

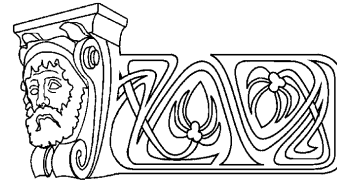


УДК 539.32:539.67

## ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМОУПРУГОСТИ С УЧЕТОМ АНГАРМОНИЗМА КОЛЕБАНИЙ АТОМОВ

В. А. Кузнецов

Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова  
E-mail: kuznetsov.va@yandex.ru



На базе модельного представления упругого стержня в виде одномерных цепочек осцилляторов показана роль температурной зависимости коэффициента жесткости и линейного расширения в оценке структурных изменений упругой среды, основываясь на анализе поведения энтропии.

**Ключевые слова:** молекулярная динамика, упругие свойства, ангармонизм, потенциал Морзе, энтропия.

**The Dynamic Model of Termoelastic Properties on the Base of Anharmonize Oscillation Atoms**

V. A. Kuznetcov

The role of the temperature dependence of tension rigidity and coefficient of linear expand in estimation the structure changes of an elastic medium on the base of analyse behaviour an anthropy is shown in terms of a model representation of an elastic rod as one-dimensional chains of oscillators.

**Key words:** molecular dynamics, elastic properties, anharmonize, potential of Morze, anthropy.

При исследовании физических процессов, происходящих в упругих средах, представляет определённый интерес анализ поведения этих структур в результате тепловых воздействий, так как под действием температуры они изменяют свои свойства. Для этих целей используются различные механические и термодинамические методы. К механическим относится метод частиц, заключающийся в представлении твердых тел в качестве континуума материальных точек, взаимодействие которых подчиняется законам классической механики. Другой подход связан с тем, что тела представляют собой совокупность более крупных элементов, например зерен или кристаллитов. Преимущество метода частиц перед методами, основанными на концепции сплошной среды, заключается в том, что в последнем случае для описания нового эффекта каждый раз требуется другая теория. В работах [1, 2] для простых кристаллических материалов развита динамическая теория кристаллических решеток. Работа [3] посвящена теории ангармонических эффектов в кристаллических решетках, основанной на адиабатическом прибли-

жении. Полученные соотношения проверены большим количеством экспериментальных данных. Однако количественное сравнение затруднено тем, что вид потенциальной энергии точно известен лишь для ограниченного ряда материалов. В работе [4] учет ангармоничности колебаний атомов проводится с помощью наиболее часто встречающихся парных потенциалов взаимодействия, например потенциалов Леннарда–Джонса или Морзе. Многие параметры у них близки, например коэффициент Грюнайзера, который характеризует нелинейность взаимодействия. Потенциал Морзе быстрее затухает, что делает его применение более адекватным при моделировании процессов термоупругости с учетом взаимодействия ближайших атомов. Следует отметить, что методы молекулярной динамики работают и для высокомолекулярных соединений, так как полимерные молекулы представляют собой длинные цепи атомов, свернутые в клубки или спирали, но в этом случае используют компьютерное моделирование [5].

В предлагаемой работе на основе динамической модели цепочки колеблющихся атомов, в которой применяется система классических уравнений Ньютона, и законов термодинамики получено выражение для температурной зависимости энтропии. Это выражение позволяет оценить структурные изменения твердого тела, которые в условиях сохранения дальнего порядка при температурах, отличных от температуры плавления, изменяющейся в пределах от 335 до 980 К среди выбранных твердых тел, проявляются в изменении формы и размеров кристаллитов. В нашей модели это соответствует изменению расстояния между атомами. Прежде чем привести решение поставленной задачи, проведем аналогию из классической термодинамики. Известно соотношение между те-



плотностями и модулями упругости, которое выполняется для любых физически однородных тел. В то же время теплоемкость пропорциональна изменению энтропии. Таким образом, поведение упругих свойств определяет изменение энтропии. С другой стороны, энтропия – это мера беспорядка, поэтому представляет интерес сопоставить температурные изменения упругих свойств среды и структурные изменения в самой среде на основе анализа поведения энтропии на примере однородного тонкого упругого стержня.

