ЖЭТФ, 2004, том 126, вып. 1 (7), стр. 142–154

ПОТЕНЦИАЛ ГИББСА И ГРАНИЧНОЕ УСЛОВИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ПЕРВОГО РОДА В ИЗОТРОПНОМ ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

А. П. Кочкин *

Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина Российской академии наук
142432, Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 20 августа 2003 г.

Для упругих деформаций произвольной величины в изотропном теле найдены лежандрово-сопряженные деформационные переменные, с помощью которых построен потенциал Гиббса деформируемого тела. В неоднородном поле напряжений, когда переход идет не до конца и возникает равновесная граница между фазами, найдено дополнительное граничное условие термодинамического равновесия.

PACS: 05.70.Ce, 62.20.Dc, 62.20.Fe, 62.50.+p

1. ВВЕДЕНИЕ

1. Для рассмотрения фазовых равновесий и фазовых превращений в твердом теле под давлением, когда сжатие (гидростатическая, или шаровая компонента деформации) может быть велико, требуется отказ от трактовки деформаций как малых величин, для чего необходим выход за рамки линейного приближения теории упругости. Такую возможность на довольно наглядном, хотя и несколько сложном (в основном из-за своей громоздкости) математическом языке предоставляет развитая в [1–3] теория натуральной деформации, особенно удобная при изучении состояний вблизи гидростатической оси пространства тензора напряжений $\sigma_{ij} = -p\delta_{ij}$. Для изучения областей сосуществования фаз в этом пространстве необходимо найти лежандрово-сопряженные к энергии и свободной энергии термодинамические потенциалы (соответственно энтальпию и потенциал Гиббса), что является одной из целей настоящей работы.

2. Обозначения практически полностью соответствуют принятым в работах [1–3]. Из самых важных и постоянно употребляемых отметим следующие: $\langle a\rangle = \operatorname{Sp} a = a_{ii}$; вектор (элемент) a пространства тензоров второго ранга $\mathbb{E}(3) \otimes \mathbb{E}(3)$ часто для ясности обозначается как $a\rangle$, а сопряженный (т. е., с матричной точки зрения, транспонированный элемент a^{T}) как $\langle a$. В теории упругости мы в основном имеем дело с элементами из симметризованного по перестановкам индексов подпространства $\operatorname{Sym}\mathbb{E}(3) \otimes \mathbb{E}(3)$, для которых $a^{\mathrm{T}} = a$, т. е. $a\rangle = \langle a$. С помощью каллиграфического шрифта (типа $\mathcal{A}$) обозначаем операторы (тензоры четвертого ранга) в этом пространстве; E — единичный тензор с кронекеровскими компонентами $E_{ij} \equiv \delta_{ij}$. Допускаются обозначения типа $\mathcal{A}E\rangle = \mathcal{A}\rangle$ и $\mathcal{A}a\rangle = \mathcal{A}a$ (поясним, что в компонентах $\mathcal{A}\rangle_{ij} = A_{ijkk}$). Очевидно также, что в $\operatorname{Sym}\mathbb{E}(3)\otimes\mathbb{E}(3)$ $\mathcal{A}a\rangle = \langle a\mathcal{A}^t$ (в транспонированной матрице такого оператора переставлены пары индексов: $(\mathcal{A}^t)_{ijkl} = A_{klij}$). Если не выписываются индексы при некоторых видах тензорных операторов типа $\mathcal{A}$, то используются следующие обозначения: для диадного оператора

$$a_{ij}b_{kl} \to a\rangle\langle b,$$

для оператора-производной от тензора по тензору

$$A_{ijkl} = \frac{\partial a_{ij}}{\partial b_{kl}} \to \frac{\partial a}{\partial b},$$

причем индексы переменной дифференцирования всегда идут вторыми (чтобы при замене переменных действовало правило матричного умножения). Если участвуют разные компоненты одного тензора, то для ясности возможна замена различающихся индексов штрихом, причем индексы штрихованной

*E-mail: kochkin@hppi.troitsk.ru

переменной всегда стоят справа, например, для производной от скалярной функции

$$A_{ijkl} = \frac{\partial^2 w}{\partial a_{ij} \partial a_{kl}} \to \frac{\partial^2 w}{\partial a \partial a'},$$

а для квадратичной формы, построенной на второй производной по одному и тому же тензору от скалярной функции (более сложные случаи нам здесь не встретятся),

$$b_{ij} \frac{\partial^2 w}{\partial a_{ij} \partial a_{kl}} b_{kl} \to \left\langle b \frac{\partial^2 w}{\partial a \partial a'} b' \right\rangle.$$

2. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ В «ЭКСТЕНСИВНЫХ» ДЕФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕМЕННЫХ

1. В работе [1] показано, что работа бесконечно малой упругой деформации изотропного тела может быть записана в виде

$$\delta R = \oint dS_i \sigma_{ij} \delta x_j = \int dV \langle \sigma \delta s \rangle, \tag{1}$$

где интегралы берутся соответственно по реальным поверхности или объему деформированного тела (т. е. используются эйлеровы координаты), σ — тензор напряжений, удовлетворяющий уравнению равновесия

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = 0, \tag{2}$$

а s — так называемый тензор натуральной деформации[1)]. Это позволило ввести плотность свободной энергии f как функцию s, но при этом осталась открытой задача нахождения лежандрово-сопряженной к ней по деформации функции, которая в гидростатическом случае известна как потенциал Гиббса.

Рассмотрим свободную энергию единицы массы тела, f, как функцию переменной

$$\kappa = \frac{\Delta + E/3}{\rho}, \tag{3}$$

где Δ — девиатор (бесследная часть) тензора s [1, 2], ρ — массовая плотность в данной точке. Поскольку

$$\langle \kappa \rangle = 1/\rho, \tag{3$'$}$$

[1)] Выражение для работы в однородном поле напряжений и соосном с σ тензором приращений δs рассматривалось впервые в [4].

а $\rho = \rho_0 e^{-\langle s \rangle}$ [1] (индексом «0» всюду помечаются величины, относящиеся к недеформированному состоянию тела), ясно, что в выражении для f надо сделать подстановку

$$s \equiv \Delta + \frac{\langle s \rangle}{3} E = \frac{\kappa}{\langle \kappa \rangle} + \frac{E}{3} \Big[\ln\big(\rho_0 \langle \kappa \rangle\big) - 1 \Big]. \tag{4}$$

Следовательно, производная от s по κ имеет вид

$$\mathcal{D}^s_\kappa = \rho \mathcal{U}, \tag{5}$$

где

$$\mathcal{U} = \mathcal{I} - \rho\kappa\rangle\langle E + \frac{E\rangle\langle E}{3} = \mathcal{I} - \Delta\rangle\langle E.$$

Сразу же выпишем часто появляющиеся в дальнейшем операторы:

$$\begin{gathered} \mathcal{U}^{-1} \equiv \mathcal{U}_+ = \mathcal{I} + \Delta\rangle\langle E, \quad \mathcal{U}^t = \mathcal{I} - E\rangle\langle \Delta, \\ \mathcal{U}^{t-1} \equiv \mathcal{U}_+^{\mathrm{T}} = \mathcal{I} + E\rangle\langle \Delta \end{gathered} \tag{5$'$}$$

(строго говоря, вместо $\mathcal{I}$ — единичного оператора в пространстве $\mathbb{E}(3) \otimes \mathbb{E}(3)$, имеющего матричные элементы $\mathcal{I}_{ijkl} = \delta_{ik}\delta_{jl}$, здесь должен был бы стоять оператор Π_+ — проектор на подпространство $\mathrm{Sym}\,\mathbb{E}(3) \otimes \mathbb{E}(3)$ (и одновременно единичный оператор в нем) с матричными элементами

$$(\Pi_+)_{ijkl} = (\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk})/2, \tag{5$''$}$$

но он явно понадобится лишь в некоторых окончательных результатах, когда потребуется подчеркнуть симметричность по перестановкам пар индексов (более подробно об операторах в $\mathrm{Sym}\,\mathbb{E}(3) \otimes \mathbb{E}(3)$ см. [5]).

