

Сб. Применение ультраакустики
к исследованию веществ,
Вып. 23, 1968.
изд. МОНИ, Москва

В. Б. НЕМЦОВ, Л. А. РОТТ

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ УПРУГИХ СВОЙСТВ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Теоретические исследования упругих свойств конденсированной фазы в кристаллическом состоянии главным образом опираются на динамические методы теории кристаллической решетки [1]. Статистика в этом случае базируется на модели кристалла в виде системы независимых осцилляторов, а при учете ангармонизма также используется усреднение на основе гармонического приближения.

Статистические же методы, основанные на использовании коррелятивных (частичных) функций распределения, привлекаются еще в недостаточной мере. Между тем применимость их в микроскопической теории упругости должна быть несомненной. В общем виде это было показано на примере расчета модулей упругости жидкостей с помощью известных одноиндексных коррелятивных функций [2, 3]. К сожалению, выход к конечным результатам все еще наталкивается на принципиальные трудности из-за незнания явного вида функций распределения.

В работах [4] были введены другие частичные функции распределения, пригодные для изучения конденсированных систем. Ниже показана возможность их использования в теории упругих свойств конденсированных систем как в жидкой, так и в твердой фазах и, в частности, для установления температурной зависимости модулей упругости простых жидкостей.

В отличие от частичных функций распределения, определяющих безусловные вероятности конфигураций отдельных групп частиц, используются частичные функции распределения, выражающие условные вероятности: некоторая конфигурация произвольной группы частиц в одной ячейке системы сопровождается определенным набором конфигураций в

других ячейках (объем ячейки равен молекулярному объему).

Для описания отдельных состояний вводится последовательность двухиндексных и трехиндексных функций распределения.

Двухиндексная функция $F_{sk}(q^1, \dots, q^s)$ ($s=0, 1, \dots, n; n \leq N; k=1, 2, \dots, n; s \leq k$) выражает плотность вероятности того, что произвольная группа s молекул, находящихся в одной ячейке, расположена около точек q^1, \dots, q^s при условии, что остальные частицы распределены так, что в любой другой ячейке можно обнаружить не больше « k » частиц. Трехиндексная функция $F_{sk}^{(p)}(q^1, \dots, q^{s+p})$ есть плотность вероятности того, что в произвольной ячейке v_i , за исключением избранной v_i , содержащей p произвольных частиц около координат q^1, \dots, q^p , будет s частиц вблизи точек q^{p+1}, \dots, q^{p+s} , а в остальных ячейках не больше « k » частиц в каждой из них.

Отличительной чертой метода условных распределений является принципиальная возможность вычисления конфигурационного интеграла по введенным двухиндексным функциям распределения. Для конденсированных сред вычисление конфигурационного интеграла может быть ограничено первыми тремя функциями. Они отвечают тем состояниям системы, которые вносят основной вклад в статистическую сумму. Это нашло свое подтверждение при рассмотрении жидкостей и сжатых газов. Представляет интерес исследовать такую же возможность и для твердой фазы, в частности, на примере рассматриваемой ниже задачи.

Для этого установим прежде всего распределение частиц некоторых типов идеальных кристаллических решеток по ячейкам метода условных распределений.

Рассмотрим объемноцентрированную и гранецентрированную кубические решетки, а также гексагональную решетку с плотной упаковкой частиц. Так как для о.ц.к. решетки число частиц, относящихся к параллелепипеду Браве, равно 2, для т.ц.к. решетки-4, для гексагональной плотной упаковки-6, то объем, приходящийся на одну частицу, как известно, можно записать $v = \frac{a^3}{2}$, $v = \frac{a^3}{4}$ и $v = \frac{\sqrt{2}}{2} a^3$ соответственно для перечисленных выше типов решеток (a — параметр решетки).

В качестве ячейки метода условных распределений примем кубическую ячейку, равную молекулярному объему.

Сторона куба будет равна соответственно $\frac{a}{\sqrt[3]{2}}$, $\frac{a}{\sqrt[3]{4}}$ и

$a\sqrt[3]{\frac{V_2}{2}}$. Объем физической системы представляется системой примыкающих друг к другу без образования пустот кубических ячеек.

Возникает задача о расположении в этой системе кубических ячеек частиц, принадлежащих решеткам разных типов. Для решения такой задачи выбираем систему прямоугольных декартовых координат с началом в одном из узлов системы кубических ячеек. Оси координат совпадают с ребрами кубика. Одну из частиц решетки расположим в центре ячейки. Вычислим координаты узлов системы кубических ячеек и координаты частиц, относящихся к той или иной кристаллической решетке.

