

內耗的熱力學研究 (I)*

程 開 甲

(南 京 大 學)

提 要

甄納等對線型內耗的計算曾作了一系列的研究。但是其所考慮的內容缺乏系統性。特別,當有着數個因素交互作用時,所得的結果是不够普遍的。本文試用一般的熱力學不可逆的線型理論,應用了玻耳茲曼疊加原理,整理出一個較全面的有系統的普遍線型內耗理論。一般地,所得結果和普通的理論是相符合的,但是在交互作用問題上就有着差異。最近的內耗的研究上又逐步地進入反常內耗的研究。因此研究交互作用成為必要的了。可以指出,利用類似的理論和方法,有可能創造出反常效應及振幅效應的非線性的一般的內耗理論,為分析這些實驗數據的工具。

一. 引 言

熱力學變化過程分為可逆的和不可逆的兩種。可逆過程可以按照一系列平衡的準靜態以無限緩慢的速度來進行,在此熵不增加;也可以有一種以極高的頻率作振動,其中各種弛豫時間比振動的週期要大得多。雖則在過程中所有經歷的狀態並不是平衡的,但是由於變化迅速,擴散或傳導等不可逆過程便來不及進行,因此這樣的過程仍是可逆的;例如聲波的振動就屬於這個類型。但是,如果振動的週期和弛豫時間相接近,因此中間的各個不平衡狀態便有機會經過弛豫方式以不可逆的過程變為平衡的狀態。這樣,熵增加了,功作也消耗成為熱量。這樣的不可逆過程稱為內耗,本文將專討論線性內耗,滯彈性是一種例子,即所有的變化量的關係式均為一次式的。

用理論來研究內耗一般地已經很完善的引出來了。例如在甄納^[1]的“彈性和滯彈性”一本書中已經有很詳細的敘述。關於同時由幾種內耗的因素作用的

*在 1954 年 10 月金屬報告會中宣讀過。

1954 年 12 月 1 日收到。

理論也初步的在書中列出；在特殊的情況下當有兩個原因交互影響着，可以計算出內耗巔值和溫度的關係^[2]。但是，這些推導都利用了一個假定（在 § 2 中論到的），這個假定一般是不成立的。並且其理論本身也不全面，沒有能有系統地將許多因素普遍的考慮進去，而僅作了若干假定，而恰恰在這裏便忽略了交互的影響。因此，深入的研究某些新的現象時就會感到理論的不足，即沒有一個簡明的有系統的方法。本文的目的在於首先指出以前理論的缺陷，並且提出一個修正的建議；從普遍的不可逆熱力學的理論來建立內耗方程。

1931 年汪若格^[3]作了一個系統的不可逆熱力學的研究。這理論指出在非平衡態中與平衡態相差的熱力學量的變化率與這些相差量先可以看作線性的關係，並且這些係數在微觀可逆過程中存在着一定的關係，通稱為汪若格關係。此處將利用這理論的普遍公式，再根據玻耳茲曼疊加原理來得到一般的內耗方程。理論的普遍性是毫無疑問的了，也普遍的考慮入幾個因素的交互影響。在史諾克峯的特例中，將本文的結果和甄納等結果作了比較，發現當沒有交互作用時和通常的理論完全相符；而在交互作用的修正項中有着差別。這個差別的來源是由於忽略了粒子擴散中的非平衡分佈的改正，而這個改正在本文普遍理論中早已考慮入內了。

這個研究，一方面將以前的內耗理論加以整理，加以系統化，另一方面指出了某些地方的近似的假定為進一步研究作準備，至少是指出了在研究任一個內耗現象時所必要知道的條件和關係，可以用來研究和分析新的內耗曲線。

二. 甄納的計算法

為了容易看清問題起見我們先討論一個特殊例子。例如考慮熱的滯彈性的問題。在甄納的書中 (89) 式表示出任意的溫度增加 ΔT （和原來平衡態的溫度差）和同時任意的增加應力 σ 所引起的在新的平衡態中的應變 e 是由下式所給：

$$e = M_R^{-1} \sigma + \lambda \Delta T, \quad (2.1)$$

其中 M_R^{-1} 為弛豫彈性係數； λ 為在等應力下膨脹係數 $\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_\sigma$ ； ΔT 是指物體比原來平衡態溫度的相差，不一定是指和外面溫度的相差，只有當物體是在一個