Рассмотрим модель упругого стержня длиной  $l$ , массой  $M$  и единичной площадью поперечного сечения, один конец которого закреплён. Его можно представить как предельный случай системы  $N$  частиц (атомов) с массой  $m$  и равновесным расстоянием  $a$  между ними, которые связаны пружинами с коэффициентом жёсткости  $\gamma$ , при условиях:  $N \rightarrow \infty$ ,  $a \rightarrow 0$ ,  $Nm = M$ ,  $Na = l$ . Температурная зависимость  $\gamma(T)$  определяется с учетом парного потенциала Морзе [6]:

$$\gamma(T) = \gamma_0 \exp(\eta T) (2 \exp \eta T - 1), \quad (1)$$

где  $\gamma_0$  – потенциал Морзе при низких температурах ( $T \rightarrow 0$ ),  $\eta = -\beta\sigma$ ,  $a$  – константа, зависящая от свойств материалов,  $\beta$  – коэффициент линейного расширения,  $\sigma$  – константа Морзе.

Определим величину  $\gamma_0$  по формуле  $\gamma_0 \approx 2\epsilon\sigma^2$ , где  $\epsilon$  – энергия связи, которую атом преодолевает при смещении на расстояние  $a$ . Это значение  $\gamma_0$  дает возможность оценить величину  $\gamma$ , исходя из формулы (1). При  $T = 335$  К  $\gamma = 0.97\gamma_0$ , при  $T = 980$  К  $\gamma = 0.62\gamma_0$ , для значений констант, указанных в таблице. Приведем также значения табличных [7, 8] и рассчитанных физических величин для твердых тел.

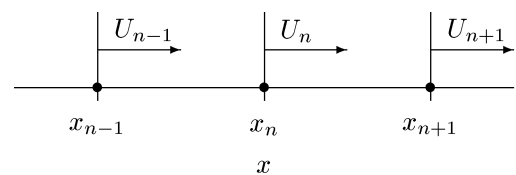
Табличные и рассчитанные физические величины

Величина	К	Ва	Са	Рв	Al
$\epsilon, 10^{-19}$ Дж	0.083	0.22	0.26	0.37	0.42
$a$ , нм	6.3	5.3	4.5	3.7	3.2
$\gamma_0, 10^{-4}$ Н/м	4.1	15	33	12	100
$\sigma, (10^{-10} \text{ м})^{-1}$	0.05	0.06	0.08	0.04	0.11
$\beta, 10^{-6} \text{ К}^{-1}$	83	45	32	29	24

Если  $\beta \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ ,  $\sigma \approx 0.06 (10^{-10} \text{ м})^{-1}$ ,  $a \approx 5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ , то  $\eta \approx 15 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$  и в области температур  $T \leq 1000$  К, где ангармонизм

имеет существенное значение, имеет место неравенство  $\eta T < 1$ , которое будет использоваться при решении данной задачи.

В предельном случае уравнение колебаний стержня можно представить как совокупность уравнений дискретной системы. Рассмотрим одномерную цепочку трёх соседних частиц. Пусть период такой цепочки равен  $a$ , тогда в состоянии равновесия координата  $n$ -й частицы цепочки  $X_n = na$ . Смещение этой частицы из положения равновесия обозначим через  $U_n$  (рисунок) при условии, что  $U_0 = 0$ ,  $U_N = U_{N+1}$ .



Одномерная цепочка колеблющихся частиц

Уравнения Ньютона такой системы имеют вид

$$\left\{ \begin{aligned} m \frac{d^2 U_1}{dt^2} + \gamma(2U_1 - U_2) &= 0, \\ m \frac{d^2 U_n}{dt^2} + \gamma(2U_n - U_{n-1} - U_{n+1}) &= 0, \quad n = 2, 3, \dots, N-1, \\ m \frac{d^2 U_N}{dt^2} + \gamma(2U_N - U_{N-1}) &= 0. \end{aligned} \right. \quad (2)$$

Будем искать решение системы (2) традиционным образом в виде бегущих волн:

$$U_n = C_n e^{i(\omega t - kx)}, \quad (3)$$

где  $C_n$  – комплексная амплитуда колебаний  $n$ -й частицы,  $\omega$  – угловая частота колебаний, одинаковая для всех частиц,  $k$  – волновой вектор.

После подстановки формулы (3) в (2) получим дисперсионное уравнение (4), связывающее  $\omega_p$  и  $k_p$  [9]:

$$\omega_p^2 = \frac{4\gamma}{m} \sin^2 \frac{k_p a}{2}. \quad (4)$$

Максимальное значение величины  $\omega$  соответствует минимальному значению  $\lambda$ , которое равно удвоенному периоду решетки твердого тела [10]. Из вышеприведенной таблицы следует, что минимальные значения  $\lambda$  лежат в интервале 0.5–1.3 нм.