В силу (5) элементарную работу деформации (1), приходящуюся на единицу массы, можно записать в виде

$$\frac{1}{\rho} \langle \sigma ds \rangle = \frac{1}{\rho} \langle \sigma \mathcal{D}^s_\kappa d\kappa \rangle = \langle \theta d\kappa \rangle,$$

откуда

$$df = -\eta dT + \langle \theta d\kappa \rangle. \tag{6}$$

Здесь η — энтропия единицы массы вещества,

$$\theta = \frac{\partial f}{\partial \kappa} = \frac{\partial f}{\partial s} \mathcal{D}^s_\kappa = \sigma \mathcal{U} = \sigma - \langle \sigma \Delta \rangle E \equiv \mathcal{U}^t \sigma. \tag{7}$$

Вспоминая выражение для σ из [1] (см. также [2]),

$$\sigma = -pE + \tau, \quad \tau = 2\mu\Delta + \nu\Delta_2, \tag{8}$$

где $\mu = \mu(s)$ — модуль сдвига, $\nu = \nu(s)$ — модуль «второго» сдвига, Δ_2 — девиатор тензора Δ^2, получаем

$$\theta = -\pi E + \tau,$$

где

$$\pi = p + \langle\sigma\Delta\rangle, \quad \langle\sigma\Delta\rangle = \langle\tau\Delta\rangle = 4\mu k_2 + 3\nu k_3, \\ 2k_2 = \langle\Delta^2\rangle, \ 3k_3 = \langle\Delta^3\rangle. \tag{7'}$$

2. Скалярные термодинамические функции изотропного тела инвариантны при вращениях, т. е. зависят лишь от любых трех независимых инвариантов тензора, описывающего деформацию, $\{X_1, X_2, X_3\}$. Если выбрать их в виде

$$X_1 = I_s = \langle s\rangle, \quad X_2 = k_2, \quad X_3 = k_3, \tag{9}$$

то уравнение состояния (8) принимает формальный обобщенный вид

$$\frac{\sigma}{\rho} = \frac{\partial f}{\partial s} = f^a e_a, \tag{10}$$

где

$$f^a = \frac{\partial f}{\partial X_a}, \quad e_a = \frac{\partial X_a}{\partial s},$$

причем (см. (8) и [1, 2])

$$e_1 = E, \quad e_2 = \Delta, \quad e_3 = \Delta_2. \tag{11}$$

Аналогичным образом введем «экстенсивные» девиатор и второй девиатор тензора κ,

$$\Omega = \frac{\Delta}{\rho} = \kappa - \frac{\langle\kappa\rangle}{3}E, \quad \Omega_2 = \frac{\Delta_2}{\rho^2} = \Omega^2 - \frac{\langle\Omega^2\rangle}{3}E, \tag{12}$$

и выберем следующую систему независимых инвариантов тензора κ:

$$\tilde{X}_1 = I_\kappa = \langle\kappa\rangle = \frac{1}{\rho} = v, \quad \tilde{X}_2 = k_{2\kappa} = \frac{1}{2}\langle\Omega^2\rangle, \\ \tilde{X}_3 = k_{3\kappa} = \frac{1}{3}\langle\Omega^3\rangle \tag{9'}$$

(v — объем единицы массы тела). Тогда уравнение состояния приобретает вид

$$\theta = \tilde{f}^a \tilde{e}_a, \tag{10'}$$

где

$$\tilde{f}^a = \frac{\partial f}{\partial \tilde{X}_a}, \quad \tilde{e}_a = \frac{\partial \tilde{X}_a}{\partial \kappa} = \rho^{1-a} e_a,$$

и, следовательно,

$$\tilde{e}_1 = E, \quad \tilde{e}_2 = \Omega, \quad \tilde{e}_3 = \Omega_2,$$

так что

$$\theta = -\pi E + 2m\Omega + n\Omega_2, \quad \pi = -\frac{\partial f}{\partial I_\kappa} = -\frac{\partial f}{\partial v}, \\ 2m = \frac{\partial f}{\partial k_{2\kappa}}, \quad n = \frac{\partial f}{\partial k_{3\kappa}}, \tag{13}$$

а сравнение с уравнениями (8), (11), (12) дает

$$m = \rho\mu, \quad n = \rho^2\nu.$$

Тривиальным следствием выражений (13) будут соотношения для перекрестных производных

$$\frac{\partial \pi}{\partial k_{2\kappa}} = -2\frac{\partial m}{\partial I_\kappa}, \quad \frac{\partial \pi}{\partial k_{3\kappa}} = -\frac{\partial n}{\partial I_\kappa}, \\ 2\frac{\partial m}{\partial k_{3\kappa}} = \frac{\partial n}{\partial k_{2\kappa}}, \tag{14}$$

которые в индексных обозначениях (по определению, мы считаем $\tilde{X}_i$ ковариантными переменными) можно записать так:

$$\pi^2 = -2m^1, \quad \pi^3 = -n^1, \quad 2m^3 = n^2.$$

3. Для иллюстрации рассмотрим, как можно определить модуль упругости изотропного тела. Общее выражение, например, для изотермического модуля при произвольном выборе инвариантов имеет вид

$$\mathcal{M} = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial\theta}{\partial\kappa}\right)_T = \frac{1}{\rho}\frac{\partial^2 f}{\partial\tilde{X}_a\partial\tilde{X}_b}\tilde{\mathcal{P}}_{ab} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial f}{\partial\tilde{X}_a}\tilde{\mathcal{D}}_a, \tag{15}$$

где

$$\tilde{\mathcal{P}}_{ab} = \tilde{e}_a\rangle\langle\tilde{e}_b = \rho^{2-a-b}\mathcal{P}_{ab}, \\ \mathcal{P}_{ab} = e_a\rangle\langle e_b, \quad \tilde{\mathcal{D}}_a = \frac{\partial\tilde{e}_a}{\partial\kappa} \tag{16}$$

(см. также [5]). При нашем выборе инвариантов (9′) можно непосредственно убедиться, что

$$\delta\Omega = \left(\Pi_+ - \frac{1}{3}\mathcal{P}_{11}\right)\delta\kappa, \\ \delta\Omega_2 = 2\left[\mathcal{A}_+^\Omega - \frac{1}{3}(\tilde{\mathcal{P}}_{12} + \tilde{\mathcal{P}}_{21})\right]\delta\kappa, \tag{17}$$

где

$$\mathcal{A}_+^\Omega x = \frac{1}{2}(\Omega x + x\Omega) \equiv \frac{1}{2}\left[(\Omega\otimes E) + (E\otimes\Omega)\right]x \\ \forall x \in \mathrm{Sym}\,\mathbb{E}(3)\otimes\mathbb{E}(3).$$

В результате имеем

$$\tilde{\mathcal{D}}_2 = \Pi_+ - \frac{1}{3}\mathcal{P}_{11}, \quad \tilde{\mathcal{D}}_3 = 2\mathcal{A}_+^\Omega - \frac{2}{3}(\tilde{\mathcal{P}}_{12} + \tilde{\mathcal{P}}_{21}).$$

Для тензора модулей упругости получаем

$$\mathcal{M} = M^{ab}\mathcal{P}_{ab} + 2\mu\Pi_+ + 2\nu\mathcal{A}_+^\Delta, \tag{18}$$

где симметричная матрица M^{ab} имеет элементы

$$M^{11} = M - \frac{2\mu}{3}, \quad M^{12} = 2v\left(\frac{\partial m}{\partial v} - \frac{n}{3}\right),$$

$$M^{13} = v\frac{\partial n}{\partial v},$$

$$M^{22} = 2v\frac{\partial m}{\partial k_{2\kappa}}, \quad M^{23} = v\frac{\partial n}{\partial k_{2\kappa}}, \quad M^{33} = v\frac{\partial n}{\partial k_{3\kappa}},$$

причем

$$M = -v\frac{\partial \pi}{\partial v}. \qquad (18')$$

4. Выясним связь тензора термодинамических модулей с введенным в [3] тензором $\mathcal{K}$. Из формул (4) и (7) получим

$$\mathcal{M} = \frac{1}{\rho}\frac{\partial \theta}{\partial \kappa} = \frac{1}{\rho}\mathcal{D}^{\theta}_{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial s}\mathcal{D}^{s}_{\kappa} = \mathcal{U}^t\mathcal{Y}\mathcal{U} - E\rangle\langle\tau\mathcal{U}, \qquad (19)$$

где $\mathcal{Y} = \partial\sigma/\partial s$, а

$$\mathcal{D}^{\theta}_{\sigma} = \mathcal{U}^t - E\rangle\langle\tau\mathcal{Y}^{-1}. \qquad (20)$$

В работе [3] показано, что

$$\mathcal{Y} = \mathcal{K} + \frac{1}{2}\Big(E\rangle\langle\tau - \tau\rangle\langle E\Big),$$

поэтому

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &= \mathcal{U}^t\mathcal{K}\mathcal{U} - \frac{1}{2}\Big(E\rangle\langle\tau\mathcal{U} + \mathcal{U}^t\tau\rangle\langle E\Big), \\ \mathcal{K} &= \widetilde{\mathcal{M}} + \frac{1}{2}\Big(E\rangle\langle\tau + \tau\rangle\langle E\Big), \end{aligned} \qquad (21)$$

где $\widetilde{\mathcal{M}} = \mathcal{U}^t_+\mathcal{M}\mathcal{U}_+$.