Сравнивая координаты частиц и узлов, устанавливаем принадлежность частиц к той или иной молекулярной ячейке и распределение частиц по всей системе ячеек.

Так частицы объемноцентрированной кубической решетки в 64-х ячейках метода условных распределений распределены таким образом, что 38 ячеек содержат по одной частице, в 8 ячейках находятся по две частицы, 18 ячеек пусты. Максимальное число частиц, которые могут войти в одну ячейку, равно 3.

Для гранецентрированной решетки из 64-х ячеек одна ячейка содержит 4 частицы, 8 ячеек — по 2 частицы в каждой ячейке, в 41 ячейке находится по одной частице и 14 ячеек являются пустыми. Максимальное число частиц в одной ячейке равно 4.

Результаты аналогичных расчетов для гексагональной решетки: из 192 ячеек 5 ячеек содержат по 2 частицы, 158 — по одной частице в каждой ячейке, 29 ячеек являются пустыми. Максимальное количество частиц, которые могут быть размещены в одной ячейке (при соответствующей ориентации решетки) равно 3.

Учитывая, что рассмотренные гранецентрированная и гексагональная решетки являются плотно упакованными структурами, приходим к выводу, что при изучении кристаллических тел можно ограничиться функциями F_{11} , F_{12} , F_{22} .

В указанном приближении, которое назовем как приближение F_{12} , найдем тензор напряжений и тензор модулей упругости конденсированной среды. Кинетическая часть тензора напряжений имеет вид

$$\Pi_{ik}^{\text{кин}} = -kTF_{12}(q)\delta_{ik} \quad (1)$$

Для жидкостей можно с известным приближением положить $F_{12} \sim \frac{1}{v}$ и $\Pi_{ik}^{\text{кин}}$ приобретает известное выражение

$$\Pi_{ik}^{\text{кин}} = - \frac{kT}{v} \delta_{ik}.$$

Динамическая часть рассматривается для случая парного центрального взаимодействия, характеризуемого потенциалом $\Phi(|q - q'|)$. Тогда i — проекция средней силы, действующей на частицу со стороны остальных частиц системы, имеет выражение:

$$\frac{1}{2} \oint_s \left(\int_{V-v_1} \frac{\Phi'(r)}{r} F(\vec{r}, q) x_i x_k d\vec{r} \right) n_k ds \quad (2)$$

Здесь имеется в виду, что произвольная частица находится в объеме v_1 , около точки q ; x_i — компоненты вектора \vec{r} ; \vec{n} — единичный вектор нормали к поверхности s , ограничивающий объем v_1 ; V — объем всей системы,

$$\vec{r} = q - q' \quad (q \subset v_1; \quad q' \subset V - v_1); \quad (3)$$

$$F(\vec{r}, q) = F_{12}^{(1)}(\vec{r}, q) + 2 \int_{v_i} F_{22}^{(1)}(\vec{r}, q, q') dq \quad i > 1$$

С другой стороны проекция силы может быть представлена в виде:

$$\oint \Pi_{ik}^{\text{дин}} n_k ds \quad (4)$$

Окончательно тензор напряжений имеет вид:

$$\Pi_{ik}(q) = -kTF_{12}(q) \delta_{ik} + \frac{1}{2} \int_{V-v_1} \frac{\Phi'(r)}{r} F(\vec{r}, q) x_i x_k d\vec{r} \quad (5)$$

Тензор модулей упругости определяется путем рассмотрения линейной реакции системы, подвергнутой изотермической деформации. При этом тензор напряжений в обычном смысле, т. е. как величина, обусловленная наложенной деформацией и отсчитываемая от первоначального состояния среды, имеет вид:

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} &= \hat{\Pi}_{ik}(\hat{q}) - \Pi_{ik}(q) = \left\{ \frac{kT}{v} \cdot \delta_{ik} \delta_{mn} + \right. \\ &+ \frac{1}{2} \int_{V-v_1} \frac{\Phi'(r)}{r} F(\vec{r}, q) [-x_i x_k \delta_{mn} + x_i x_m \delta_{kn} + x_k x_m \delta_{in}] d\vec{r} + \\ &+ \left. \frac{1}{2} \int_{V-v_1} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(\frac{\Phi'(r)}{r} \right) F(\vec{r}, q) x_i x_k \lambda_m x_n d\vec{r} \right\} \frac{\partial u_n}{\partial q^m}, \end{aligned} \quad (6)$$

где u_i — компоненты вектора смещения.

