4)$$

$$z_{lm} = \left\langle \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \Phi_{lm}^{(a)}(q_l)\right\} \right\rangle_l - 1. \quad (5)$$

В последнем выражении, определяющем вспомогательный функционал z_{lm} , угловыми скобками $\langle \dots \rangle_l^1$ обозначено усреднение по координатам молекулы в ячейке ω_l с помощью функции $\hat{F}_{11}^*(q_l)$, которая имеет вид, аналогичный (2). А именно:

$$\left\langle \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \Phi_{lm}^{(a)}(q_l)\right\} \right\rangle_l^1 = \int_{\omega_l} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \Phi_{lm}^{(a)}(q_l)\right\} \hat{F}_{11}^*(q_l) dq_l. \quad (6)$$

Усредняемая в (6) функция сама выражается интегральным образом через потенциал Φ прямого взаимодействия двух частиц, каждая из которых распределена в преде-

лах своей микроячейки ($q_l \subset \omega_l$, $q_m \subset \omega_m$) в соответствии с искомыми коррелятивными функциями F_{11} – приближения для системы с вакантными микроячейками [2]:

$$\exp\left\{-\frac{1}{\theta} \varphi_{lm}^{(a)}(q_l)\right\} = \int_{\omega_l} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \Phi(\tilde{r}_{lm})\right\} \hat{F}_{11}^*(q_m) dq_m. \quad (7)$$

Из приведенных выражений видно, что функционал z_{lm} , зависящий от взаимного расположения центров ячеек ω_l и ω_m и полей чисел заполнения n_k и компонент $\lambda_k^{\alpha\beta}$ тензора деформации ($k=1,2,\dots,M$), является аналогом функции Майера

$$f = \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \Phi(r)\right\} - 1, \quad (8)$$

которая широко используется в статистической физике слабо неидеальных газов при выполнении групповых разложений для конфигурационного интеграла или свободной энергии. В данном подходе, как видно из выражений (6,7), функционал z является средним значением функции Майера, которая усреднена с помощью функций $\hat{F}_{11}^*(q_l)$ и $\hat{F}_{11}^*(q_m)$ по положениям молекул в ячейках ω_l и ω_m соответственно.

Если одноячеечные числа заполнения n_l^μ ($\mu = a, v$) рассматривать как одночастичные функции дискретного распределения молекул и вакансий по ячейкам ω_l в объеме V , то двухъячеечные числа заполнения $n_{lm}^{\mu\nu}$ ($\mu, \nu = a, v$) следует считать двухчастичными функциями дискретного распределения молекул ($\mu, \nu = a$) и вакансией ($\mu, \nu = v$). Тогда выражение (4) показывает, что старшая (двухъячеечная) вероятностная функция n_{lm}^{av} является функционалом от младшей (одноячеечной) функции n_l^μ , поскольку аналог функции Майера для конденсированной среды

$$z_{lm} = \int_{\omega_l} \int_{\omega_m} f(\tilde{r}_{lm}) \hat{F}_{11}^*(q_l) \hat{F}_{11}^*(q_m) dq_l dq_m \quad (9)$$

выражается через искомые потенциалы φ средних сил, которые, согласно интегральному уравнению (1), функционально зависят от поля одноячеечной вероятностной функции n_l^a ($n_l^v = 1 - n_l^a$).

Таким образом, система интегральных уравнений (1-7) устанавливает функциональную зависимость потенциалов средних сил от полей одноячеечных чисел заполнения n_l^μ , а также от поля тензора деформации $\hat{\Lambda}$. Решение этой системы определяет одно- и двухчастичные функции распределения частиц и вакансий. Например, функции распределения одной или двух молекул в окрестности узлов кристаллической решетки имеют следующий вид:

$$\hat{F}_{11}(q_l) = \frac{n_l}{Q_l^a} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{k \neq l}^M \varphi_{lk}(q_l)\right\}, \quad (10)$$

$$\hat{F}_{11}^{(1)} = \frac{n_{lm}^{aa}}{Q_{lm}^{aa}} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi(\tilde{r}_{lm}) + \sum_{k \neq l, m}^M \varphi_{lk}(q_l) + \sum_{k \neq l, m}^M \varphi_{mk}(q_m) \right] \right\}. \quad (11)$$