Модуль $\mathcal{K}$ построен в [3] достаточно искусственно: он обладает симметрией как по перестановкам индексов первой и последней пары, так и по перестановкам пар индексов, вследствие чего имеет минимальное число независимых компонент, равное числу независимых компонент модуля линейной теории упругости, следовательно, максимум 21. Но этим же свойством обладает и введенная здесь величина $\mathcal{M}$, которую назвать тензором модулей упругости (или просто модулем упругости) гораздо естественнее, что мы в дальнейшем и будем делать, тем более, что на гидростатической оси оба определения модуля, как видно из (5), (5′) и (21), совпадают. При этом $\Omega = \Omega_2 = 0$, $k_{2\kappa} = k_{3\kappa} = 0$, $\pi = p$ и $M = K$ в (18′), где K — обычный модуль всестороннего сжатия [6]. В результате получаем из [3] известное выражение:

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &= M^{11}\mathcal{P}_{11} + 2\mu\Pi_+ = \\ &= \left(K - \frac{2\mu}{3}\right)E\rangle\langle E + 2\mu\Pi_+, \end{aligned} \qquad (18'')$$

или в индексных обозначениях (см. разд. 1 и (5″))

$$M_{ijkl} = K\delta_{ij}\delta_{kl} + \mu\left(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{kl}\right).$$

Как и в [3], отличие от обычного выражения линейного приближения из [7] заключается в том, что сюда входят определенные при гидростатическом сжатии, а следовательно, под давлением, модули всестороннего сжатия $K(p)$ и сдвига $\mu(p)$.

Формула (21) позволяет вычислить величину $\mathcal{M}$, если известен модуль $\mathcal{K}$, вычисление и интерпретация которого проще в силу большей наглядности тензора натуральной деформации s в сравнении с тензором κ.

3. ПОСТРОЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ГИББСА

1. Из (6) следует, что, вычитая из f величину

$$\langle\theta\kappa\rangle = \langle\sigma\kappa\rangle - \langle\sigma\Delta\rangle\langle\kappa\rangle = \frac{\langle\sigma\rangle}{3\rho} = -\frac{p}{\rho}, \qquad (22)$$

можно ввести с помощью преобразования Лежандра функцию

$$\varphi = f - \langle\theta\kappa\rangle = f + \frac{p}{\rho} \qquad (23)$$

такую, что

$$d\varphi = -\eta dT - \langle\kappa d\theta\rangle \qquad (24)$$

и, значит,

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\theta}\right)_T = -\kappa. \qquad (24')$$

2. Для скорости изменения энергии $\mathcal{E}$ тела, стремящегося к равновесию при фиксированных границах, из первого начала термодинамики имеем

$$\dot{E} = \dot{Q} + \dot{R},$$

где $\dot{Q}$ — передаваемое телу в единицу времени тепло, а $\dot{R} = 0$ — работа, производимая над ним в единицу времени, равная нулю при выбранном условии. Поэтому из второго начала $\dot{Q} \le T\dot{H}$ (H — полная энтропия тела) имеем [6]

$$\dot{F} \le 0,$$

где $F = \int\rho dV f$ — полная свободная энергия тела. Это означает минимальность F в равновесии. В частности, при отклонениях κ от равновесных значений имеем

$$\delta F = \int\rho dV\left(\langle\theta\delta\kappa\rangle + \frac{1}{2}\rho\langle\delta\kappa\mathcal{M}_T\delta\kappa\rangle + \ldots\right) \ge 0, \quad (25)$$

где $\mathcal{M}_T$ — определенный в (15) изотермический модуль упругости.

Первое слагаемое в этом интеграле есть (см. (1), (2))

$$\int dV\langle\sigma\delta s\rangle = \int dV\sigma_{ij}\frac{\partial\delta x_i}{\partial x_j} = \oint dS_i\sigma_{ij}\delta x_j - \\ - \int dV\frac{\partial\sigma_{ij}}{\partial x_j}\delta x_i = 0$$

(так как равновесная свободная энергия F определена при фиксированной поверхности, на ней $\delta x_i = 0$), откуда следует положительная определенность квадратичной формы, построенной на $\mathcal{M}_T$.

Пусть равновесному состоянию при заданной на поверхности плотности сил $P_i = \sigma_{ij}n_j$ отвечают поля σ_e, s_e внутри тела. Из (7) и (3) получаем значения θ_e, κ_e, после чего вводим выражение

$$J = J(\theta_e,\kappa) = \int \rho dV\langle\theta_e\kappa\rangle. \qquad (26)$$

где значение $\theta_e(\mathbf{r}) \equiv \theta(\mathbf{r}_e)$ относится к той материальной точке тела

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_e + \mathbf{u}' = \mathbf{r}_0 + \mathbf{u},$$

которая отвечала равновесному значению $\mathbf{r}_e$ («вмороженное» поле); $\mathbf{u}$ — полное смещение ее при деформации, $\mathbf{u}'$ — смещение из положения равновесия. Учитывая инвариантность величины $d\tilde{m} = \rho dV$ ($\tilde{m}$ — масса тела) при замене переменных $\mathbf{r}_e \leftrightarrow \mathbf{r}$, интегралы вида $\int \rho dV j(\mathbf{r})$ можно записывать в виде

$$\int_{V_e} \rho_e\, dV_e j(\mathbf{r}_e + \mathbf{u}')$$

или даже

$$\int_{V_0} \rho_0\, dV_0 j(\mathbf{r}_0 + \mathbf{u}),$$

где $\mathbf{r}_0$ — положение точки в разгруженном состоянии тела, индексы «0» и «e» соответствуют разгруженному и равновесному состояниям тела. Из (26) получаем

$$J = \int \rho\, dV\langle\theta_e(\mathbf{r}-\mathbf{u}')\kappa(\mathbf{r})\rangle = \int_{V_e} \rho_e\, dV_e\langle\theta_e(\mathbf{r}_e)\kappa(\mathbf{r}_e+\mathbf{u}')\rangle$$

(переход от переменной интегрирования $\mathbf{r}$ к $\mathbf{r}_e$ позволяет избавиться от необходимости заботиться о соблюдении условия $\int dV/\langle\kappa\rangle = \tilde{m}$).

Теперь можно определить «неравновесную» по деформациям (т. е. соответствующую произвольным значениям поля κ) функцию Φ:

$$\Phi(T,\{\theta_e\},\{\kappa\}) = F(T,\{\kappa\}) - J(\theta_e,\kappa) = \\ = \int_{V_e} \rho_e\, dV_e(f - \langle\theta_e\kappa\rangle). \qquad (27)$$

Из (25) видно, что в однофазной системе при заданной на границе плотности сил $\mathbf{P}$ локальный минимум этой функции достигается при равновесных значениях $\kappa_e(\mathbf{r}_e)$:

$$\delta\Phi = \oint dS_i\big(\sigma_{ij} - \sigma^e_{ij}\big)\delta x_j + \\ + \frac{1}{2}\int \rho^2 dV\langle\delta\kappa\mathcal{M}_T\delta\kappa\rangle + \dots \ge 0, \qquad (25')$$

поскольку в равновесии $\sigma_{ij}n_j = \sigma^e_{ij}n_j = P_i$.

Следовательно, равновесный (минимальный) функционал Φ имеет вид

$$\Phi(T,\{\mathbf{P}\}) = F(T,\tilde{m},\{\kappa_e\}) - J(\tilde{m},\{\kappa_e\},\{\theta\}) = \\ = \int \rho dV\varphi(T,\theta), \qquad (28)$$

где значения $\theta \equiv \theta_e,\kappa_e$ получаются как совместное решение уравнения состояния (8) или (13) и уравнения равновесия (2) с граничными условиями $\sigma_{ij}n_j|_S = P_i$ на поверхности S тела после вычисления значений κ в каждой точке по формуле (3) и выражения для величины κ_e через θ из соотношения (13). Это полностью совпадает с (28), если φ определяется из (23). При этом считается, что плотность поверхностных сил удовлетворяет требованиям равенства нулю полной приложенной к телу силы и момента:

$$\oint \mathbf{P}\, dS = 0, \quad \oint(\mathbf{r}\times\mathbf{P})\, dS = 0. \qquad (29)$$

Введенный так функционал предлагается назвать потенциалом Гиббса упруго деформированного тела. Функций, минимальных при равновесии, бесконечно много[2)] — при различных модулях объемной упругости и размерах окружающей среды. В гидростатике для унификации окружающая среда (жидкость или газ) выбирается бесконечно большой и называется баростатом (и термостатом). Этот прием (фиксация нормального напряжения на поверхности) не годится для твердого тела, поэтому в реальном окружении, как и для предлагаемой функции, плотность силы

$$\mathbf{P} = \hat{\sigma}_e\mathbf{n} = \hat{\theta}_e\mathbf{n} + \langle\theta_e\Delta\rangle\mathbf{n}$$

всегда флуктуирует не только вместе с флуктуацией ориентации площадки $\mathbf{n}$, но и Δ на поверхности. Выражение (28) может претендовать на роль потенциала Гиббса, что обусловлено лежандровой сопряженностью величин $\varphi(T,\theta)$ и $f(T,\kappa)$. Таким образом,

[2)] Больше, чем в гидростатике, — сообразно большему числу степеней свободы отклонения от равновесия в каждой точке.

