

кристаллов // ТМФ. — 1973. — Т. 14, № 2. — С. 262–271. 7. Немцов В.Б. О статистической теории гидродинамических и релаксационных процессов в смектических жидких кристаллах // ТМФ. — 1983. — Т. 56, № 1. — С. 87–102. 8. Юхновский И.Р., Голловко М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. — Киев, 1980. — 372 с. 9. Кац Е.И. Новые типы упорядочения в жидких кристаллах // УФН. — 1984. — Т. 142, вып. 1. — С. 99–129. 10. Sluckin T.J. Density functional theory for simple molecular fluids // Mol. Phys. — 1981. — Vol. 43, №4. — P. 817–849. 11. Poniewierski A., Stecki J. Statistical theory of elastic constants of nematic liquid crystals // Mol. Phys. — 1979. — Vol. 38, №6. — P. 1931–1940. 12. Pynn R. Calculation of static correlations in a fluid of linear molecules // J. Phys. Chem. Solids. — 1975. — Vol. 36. — P. 163–174. 13. Berne B.I., Peckhaus P. Gaussian model potentials for molecular interactions // J. Chem. Phys. — 1972. — Vol. 56, №8. — P. 4213–4216. 14. Leenhouts F., Dekker A.I., De Geu W.H. Molecular structure and elastic constants of nematic liquid crystals // Phys. Lett. — 1979. — Vol. 72A, №2. — P. 155–158. 15. Maier W., Saupé A. Eine einfache molecular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase // Z. Naturforsch. — 1960. — Bd. — 15A, №4. — S. 282–292. 16. Leenhouts F., Dekker A.I. Elastic constants of nematic liquid crystalline Schiff's bases // J. Chem. Phys. — 1981. — Vol. 74, №3. — P. 1956–1965. 17. Gruler H. Elastic constants of nematic liquid crystals // Z. Naturforsch. — 1973. — Bd. 128A, №3/4. — P. 474–483. 18. Pardowitz S., Hess S. Elasticity coefficients of nematic liquid crystals // J. Chem. Phys. — 1982. — Vol. 76, №3. — P. 1485–1489.

УДК 531.19:539.21

В.С. ВИХРЕНКО, Г.В. КОМАРОВ,
кандидаты физ.-мат. наук (БТИ)

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ПРИ НАЛОЖЕННОЙ ОДНОРОДНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

В [1] равновесные свойства и микроструктура конденсированных систем, в том числе и твердых тел, рассматривались при гидростатическом внешнем давлении. Вместе с тем важно исследовать влияние деформации кристалла на характеристики микроскопического распределения его частиц, например в связи с изучением диффузионных процессов [2, 3].

Пусть на кристалл наложена однородная сдвиговая деформация, определяемая бесшпуровым тензором деформаций $\hat{\sigma}$. В дальнейшем предполагается, что молекулярные ячейки Вигнера–Зейтца, на которые разбивается объем кристалла, также деформируются, однако при малых деформациях их грани остаются плоскими. В качестве внешних параметров, определяющих ансамбль Гиббса, в данном случае следует рассматривать объем системы, температуру и тензор однородных сдвиговых деформаций. Полагаем, как обычно, что влиянием граничных эффектов на гамильтониан системы можно пренебречь. Вводя частичные функции распределения, аналогично [1] получим интегральное уравнение для потенциала $\tilde{\varphi}_{1i}(\bar{q}^1, \hat{\sigma})$ средней силы, действующей в деформированном кристалле со стороны частицы, распределенной в i -й ячейке, на частицу в точке \bar{q}^1 первой ячейки:

$$\exp\{-\beta\tilde{\varphi}_{1i}(\bar{q}^1, \hat{\sigma})\} = \frac{1}{v} \int \frac{d\bar{q}^i}{v_i} \exp\{-\beta[\Phi_{1i}(|\bar{q}^i + \bar{a}_{1i} - \bar{q}^1|) + \sum_{j \neq 1, i} \tilde{\varphi}_{ij}(\bar{q}^i, \hat{\sigma})]\} d\bar{q}^i. \quad (1)$$