恆溫器中原來是平衡的，則兩者是一致的，但是 ΔT 的時間變化率 $\left(\frac{d}{dt} \Delta T\right)_{\text{擴散}}$ 之由於導熱而產生的部分則通常假定為

$$\left(\frac{d}{dt} \Delta T\right)_{\text{擴散}} = -\frac{1}{\tau_e} \Delta T, \quad (2.2)$$

其中 τ_e 為弛豫時間。顯然，在 (2.2) 中依照甄納 ΔT 為與外界的溫度差。一般的 (2.2) 的 ΔT 和 (2.1) 的 ΔT 是不同的。然而在甄納的計算中把這兩者無條件地等同了，使理論失去了普遍性。其次的問題是為什麼在 (2.2) 中只與 ΔT 正比而和其他因素無關；即為什麼不可以寫為

$$\frac{d}{dt} (\Delta T)_{\text{擴散}} = -\frac{1}{\tau_e} \Delta T - \kappa e. \quad (2.3)$$

事實上在考慮粒子擴散的問題上， Δn 的變化，似乎用下式比較妥當一些：

$$\frac{d}{dt} (\Delta n)_{\text{擴散}} = -\frac{1}{\tau_e} \Delta n - \kappa e;$$

因為，可以在固定 Δn 之下，由於 e 的變化而引起擴散的。這樣看來，如果不從一個有系統的理论考慮，其結果是很難令人信服的。

其次，由於 $\dot{e}$ 的變化率而引起的 $\frac{d}{dt} (\Delta T)_{\text{絕熱}}$ 為

$$\frac{d}{dt} (\Delta T)_{\text{絕熱}} = -\gamma \dot{e}. \quad (2.4)$$

聯合了 (2.3)，(2.4)，得到 $\frac{d}{dt} \Delta T$ 真正的變化率：

$$\frac{d}{dt} \Delta T = -\gamma \dot{e} - \frac{1}{\tau_e} \Delta T. \quad (2.5)$$

又從 (2.5) 及 (2.1) 中消去 ΔT ，則可得到 e 和 σ 的關係式：

$$M_R e + M_U \tau_e \dot{e} = \sigma + \tau_e \dot{\sigma}, \quad (2.6)$$

其中

$$M_U = (1 + \lambda \gamma) M_R. \quad (2.7)$$

(2.6) 及 (2.7) 構成一般“標準固體”的方程，為內耗的基本方程。

當滯彈的發生是由於好幾個因素 ΔA_j , $j = 1, 2, \dots$, 則應變 e 為所有 ΔA_j 所決定, 即為下列的形式所決定:

$$e = M_R^{-1} \sigma + \sum_j \lambda_j \Delta A_j, \quad (2.8)$$

其中
$$\lambda_j = \frac{\partial e}{\partial A_j}. \quad (2.9)$$

甄納假定了 ΔA_j 的變化率為下式所給:

$$\frac{d \Delta A_j}{dt} = -\frac{1}{\tau_j} \Delta A_j - \gamma_j \dot{e}, \quad (2.10)$$

相當於 (2.5) 式。顯然, 由於相似的原因, (2.10) 式只是在狹義的假定下成立的, 如果不加以系統的分析是難以信服的。

三. 在固定外界條件下的不可逆過程

爲了要處理一般的熱力學系統的內耗理論, 我們考慮一個系統, 用 n 個獨立變數 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 來表示系統的熱力學狀態; 他們在完全平衡態可以唯一的描述系統的運動狀態(當然只是宏觀的)。這些變數可能是粒子數, 溫度, 體積等。使 F 爲該系統的自由能, 則

$$f_i = -\frac{\partial F}{\partial x_i} \quad (3.1)$$

是爲相對於熱力學量 x_i 的共軛“力”; 例如說熵, 化學勢, 壓力等。

這裏我們先要研究下列的一個問題: 在一個完全平衡的狀態上, 突然改變了狀態, 使 x_i 都變動一個固定的量 Δx_i , 問以後所有的力 f_i 的變化是怎樣的。這個問題是很容易解決的, 只需要應用不可逆過程的弛豫方程。而且這方程的解也很容易得到的。以後我們將在 §4 中利用這些解, 再應用了玻耳茲曼的疊加原理可以求出在可變的 Δx_i 的情形中 Δx_i 和 Δf_i 的關係。這是我們最後的目的。

