УДК 539.311

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

ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИИ ТЕПЛОВЫХ ВАКАНСИЙ И СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ОДНОМЕРНОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛЛА

A variation equation was obtained which allows to calculate heat vacancies concentration and thermodynamic potentials, describing thermodynamic and mechanical properties of the one dimension statistical model of a molecular crystal deformation.

Ранее[1–3], в рамках двухуровневого молекулярно-статистического подхода [4, 5], была разработана статистическая модель одноосного деформирования молекулярного кристалла с тепловыми вакансиями. Она представляет собой молекулярную цепочку длиной L, состоящую из M узлов, по которым статистически распределены N молекул, взаимодействие которых описывается потенциалом Леннард – Джонса. Получены выражения для младших функций распределения частиц (молекул) и свободной энергии как функции концентрации $n = N/M$ и однородной микродеформации λ каждого звена цепочки длиной $R = L/M$, которые являются внутренними параметрами модели. Для определения равновесных значений параметров n и λ воспользуемся принципом экстремальности термодинамических потенциалов системы многих частиц. Учитывая сохранение числа N молекул в деформированной цепочке, выполним варьирование свободной энергии по n и λ при фиксированном значении молекулярной длины:

$$l = \frac{L}{N} = \frac{L \cdot M}{N \cdot M} = \frac{R}{n} = \frac{R_0(1+\lambda)}{n}, \quad \lambda = \frac{(R - R_0)}{R_0}, \tag{1}$$

т.е. для некоторого значения длины L цепочки. Здесь R_0 – длина недеформированного звена, играющего роль микроячейки; l – одномерный аналог молекулярного объема в трехмерных образцах. Выражение (1) является уравнением связи для внутренних параметров n и λ, поэтому далее λ будем считать зависимой от n переменной, т. е.

$$\lambda = (l/R_0)n - 1. \tag{2}$$

Полученное в [3] выражение для свободной энергии при условии $L=const$ перепишем в виде, удобном для последующего варьирования:

$$F(n,\lambda) = Lf/R, \tag{3}$$

$$f \cong \theta\left[n\ln n + (1-n)\ln(1-n) + n^2(1-n)^2 z^2\right] + \\ + \theta\left[\frac{n^2}{2}\left(1+(1-n)^2 z\right)\left(\ln 2 + 2\varphi_1 + \frac{\alpha_1^2}{2\beta_1}\right)\right]. \tag{4}$$

Входящие в это выражение величины φ_1, α_1 и β_1 являются коэффициентами разложения потенциалов средних сил, описывающих усредненное взаимодействие выделенной частицы с частицами, распределенными вблизи соседнего узла цепочки. Эти коэффициенты и функция z связаны с коэффициентами Φ_0, a и $в$ разложения потенциала Леннард – Джонса по малым отклонениям x частиц от своих узлов [3, 6, 7].

Проварьировав (3) по n с учетом уравнения связи (2),получим

$$\frac{\partial(f/R)}{\partial n}+\frac{\partial(f/R)}{\partial \lambda}\frac{d\lambda}{dn}=0, \tag{5}$$

где $dR/dn=l$ или $d\lambda/dn=l/R_0=(1+\lambda)/n$.

Далее примем во внимание тот факт, что концентрация вакансий, c=1–n, очень мала в кристаллическом состоянии (с порядка $10^{-5}-10^{-3}$) и воспользуемся приближением $\alpha_1=\alpha_0\cong a$ [3]. В результате система уравнений из [3–6] упрощается и преобразуется в замкнутую систему четырех уравнений относительно φ_1, β_1, β_0 и z:

$$\ln(\beta_1/2\pi)-a^2/\beta_1=0 \tag{6}$$

$$\varphi_1=\Phi_0+\frac{a^2}{4\beta_0}-\ln\left(n\sqrt{\frac{\beta_0}{(в+\beta_0)}}\right), \tag{7}$$

$$\beta_1=в-в^2/(в+\beta_0),\quad \beta_0=\frac{\beta_1 в}{в-\beta_1}, \tag{8}$$

$$z=\sqrt{\frac{1}{2}}\exp\left\{-\varphi_1+\frac{a^2}{4\beta_1}\right\}-1. \tag{9}$$