оказывается, что потенциал Гиббса единицы массы тела при любых деформациях определяется в точности той же формулой (23), что и в гидростатическом случае [8].

Равновесное значение J, как видно из (22), может быть записано как

$$J = -\int p dV = \frac{1}{3}\oint dS_i \sigma_{ij} x_j, \qquad (30)$$

где все входящие в эти формулы величины берутся в равновесном состоянии.

3. Разбив, как обычно (см., например, [6, 9]), тело на макроскопические куски, внутри каждого из которых величина θ_e может считаться постоянной, легко заключаем, что статистическая сумма распределения T–θ, вводимого аналогично распределению T–p [9], записывается в виде (с обозначением пары тензорных индексов буквой a, например, по правилу Фогта)

$$Y = \int \mathcal{D}\varepsilon(\mathbf{r}) \prod_{a=1}^{6} \mathcal{D}\kappa_a(\mathbf{r}) \exp\left\{ -\beta \int_V \rho\, dV \times \right.$$
$$\left. \times \left[\varepsilon(\mathbf{r}) - T\eta\Big(\varepsilon(\mathbf{r}), \kappa(\mathbf{r})\Big) - \langle \theta_e(\mathbf{r})\kappa(\mathbf{r})\rangle \right] \right\}, \qquad (31)$$

где $\beta = 1/T$, подразумевается функциональное интегрирование по ε и κ_a ($a \equiv (ij)$), температура измеряется в энергетических единицах, так что энтропия безразмерна, и [9]

$$\Phi(T, \{\mathbf{P}\}) = -T \ln Y. \qquad (31')$$

4. Если выбирать систему независимых инвариантов тензора θ в виде

$$I_\theta = \langle \theta \rangle = -3\pi, \quad k_{2\theta} = \frac{1}{2}\langle \tau^2 \rangle, \quad k_{3\theta} = \frac{1}{3}\langle \tau^3 \rangle, \quad (32)$$

то базисом разложения величины κ оказывается

$$\tilde{e}'_1 = E, \quad \tilde{e}'_2 = \tau, \quad \tilde{e}'_3 = \tau_2 = \tau^2 - \frac{\langle \tau^2 \rangle}{3} E.$$

Действуя в полной аналогии с п.п. 2.2 и 2.3, из (24′) получим

$$\kappa = \frac{v}{3}E + c\tau + d\tau_2,\ v = \frac{1}{\rho} = -3\frac{\partial \varphi}{\partial I_\theta} = \frac{\partial \varphi}{\partial \pi},$$
$$c = -\frac{\partial \varphi}{\partial k_{2\theta}}, \quad d = -\frac{\partial \varphi}{\partial k_{3\theta}}. \qquad (32')$$

Следствием будут соотношения для перекрестных производных

$$\frac{\partial v}{\partial k_{2\theta}} = -\frac{\partial c}{\partial \pi}, \quad \frac{\partial v}{\partial k_{3\theta}} = -\frac{\partial d}{\partial \pi}, \quad \frac{\partial c}{\partial k_{3\theta}} = \frac{\partial d}{\partial k_{2\theta}},$$

которые в индексных (по порядку следования инвариантов) обозначениях имеют вид

$$v^2 = 3c^1, \quad v^3 = 3d^1, \quad c^3 = d^2,$$

где

$$x^1 = \frac{\partial x}{\partial I_\theta} = -\frac{1}{3}\frac{\partial x}{\partial \pi}.$$

Дифференцированием (32′) получаем тензор модулей сжимаемости $\mathcal{C} = \mathcal{M}^{-1}$:

$$\mathcal{C} = \rho \frac{\partial \kappa}{\partial \theta} = C^{ab}\tilde{\mathcal{P}}'_{ab} + \rho c \Pi_+ + 2\rho d \tilde{\mathcal{A}}^\tau_+, \qquad (33)$$

где $\tilde{\mathcal{P}}'_{ab} = \tilde{e}'_a\rangle\langle \tilde{e}'_b$, а симметричная матрица C^{ab} имеет элементы

$$C^{11} = \frac{\rho}{3}(v^1 - c), \quad C^{12} = \rho\left(c^1 - \frac{2}{3}d\right), \quad C^{13} = \rho d^1,$$
$$C^{22} = \rho c^2, \quad C^{23} = \rho d^1, \quad C^{33} = \rho d^3.$$

На гидростатической оси выражение для тензора модулей сжимаемости имеет вид

$$\mathcal{C} = C^{11}\mathcal{P}_{11} + \rho c \Pi_+,$$

откуда по причине взаимной обратности $\mathcal{M}$ и $\mathcal{C}$ (хотя и зависящих от разных аргументов) заключаем, что $c = 1/2\mu\rho$ (что, впрочем, очевидно) и

$$\mathcal{C} = \frac{1}{2\mu}\Pi_+ + \left(\frac{1}{9K} - \frac{1}{6\mu}\right) E\rangle\langle E. \qquad (33')$$

2. Поскольку модули под давлением измеряются в основном в ультразвуковых экспериментах и потому могут считаться адиабатическими, следует добавить выводимое, как в [6], тождество

$$\mathcal{M}_T = \mathcal{M}_\eta + \frac{T}{c_\kappa} a\rangle\langle a, \quad a = \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_\kappa, \qquad (34)$$

откуда

$$\mathcal{C}_T = \mathcal{C}_\eta - \frac{T}{c_\kappa}\frac{b\rangle\langle b}{1 + T\langle ab\rangle / c_\kappa}, \quad b \equiv b\rangle = \mathcal{C}_\eta a, \qquad (35)$$

поэтому $\langle b = \langle a\mathcal{C}_\eta$.

4. ФЛУКТУАЦИИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ НЕРАВЕНСТВА

1. Рассмотрим термодинамические неравенства и флуктуации величин, определяющих состояние тела, относя результаты к телу единичной массы. В теле, помещенном в термотензостат, фиксированы величины T и θ, а флуктуируют ε и κ. Поэтому, обозначая символом δ отклонение любой величины от равновесного значения и действуя в точности, как в [6], после замены V на κ и $a\delta V$ на $\langle a\delta\kappa\rangle$ (в первом из этих выражений a — скаляр, во втором — тензор), получаем

$$\delta\varphi = \frac{1}{2}\Big[\delta\eta\delta T + \langle\delta\theta\delta\kappa\rangle\Big]. \qquad (36)$$

Из термодинамического тождества для энтальпии $w = \varepsilon - \langle\theta\kappa\rangle$ следует, что $(\partial T/\partial\theta)_\eta = -(\partial\kappa/\partial\eta)_\theta$, поэтому в переменных η, θ получаем

$$\delta\varphi = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial\eta}\right)_\theta(\delta\eta)^2 + \langle\delta\theta\left(\frac{\partial\kappa}{\partial\theta'}\right)_\eta\delta\theta'\rangle\right]. \qquad (37)$$

Из тождества (6) для свободной энергии имеем $(\partial\theta/\partial T)_\kappa = -(\partial\eta/\partial\kappa)_T$ и поэтому в переменных T, κ выражение (36) записывается в виде

$$\delta\varphi = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial\eta}{\partial T}\right)_\kappa(\delta T)^2 + \langle\delta\kappa\left(\frac{\partial\theta}{\partial\kappa'}\right)_T\delta\kappa'\rangle\right].$$

Это означает, что [6]

$$\begin{aligned} &\overline{(\delta\eta)^2} = c_\theta, \quad \overline{\delta\theta\rangle\langle\delta\theta'} = T\rho\mathcal{M}_\eta, \quad \overline{\delta\eta\delta\theta} = 0,\\ &\overline{(\delta T)^2} = \frac{T^2}{c_\kappa}, \quad \overline{\delta\kappa\rangle\langle\delta\kappa'} = \frac{T}{\rho}\mathcal{C}_T, \quad \overline{\delta T\delta\kappa} = 0, \end{aligned} \qquad (38)$$

где $\rho\mathcal{M}_\eta = (\partial\theta/\partial\kappa)_\eta$, а c_θ и c_κ — теплоемкости на единицу массы при постоянных соответственно напряжении и деформации.