使開始時 $t = 0$, 系統是在平衡狀態, 此時

$$x_i = x_{i0},$$

$$f_i = f_{i0}. \quad (3.2)$$

在 $t = 0$ 時突然強加一個固定的常數的變化 Δx_i , 立刻 f_i 也突然發生一個變化 $\Delta f'_i$. 設 $\lambda'_{ij} = \left(\frac{\partial f'_i}{\partial x_j} \right)$ 為 f_i 對 x_j 的瞬間的變化率, 則

$$\Delta f'_i = f'_{i0} - f_{i0} = \sum_j \lambda'_{ij} \Delta x_j. \quad (3.3)$$

以後, 在 Δx_i 不變的條件下, 由於強加 Δx_i 所引起的不平衡狀態要發生一種滯性的熱力學不可逆的弛豫過程, 一直到 $t \rightarrow \infty$ 又重新達到一個新的平衡態, 那時, 所有的 f_i 變為 f''_i . 在各時間上 f_i 和最後平衡態的 f''_i 相差量

$$\Delta f_i = f_i - f''_i$$

稱為偏離, 適合熱力學弛豫方程:

$$\Delta \dot{f}_i = \frac{d}{dt} \Delta f_i = \sum_{j=1}^n \gamma_{ij} \Delta f_j, \quad (3.4)$$

其中 γ_{ij} 為常數, 由物體的性質所決定.

使

$$\lambda_{ij} = \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \quad (3.5)$$

代表可逆過程中準平衡態中的變化率, 實際上即通常熱力學中的變化率. 注意到 λ_{ij} 和 λ'_{ij} 基本上的不同: 一個是緩慢的變化率而另一個是瞬間的變化率, 於是當 $t \rightarrow \infty$ 時,

$$f_i \rightarrow f''_i = f_{i0} + \sum_{j=1}^n \lambda_{ij} \Delta x_j. \quad (3.6)$$

(3.6) 實際上成為方程 (3.4) 解的原始條件, 因為 $t = 0$ 時

$$\begin{aligned} \Delta f_i &= f'_i - f''_i \\ &= \sum_j (\lambda'_{ij} - \lambda_{ij}) \Delta x_j, \quad t = 0. \end{aligned} \quad (3.7)$$

很容易求出 (3.4) 的解為

$$\Delta f_i = \sum_{k=1}^n \zeta_k Z_{ik} e^{-\omega_k t}, \quad (3.8)$$

其中 ω_k 為方程的根

$$|\gamma_{ij} + \delta_{ij} \omega_k| = 0. \quad (3.9)$$

(3.9) 一共有 n 個根，當 $k = 1, 2, \dots, n$, $Z_{ik} e^{-\omega_k t}$ 為相當於第 k 個根的解， Z_{ik} 適合方程

$$\sum_{j=1}^n (\gamma_{ij} + \omega_k \delta_{ij}) Z_{jk} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (3.10)$$

因此 Z_{ik} 與 (3.9) 中固定 i 後所有子行列式數值成正比。將所有的 $Z_{ik} e^{-\omega_k t}$ 的特殊解乘以任意常數 ζ_k 後相加，得到 (3.4) 的普遍解 (3.8)，而這些常數用原始條件 (3.7) 來決定：即

$$\begin{aligned} \text{當 } t = 0, \quad \Delta f_i &= \sum \zeta_k Z_{ik} \\ &= \sum_i (\lambda'_{ij} - \lambda_{ij}) \Delta x_j. \end{aligned} \quad (3.11)$$

由此可以解出 ζ_k ,

$$\zeta_k = \sum_{ij=1}^n Z_{ki}^{-1} (\lambda'_{ij} - \lambda_{ij}) \Delta x_j; \quad (3.12)$$

其中 Z_{ki}^{-1} 為 Z_{ik} 的逆矩陣素。因此，將 (3.12) 代入 (3.8)，得

$$\begin{aligned} \Delta f_i &= f_i - f_i'' \\ &= \sum_{k,j,l} Z_{ik} e^{-\omega_k t} Z_{kj}^{-1} (\lambda'_{jl} - \lambda_{jl}) \Delta x_l, \end{aligned} \quad (3.13)$$