Здесь $\beta = (k_B T)^{-1}$; k_B — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; Φ_{1i} — потенциал парного межчастичного взаимодействия; v — объем молекулярной ячейки. С целью упрощения дальнейших выкладок переход к безразмерным величинам в правой части (1) достигается введением множителя $1/v$. Поскольку потенциалы $\tilde{\varphi}_{1i}$ могут быть переопределены на постоянное слагаемое, такой выбор этого множителя не влияет на общность получаемых результатов.

Замыкание цепочки уравнений для частичных функций распределения может быть осуществлено и на старших уравнениях с помощью разложения потенциалов средних сил на неприводимые части [4, 5]. Формально система определяющих уравнений для соответствующих потенциалов средних сил будет иметь такой же вид, как и при отсутствии сдвиговых деформаций, однако центры молекулярных ячеек будут смещены относительно положений узлов идеальной решетки кристалла. Поэтому потенциалы средних сил будут определяться не только относительным расположением группы частиц, по отношению к которой они рассматриваются, но также и ориентацией этой группы в системе координат, в которой задан тензор деформаций. При этом существенно увеличивается количество интегральных уравнений, решение которых необходимо для каждого конкретного выбранного $\hat{\sigma}$. В частности, при границированной кубической решетке и общем виде тензора $\hat{\sigma}$ система (1) в случае учета лишь ближайших соседей рассматриваемой частицы будет состоять из шести интегральных уравнений (центр симметрии кристалла при деформации сохраняется).

При рассмотрении малых деформаций решение существенно упрощается вследствие возможности использования разложений в ряды по $\hat{\sigma}$. Предположим, что потенциал средней силы в деформированном кристалле может быть представлен в виде

$$\tilde{\varphi}_{ij}(\bar{q}^k, \hat{\sigma}) = \tilde{\varphi}_{ij}(\bar{q}^i) + \hat{\varphi}_{ij}(\bar{q}^i) : \hat{\sigma}, \quad (2)$$

где $\tilde{\varphi}_{ij}(\bar{q}^i)$ — потенциал средней силы в недеформированном кристалле, заданный в деформированном базисе; $\hat{\varphi}_{ij}(\bar{q}^i) : \hat{\sigma}$ — линейная добавка (точки означают свертку тензоров).

Задача сводится, таким образом, к нахождению бесшпурового симметричного тензора $\hat{\varphi}_{ij}(\bar{q}^i)$ второго ранга, который определяется свойствами недеформированного кристалла и не зависит от $\hat{\sigma}$.

Чтобы воспользоваться интегральным уравнением для потенциалов средних сил недеформированного кристалла, преобразуем все векторы в уравнении (1) к исходному недеформированному состоянию кристалла с помощью преобразования

$$\bar{r} \rightarrow (\hat{E} - \hat{\sigma}) \cdot \bar{r},$$

где \hat{E} — единичный тензор. Если учесть, что потенциал $\varphi_{ij}(\bar{q}^i)$ фактически зависит от вектора $\bar{q}^i - \bar{a}_{ij}$, получим в первом приближении

$$\tilde{\varphi}_{ij}(\bar{q}^i) = \varphi_{ij}(\bar{q}^i) - \frac{\partial \varphi_{ij}}{\partial \bar{q}^i} \cdot \hat{\sigma} \cdot (\bar{q}^i - \bar{a}_{ij}), \quad (3)$$

где $\bar{a}_{ij} = a_{ij} \bar{n}_{ij}$ — вектор, соединяющий центры i -й и j -й ячеек; \bar{n}_{ij} — единичный вектор. Аналогично для потенциала взаимодействия

$$\tilde{\Phi}(r) = \Phi(r) - \frac{1}{r} \Phi'(r) (\bar{q}^1 - \bar{q}^i - \bar{a}_{1i}) \cdot \hat{\sigma} \cdot (\bar{q}^1 - \bar{q}^i - \bar{a}_{1i}), \quad (4)$$

где $r = |\bar{q}^1 - \bar{q}^i - \bar{a}_{1i}|$ — расстояние между первой и i -й частицами.