Здесь функционалы Q_l^a и Q_{lm}^{aa} являются нормировочными константами для этих функций:

$$Q_l^a = \int_{\omega_l} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{k \neq l}^M \varphi_{lk}(q_l) \right\} dq_l, \quad (12)$$

$$Q_{lm}^{aa} = \int_{\omega_l} \int_{\omega_m} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi(\tilde{r}_{lm}) + \sum_{k \neq l, m}^M \varphi_{lk}(q_l) + \sum_{k \neq l, m}^M \varphi_{mk}(q_m) \right] \right\} dq_l dq_m. \quad (13)$$

Для статистического моделирования однородного одноосного растяжения - сжатия рассмотрим линейную цепочку, содержащую M узлов.

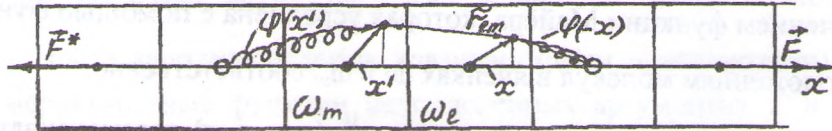


Рис. Схема расположения узлов с занятыми (черные кружочки) и вакантными (светлые кружочки) узлами. $R = R_0(1 + \lambda)$, где R - параметр деформированной решетки, R_0 - параметр недеформированной решетки

В состоянии однородного растяжения с относительной деформацией $\lambda_l = \lambda$ при $n_l^a = n_a$ ($l = 1, 2, \dots, M$) (рис.) система уравнений (1) в приближении взаимодействия только ближайших соседей преобразуется к следующему виду (x и x' - координаты молекул, отсчитываемые от центров своих ячеек):

$$n_a e^{-\varphi(x)} \cong n_{lm}^{aa} \frac{\int_{\omega_m} e^{-\Phi(\tilde{r})} e^{-\varphi(x')} dx'}{\int_{\omega_m} e^{-\varphi(x')} dx'} + n_{lm}^{av} \frac{\int_{\omega_l} e^{-\varphi(x)} e^{-\varphi(-x)} dx}{\int_{\omega_l} e^{-\varphi(-x)} dx}. \quad (14)$$

Здесь для сокращения записи (и в последующих соотношениях) используются переопределенные потенциалы, включающие в себя температуру, а именно:

$$\varphi(x) = \frac{1}{\theta} \varphi_{lm}(q_l), \quad \Phi(\tilde{r}) = \frac{1}{\theta} \Phi(\tilde{r}_{lm}).$$

Поскольку рассматривается однородная деформация цепочки, то функциональное выражение (4) упрощается для всех пар соседних ячеек:

$$n_{av} = \frac{1}{2Z} \left(-1 + \sqrt{1 + 4n_a n_{\theta z}} \right), \quad (15)$$

где, согласно (1-7),

$$z \equiv \left\langle e^{-\varphi^a(x)} \right\rangle_l^1 - 1 = \left\langle e^{-\varphi(x)} \right\rangle_l^1 - 1.$$

Применим метод последовательных приближений и учтем, что концентрация вакансий в объеме кристалла мала ($n_g = 1 - n_a \leq 10^{-3}$ вдали от линии плавления), поэтому разложим (15) в ряд и ограничимся первыми членами разложения по $y = 4n(1-n)z$ (здесь и далее полагаем $n_a \equiv n$):

$$n_{av} \equiv n(1-n)[1 - n(1-n)z]. \quad (16)$$

В качестве первого шага использования метода итераций при решении интегрального уравнения (14) учтем, что $n_{aa} = n - n_{av} \gg n_{av}$, поэтому в правой части (14) можно пренебречь вторым слагаемым и переписать его в виде, соответствующем первой итерации с пробной функцией $\varphi_0(x)$, подставленной в правую часть интегрального уравнения. Тогда для потенциала средних сил $\varphi_1(x)$ получим

$$e^{-\varphi_1(x)} \equiv \frac{n_{aa}}{n} \frac{\int_{-R_0/2}^{R_0/2} e^{-\Phi(\tilde{r})} e^{-\varphi_0(x')} dx'}{\int_{-R_0/2}^{R_0/2} e^{-\varphi_0(x')} dx'}. \quad (17)$$