Таким образом, смещение частиц при колебании одномерной цепочки описывается совокупностью плоских гармонических волн:

$$U_n^{(p)} = |A| \cos(\omega_p t - k_p X_n + \psi), \quad (5)$$

где  $\psi$  – фаза комплексной амплитуды  $A$ .

Если  $ka/2 \ll 1$ , когда длина волны  $\lambda = 2\pi/k \gg a$ , то  $\sin(ka/2) \approx ka/2$  и уравнение (4) в длинноволновом приближении примет вид

$$\omega(k) = ak \sqrt{\frac{\gamma}{m}}. \quad (6)$$

Преобразуем выражение (6), вводя параметр  $\rho = mN/aN$  – линейная плотность стержня. Тогда формула (6) примет следующий вид:

$$\omega(k) = k(\gamma a/\rho)^{1/2}. \quad (7)$$

Учтем также тепловое линейное расширение стержня при условии, что его длина много больше, чем радиус поперечного сечения:

$$dl(T) = aN\beta dT = l_0\beta dT, \quad (8)$$

где  $l_0$  – длина стержня при нуле градусов Кельвина.

Следовательно, такой переход привел к тому, что длинноволновые колебания «не замечают» дискретной структуры цепочки, которая представляется непрерывной упругой средой.

Найдем выражение для приведённой полной энергии  $E_l = E/l$ , воспользовавшись соотношением

$$E_l = \frac{P_{cp}}{v_{гр}}, \quad (9)$$

где  $P_{cp}$  – усреднённый поток энергии,  $v_{гр}$  – групповая скорость.

По определению среднего потока энергии имеем:

$$P_{cp} = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \gamma(U_{n-1} - U_n) \frac{\partial U_n}{\partial t} dt. \quad (10)$$

После подстановки уравнения (5) в формулу (10) получим соотношение

$$P_{cp} = \frac{1}{2} \gamma |A|^2 ka\omega. \quad (11)$$

По определению групповой скорости имеем:

$$v_{гр} = \frac{d\omega}{dk} = a \sqrt{\frac{\gamma}{m}} \cos \frac{ka}{2}. \quad (12)$$

После подстановки формул (11) и (12) в соотношение (9) получим выражение для приведенной полной энергии

$$E_l = \gamma |A|^2 k \tan \frac{ka}{2}. \quad (13)$$

В длинноволновом приближении энергия принимает вид

$$E = \frac{1}{2} |A|^2 k^2 l \gamma a. \quad (14)$$

Чтобы определить усреднённую температуру цепочки  $T$ , вычислим среднюю энергию колебаний частиц в одномерном приближении с учетом ангармонической добавки:

$$\omega/2\pi \int_0^{2\pi/\omega} \sum_{n=1}^N \left\{ \frac{m}{2} \left( \frac{dU_n}{dt} \right)^2 + \frac{\gamma U_n^2}{2} \right\} dt = \frac{1}{2} k_0 T, \quad (15)$$

где  $k_0$  – постоянная Больцмана.

После подстановки выражения (5) в формулу (15) будем иметь:

$$k_0 T = |A|^2 (\omega^2 M + \gamma). \quad (16)$$

Подставим теперь соотношение (16) в формулу (14) и тогда выражение для энергии примет вид

$$E = (1 + \gamma(T)/M\omega^2) k_0 T / 2. \quad (17)$$

Найдем производную по  $T$  от этой величины, считая что  $\gamma$  зависит от температуры и выполняется условие  $\eta T < 1$ ; кроме того, введем обозначение  $C = \gamma_0/M\omega^2$ .

$$E'_T = \left\{ \frac{k_0 T}{2(1 + C(1 - \eta T)^2)} \right\}_T. \quad (18)$$

Теперь определим изменение энтропии данной системы  $S$  с учетом первого начала термодинамики:

$$dS = \frac{dU + fdl}{T}. \quad (19)$$

Запишем выражение для полной производной от энтропии двумя способами: в первом случае с использованием формулы (19), а во втором – через частные производные от энтропии по температуре и от энтропии по длине. Такой подход имел место в работе [11], но при этом в ней использовалось адиабатическое приближение, при котором энтропия постоянна:

$$dS = dE / T + f dl / T, \quad (20)$$

$$dS = (\partial S / \partial E)(\partial E / \partial T) dT + (\partial S / \partial l)(\partial l / \partial T) dT. \quad (21)$$