Векторы \bar{q}^1 и \bar{q}^i в (3), (4) и далее отсчитываются от узлов недеформированной решетки. Преобразование величин $\hat{\varphi}_{ij} : \hat{\sigma}$ не производится, так как они линейны по деформации и их изменение квадратично по $\hat{\sigma}$.

Разложим уравнение (1) в ряд по $\hat{\sigma}$ и ограничимся линейными членами. С учетом интегрального уравнения (1) для потенциалов φ_{ij} и равенства единице якобиана преобразования получим

$$\begin{aligned} \left[\hat{\varphi}_{1i} - (\bar{q}^1 - \bar{a}_{1i}) \frac{\partial \varphi_{1i}}{\partial \bar{q}^1} \right] : \hat{\sigma} = \int_{v_i} B(\bar{q}^1, \bar{q}^i) \left[\sum_{j \neq 1, i} (\hat{\varphi}_{ij} - \right. \\ \left. - (\bar{q}^i - \bar{a}_{1i}) \frac{\partial \varphi_{ij}}{\partial \bar{q}^i} \right) - \frac{1}{r} \Phi'(r) (\bar{q}^1 - \bar{a}_{1i} - \bar{q}^i) (\bar{q}^1 - \bar{a}_{1i} - \\ \left. - \bar{q}^i) \right] d\bar{q}^i : \hat{\sigma}, \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$B(\bar{q}^1, \bar{q}^i) = \frac{1}{v} \exp \left\{ -\beta \sum_{j \neq i} \varphi_{ij} \right\} \exp \left\{ -\beta [\Phi_{1i}(r) - \varphi_{1i} - \varphi_{i1}] \right\}.$$

Соотношение (5) представляет систему линейных интегральных уравнений для определения тензоров $\hat{\varphi}_{ij}(\bar{q}^i)$. Линейно независимый тензорный базис может быть построен на основе диад единичных векторов $\bar{\xi}_i = \bar{q}^i / |\bar{q}^i|$ и \bar{n}_{ij} :

$$\left. \begin{aligned} \hat{T}_i^{(1)} &= \bar{\xi}_i \bar{\xi}_i - \frac{1}{3} \hat{E}, & \hat{T}_{ij}^{(2)} &= \bar{n}_{ij} \bar{n}_{ij} - \frac{1}{3} \hat{E}, \\ \hat{T}_{ij}^{(3)} &= \bar{n}_{ij} \bar{\xi}_i + \bar{\xi}_i \bar{n}_{ij} - \frac{2}{3} \cos \theta_{ij} \hat{E}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Тензор $\hat{\varphi}_{ij}$ представим в виде

$$\hat{\varphi}_{ij} = \tilde{\psi}_{ij}^{(1)} \hat{T}_i^{(1)} + \psi_{ij}^{(2)} \hat{T}_{ij}^{(2)} + \psi_{ij}^{(3)} \hat{T}_{ij}^{(3)}, \quad (7)$$

где $\cos \theta_{ij} = \bar{\xi}_i \cdot \bar{n}_{ij}$, а $\psi_{ij}^{(1)}$, $\psi_{ij}^{(2)}$ и $\psi_{ij}^{(3)}$ являются функциями скалярных инвариантов $(q^i)^2$ и $\bar{\xi}_i \cdot \bar{n}_{ij}$.

Учитывая, что тензор $\hat{\sigma}$ бесшпуровый и симметричный, выделим из входящих (5) тензоров соответствующие части и представим их в принятом тензорном базисе.