(3.13) 為一組固定變化 Δx_i 所引起的“力”的弛豫變化。為了以後簡便起見，定義

$$\rho_{ij} = \sum_k Z_{ik} e^{-\omega_k t} Z_{kj}^{-1},$$

而由此則

$$f_i = (f_{i0} + \sum_j \lambda_{ij} \Delta x_j) + \sum_{i,l} \rho_{ij} (\lambda'_{il} - \lambda_{il}) \Delta x_l. \quad (3.14)$$

四. 玻耳茲曼疊加原理

以上所述只是當 Δx_i 固定下來時, 求 Δf_i 的變化. 現在的問題是: 當外界條件也是不斷的變化, Δx_i 也是在變化, Δx_i 和 Δf_i 的普遍關係式應該是怎樣的? 必須着重指出, 在我們所討論範圍內, Δx_i 是指物體本身的熱力學量的變化, 它絕不是外界條件的變化, 當然 Δx_i 的變化是由於外界條件變化而引起的, 即 Δx_i 和外界條件的變化是有着一定的關係的. 例如說: Δx_i 代表物體的 ΔT 的溫度變化, 則 ΔT 表示物體本身溫度的變化, 而不是指其和外界的溫度相差, 然而外界與物體間有溫度差可以引起物質所受到熵的增加:

$$-T \Delta S = \kappa(T - T_0),$$

其中 T 為物體的溫度, 而 T_0 是外界的溫度, κ 為導熱係數, ΔS 為物體的熵的變化. 這個式子表示如果物體和外界之間有溫度相差, 物體內的熵的變化就可以被決定了(其他條件不變之下), 因此便引起了物體本身溫度的變化. 在此我們只研究 Δf_i 與 Δx_i 的關係, 而 Δx_i 和外界的聯繫是由另外運動方程或邊界條件所決定的, 不在本文所述範圍內.

由於 (3.14) 方程為線型方程, 幾個解的疊加也為其一解. 所以, 一般的變化可以應用玻耳茲曼疊加原理的方法來計算.

如果在 $t = \tau$ 時 x_i 的變化率為 $\dot{x}_i(\tau)$, 在 τ 到 $\tau + \Delta\tau$ 間的變化我們可以設想為突然加上一個變化 $\Delta x_i(\tau) = \dot{x}_i(\tau) \Delta\tau$, 而在以後的各個時間 t 上所產生的變化為 (3.14) 所給:

$$f_i(t) - f_{i0} = \sum_j \lambda_{ij} \dot{x}_j \Delta\tau + \sum_{j,l} \rho_{ij}(t - \tau) (\lambda'_{jl} - \lambda_{jl}) \dot{x}_l(\tau) \Delta\tau. \quad (4.1)$$

利用疊加原理將各時間上 $\dot{x}_i \Delta\tau$ 所產生的效果可以疊加起來得到總的效果, 因此, 在 (4.1) 中將 $\Delta\tau$ 積分得到真正的由於 $\dot{x}(\tau)$ 的變化所產生的 $f_i(t)$ 為

$$f_i(t) = f_{i0} + \sum_j \int_0^t \lambda_{ij} \dot{x}_j(\tau) d\tau + \sum_{j,l} \int_0^t \rho_{ij}(t - \tau) (\lambda'_{jl} - \lambda_{jl}) \frac{dx_l}{d\tau} d\tau.$$

設在 $t = 0$, $x_i = 0$, 則上式變化為

$$f_i = f_0 + \sum_j \lambda_{ij} x_j(t) + \int_0^t \sum_{jl} \rho(t-\tau) (\lambda'_{jl} - \lambda_{jl}) \frac{dx(\tau)}{d\tau} d\tau. \quad (4.2)$$

這個式子是普遍的,給出了共軛變數 f_i 和 x_i 在任何情況的相互關係,其中我們已取消由一系列開始所固定的突變 Δx_i 的限制,而考慮 Δx_i 為可變的了.

將 ρ_{ij} 的數值明確地代入 (4.2), 則得到

$$f_i = f_{i0} + \sum_j \lambda_{ij} x_j(t) + \sum_{i,l} \int_0^t Z_{ik} e^{-\omega_k t} Z_{kj}^{-1} (\lambda'_{jl} - \lambda_{jl}) \dot{x}(\tau) d\tau.$$

