

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ДИАГРАММЫ РАСТЯЖЕНИЯ–СЖАТИЯ ОДНОМЕРНОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ОДНОСОСНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБРАЗЦОВ

Жаркевич А. В. , Фарафонтова Е. В. , Наркевич И. И.

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
root@bstu.unibel.by

В рамках двухуровневого молекулярно-статистического описания неоднородных систем разработана статистическая модель одноосного деформирования молекулярного кристалла. В результате построена теоретическая диаграмма растяжения – сжатия линейных образцов.

Введение

В последнее время появилась возможность построения статистической теории деформированных молекулярных кристаллических решеток с дефектами [1, 2], для которых при изучении микроструктуры, в принципе, не могут быть применены традиционные методы теории упругости, поскольку в ее основании лежит понятие сплошной, т. е. модельной, среды. Поэтому использование этих методов 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.

Рассматривая вопрос о статистическом описании деформации кристаллического образца, воспользуемся замкнутой системой интегральных уравнений для потенциалов φ средних сил неоднородной деформированной среды [1], которое получено в результате обрыва бесконечной цепочки интегродифференциальных уравнений для условных коррелятивных функций F_{11} [3] с одночастичным заполнением частицами (молекулы) и квазичастицами (вакансии) элементарных ячеек объемом ω_l (учитывается наличие вакантных узлов в кристаллической деформированной решетке [2–5]):

$$\begin{aligned} n_l^a \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \varphi_{lm}(q_l) \right\} &= n_{lm}^{aa} \int_{\omega_m} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Phi(\bar{r}_{lm}) \right\} \bar{F}_{11}^*(q_m) dq_m + \\ &+ n_{lm}^{as} \int_{\omega_l} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \varphi_{lm}(q_l) \right\} \bar{F}_{11}^*(q_l) dq_l. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь n_l^a – числа заполнения молекулами ячеек объемом ω_l ($l = 1, 2, \dots, M$; $M = V/\omega$ – число ячеек в рассматриваемом объеме V кристалла) $\theta = kT$, Φ – парный межмолекулярный потенциал Леннарда–Джонса, \bar{F}_{11}^* – вспомогательная нормированная на единицу функция, с помощью которой проводится усреднение по положениям молекулы в ячейках ω_l и ω_m ($q_l \subset \omega_l$, $q_m \subset \omega_m$). Эта функция и функционал свободной энергии выражается через искомые потенциалы φ средних сил неоднородной деформированной среды

$$F(\{n_p\}, \{\lambda_p^{\alpha\beta}\}) = \theta \sum_{l=1}^M \left[\sum_{\mu=a,b} n_l^\mu \ln n_l^\mu + \frac{1}{2} \sum_{\nu=a,b} \sum_{m \neq l} n_{lm}^{\nu\nu} \ln \left(n_{lm}^{\nu\nu} / n_l^\nu n_m^\nu \right) \right] - \theta \sum_{l=1}^M \left[n_l^a \ln Q_l - \frac{1}{2} \sum_{m \neq l} (n_l^a + n_m^a - n_{lm}^{aa}) \ln \langle f_{lm} \rangle_l' \right] \quad (2)$$

Здесь $\lambda_p^{\alpha\beta}$ – компоненты тензора деформации среды в окрестности ячейки ω_p , $1/Q_l$ – нормировка одночастичной функции распределения молекулы вблизи узла ячейки ω_l , $\langle f_{lm} \rangle_l'$ – усредненное по положениям молекул в ячейках ω_l и ω_m значение Майера.