Симметричная бесшпуровая часть тензора $(\bar{q}^1 - \bar{a}_{1i}) \bar{b}_{1i}$:

$$\frac{1}{2} [(\bar{q}^1 - \bar{a}_{1i}) \bar{b}_{1i} + \bar{b}_{1i} (\bar{q}^1 - \bar{a}_{1i})] - \frac{1}{3} [\bar{b}_{1i} \cdot (\bar{q}^1 - \bar{a}_{1i})] \hat{E}.$$

Для вектора \bar{b}_{1i} , являющегося функцией \bar{q}^1 и зависящего от ориентации вектора \bar{n}_{1i} , справедливо представление

$$\bar{b}_{1i}(\bar{q}^1) = b_{1i}^{(1)} \bar{\xi}_1 - b_{1i}^{(2)} \bar{n}_{1i}, \quad (8)$$

где

$$b_{1i}^{(1)} = \bar{b}_{1i} \cdot \frac{\bar{\xi}_1 - \bar{n}_{1i} \cos \theta_{1i}}{\sin^2 \theta_{1i}}, \quad b_{1i}^{(2)} = \bar{b}_{1i} \cdot \frac{\bar{\xi}_1 \cos \theta_{1i} - \bar{n}_{1i}}{\sin^2 \theta_{1i}}.$$

В результате получим

$$\begin{aligned} (\bar{q}^1 - \bar{a}_{1i}) \bar{b}_{1i} : \hat{\sigma} &= (q^1 b_{1i}^{(1)} \hat{T}_1^{(1)} + a_{1i} b_{1i}^{(2)} \hat{T}_1^{(2)} - \\ &- \frac{1}{2} (a_{1i} b_{1i}^{(1)} + q^1 b_{1i}^{(2)} \cdot \hat{T}_1^{(3)}) : \hat{\sigma}. \end{aligned} \quad (9)$$

Из правой части (5) целесообразно выделить член, содержащий сумму по всем ячейкам, за исключением i -й:

$$\begin{aligned} \int_{v_i} B(\bar{q}^1, \bar{q}^i) \sum_{j \neq i} (\hat{\varphi}_{ij} - (\bar{q}^i - \bar{a}_{ij})) \frac{\partial \bar{\varphi}_{ij}}{\partial \bar{q}^i} d\bar{q}^i : \hat{\sigma} &= \\ = \int_{v_i} B(\bar{q}^1, \bar{q}^i) \sum_{j \neq i} [\psi_{ij}^{(1)} - q^i P_{ij}^{(1)} + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1) (\psi_{ij}^{(2)} - \\ - a_{ij} P_{ij}^{(2)}) + 2 \cos \theta_{ij} (\psi_{ij}^{(3)} + a_{ij} P_{ij}^{(1)} + q^i P_{ij}^{(2)})] \times \\ \times \hat{T}_i^{(1)} d\bar{q}^i : \hat{\sigma} &= \hat{I}_{1i}^{(1)} : \hat{\sigma} \end{aligned} \quad (10)$$

и некоторые слагаемые, содержащие Φ' :

$$\begin{aligned} \int_{v_i} B(\bar{q}^1, \bar{q}^i) \frac{1}{r} \Phi'(r) (\bar{q}^1 - \bar{a}_{1i}) (\bar{q}^1 - \bar{a}_{1i}) d\bar{q}^i : \hat{\sigma} &= \\ = A(\bar{q}^1) ((q^1)^2 \hat{T}_1^{(1)} + a_{1i}^2 \hat{T}_1^{(2)} - q^1 a_{1i} \hat{T}_1^{(3)}) : \hat{\sigma}, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \int_{v_i} B(\bar{q}^1, \bar{q}^i) \frac{1}{r} \Phi'(r) [\bar{q}^i (\bar{q}^1 - \bar{a}_{1i}) + (\bar{q}^1 - \bar{a}_{1i}) \bar{q}^i] d\bar{q}^i : \hat{\sigma} &= \\ = [q^1 R_{1i}^{(1)} \hat{T}_1^{(1)} + a_{1i} R_{1i}^{(2)} \hat{T}_1^{(2)} - \frac{1}{2} (a_{1i} R_{1i}^{(1)} + q^1 R_{1i}^{(2)}) \hat{T}_1^{(3)}] : \hat{\sigma} \end{aligned} \quad (12)$$