Коэффициенты при $\frac{\partial u_n}{\partial q^m}$ образуют тензор четвертого ранга, через который и выражается тензор модулей упругости.

В настоящем сообщении рассмотрим переход к изотропной среде, что позволит в качестве приложения общих результатов получить температурную зависимость упругих характеристик простых жидкостей и, что представляется особенно важным, проследить их связь с параметрами межмолекулярного взаимодействия.

Для изотропной конденсированной среды оправдано приближение

$$F(\vec{r}, q) \cong F_{12}^{(1)} \cong F_{11}^{(1)}; F_{12} = F_{11} \approx \frac{1}{v} \quad (7)$$

В свою очередь

$$F_{11}^{(1)} = F_{11}(q) F_{11}(q'/q) = \frac{1}{v^2} \varphi(r) \quad (8)$$

В связи с тем, что среда изотропна и, следовательно, φ зависит лишь от расстояния между частицами, представляется возможным выполнить интегрирование по угловым переменным. Для этого удобно воспользоваться равенствами [5]

$$\begin{aligned} \langle n_i n_k \rangle &= \frac{1}{3} \delta_{ik} \\ \langle n_i n_k n_m n_n \rangle &= \frac{1}{15} (\delta_{ik} \delta_{mn} + \delta_{im} \delta_{kn} + \delta_{in} \delta_{km}) \quad (9) \end{aligned}$$

$\langle \dots \rangle$ — означает усреднение по направлениям, равновероятным для изотропной среды.

Тогда формула для тензора напряжений примет вид:

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} &= \left\{ \left[\frac{kT}{v} - \frac{2\pi}{3v^2} \int_{r_0}^{\infty} \Phi'(r) \varphi(r) r^3 dr + \right. \right. \quad (10) \\ &+ \frac{2\pi}{15v^2} \int_{r_0}^{\infty} \frac{d}{dr} \left(\frac{\Phi'(r)}{r} \right) \varphi(r) r^5 dr \left. \right] \delta_{ik} \delta_{mn} + \\ &+ \frac{2\pi}{15v^2} \int_{r_0}^{\infty} \frac{d}{dr} (r^4 \Phi'(r)) \varphi(r) dr \left. \right\} \frac{\partial u_n}{\partial q^m} \end{aligned}$$

Так как выражение в фигурных скобках симметрично относительно перестановки индексов m и n , оно представляет собой тензор модулей упругости.

Как известно, для изотропной среды

$$c_{ikml} = \lambda \delta_{ik} \delta_{ml} + \mu (\delta_{im} \delta_{kl} + \delta_{in} \delta_{km}), \quad (11)$$

где λ и μ коэффициенты Ляме.

Поэтому для модуля изотермического всестороннего сжатия $K_T = \lambda + \frac{2}{3} \mu$ и модуля сдвига μ получим соответственно

$$K_T = \frac{kT}{v} + \frac{2\pi}{9v^2} \int_{r_0}^{\infty} \frac{d}{dr} \left(\frac{\Phi'(r)}{r^2} \right) \varphi(r) r^6 dr \quad (12)$$

$$\mu_T = \frac{2\pi}{15v^2} \int_{r_0}^{\infty} \frac{d}{dr} (r^4 \Phi'(r)) \varphi(r) dr \quad (13)$$

Адиабатический модуль всестороннего сжатия определяется с помощью известного термодинамического соотношения

$$K_S = K_T \cdot \frac{c_p}{c_v}, \quad (14)$$

где

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{Tv}{c_v K_T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v^2,$$

и имеет вид

$$K_S = \frac{kT}{v} + \frac{2\pi}{9v^2} \int_{r_0}^{\infty} \frac{d}{dr} \left(\frac{\Phi'(r)}{r^2} \right) \varphi(r) r^6 dr + \frac{Tv}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2. \quad (15)$$

Как известно

$$\mu_S = \mu_T = \mu$$

Точное определение вида функции φ является достаточно сложной задачей. Как было показано [4] для функции φ можно воспользоваться линейным представлением

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r < r_0 \\ \frac{r - r_0}{b - r_0} & r_0 < r < b \\ 1 & r > b \end{cases}, \quad (16)$$

где $b = \beta r_0$, $v = \frac{4}{3} \pi r_0^3$.