兩邊乘以 Z_{mi}^{-1} , 對 i 求和,並利用了 $Z_{mi}^{-1} Z_{ik} = \delta_{mk}$, 得

$$\begin{aligned} \sum_i Z_{mi}^{-1} (f_i(t) - f_i(0)) &= \sum_{ij} Z_{mi}^{-1} \lambda_{ij} x_j(t) + \\ &+ \sum_{jl} \int_0^t e^{-\omega_m(t-\tau)} Z_{mj}^{-1} (\lambda'_{jl} - \lambda_{jl}) \dot{x}_l(\tau) d\tau. \end{aligned} \quad (4.3)$$

對 t 微分,得到

$$\begin{aligned} \sum_i Z_{mi}^{-1} \dot{f}_i &= \sum_{ij} Z_{mi}^{-1} \lambda_{ij} \dot{x}_j + \sum_{ij} Z_{mi}^{-1} (\lambda'_{jl} - \lambda_{jl}) \dot{x}_l(t) \\ &- \omega_m \int_0^t \sum_{jl} e^{-\omega_m(t-\tau)} Z_{mj}^{-1} (\lambda'_{jl} - \lambda_{jl}) \dot{x}_l d\tau. \end{aligned} \quad (4.4)$$

將 (4.3) 乘 ω_m , 再和 (4.4) 相加,消去積分項,得到:

$$\omega_m \sum_j Z_{mj}^{-1} f_j + \sum_j Z_{mj}^{-1} \dot{f}_j = \sum_{ij} \omega_m Z_{mi}^{-1} \lambda_{ij} x_j(t) + \sum_{ij} Z_{mi}^{-1} \lambda'_{ij} \dot{x}_j(t); \quad (4.5)$$

其中爲了方便起見,假定了 $f_i(0) = 0$. 在 (4.5) 中乘以 Z_{km} , 對 m 相加, 由於¹⁾

$$\sum_m Z_{km} \omega_m Z_{mi}^{-1} = -\gamma_{ki},$$

故我們得到

$$\dot{f}_i - \sum_j \gamma_{ij} f_j = \sum_j \lambda'_{ij} \dot{x}_j - \sum_{ij} \gamma_{ij} \lambda_{jl} x_l. \quad (4.6)$$

¹⁾ 因爲 $\sum_j (\gamma_{ij} + \omega_m \delta_{ij}) Z_{jm} = 0$, 兩邊乘 Z_{mk}^{-1} 對 m 相加,得

$$\gamma_{ij} + \sum_m Z_{km} \omega_m Z_{mj}^{-1} = 0.$$

在一般情形中,可以作下面的假定: γ_{ij} 的對角項比非對角項要大得多,因為在固定的 x_i 中,所有 Δf_i 的存在,影響自己的變化比影響別的 Δf 變化要大得多. 換句話說,在普通情況中每一種弛豫影響自己是主要的. 因此,可以假定

$$|\gamma_{ij}| \ll |\gamma_{ii}|, \quad i \neq j. \quad (4.7)$$

使 $\gamma_{ij} \equiv -\frac{1}{\tau_i}$, τ_i 為弛豫時間,則 (4.6) 變為

$$\dot{f}_i + \frac{1}{\tau_i} f_i = \sum_j \lambda'_{ij} \dot{x}_j + \frac{1}{\tau_i} \sum_j \lambda_{ij} x_j. \quad (4.8)$$

(4.8) 為內耗的普遍方程.

五. 內耗方程的特殊例子

為了容易了解起見,我們只考慮兩種因素的內耗,由兩對共軛熱力學量 (f_1, x_1) 及 (f_2, x_2) 所描述. (4.8) 可寫為

$$\dot{f}_1 + \frac{1}{\tau_1} f_1 = \lambda'_{11} \dot{x}_1 + \lambda'_{12} \dot{x}_2 + \frac{1}{\tau_1} (\lambda_{11} x_1 + \lambda_{12} x_2), \quad (5.1)$$

$$\dot{f}_2 + \frac{1}{\tau_2} f_2 = \lambda'_{21} \dot{x}_1 + \lambda'_{22} \dot{x}_2 + \frac{1}{\tau_2} (\lambda_{21} x_1 + \lambda_{22} x_2). \quad (5.2)$$