Квадратичные формы, построенные на модулях $\mathcal{M}_\eta$, $\mathcal{M}_T$, положительно определены. Неравенства Сильвестра, означающие положительную определенность этих форм, т. е., с физической точки зрения, локальную устойчивость системы, называются обычно термодинамическими неравенствами.

Из (5) и (38) получаем

$$\overline{\delta s\rangle\langle\delta s} = \rho T\mathcal{U}\mathcal{C}_T\mathcal{U}^T, \quad \overline{\delta T\delta s} = 0. \qquad (39)$$

Проектор симметричного тензора второго ранга на шаровое подпространство пространства $\mathrm{Sym}\,\mathbb{E}(3)\otimes\mathbb{E}(3)$ есть $\mathcal{P}_{11}/3$, а на ортогональное (девиаторное) дополнение к нему есть $\mathcal{P}_\perp = \Pi_+ - \mathcal{P}_{11}/3$, поэтому, учтя, что, как легко убедиться,

$$\mathcal{P}_\perp\mathcal{U} = \Pi_+ - \rho\kappa\rangle\langle E,$$

из (38) получим

$$\overline{(\delta v)^2} = \frac{T}{\rho}\langle\mathcal{C}_T\rangle \equiv \frac{T}{\rho}(\mathcal{C}_T)_{iijj}, \quad \overline{\delta T\delta v} = 0,$$

а из (39) —

$$\begin{aligned} &\overline{\delta\Delta\rangle\langle\delta\Delta} = \rho T\Big(\Pi_+ - \rho\kappa\rangle\langle E\Big)\mathcal{C}_T\Big(\Pi_+ - E\rangle\langle\rho\kappa\Big),\\ &\overline{\delta T\delta\Delta} = 0. \end{aligned} \qquad (39')$$

Запись, например, первой из формул (39′) в индексах имеет вид

$$\begin{aligned} \overline{\delta\Delta_{ij}\rangle\langle\delta\Delta_{kl}} &= \rho T\Big((\mathcal{C}_T)_{ijkl} - \rho\kappa_{ij}(\mathcal{C}_T)_{mmkl} - \\ &- \rho(\mathcal{C}_T)_{ijmm}\kappa_{kl} + \rho^2(\mathcal{C}_T)_{mmnn}\kappa_{ij}\kappa_{kl}\Big) = \\ &= (\mathcal{C}_T)_{ijkl} - \Delta_{ij}(\mathcal{C}_T)_{mmkl} - \frac{1}{3}\delta_{ij}(\mathcal{C}_T)_{mmkl} - \\ &- (\mathcal{C}_T)_{ijmm}\Delta_{kl} - \frac{1}{3}(\mathcal{C}_T)_{ijmm}\delta_{kl} + \\ &+ (\mathcal{C}_T)_{mmnn}\left(\Delta_{ij}\Delta_{kl} + \frac{1}{3}\delta_{ij}\Delta_{kl} + \right.\\ &\left. + \frac{1}{3}\Delta_{ij}\delta_{kl} + \frac{1}{9}\delta_{ij}\delta_{kl}\right). \end{aligned}$$

Флуктуации тензора напряжений вычисляются из тождества $\delta\sigma = \mathcal{D}^\sigma_\theta\delta\theta$:

$$\overline{\delta\sigma\rangle\langle\delta\sigma'} = \mathcal{D}^\sigma_\theta\overline{\delta\theta\rangle\langle\delta\theta'\mathcal{D}^{\sigma t}_\theta} = \rho T\mathcal{D}^\sigma_\theta\mathcal{M}_\eta\mathcal{D}^{\sigma t}_\theta, \qquad (40)$$

а оператор $\mathcal{D}^\sigma_\theta$ проще всего найти как обратный оператору $\mathcal{D}^\theta_\sigma$ (см. (20)). Воспользовавшись выражением для $\mathcal{Y}^{-1}$, которое можно получить из (19),

$$\mathcal{Y}^{-1} = \widetilde{\mathcal{C}} - \frac{\widetilde{\mathcal{C}}\rangle\langle\tau\widetilde{\mathcal{C}}}{1 + \langle\tau\widetilde{\mathcal{C}}\rangle}, \qquad (41)$$

где $\widetilde{\mathcal{C}} = \widetilde{\mathcal{M}}^{-1}$, приходим, как нетрудно убедиться, к результату

$$\mathcal{D}^\sigma_\theta = \mathcal{U}^t_+ + E\rangle\langle\tau\mathcal{U}\mathcal{C},$$

откуда

$$\begin{aligned} \overline{\delta\sigma\rangle\langle\delta\sigma'} &= \rho\Big(\widetilde{\mathcal{M}}_\eta + E\rangle\langle\tau + \tau\rangle\langle E + E\rangle\langle\tau\widetilde{\mathcal{C}}_\eta\tau\rangle\langle E\Big) = \\ &= \rho\left(\mathcal{K}_\eta + \frac{1}{2}\Big(E\rangle\langle\tau + \tau\rangle\langle E\Big) + E\rangle\langle\tau\widetilde{\mathcal{C}}_\eta\tau\rangle\langle E\right). \end{aligned}$$

3. Учитывая формулы (18″), (33′), на гидростатической оси из (39), (40) получаем

$$\overline{(\delta v)^2} = \frac{T}{\rho K_T}, \quad \overline{\delta\Delta\rangle\delta v} = 0,$$

$$\overline{\delta\Delta\rangle\langle\delta\Delta} = \frac{\rho T}{2\mu_T}\left(\Pi_+ - \frac{1}{3}E\rangle\langle E\right),$$

$$\overline{(\delta p)^2} = \rho T K_\eta, \quad \overline{\delta p\tau} = 0,$$

$$\overline{\tau\rangle\langle\tau} = 2T\mu_\eta\left(\Pi_+ - \frac{1}{3}E\rangle\langle E\right),$$

т. е. флуктуации объема и сдвига (а также давления и сдвигового напряжения) в этом случае статистически независимы при любых величинах деформаций или напряжений.

Чтобы получить флуктуации интенсивных величин для тела произвольной массы $\tilde{m}$ в однородном поле напряжений, надо поделить на $\tilde{m}$ правую часть этих равенств, а для экстенсивных — еще и умножить обе части на $\tilde{m}^2$.

В результате получаем хорошо известные формулы [6] ($V = \tilde{m}v$ — объем тела):

$$\begin{aligned} \overline{(\delta V)^2} &= \frac{T\tilde{m}}{\rho K_T} = -T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \\ \overline{(\delta p)^2} &= \frac{\rho T}{\tilde{m}} K_\eta = -T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\eta, \end{aligned} \tag{42}$$

и для самоусредняющихся еще и по объему величин

$$\overline{\delta\Delta_V\rangle\langle\delta\Delta_V} = \frac{T}{2\mu_T V}\left(\Pi_+ - \frac{1}{3}E\rangle\langle E\right),$$

$$\overline{\tau_V\rangle\langle\tau_V} = 2\frac{T\mu_\eta}{\rho V}\left(\Pi_+ - \frac{1}{3}E\rangle\langle E\right).$$

Полученные в разд. 4 формулы похожи на известные из линейной теории упругости, что неудивительно, поскольку точка, отвечающая разгруженному состоянию, лежит на гидростатической оси, однако нужно помнить о смысле входящих в них величин (теория натуральных деформаций специально строилась так, чтобы быть максимально похожей на линейную теорию упругости там, где это возможно). Однако выражения (38)–(40) справедливы при любых деформациях, что может оказаться полезным, например, при изучении термодинамической устойчивости резин.

5. ПОВЕДЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ГИББСА В ОКРЕСТНОСТИ ГИДРОСТАТИЧЕСКОЙ ОСИ И В ОБЛАСТИ МАЛЫХ НАПРЯЖЕНИЙ

1. Обозначим через $\varphi(p)$ значение $\varphi(\theta)$ на гидростатической оси (при $\theta = -pE$). Первый член разложения φ по τ (при фиксированном p), как нетрудно убедиться (см. (7′)), имеет вид

$$\begin{aligned} -\langle\kappa_p(\theta+pE)\rangle &= -\frac{1}{3\rho_p}\langle(\theta+pE)\rangle = -\frac{1}{\rho_p}\left(\frac{\langle\theta\rangle}{3}+p\right) = \\ &= -\frac{1}{\rho_p}(p-\pi) = \frac{1}{\rho_p}\langle\tau\Delta\rangle \equiv \frac{1}{\rho_p}\langle\tau\delta s\rangle. \end{aligned} \tag{43}$$

Из определения $\mathcal{Y}$ (19) ясно, что выражение (43) имеет вид $\langle\tau\mathcal{C}\tau\rangle/\rho_p$, поскольку на гидростатической оси, как видно из (41), $\mathcal{Y}^{-1} = \mathcal{C}$.