По своему физическому смыслу числовое значение n_{lm}^{aa} задает вероятность того, что в ячейках ω_l и ω_m находится по одной молекуле, а n_{lm}^{aa} – вероятность заполнения ячейки ω_l молекулой при условии, что ячейка ω_m пустая (вакантная). Они удовлетворяют условию нормировки $n_{lm}^{aa} + n_{lm}^{as} = n_l^a$, $l, m = 1, 2, \dots, M$ и выражаются через числа заполнения одиночных ячеек (n^a – для молекул и n^s – для вакансий) и функционал z_{lm} :

$$n_{lm}^{aa} = \frac{1}{2z_{lm}} \left[(n_m^a - n_l^a) z_{lm} - 1 \right] + \sqrt{\left[(n_m^a - n_l^a) z_{lm} - 1 \right]^2 + 4n_l^a n_m^a z_{lm}}. \quad (3)$$

Здесь $z_{lm} = \int \int_{\omega_l, \omega_m} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Phi(\bar{r}_{lm}) \right\} \bar{F}_{11}^*(q_m) \bar{F}_{11}^*(q_l) dq_m dq_l$.

Для практической реализации возможностей развиваемого двухуровневого молекулярно-статистического описания деформированных кристаллических образцов с вакансиями желательно иметь точно решаемую статистическую модель, исследование свойств которой возможно аналитическими методами.

Описание одномерной статистической модели однородного одноосного деформирования. Для статистического моделирования однородного одноосного растяжения – сжатия рассмотрим линейную цепочку (рис. 1), содержащую M микроячеек (объемом $\omega_l = \omega$, $l = 1, 2, \dots, M$) по которым распределено N молекул.

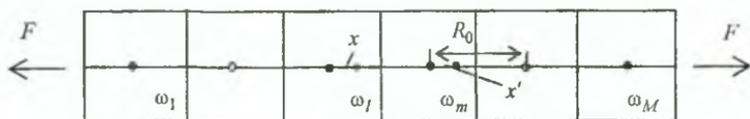


Рис. 1. Схема расположения узлов с занятыми (черные кружочки) и вакантными (светлые кружочки) узлами; $R = R_0(1 + \lambda)$ – длина звена деформированной цепочки

В состоянии однородного растяжения с относительной деформацией $\lambda_l = \lambda$ при концентрации молекул $n_l^a = n_a = n$ ($n = N/M$) (рис. 1) система уравнений (1) в приближении взаимодействия только ближайших соседей преобразуется к следующему виду (x и x' – координаты молекул, отсчитываемые от центров своих ячеек недеформированной решетки с параметром R_0):

$$n \exp\{-\varphi(x)\} \cong n_{aa} \frac{\int_{\omega_m} \exp\{-\Phi(\bar{r})\} \exp\{-\varphi(x')\} dx'}{\int_{\omega_m} \exp\{-\varphi(x')\} dx'} + n_{aa} \frac{\int_{\omega_1} \exp\{-\varphi(x)\} \exp\{-\varphi(-x)\} dx}{\int_{\omega_1} \exp\{-\varphi(-x)\} dx}. \quad (4)$$

Для сокращения записи в уравнении (4) и в последующих соотношениях используются переопределенные потенциалы средних сил (φ) и межмолекулярного взаимодействия (Φ), включающие в себя температуру θ ,

$$\varphi(x) \cong \frac{1}{\theta} \varphi_{lm}(q_l, n, \lambda), \quad \Phi(\bar{r}) = \frac{4}{\theta} \left(\frac{1}{\bar{r}^{12}} - \frac{1}{\bar{r}^6} \right). \quad (5)$$

Здесь взаимное расстояние \bar{r} для двух молекул, находящихся вблизи соседних узлов (центров ячеек) деформированной цепочки (на это указывает знак тильда над буквой r), выражено через деформацию λ и координаты x и x' молекул в недеформированной цепочке:

$$\bar{r} = (R_0 + x - x')(1 + \lambda), \quad \lambda = \Delta R / R_0 = (R - R_0) / R_0.$$

Следует заметить, что все расстояния и температура рассчитываются, как это обычно делается, в единицах параметров потенциала Леннарда-Джонса (σ - параметр длины; ϵ - энергетический параметр, т. е. глубина потенциальной ямы для $\Phi(r)$, так что $\theta = kT/\epsilon$).