где

$$A_{1i}(\bar{q}^1) = \int_{v_i} B(\bar{q}^1, \bar{q}^i) \frac{1}{r} \Phi'(r) d\bar{q}^i; \quad (13)$$

$$\left\{ \begin{aligned} P_{1i}^{(1)} &= \frac{\partial \varphi_{1i}}{\partial \bar{q}^1} \cdot \frac{\bar{\xi}_1 - \bar{n}_{1i} \cos \theta_{1i}}{\sin^2 \theta_{1i}}, \quad P_{1i}^{(2)} = \frac{\partial \varphi_{1i}}{\partial \bar{q}^1} \cdot \frac{\bar{\xi}_1 \cos \theta_{1i} - \bar{n}_{1i}}{\sin^2 \theta_{1i}}, \\ R_{1i}^{(1)}(\bar{q}^1) &= 2 \int_{v_i} B(\bar{q}^1, \bar{q}^i) \frac{1}{r} \Phi'(r) q^i \frac{\bar{\xi}_1 \cdot \bar{\xi}_i + \cos \theta_{1i} \cos \theta_{i1}}{\sin^2 \theta_{1i}} d\bar{q}^i, \\ R_{1i}^{(2)}(\bar{q}^1) &= 2 \int_{v_i} B(\bar{q}^1, \bar{q}^i) \frac{1}{r} \Phi'(r) q^i \frac{\bar{\xi}_1 \cdot \bar{\xi}_i \cos \theta_{1i} + \cos \theta_{i1}}{\sin^2 \theta_{1i}} d\bar{q}^i. \end{aligned} \right. \quad (14)$$

При получении выражений (14) учтены соотношения (8) и (9).

Для оставшихся слагаемых введем обозначение

$$\hat{T}_{1i}^{(2)} : \hat{\sigma} = \int_{v_i} B(\bar{q}^1, \bar{q}^i) [(\bar{q}^i + \bar{a}_{1i}) \frac{\partial \varphi_{1i}}{\partial \bar{q}^i} - \hat{\varphi}_{1i} - \frac{\Phi'(r)}{r} \bar{q}^i \bar{q}^i] d\bar{q}^i : \hat{\sigma}. \quad (15)$$

Группируя слагаемые в выражении (5) при одинаковых базисных тензорах $\hat{T}_{1i}^{(1)}$, $\hat{T}_{1i}^{(2)}$ и $\hat{T}_{1i}^{(3)}$ и учитывая произвольный характер тензора деформаций $\hat{\sigma}$, с учетом соотношений (6)...(15) получим систему уравнений:

$$\left\{ \begin{aligned} \psi_{1i}^{(1)} &= q^1 P_{1i}^{(1)} - (q^1)^2 A_{1i} + q^1 R_{1i}^{(1)} + Z_1, \\ \psi_{1i}^{(2)} &= a_{1i} P_{1i}^{(2)} - a_{1i}^2 A_{1i} + a_{1i} R_{1i}^{(2)} + Z_2, \\ \psi_{1i}^{(3)} &= -\frac{1}{2}(a_{1i} P_{1i}^{(1)} + q^1 P_{1i}^{(2)}) - \frac{1}{2}(a_{1i} R_{1i}^{(1)} + q^1 R_{1i}^{(2)}) + \\ &+ q^1 a_{1i} A_{1i} + Z_3, \end{aligned} \right. \quad (16)$$