Для второго члена разложения, $-\langle(\theta + pE)(\partial\kappa/\partial\theta')(\theta' + pE')\rangle$, из (18) имеем

$$-\frac{1}{2\rho_p}\langle\tau\mathcal{M}_T^{-1}\tau\rangle = -\frac{1}{2\rho_p}\langle\tau\widetilde{\mathcal{C}}_T\tau\rangle \approx -\frac{1}{2\rho_p}\langle\tau\mathcal{C}_T\tau\rangle,$$

так что окончательно получаем

$$\varphi(\theta) = \varphi(p) + \frac{1}{2\rho_p}\langle\tau\mathcal{C}\tau\rangle, \tag{44}$$

а из (33′) для изотропного тела имеем

$$\varphi(\theta) = \varphi(p) + \frac{\langle\tau^2\rangle}{4\mu(p)\rho_p}.$$

2. При малых p, разлагая $\varphi(p)$ с учетом того, что

$$\frac{\partial\varphi(p)}{\partial p} = \frac{1}{\rho}, \quad \frac{\partial I}{\partial p} = -\frac{1}{K},$$

получаем

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{p}{\rho_0} + \frac{\langle\tau^2\rangle}{4\mu_0\rho_0} - \frac{p^2}{2\rho_0 K_0}.$$

Поскольку определенные в [7] величины F и Φ — термодинамические функции упруго деформированного тела — отнесены к единице начального (до деформации) объема V_0, а используемые здесь функции f и φ — к единице массы тела, нужно сравнивать Φ с $\rho_0\varphi$ и F с $\rho_0 f$:

$$\rho_0(\varphi - f) = \rho_0\frac{p}{\rho} = pe^I \approx p + pI_s \approx p - \frac{p^2}{K_0},$$

$$I_s = -\frac{p}{K_0} + O(p^2) + O(\langle\tau^2\rangle)$$

(см. [1]). Такая же разность в [7] в наших обозначениях равна ($u \approx s$ — тензор деформации линейной теории)

$$\Phi - F = -\langle\sigma u\rangle = -\frac{\langle\tau^2\rangle}{2\mu_0} - \frac{p^2}{K_0}.$$

Разложения $\rho_0 f$ и F по малой деформации до квадратичных членов включительно, очевидно, совпадают, а различие полученных разностей не должно удивлять, поскольку включение в φ линейного по напряжению (пропорционального p) члена переопределяет и значения всех высших членов разложения φ по степеням тензора напряжений. Поэтому ясно, что величина Φ не может использоваться как потенциал Гиббса в том числе из-за отсутствия линейной по p

добавки, что отмечалось в [7]. Но в [7] и не утверждалось, что функция Φ минимальна в равновесии, т. е. является действительным потенциалом Гиббса. Поэтому следовало бы пересмотреть результаты работ, опиравшихся на предположение о минимальности потенциала Φ и его модификаций, включающих линейные поправки по тензору напряжений.

3. В работе [10] постулировалось, что химический потенциал φ_A единицы массы есть функция от σ, производная от которой по σ определяет некоторый «экстенсивный» тензор V_A:

$$\frac{\partial \varphi_A}{\partial \sigma} = -V_A.$$

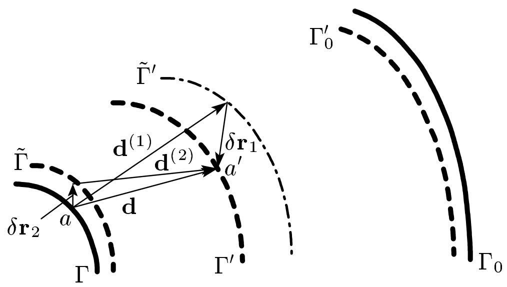
Поскольку в разд. 2 доказана локальная минимальность потенциала Φ, мы можем надеяться, что $\varphi_A \equiv \varphi$ из (4), в результате чего получаем возможность вычислить V_A:

$$V_A = \kappa \mathcal{D}_\sigma^\theta = \frac{1}{\rho}\left(\frac{E}{3} - \mathcal{Y}^{\mathrm{T}-1}\tau\right).$$

Отсюда ясно видно, что функция φ_A не может быть получена из нормально определенной термодинамической функции преобразованием лежандрового сопряжения, поскольку в это преобразование вообще не должны входить упругие характеристики конкретного материала (модуль $\mathcal{Y}$). Иного и не следовало ожидать, так как величина σ в роли термодинамической переменной может использоваться лишь в линейном приближении, а в точной теории должна быть заменена тензором θ.

6. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В НЕОДНОРОДНОМ ПОЛЕ НАПРЯЖЕНИЙ

Фазовое превращение при изменении давления происходит не сразу во всех точках камеры давления из-за неоднородного распределения напряжений в ней, поэтому в неоднородном поле напряжений может существовать равновесная граница между фазами. Займемся выводом условия термодинамического равновесия на этой границе, для чего воспользуемся принципом максимума энтропии для замкнутой изолированной системы, состоящей из подсистемы 0 (которую по аналогии с гидростатическим случаем назовем тензотермостатом) и подсистемы $1+2$ из двух фаз рассматриваемого вещества. Между последними, помимо обмена энергией и деформациями, возможен обмен частицами вещества (границы между всеми подсистемами полностью передают напряжения, т. е. считаются «мягкими», внешняя же граница, как обычно, неподвижна).



Изменение границ фаз при фазовом переходе

Запишем первое начало термодинамики для равновесной функции $\eta(\varepsilon, \kappa)$:

$$\delta\eta(\varepsilon, \kappa) = \frac{1}{T}\delta\varepsilon - \frac{1}{T}\langle \theta \delta\kappa \rangle. \tag{45}$$

Термодинамическое условие фазового равновесия на основе принципа максимума энтропии рассматривалось ранее в [11] в замкнутой изолированной системе $1+2$ (с фиксированной границей). В конце раздела мы обсудим причины, по которым пришлось возвратиться к этому вопросу.

Пусть в результате виртуального перехода некоторого малого количества вещества из фазы 1 в фазу 2 граница Γ между ними смещается в положение Γ', а внешняя граница Γ_0 с тензостатом — в положение Γ'_0. Предположим для определенности увеличение массы в более плотной фазе 2. На рисунке поверхности $\widetilde{\Gamma}$ и $\widetilde{\Gamma}'$ — соответственно образ Γ после перехода и прообраз Γ' до перехода. Области V_1, заключенная между Γ и Γ_0, и V_2, ограниченная поверхностью Γ, представляют соответственно фазы 1 и 2 до перехода. Области $\widetilde{V}_1$ (заключенная между $\widetilde{\Gamma}'$ и Γ_0) и $\widetilde{V}_2$ (заключенная внутри поверхности $\widetilde{\Gamma}$) — это, очевидно, области, в которых происходит чисто упругое изменение состояния каждой из фаз (соответственно 1 или 2). Наконец, граница Γ' разделяет области фаз V'_1 и V'_2 после виртуального перехода.

Если записать равновесную энтропию подсистемы i через ее массовую плотность в виде

$$H_i = \int\limits_{V_i} \rho_i \, dV \eta_i, \tag{46}$$

то после дополнительной упругой деформации без изменения массы подсистемы получаем

$$H'_i = \int\limits_{V'_i} \rho'_i dV' \eta'_i(\mathbf{r}') = \int\limits_{V_i} \rho_i dV \eta'_i(\mathbf{r} + \mathbf{u}').$$

Так как в действительности масса фазы 2 увеличивается за счет массы фазы 1, последние выражения изменяются:

$$\begin{aligned}
H_1 &= \int\limits_{V_1} \rho_1 dV \eta_1 = \int\limits_{\widetilde{V}_1} \rho_1 dV \eta_1 + \int\limits_{V_1 \setminus \widetilde{V}_1} \rho_1 dV \eta_1, \\
H_1' &= \int\limits_{V_1'} \rho_1' dV \eta_1' = \int\limits_{\widetilde{V}_1} \rho_1 dV \eta_1', \\
H_2 &= \int\limits_{V_2} \rho_2 dV \eta_2, \\
H_2' &= \int\limits_{V_2'} \rho_2' dV' \eta_2' = \int\limits_{\widetilde{V}_2} \rho_2' dV' \eta_2' + \\
&+ \int\limits_{V_2' \setminus \widetilde{V}_2} \rho_2' dV' \eta_2' = \int\limits_{V_2} \rho_2 dV \eta_2' + \\
&\qquad + \int\limits_{V_2' \setminus \widetilde{V}_2} \rho_2' dV' \eta_2'.
\end{aligned} \tag{47}$$