Применим метод последовательных приближений и учтем, что концентрация вакансий n_v в объеме кристалла мала ($n_v = 1 - n_a < 10^{-3}$ вдали от линии плавления). Тогда $n_{aa} \ll 1$ и в правой части уравнения (4) можно пренебречь вторым слагаемым:

$$\exp\{-\varphi(x)\} \cong \frac{n_{aa}}{n} \frac{\int_{-R_0/2}^{R_0/2} \exp\{-\Phi(\bar{r})\} \exp\{-\varphi(x')\} dx'}{\int_{-R_0/2}^{R_0/2} \exp\{-\varphi(x')\} dx'}, \quad n_{aa} = n - n_{av}. \quad (6)$$

После разложения потенциалов $\varphi(x')$, $\varphi(x)$ и $\Phi(\bar{r})$ в ряд по отклонениям x и x' молекул от центров своих ячеек и вычисления соответствующих интегралов (в квадратичном приближении по отклонениям x и x') получено следующее выражение для свободной энергии однородно деформированной цепочки (в первом приближении по малому параметру, роль которого играет второе слагаемое в уравнении (4)):

$$F(n, \lambda) = I_f / R, \quad (7)$$

где

$$f \cong \theta \left[n \ln n + (1-n) \ln(1-n) + n^2 (1-n)^2 z^2 \right] + \theta \left[\frac{n^2}{2} (1 + (1-n)^2 z) \left(\ln 2 + 2\varphi_1 + \frac{\alpha_1^2}{2\beta_1} \right) \right]. \quad (8)$$

Входящие в (8) величины φ_1 , α_1 и β_1 являются коэффициентами разложения в ряд Тейлора потенциалов средних сил [7-9], которые описывают усредненное взаимодействие выделенной частицы (молекулы) с частицами, статистически распределенными вблизи соседнего узла цепочки (с учетом наличия подсистемы вакансий). Эти коэффициенты и функция z связаны нелинейным уравнением с коэффициентами Φ_0 , a и b аналогичного разложения потенциала Леннарда-Джонса по малым отклонениям x и x' частиц от своих узлов.

Для определения равновесных значений параметров n и λ воспользуемся принципом экстремальности термодинамических потенциалов в состоянии равновесия. Учи-

тывая сохранение числа N молекул в деформируемой цепочке, выполним варьирование свободной энергии по n и λ при фиксированном значении молекулярной длины

$$I = \frac{L}{N} = \frac{R_0(1+\lambda)M}{N} = \frac{R_0(1+\lambda)}{n}, \quad (R = R_0(1+\lambda) = nl), \quad (9)$$

т. е. для некоторого заданного значения общей длины L цепочки. Следовательно молекулярная длина l является одномерным аналогом молекулярного объема в трехмерных образцах. Выражение (9) является уравнением связи для внутренних параметров n и λ модели. Поэтому далее λ будем считать зависимой от n переменной, выражение для которой следует из уравнения (9):

$$\lambda = (l/R_0)n - 1. \quad (10)$$

Проварьировав (7) по концентрации n с учетом уравнения связи (10), получаем

$$\frac{\partial(f/R)}{\partial n} + \frac{\partial(f/R)}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dn} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{1}{R} \frac{\partial f}{\partial n} - \frac{f}{R^2} \frac{\partial R}{\partial n} + \left(\frac{1}{R} \frac{\partial f}{\partial \lambda} - \frac{f}{R^2} \frac{\partial R}{\partial \lambda} \right) \frac{d\lambda}{dn}, \quad (11)$$

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

Для молекулярной цепочки при заданном наборе значений внешних параметров системы, включающем безразмерную температуру θ и молекулярную длину l выбирался интервал значений концентрации n , соответствующий области заведомо кристаллического состояния. С помощью уравнения связи (10) определялся интервал допустимых значений относительной микродеформации λ молекулярной цепочки. Затем для каждой пары значений n и λ рассчитывались коэффициенты разложения потенциала Леннарда-Джонса (Φ_0 , a , b) и потенциала средних сил (φ_1 , α_1 , β_1), а также и вспомогательный коррелятор z . По результатам, которые получены после численного решения вариационного уравнения (11) установлена зависимость равновесной свободной энергии f/n , приходящейся на одну частицу молекулярной цепочки, от ее молекулярной длины l . Эта зависимость представлена графически на рис. 2.