Уравнение (17) все еще остается достаточно сложным, поскольку оно сильно нелинейное и, более того, искомый потенциал $\varphi_1(x)$ зависит от концентрации n и относительной деформации λ , от которой, в свою очередь, зависит взаимное расстояние \tilde{r} для двух молекул, находящихся вблизи соседних узлов, деформированной цепочки из M узлов (R_0 - расстояние между соседними узлами недеформированной решетки):

$$\tilde{r} \equiv (R_0 + x - x')(1 + \lambda), \quad \lambda \equiv \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0}. \quad (18)$$

Учитывая, что при разработке нового научного направления всегда желательно иметь точно решаемую модельную задачу, допускающую ее аналитическое исследование с последующим уточнением и обобщением результатов, разложим потенциалы $\varphi_0(x')$, $\varphi_1(x)$ и $\Phi(\tilde{r})$ в ряд по отклонениям x и x' молекул от центров своих ячеек недеформированной кристаллической решетки и ограничимся тремя первыми членами разложения, что соответствует приближению Гаусса для коррелятивных функций распределения молекул в статистическом подходе:

$$\begin{aligned} \varphi_0(x') &\approx \varphi_0 + \alpha_0 x' + \beta_0 x'^2, \quad \varphi_1(x) \approx \varphi_1 + \alpha_1 x + \beta_1 x^2, \\ \Phi(\tilde{r}) &\approx \Phi_0 + a(x - x') + b(x - x')^2, \end{aligned} \quad (19)$$

где коэффициенты разложения потенциала Леннард-Джонса, зависящие от деформации λ , имеют следующий вид:

$$\Phi_0 = \Phi(R) = \frac{4}{\Theta} \left(\frac{1}{R_0^{12}(1+\lambda)^{12}} - \frac{1}{R_0^6(1+\lambda)^6} \right),$$

$$a = \frac{d\Phi(R)}{dR}(1+\lambda) = -\frac{24}{\Theta} \left(\frac{2}{R_0^{13}(1+\lambda)^{12}} - \frac{1}{R_0^7(1+\lambda)^6} \right),$$

$$b = \frac{d^2\Phi(R)}{dR^2}(1+\lambda)^2 = \frac{12}{\Theta} \left(\frac{26}{R_0^{14}(1+\lambda)^{12}} - \frac{7}{R_0^8(1+\lambda)^6} \right). \quad (20)$$

Выполненное разложение потенциалов (после их подстановки в интегральное уравнение (17)) позволяет при вычислении интегралов воспользоваться известным справочным табличным интегралом [8]:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(qx+px^2)} dx = \sqrt{\frac{\pi}{p}} e^{q^2/4p}, \quad p > 0. \quad (21)$$

Для этого нужно интегрирование в пределах каждой ячейки заменить интегрированием в бесконечных пределах, а это допустимо, поскольку, как известно, функции распределения молекул в кристаллическом состоянии сильно локализованы вблизи узлов решетки, так что среднеквадратичное отклонение составляет порядка 10% от параметра решетки, т. е. $\sqrt{\langle x^2 \rangle} \sim 0.1R_0$. После такого вычисления интегралов в правой части (17) и приравнивания коэффициентов при одинаковых степенях x получим систему трансцендентных уравнений для искоемых коэффициентов разложения потенциала φ_1 :

$$\varphi_1 = \Phi_0 + \frac{\alpha_0^2}{4\beta_0} - \frac{(\alpha_0 - a)^2}{4(b + \beta_0)} - \ln \left(\frac{n_{aa}}{n_l^a} \sqrt{\frac{\beta_0}{b + \beta_0}} \right), \quad \alpha_1 = a + \frac{b(\alpha_0 - a)}{(b + \beta_0)},$$

$$\beta_1 = b - \frac{b^2}{(b + \beta_0)}, \quad n_{aa} = n - n_{av} \approx n^2 [1 + (1 - n)^2 z]. \quad (22)$$