Поэтому, обозначая полное изменение плотности энтропии в материальной точке $\eta_1'(\mathbf{r}+\mathbf{u}) - \eta_1(\mathbf{r})$ через $\delta\eta$, получим

$$\delta H_1 = H_1' - H_1 = \int\limits_{\widetilde{V}_1'} \rho_1 dV \delta\eta_1 - \int\limits_{V_1 \setminus \widetilde{V}_1'} \rho_1 dV \eta_1, \tag{48}$$

$$\delta H_2 = \int\limits_{V_2} \rho_2 dV \delta\eta_2 + \int\limits_{V_2' \setminus \widetilde{V}_2} \rho_2' dV' \eta_2'. \tag{49}$$

Из (45), например, для δH_1 следует

$$\delta H_1 = \int\limits_{\widetilde{V}_1} \rho_1 dV \left(\frac{\delta\varepsilon_1}{T_1} - \frac{\langle \theta_1 \delta\kappa_1 \rangle}{T_1} \right) - \int\limits_{V_1 \setminus \widetilde{V}_1} \rho_1 dV \eta_1.$$

Считая, что граница между фазами движется сколь угодно медленно, и потому предполагая, что температура во всех точках подсистемы 1 одинакова, и используя аналогичную (48) формулу

$$\delta \mathcal{E}_1 = \int\limits_{\widetilde{V}_1} \rho_1 dV \delta\varepsilon_1 - \int\limits_{V_1 \setminus \widetilde{V}_1} \rho_1 dV \varepsilon_1, \tag{50}$$

получаем

$$\delta H_1 = \frac{\delta \mathcal{E}_1}{T_1} - \int\limits_{\widetilde{V}_1} \rho_1 dV \frac{\langle \theta_1 \delta\kappa_1 \rangle}{T_1} + \int\limits_{V_1 \setminus \widetilde{V}_1} \rho_1 dV \left(\frac{\varepsilon_1}{T_1} - \eta_1 \right)$$

и аналогичные формулы для δH_2, δH_0 (для последней величины отсутствует изменение массы), что окончательно приводит к выражению

$$\begin{aligned}
\delta H = \frac{\delta \mathcal{E}_1}{T_1} + \frac{\delta \mathcal{E}_2}{T_2} + \frac{\delta \mathcal{E}_0}{T_0} - \int\limits_{\widetilde{V}_1} \rho_1 dV \frac{\langle \theta_1 \delta\kappa_1 \rangle}{T_1} - \\
- \int\limits_{V_2} \rho_2 dV \frac{\langle \theta_2 \delta\kappa_2 \rangle}{T_2} - \int\limits_{V_0} \rho_0 dV \frac{\langle \theta_0 \delta\kappa_0 \rangle}{T_0} + \\
+ \int\limits_{V_1 \setminus \widetilde{V}_1} \rho_1 dV \left(\frac{\varepsilon_1}{T_1} - \eta_1 \right) - \int\limits_{V_2' \setminus \widetilde{V}_2} \rho_2' dV' \left(\frac{\varepsilon_2'}{T_2} - \eta_2' \right).
\end{aligned} \tag{51}$$

Подставляя $\delta\mathcal{E}_0$ из закона сохранения энергии

$$\delta\mathcal{E}_0 + \delta\mathcal{E}_1 + \delta\mathcal{E}_2 = 0,$$

убеждаемся в том, что, как и следовало ожидать, $T_0 = T_1 = T_2 = T$, вследствие чего можно написать

$$\begin{aligned}
T\delta H = - \int\limits_{\widetilde{V}_1} \rho_1 dV \langle \theta_1 \delta\kappa_1 \rangle - \\
- \int\limits_{V_2} \rho_2 dV \langle \theta_2 \delta\kappa_2 \rangle - \int\limits_{V_0} \rho_0 dV \langle \theta_0 \delta\kappa_0 \rangle + \\
+ \int\limits_{V_1 \setminus \widetilde{V}_1} \rho_1 dV f_1 - \int\limits_{V_2' \setminus \widetilde{V}_2} \rho_2' dV' f_2',
\end{aligned} \tag{51$'$}$$

где введено обозначение для свободной энергии $f_i = \varepsilon_i - T\eta_i$.

Три первых слагаемых преобразуются следующим образом:

$$\begin{aligned}
- \int\limits_{\widetilde{V}_1} \rho_1 dV \langle \theta_1 \delta\kappa_1 \rangle - \int\limits_{V_2} \rho_2 dV \langle \theta_2 \delta\kappa_2 \rangle - \\
- \int\limits_{V_0} \rho_0 dV \langle \theta_0 \delta\kappa_0 \rangle = - \int\limits_{\widetilde{V}_1} dV \langle \sigma_1 \delta s_1 \rangle - \\
- \int\limits_{V_2} dV \langle \sigma_2 \delta s_2 \rangle - \int\limits_{V_0} dV \langle \sigma_0 \delta s_0 \rangle = \\
= \oint\limits_{\widetilde{\Gamma}_1} dS_i \sigma_{ij}^{(1)} \delta x_j^{(1)} - \oint\limits_{\Gamma_0} dS_i \sigma_{ij}^{(1)} \delta x_j^{(1)} - \\
- \oint\limits_{\Gamma} dS_i \sigma_{ij}^{(2)} \delta x_j^{(2)} + \oint\limits_{\Gamma_0} dS_i \sigma_{ij}^{(0)} \delta x_j^{(0)}.
\end{aligned}$$

На внешней границе Γ_0 с термотензостатом имеем $\delta x_j^{(1)} = \delta x_j^{(0)}$, поэтому второе и четвертое слагаемые взаимно уничтожаются. Полагая, что смещение границы по нормали в точке 1 и в фазе 1 равно d, с точностью до первого порядка по d имеем

$$\oint\limits_{\widetilde{\Gamma}_1} dS_i \sigma_{ij}^{(1)} \delta x_j^{(1)} - \oint\limits_{\Gamma} dS_i \sigma_{ij}^{(2)} \delta x_j^{(2)} \approx$$
$$\approx \oint\limits_{\Gamma} dS_i \sigma_{ij}^{(1)} \left(\delta x_j^{(1)} - \delta x_j^{(2)}\right).$$

Выберем точку a на границе Γ и проведем из нее вектор $\mathbf{d}$ в произвольную точку a' на границе Γ'. Вблизи a рассмотрим две близкие точки, лежащие по разные стороны границы внутри первой и второй фаз, обозначив их соответственно 1 и 2, а подобные же точки вблизи a' — $1'$ и $2'$. В силу когерентности границы зародыша (единственный случай, когда возможно термодинамическое рассмотрение) две близкие точки внутри одной фазы остаются близкими и тогда, когда они разделены фазовой границей. Точка $1'$ переместилась в результате упругого смещения на вектор $\delta\mathbf{r}_1$ после приращения массы фазы 2 из точки $\widetilde{1}$, а точка 2 претерпела упругое смещение в точку $\widetilde{2}$ на вектор $\delta\mathbf{r}_2$. Остающиеся неупругие смещения обозначим $\mathbf{d}_1$ и $\mathbf{d}_2$, после чего, как нетрудно видеть, справедливы соотношения

$$\mathbf{d} = \mathbf{d}^{(1)} + \delta\mathbf{r}_1 = \mathbf{d}^{(2)} + \delta\mathbf{r}_2. \tag{52}$$

В предположении аналитичности границы можно написать

$$\int\limits_{V_1 \setminus \widetilde{V}_1} \rho_1 dV f_1 \approx \oint\limits_{\Gamma} dS_i d_i^{(1)} \rho_1 f_1$$

и аналогично

$$\int\limits_{V_2' \setminus \widetilde{V}_2} \rho_2' dV' f_2' \approx \oint\limits_{\Gamma} dS_i d_i^{(2)} \rho_2 f_2.$$

Вследствие равенства плотности сил $\sigma_{ij}^{(1)} n_i = \sigma_{ij}^{(0)} n_i$ на внешней границе Γ_0 выражение $(51')$ приводится к виду

$$T\delta H = \oint\limits_{\Gamma} dS_i \left(\sigma_{ij}^{(1)} \delta x_j^{(1)} - \right.$$
$$\left. - \sigma_{ij}^{(2)} \delta x_j^{(2)} + d_i^{(1)} \rho_1 f_1 - d_i^{(2)} \rho_2 f_2 \right). \tag{51''}$$

При отсутствии приграничного проскальзывания, поскольку элемент объема $dV = dS_i\, d_i$ после фазового перехода опирается на неизменную площадь dS_i, вследствие сохранения элемента массы при переходе имеем

$$\rho_1 \mathbf{n} \cdot \mathbf{d}^{(1)} = \rho_2 \mathbf{n} \cdot \mathbf{d}^{(2)}, \quad \mathbf{d}_{\parallel}^{(1)} = \mathbf{d}_{\parallel}^{(2)}. \tag{52'}$$