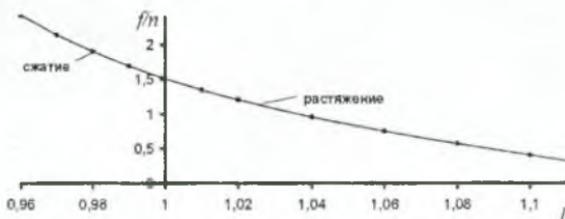


Рис. 2. Зависимость равновесной свободной энергии f/n , приходящейся на одну частицу, от молекулярной длины l при фиксированных параметрах $R_0 = 1$ и $\theta = 1$

Логически последовательным и завершающим этапом создания статистической теории упругости является теоретическое построение диаграммы деформирования образца, т. е. отыскание зависимости напряжения σ от величины относительной макродеформации ϵ . Поскольку в экспериментах обычно деформирование происходит при изобарно-изотермических внешних условиях, то для последовательного описания структурных, термодинамических и механических свойств макроскопических систем удобно использовать термодинамический потенциал Гиббса. Для рассматриваемого здесь одномерного случая он определяется следующим образом:

$$G = F(L) + p_0^* L, \quad (12)$$

где p_0^* – фиксированное значение одномерного аналога внешнего давления среды, т. е. силы F , обеспечивающей цепочке из N молекул длину $L = L_0$. Поскольку свободная энергия $F = fN/n$, а $L = lN$, то вместо экстенсивной характеристики, какой является потенциал G , удобнее использовать интенсивную величину $g = G/N = f/n + p_0^* l$, т. е. химический потенциал. Аналог нормального напряжения σ^* , т. е. деформирующая сила, находится по формуле

$$\sigma^* = \frac{1}{L_0} \frac{\partial G}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{l_0} \frac{\partial g}{\partial \varepsilon}. \quad (13)$$

Относительную макродеформацию ε цепочки выразим через молекулярную длину l

$$\varepsilon = (L - L_0)/L_0 = (l - l_0)/l_0. \quad (14)$$

В результате для деформирующей силы σ^* получим:

$$\sigma^* = \frac{1}{l_0} \frac{\partial g}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{l_0} \frac{\partial g}{\partial l} \frac{\partial l}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial g}{\partial l} = \frac{\partial (f/n)}{\partial l} + p_0^*. \quad (15)$$

Построенные с применением программного продукта «Математика 3.0» зависимости термодинамического потенциала Гиббса $G = gN$ и деформирующей силы σ^* (15) от молекулярной длины l представлены на рис. 3, 4.

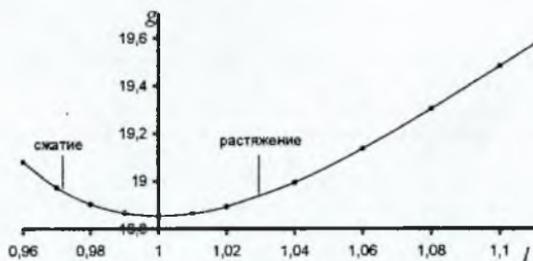


Рис. 3. Зависимость термодинамического потенциала Гиббса g , приходящегося на одну частицу, от молекулярной длины l при фиксированных параметрах $R_0 = 1$ и $\theta = 1$