Сравнивая формулы (21) и (20), получим:

$$(\partial S/\partial E) = 1/T, \quad (22)$$

$$(\partial S/\partial l) = f/T, \quad (23)$$

где  $f$  – выражение для силы в обобщенном законе Гука, зависящее от температуры,

$$f = l_0 \gamma \beta T. \quad (24)$$

Подставим соотношения (18), (22), (23) и (24) в формулу (21) и получим окончательно:

$$dS = \left( \frac{k_0 C}{2(1+C)^2} + l_0^2 \gamma \beta^2 \right) dT. \quad (25)$$

Качественный анализ формулы (25) показывает, что с ростом температуры энтропия возрастает, следовательно, увеличивается структурный беспорядок. Но степень роста этого беспорядка определена конкретными температурными зависимостями упругих свойств среды. Чем медленнее происходит этот рост, причинами которого может быть влияние диффузии примесей, релаксационные процессы на границах зерен, температурная зависимость коэффициента жесткости, тем меньше структурные изменения среды, которые определяют изменения формы тел.

Анализ формулы (25) с учетом численных значений используемых величин показывает, что основной вклад в увеличение энтропии с ростом температуры дает линейное расширение тел. Одним из способов уменьшить этот рост является уменьшение коэффициента жесткости. Это может произойти при усилении релаксационных процессов на границах зерен поликристаллических структур. Из таблицы, приведенной в тексте, видно, что с увеличением энергии связи коэффициент жесткости растет, следовательно, растет и модуль Юнга. Другой возможностью замедлить рост энтропии является уменьшение коэффициента  $\beta$ . Как известно, на него в значительной мере влияет ангармонизм колебаний атомов, который учитывается в данной модели с помощью потенциала Морзе. В работах [12, 13] приводятся данные о влиянии различных способов обработки на модуль упругости, а следовательно, и коэффициент жесткости. Авторы пришли к выводу, что изменить этот параметр термической обработкой и легированием довольно труд-

но, и на этот счет есть довольно противоречивые мнения. В ряде случаев диффузия примесей приводит к образованию дислокаций, а затем и трещин, а в других – введение примесей способствует стабилизации возникших дислокаций. Холодная прокатка, дающая предпочтительную ориентацию кристаллитам, может улучшить структуру материала. Ещё одной возможностью повлиять на качество структуры материала является возможность изменения коэффициента диффузии примесей, который определяется на основе закона Аррениуса, а экспоненциальный множитель в этом законе зависит от энергии активации, которая, в свою очередь, зависит от энтропии. Таким образом, анализ зависимости энтропии от температуры может служить для оценки структурных изменений исследуемых структур. Данный вывод согласуется с результатом работы [14].

#### Список литературы

1. Борн М. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
2. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.; Л.: Физматгиз, 1963.
3. Лейбфрид Г. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
4. Кривцов А.М., Кривцова Н.В. Метод частиц и его использование в механике деформируемого твердого тела // Дальневосточный математический журн. 2002. Т.3, №2. С.254–276.
5. Мелькер А.И., Воробьева Т.В. Самоорганизация и образование геликоидальных структур полимеров // ФТТ. 1997. Т.35, №10. С.11–27.
6. Morse P.M. Diatomic molecules according to the wave mechanics // Phys. Rev. 1929. Vol.34. P.57–69.
7. Girifaalco L.A., Weicer V.G. Application of Morse potential function to cubic metals // Ibid. 1959. Vol.114. P.687–695.
8. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1991.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика. М.: Наука, 1965.
10. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. М.: Наука, 1978.
11. Коротков П.Ф. Молекулярная физика и термодинамика. М.: МФТИ, 2001.
12. Дранкин Б.М., Кононенко В.К., Леонов Б.Н. Легирование и прогноз упругих свойств материалов для широкого диапазона температур // Перспективные материалы. 1998. №3. С.11–18.
13. Лысак Л.И. Физические основы термической обработки стали. Киев: Техника, 1975.
14. Кузнецов В.А. Поведение энтропии при термоупругих деформациях // Вестн. СГАУ им. Н.И. Вавилова. 2006. №4. С.44–46.