После вычисления производных $\partial(f/R)/\partial n$ и $\partial(f/R)/\partial\lambda$ с учетом выражения (4) и системы уравнений (6–9) и их подстановки в уравнение (5) запишем вариационное уравнение в явном виде:

$$\frac{\theta}{R}\left[-\frac{1}{n}\ln(1-n)+n\left(1-4n+3n^2\right)z^2+\frac{n}{2}\left(1+(1-n)^2z\right)\left(ln2+2\varphi_1+\frac{a^2}{2\beta_1}\right)+\right.$$

$$+2n^2(1-n)^2z\frac{\partial z}{\partial n}+\frac{n^2}{2}\left((1-n)^2\frac{\partial z}{\partial n}-2(1-n)z\right)\left(\ln2+2\varphi_1+\frac{a^2}{2\beta_1}\right)+$$

$$\left.+n^2\left(1+(1-n)^2z\right)\frac{\partial\varphi_1}{\partial n}\right]+\frac{\theta}{R_0 n}\left[n^2(1-n)^2\frac{\partial z}{\partial\lambda}\left(2z+\frac{1}{2}\left(\ln2+2\varphi_1+\frac{a^2}{2\beta_1}\right)\right)+\right.$$

$$\left.+\frac{n^2}{2}\left(1+(1-n)^2z\right)\left(2\frac{\partial\varphi_1}{\partial\lambda}+\frac{a}{\beta_1+a^2}\frac{\partial a}{\partial\lambda}\right)\right]=0. \tag{10}$$

Здесь

$$\frac{\partial z}{\partial n}=\sqrt{\frac{1}{2}}\frac{1}{n}\exp\left\{-\left(\varphi_1+\frac{a^2}{4\beta_1}\right)\right\},\quad \frac{\partial\varphi_1}{\partial n}=-\frac{1}{n}, \tag{11}$$

а производные по λ от $\varphi_1=\varphi_1(\Phi_0,a,в,\beta_0)$ и $z=z(\varphi_1,a,\beta_1)$ представим следующим образом:

$$\frac{\partial\varphi_1}{\partial\lambda}=\frac{\partial\Phi_0}{\partial\lambda}+\frac{\partial\varphi_1}{\partial a}\frac{\partial a}{\partial\lambda}+\frac{\partial\varphi_1}{\partial в}\frac{\partial в}{\partial\lambda}+\frac{\partial\varphi_1}{\partial\beta_0}\frac{\partial\beta_0}{\partial\lambda}, \tag{12}$$

$$\frac{\partial z}{\partial\lambda}=\frac{\partial z}{\partial\varphi_1}\frac{\partial\varphi_1}{\partial\lambda}+\frac{\partial z}{\partial a}\frac{\partial a}{\partial\lambda}+\frac{\partial z}{\partial\beta_1}\frac{\partial\beta_1}{\partial\lambda}, \tag{13}$$

где

$$\frac{\partial\varphi_1}{\partial a}=\frac{a}{2\beta_0},\qquad \frac{\partial\varphi_1}{\partial в}=\frac{1}{2(в+\beta_0)},\qquad \frac{\partial\varphi_1}{\partial\beta_0}=-\frac{в}{2\beta_0(в+\beta_0)}-\left(\frac{a}{2\beta_0}\right)^2 \tag{14}$$

$$\frac{\partial\Phi_0}{\partial\lambda}=\frac{24}{\theta}\left(-\frac{2}{R_0^{12}(1+\lambda)^{13}}+\frac{1}{R_0^{6}(1+\lambda)^{7}}\right), \tag{15}$$

$$\frac{\partial a}{\partial\lambda}=-\frac{144}{\theta}\left(-\frac{4}{R_0^{13}(1+\lambda)^{13}}+\frac{1}{R_0^{7}(1+\lambda)^{7}}\right), \tag{16}$$

$$\frac{\partial в}{\partial\lambda}=\frac{72}{\theta}\left(-\frac{52}{R_0^{14}(1+\lambda)^{13}}+\frac{7}{R_0^{8}(1+\lambda)^{7}}\right). \tag{17}$$

$$\frac{\partial\beta_0}{\partial\lambda}=\frac{2a\beta_1(в+\beta_0)^2}{(\beta_1+a^2)в^2}\frac{\partial a}{\partial\lambda}-\left(\frac{\beta_0}{в}\right)^2\frac{\partial в}{\partial\lambda}. \tag{18}$$

$$\frac{\partial z}{\partial\varphi_1}=-(z+1),\qquad \frac{\partial z}{\partial a}=-\frac{a}{2\beta_1}(z+1),\qquad \frac{\partial z}{\partial\beta_1}=\left(\frac{a}{2\beta_1}\right)^2(z+1) \tag{19}$$

$$\frac{\partial\beta_1}{\partial\lambda}=\left(\frac{2a\beta_1}{a^2+\beta_1}\right)\frac{\partial a}{\partial\lambda}. \tag{20}$$

Заметим, что при вычислении производной $\partial\beta_1/\partial\lambda$ выполнено неявное дифференцирование трансцендентного уравнения (6).

С учетом явных выражений для производных (11–20) вариационное уравнение (10) представляет собой достаточно сложное нелинейное уравнение, для численного решения которого будет использоваться программный продукт «Математика 3.0». Тем самым будет завершена вся намеченная комплексная программа по статистическому моделированию процесса деформирования молекулярной цепочки (одномерная модель одноосного растяжения – сжатия) с учетом взаимодействия между ближайшими соседями в цепочке и коррелированного распределения частиц и вакансий по узлам цепочки с одновременным расчетом в приближении Гаусса функции распределения частиц вблизи узлов цепочки.