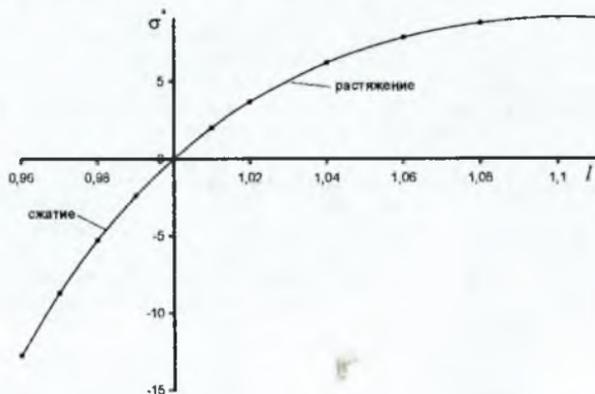


Рис. 4. Диаграмма растяжения – сжатия одномерной молекулярной цепочки

Левая ветвь потенциала (рис. 3) отвечает за сжатие, а правая – за растяжение образца. Практически симметричный параболический участок этой кривой вблизи минимума функции $g(l)$ определяет область упругих деформаций, описываемых законом Гука. Далее, по мере увеличения деформации, график зависимости $g(l)$ постепенно выходит на практически линейный участок, для которого, согласно (13), $\sigma^* = \text{const}$. Вид зависимости σ^* от l хорошо согласуется с классической кривой деформирования при одноосном растяжении – сжатии линейных образцов. На правой ветви, отвечающей растяжению образца (см. рис. 4) четко прослеживаются области, напоминающие соответствующие участки упругой и пластической деформаций, а также текучести ($\sigma^* = \text{const}$) на экспериментальных диаграммах напряжение – деформация.

Заключение

Полученные результаты позволяют надеяться на то, что разрабатываемая статистическая теория упругости позволит комплексно описывать структурные, термодинамические и механические свойства не только одномерных цепочек, что актуально в настоящее время (в связи с тем интересом, который проявляется в последние годы к разного рода молекулярным цепочкам), но и плоских, а также объемных макроскопических образцов. Свойства таких образцов имеют важное значение для традиционных задач теории упругости.

Список литературы

1. Наркевич И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: Дис. ... д-ра. физ.-мат. наук С.-Пб. – 1993.
2. Наркевич И. И. Метод множителей Лагранжа в проблеме нормировки коррелятивных функций многокомпонентных кристаллов с дефектами // Высокочистые вещества, № 1, – 1990. – С. 67–75.
3. Ротт Л.А. Статистическая теория молекулярных систем. Москва. Наука, 1979.
4. Наркевич И. И. Статистическое изучение релаксации кристаллической решетки в окрестности дефектов различной природы // Весті АН БССР. Сер. фіз.-мат. навук, № 4, 1988. – С. 86–92.
5. Narkevich I. I. A statistical study of the defect crystal lattice relaxation // Physica A. 1988. Vol. 150. P. 659–671.
6. Жаркевич А. В., Клишчевич С. И., Наркевич И.И. Статистико-механическое описание структурных термодинамических и механических свойств неоднородной молекулярной среды // Весті НАНБ. Сер. фіз.-мат. навук, № 4, 1998. – С. 111–117.
7. Наркевич И.И., Жаркевич А.В. Молекулярно-статистическое описание неоднородно деформированных образцов. 1. Постановка задачи и метод ее решения // ИФЖ. – Т. 73, № 6. – 2000. – С. 1313–1319.
8. Наркевич И.И., Жаркевич А.В. Молекулярно-статистическое описание неоднородно деформированных образцов. 2. Расчет функций распределения молекул и вакансий в одномерной однородно деформированной статистической модели растяжения – сжатия // ИФЖ. Т. 75, № 4. – 2002. – С. 170–176.
9. Жаркевич А.В. Молекулярно-статистическое описание неоднородно деформированных образцов. 3. Расчет диаграммы растяжения – сжатия одномерной статистической модели деформирования молекулярного кристалла // ИФЖ. – Т. 77, № 4. – 2004. – С. 144–149.