Поскольку механическое равновесие на фазовой границе означает, что $\sigma_{ij}^{(1)} n_i = \sigma_{ij}^{(2)} n_i = P_j$, с учетом (52) и $(52')$ несложно привести выражение $(51'')$ к виду

$$T\delta H = \oint\limits_{\Gamma} dS_i d_i^{(2)} \rho_2 \left\{ f_1 - \frac{P_n}{\rho_1} - \left(f_2 - \frac{P_n}{\rho_2} \right) \right\}.$$

Вектор $\mathbf{d}^{(2)}$ — образ неупругой части полного вектора смещения $\mathbf{d}$ в фазе 2 — по построению произволен, поэтому можно считать, что условие равновесия $\delta H = 0$ означает равенство нулю подынтегрального выражения, т. е.

$$f_1 - \frac{P_n}{\rho_1} = f_2 - \frac{P_n}{\rho_2}, \tag{53}$$

где $P_n = \mathbf{n} \cdot \mathbf{P} = n_i \sigma_{ij}^{(1)} n_j = n_i \sigma_{ij}^{(2)} n_j$. Поскольку при больших давлениях величины f_1 и f_2 могут заметно различаться, удобнее, выделив шаровую часть в каждом тензоре σ_i, представить соотношение (53) в виде

$$\varphi_1 - \frac{n_i \tau_{ij}^{(1)} n_j}{\rho_1} = \varphi_2 - \frac{n_i \tau_{ij}^{(2)} n_i}{\rho_2}. \tag{53'}$$

В работе [11] было получено сходное граничное условие термодинамического равновесия, однако, используя результаты работ [3] и [5], можно убедиться, что формула (10а) из [11] не совпадает с выражением $(53')$. Причина, по-видимому, состоит в том, что в [11] химический потенциал упруго деформированного тела не определен достаточно строго. Кроме того, в качестве меры деформации в [11] выбрана дисторсия (т. е. применяется формулировка Фингера теории упругости), из-за чего все результаты этой работы оказываются несимметричными и потому не вполне удобными в применениях. В частности, при малых деформациях из формул работы [11] достаточно сложно получить формулы линейного приближения.

По смыслу используемых в данной работе понятий потенциал Гиббса каждой фазы отсчитывается от свободной энергии деформированного тела, которая, в свою очередь, отсчитывается от разгруженного (возможно, экспериментально ненаблюдаемого) его состояния, а скачок деформации определяется из уравнений состояния фаз в области каждой из фаз и из решения задачи, удовлетворяющей условиям склейки на границе (для виртуального смещения — это формула $(52')$) и непрерывности напряжения P_i.

Равенство ($53'$) показывает, что в процессе фазового перехода (накопления новой фазы) потенциал Гиббса $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2$ не является постоянным, в отличие от гидростатического случая. Именно, как нетрудно увидеть из приведенных формул, равновесное значение функции Φ при сдвиге границы на вектор $\mathbf{d}$ меняется на величину

$$\delta\Phi = \int\limits_{\tilde{V}_1} \rho_1 dV \delta\varphi_1 + \int\limits_{V_2} \rho_2 dV \delta\varphi_2 + \\ + \oint\limits_{\Gamma} dS_i d_i^{(1)} \rho_1(\varphi_2 - \varphi_1) = \\ = \int\limits_{\tilde{V}_1} \rho_1 dV \delta\varphi_1 + \int\limits_{V_2} \rho_2\, dV \delta\varphi_2 + \\ + \oint\limits_{\Gamma} dS_i \left[d_i^{(2)} n_i \tau_{ij}^{(2)} n_j - d_i^{(1)} n_i \tau_{ij}^{(1)} n_j \right]. \quad (54)$$

Для достижения большей наглядности преобразуем это выражение. Первые два слагаемых обязаны полностью изменению поля упругих деформаций в результате перемещения границы фаз, и, например, первое из них может быть преобразовано следующим образом:

$$\delta\Phi_{1el} = \int\limits_{\tilde{V}_1} \rho_1 dV \delta\varphi_1 = \int\limits_{\tilde{V}_1} \rho_1 dV \left[\delta f_1 + \delta\Big(\frac{p_1}{\rho_1}\Big) \right] = \\ = \int\limits_{\tilde{V}_1} dV (\langle \sigma^{(1)} \delta s_1 \rangle + p_1 \delta \langle s_1 \rangle + \delta p_1) = \\ = \int\limits_{\tilde{V}_1} dV (\langle \tau^{(1)} \delta s_1 \rangle + \delta p_1) = \oint\limits_{\Gamma_0} dS_i \tau_{ij}^{(1)} \delta x_j - \\ - \oint\limits_{\Gamma} dS_i \tau_{ij}^{(1)} \delta x_j + \int\limits_{\tilde{V}_1} dV \left(\delta p_1 - \frac{\partial p_1}{\partial x_j} \delta x_j \right).$$

Добавляя аналогичное выражение для $\delta\Phi_{2el}$ и учитывая, что $(\tau^{(2)} - \tau^{(1)})\mathbf{n} = (\sigma^{(2)} - \sigma^{(1)})\mathbf{n} + (p_2 - p_1)\mathbf{n}$ и $\mathbf{n} \cdot \mathbf{d}_1 + \mathbf{n} \cdot \delta\mathbf{r}_1 = \mathbf{n} \cdot \mathbf{d}_2 + \mathbf{n} \cdot \delta\mathbf{r}_2$ и $\delta\mathbf{r}_\parallel^{(1)} = \delta\mathbf{r}_\parallel^{(2)}$ (см. (52)), можно получить следующее выражение:

$$\delta\Phi = \oint\limits_{\Gamma} dS_i d_i (p_2 - p_1) + \oint\limits_{\Gamma_0} dS_i \tau_{ij}^{(1)} \delta x_j + \int\limits_{\tilde{V}} dV \bar{\delta} p = \\ = \oint\limits_{\Gamma} dS_i d_i (p_2 - p_1) + \delta R + \\ + \oint\limits_{\Gamma_0} dS_i p_1 \delta x_i + \int\limits_{\tilde{V}} dV \bar{\delta} p, \quad (54')$$

где δR — работа внешних сил, третье слагаемое представляет собой работу (со знаком «минус») за счет внешнего давления (но p_1 не равно внешнему приложенному давлению), $\bar{\delta} p = \delta p - (\partial p / \partial x_j) \delta x_j$ — вариация p в фиксированной точке пространства (а не тела).

Нетрудно убедиться в том, что если с самого начала считать температуру всей системы постоянной, то полученное условие равновесия можно вывести из равенства (см. ($25'$))

$$\delta F - \oint dS_i \sigma_{ij}^e \delta x_j = 0.$$

7. ВЫВОДЫ

1. Найдены лежандрово-сопряженные переменные (являющиеся мерами деформации и напряжения), с помощью которых удалось построить выражение для термодинамического потенциала упруго деформированного твердого тела. Для однофазного состояния этот потенциал минимален в равновесии при фиксированных температуре и приложенных к телу внешних силах, поэтому его предлагается назвать потенциалом Гиббса. Оказалось, что включение в него пропорционального p слагаемого изменяет при малых напряжениях квадратичные по тензору напряжений члены его разложения, известные из линейной теории.

2. При наличии в системе более чем одной фазы этот потенциал, в отличие от гидростатического случая, изменяется по мере изменения фазового состава системы, причем не только вследствие изменения поля упругого равновесия.

3. Самым замечательным фактом, по мнению автора, является полная тождественность (при любых упругих деформациях) выражения для плотности предложенного потенциала подобному же выражению в гидростатическом случае, известному из гидродинамики.

4. Вычислены функции корреляции флуктуаций деформаций и напряжений произвольно деформированного (т. е. не ограниченного линейным приближением теории упругости) твердого тела.

5. Найдено граничное условие термодинамического равновесия сосуществующих фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. P. Kochkin, Indian J. Pure Appl. Math. **17**, 564 (1986).

2. А. П. Кочкин, ЖЭТФ **109**, 1823 (1996).

3. А. П. Кочкин, ЖЭТФ **117**, 723 (2000).

4. H. Hencky, Z. Techn. Phys. **9**, 215-20 (1928).

5. А. П. Кочкин, Рукопись № 2120-В99, деп. в ВИНИТИ 29.06.1999.

6. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч. 1, Наука, Москва (1976).

7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1987).

8. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Гидродинамика*, Наука, Москва (1986).

9. Р. Кубо, *Статистическая механика*, Мир, Москва (1967).

10. Р. Г. Архипов, ЖЭТФ **92**, 1021 (1987).

11. М. А. Гринфельд, ДАН СССР **251**, 824 (1980).