Функция \hat{F}_{11} распределения молекулы вблизи узла и вспомогательная функция \hat{F}_{11}^* имеют следующий вид:

$$\hat{F}_{11}(x) = n \frac{e^{-(\varphi_1 + \alpha_1 x + \beta_1 x^2)} e^{-(\varphi_1 - \alpha_1 x + \beta_1 x^2)}}{Q} = n \sqrt{\frac{2\beta_1}{\pi}} e^{-2\beta_1 x^2},$$

$$\hat{F}_{11}^*(x) = \frac{e^{-(\varphi_1 + \alpha_1 x + \beta_1 x^2)}}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\varphi_1 + \alpha_1 x + \beta_1 x^2)} dx} = \sqrt{\frac{\beta_1}{\pi}} e^{-(\alpha^2/4\beta_1)} e^{-(\alpha_1 x + \beta_1 x^2)}. \quad (23)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Наркевич И.И. Построение нелокальной статистической теории деформированных кристаллов с дефектами, проблемы и перспективы решения // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информатики. – Минск, 2000. Вып. VIII. – С. 93-97.
2. Наркевич И.И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред. Дис. д-ра физ.-мат. наук. – СПб.: СПГУ, 1993. – 242 с.

3. Ротт Л.А. Статистическая теория молекулярных систем. – М.: Наука, 1979.
4. Наркевич И.И. Метод множителей Лагранжа в проблеме нормировки коррелятивных функций многокомпонентного кристалла с дефектами // Высокочистые вещества. 1990. № 1. – С. 67-75.
5. Наркевич И.И. Статистическое изучение релаксации кристаллической решетки в окрестности дефектов различной природы // Весті АН БССР. Сер. фіз.-мат. навук. – Минск, 1988. № 5. – С. 86-92.
6. Narkevich I.I. A statistical study of the defect crystal lattice relaxation // Physica A. 1988. № 150. – P. 659-671.
7. Наркевич И.И., Жаркевич А.В. Молекулярно-статистическое описание неоднородно деформированных образцов. 1. Постановка задачи и метод ее решения // Инженерно-физический журнал. 2000. Т. 73. № 6. – С. 1313-1319.
8. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. – М.: Наука, 1971.

УДК 539.311

И.И. Наркевич, профессор; А.В. Жаркевич, ассистент

РАСЧЕТ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ОДНОМЕРНОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ОДНООСНОГО РАСТЯЖЕНИЯ - СЖАТИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛЛА

The expression for a free energy of the deformed linear of knot chain of the one-dimension crystal was obtained in this article. The calculation and analysis of dependence of a free energy and distribution functions of particles near the microcell knot from relative deformation at difference temperatures and concentrations was made.

Воспользуемся общим функциональным статистическим выражением [1,2] для свободной энергии неоднородной многокомпонентной системы молекул сортов μ . Применим его к разрабатываемой статистической модели одноосного растяжения-сжатия [3]. Для этого рассмотрим линейную цепочку из M узлов, по которым равномерно распределены N молекул. Поэтому узлы цепочки с вероятностью $n_a = N/M$ заняты молекулами (частицами сорта $\mu = a$). Вакантные узлы рассматриваются как узлы, занятые с вероятностью $n_b = 1 - n_a$ фиктивными частицами сорта $\mu = b$. Поскольку при однородной деформации цепочки поле относительной деформации $\lambda_l = \lambda = \text{const}$ ($l = 1, 2, \dots, M$), то функционал свободной энергии превращается в функцию двух внутренних параметров (концентрации $n \equiv n_a$ и деформации λ), подлежащих определению путем варьирования свободной энергии при фиксированных значениях общего числа частиц N . Воспользовавшись результатами работы [4] (см. предыдущую статью этого сборника) и вычислив соответствующие интегралы в квадратичном приближении по отклонению x молекул от узлов (центров микроячеек метода условных распределений проф. Ротта Л.А. [5]), получим выражение для свободной энергии деформированной цепочки:

$$F \approx \Theta M \left[n \ln n + (1 - n) \ln(1 - n) + n^2 (1 - n)^2 z^2 \right] + \Theta M \left[\frac{n}{2} \left(\ln \left(\frac{\beta_1}{2\pi} \right) - \frac{\alpha_1^2}{\beta_1} \right) + \frac{n^2}{2} \left(1 + (1 - n)^2 z \right) \left(\ln 2 + 2\varphi_1 + \frac{\alpha_1^2}{2\beta_1} \right) \right], \quad (1)$$