Параметр β определяется из условия фазового перехода [4]

$$1 + \frac{4\pi}{kTv} \int_{r_0}^{\infty} \left\{ \int \frac{d\Phi(r)}{dr} \varphi(r) dr \right\} r^2 dr = 0 \quad (17)$$

В случае неполярной жидкости, если использовать потенциал Леннарда—Джонса

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right), \quad (18)$$

для β получим из (17) выражение

$$\beta \approx \frac{3,31 \frac{\varepsilon}{k} \sigma^4}{Tr_0^4} \quad (19)$$

Подставляя (16) и (19) в выражения (13) и (15), получим окончательно для модулей упругости жидкости следующие формулы:

$$\mu = \frac{9kT\sigma^2}{104r_0^5} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^6 - 1 \right] \quad (20)$$

$$k_s = \frac{kT}{v} + \frac{Tv}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v^2 + \frac{kT\sigma^2}{7r_0^5} \left[\frac{5}{6} \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^6 - 3 \right] \quad (21)$$

Нужно отметить, что полученная формула для модуля сдвига относится к случаю быстрого нагружения, когда $\omega\tau \gg 1$ (ω — частота изменения внешней силы, τ — максвелловское время релаксации).

В таблице 1 в качестве примера приведены численные значения K_s для четыреххлористого углерода при различных температурах (на кривой фазового равновесия), что, учитывая принятые приближения, находится в удовлетворительном согласии с опытными данными [6].

Такой же общий характер изменения K_s с температурой имеет место и для других жидкостей, что опять-таки находится в соответствии с экспериментальными данными.

Таблица 1

$t^{\circ} \text{C}$	20	40	60	80	100	120	140
$10^{-10} K_s^{\text{теор}} \text{ дн/см}^2$	0,96	0,93	0,90	0,86	0,81	0,75	0,69
$10^{-10} K_s^{\text{эксп}} \text{ дн/см}^2$	1,46	1,26	1,07	0,91	0,76	0,63	0,51

Характер изменения модуля сдвига в зависимости от температуры вдоль кривой фазового равновесия иллюстрируется на примере четыреххлористого углерода (Таблица 2).

Таблица 2

$t^{\circ} \text{C}$	20	40	60	80	100	120	140
$10^{-9} \mu \text{ дн/см}^2$	3,60	3,51	3,36	3,26	3,06	2,87	2,65

В работах Б. В. Дерягина и его сотрудников [7] получены экспериментальные значения модуля сдвига двух неполярных жидкостей (CCl_4 и C_6H_6) на частоте $\omega = 7,44 \cdot 10^4$ гц, не удовлетворяющей соотношению $\omega t \gg 1$ (Необходимая частота должна по Френкелю иметь порядок 10^{10} гц).

Однако небезынтересно отметить, что отношение экспериментальных модулей сдвига при $t = 15^{\circ}\text{C}$ $\frac{\mu(\omega) \text{CCl}_4}{\mu(\omega) \text{C}_6\text{H}_6} = 1,77$, что обнаруживает хорошее совпадение с отношением теоретических модулей сдвига равным 1,87, хотя абсолютные величины отличаются на несколько порядков. Следует считать, что найденное выражение (20) представляет собою предельное значение.

В критической точке, как показывают расчеты, $K_T \approx 0$. Так и должно быть в соответствии с известным положением термодинамики. При этом в критической точке

$$K_s = \frac{Tv}{c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v^2 \quad (22)$$

Таким образом, получены общие выражения для упругих характеристик конденсированных сред, содержащие информацию о зависимости их от температуры и параметров межмолекулярного взаимодействия. Для простых жидкостей приведены формулы, дающие явное выражение указанной зависимости вдоль кривой фазового равновесия.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] М. Борн и Х. Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, И.Л., М., 1958 г.
- [2] Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, М., 1946 г.
- [3] Н. Green, *Molecular theory of fluids*, Amsterdam, 1952 г.
- [4] Л. А. Ротт, ЖФХ, 31, 1468; 1957; 32, 1425, 2346, 1958; ФТТ, 4, 578, 1962; Укр. физ. ж., 7, вып. 7, 1962.
- [5] Ф. И. Федоров. Теория упругих волн в кристаллах, «Наука», М., 1965 г.
- [6] В. Ф. Ноздрев. Применение ультразвуки в молекулярной физике, Физматгиз, М., 1958 г.
- [7] У. Б. Базарон, Б. В. Дерягин, А. В. Булдаев, ЖЭТФ, 51, вып. 4, 1966 г.
-