причем Z_1 , Z_2 и Z_3 определяются решением системы алгебраических уравнений:

$$\left\{ \begin{aligned} 2Z_1 + (3\cos^2 \theta_{1i} - 1)Z_2 + 4\cos \theta_{1i} Z_3 &= 3(\hat{T}_{1i}^{(1)} + \hat{T}_{1i}^{(2)}) : \hat{T}_{1i}^{(1)}, \\ (3\cos^2 \theta_{1i} - 1)Z_1 + 2Z_2 + 4\cos \theta_{1i} Z_3 &= 3(\hat{T}_{1i}^{(1)} + \hat{T}_{1i}^{(2)}) : \hat{T}_{1i}^{(2)}, \\ 4\cos \theta_{1i} (Z_1 + Z_2) + 2(3 + \cos^2 \theta_{1i}) Z_3 &= 3(\hat{T}_{1i}^{(1)} + \hat{T}_{1i}^{(2)}) : \hat{T}_{1i}^{(3)}. \end{aligned} \right. \quad (17)$$

Величины Z_1 , Z_2 и Z_3 в уравнениях (17) включают в себя интегралы от искоемых функций $\psi^{(k)}$, что и определяет уравнения системы (16) как линейные интегральные. Структура системы уравнений (16) такова, что ее решение удобно искать методом итераций.

Отметим, что двухступенчатое, согласно соотношениям (2) и (3), выделение добавки к потенциалам средних сил, соответствующей деформации кристалла, оправдано с физической точки зрения. Действительно, можно предположить, что потенциалы меньше изменяются относительно "вмороженной" в кристалл системы координат, чем относительно исходной недеформированной

решетки. Однако с математической точки зрения можно ввести тензоры суммарных изменений этих потенциалов

$$\hat{\varphi}_{ij}^{(s)}(\bar{q}^i) = \hat{\varphi}_{ij}(\bar{q}^i) - (\bar{q}^i - \bar{a}_{1i}) \frac{\partial \varphi_{ij}}{\partial \bar{q}^i}$$

и получить систему интегральных уравнений для их нахождения. Эта система может быть получена из (15), если в последней заменить величины $\hat{\varphi}_{ij}$ на $\hat{\varphi}_{ij}^{(s)}$, считать $P_{1i}^{(1)}$ и $P_{1i}^{(2)}$ равными нулю и опустить в интегралах $\hat{I}_{1i}^{(1)}$ и $\hat{I}_{1i}^{(2)}$, определяемых выражениями (10) и (15), члены, содержащие $P_{ij}^{(k)}$ и производные от потенциалов φ_{ij} по \bar{q}^i .

Система интегральных уравнений при этом значительно упрощается, и, если итерационная процедура окажется достаточно быстро сходящейся, целесообразно искать суммарные добавки $\varphi_{ij}^{(s)}$ к потенциалам φ_{ij} , заданным для недеформируемого кристалла. Переход к определению $\hat{\varphi}_{ij}^{(s)}$ позволяет избежать также необходимости дифференцирования потенциалов φ_{ij} , которые определяются численным решением системы нелинейных интегральных уравнений вида (1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ротт Л.А. Статистическая теория молекулярных систем. — М., 1979. — 280 с.
2. Вихренко В.С. К статистической теории диффузии в твердых телах // Докл. АН БССР. — 1985. — Т. 29, № 3. — С. 219–222.
3. Брук-Левинсон Э.Т., Чернецов О.Д. Статистическое определение коэффициента самодиффузии одноатомного молекулярного кристалла // ИФЖ. — 1985. — Т. 48, № 5. — С. 823–831.
4. Vikhrenko V.S., Bokun G.S. Truncation procedure for high order reduced distribution functions // Physica. — 1978. — Vol. 90A, №2/3. — P. 587–596.
5. Vikhrenko V.S., Bokun G.S., Kulak M.I. Truncation procedure for high order reduced distribution functions. II. The compatibility problem // Physica. — 1980. — Vol. 100A, №3. — P. 397–416.