其中 τ_1, τ_2 為兩種因素變化中各有的弛豫時間. 在許多情形中,系統只受 f_1 的“力”作用而沒有 f_2 的力作用,即 $f_2 = 0$. 在此情形中,

$$\dot{f}_1 + \frac{1}{\tau_1} f_1 = \lambda'_{11} \dot{x}_1 + \lambda'_{12} \dot{x}_2 + \frac{1}{\tau_1} (\lambda_{11} x_1 + \lambda_{12} x_2), \quad (5.3)$$

$$\dot{f}_2 + \frac{1}{\tau_2} f_2 = 0 = \lambda'_{21} \dot{x}_1 + \lambda'_{22} \dot{x}_2 + \frac{1}{\tau_2} (\lambda_{21} x_1 + \lambda_{22} x_2). \quad (5.4)$$

又倘若系統的內耗是主要由 x_2 的變化而產生,例如說,變化中 τ_2 的弛豫時間正好和外力變化的速度相符合,那末 τ_1 一般是 $\tau_1 \ll \tau_2$ 或 $\tau_1 \gg \tau_2$. 此時我們可以近似地使 $\tau_1 \rightarrow 0$ 或 $\tau_1 \rightarrow \infty$, 若取 $\tau_1 \rightarrow 0$ 的情形,則 (5.3) 變為

$$f_1 = \lambda_{11} x_1 + \lambda_{12} x_2,$$

消去了 x_2 代入 (5.4), 得到

$$\lambda'_{21} \dot{x}_1 + \lambda'_{22} (\dot{f}_1 - \lambda_{11} \dot{x}_1) / \lambda_{12} + \frac{1}{\tau_2} [\lambda_{21} x_1 + \lambda_{22} (f_1 - \lambda_{11} x_1) / \lambda_{12}] = 0,$$

或
$$\dot{f}_1 + \frac{\lambda_{22}}{\tau_2 \lambda'_{22}} f_1 = \left(-\frac{\lambda_{12} \lambda'_{21}}{\lambda'_{22}} + \lambda_{11} \right) \dot{x}_1 + \frac{(\lambda_{11} \lambda_{22} - \lambda_{12} \lambda_{21})}{\lambda'_{22} \tau_2} x_1,$$

$$\dot{f}_1 + \frac{1}{\tau_f} f_1 = M_U (\dot{x}_1 + \frac{1}{\tau_x} x_1), \quad (5.5)$$

其中
$$\tau_f = \frac{\lambda'_{22}}{\lambda_{22}} \tau_2, \quad \tau_x = \left(\frac{\lambda_{11} \lambda_{22} - \lambda_{12} \lambda_{21}}{\lambda_{11} \lambda'_{22} - \lambda_{12} \lambda'_{21}} \right) \tau_2,$$

$$M_U = \frac{\lambda_{11} \lambda'_{22} - \lambda_{12} \lambda'_{21}}{\lambda'_{22}}. \quad (5.6)$$

如果 x_1 為應變 ϵ , 則 f_1 為應力 σ . (5.5) 變成滯彈性方程

$$\dot{\sigma} + \frac{1}{\tau_\sigma} \sigma = M_U (\dot{\epsilon} + \frac{1}{\tau_\epsilon} \epsilon), \quad (5.7)$$

其中 M_U 就是瞬間彈性係數。但是必須着重指出, τ_ϵ 或 τ_σ 均為 (5.6) 中所給, 都要由具體實驗條件來決定, 而不是單純地用一個亞倫尼斯式

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{H}{RT}}$$

所能描述; 恰恰在這裏表現交互作用的關係為以前理論所不注意的地方。

為了更明確起見, 我們舉史諾克峯為例。在 α -鐵中, 其點陣如圖 1 所示。碳原子在 A, B, C 三種間隙位置上。考慮一個單位體積內有 n 個碳原子, 則在

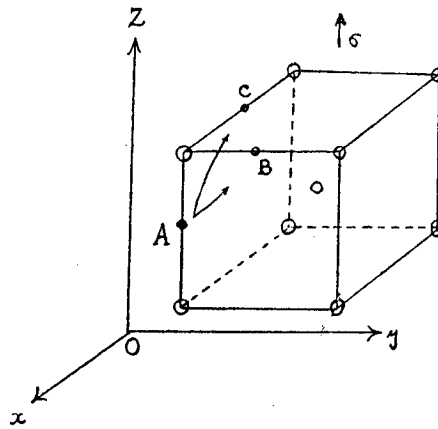


圖 1.

此單位體積中平均地有 $\frac{1}{3}n$ 在 A 或 B 或 C 類的位置上。當沿着 Z 方向給以一個壓應力 σ ，產生一個壓應變 ϵ 。此時在 A 上的碳原子開始有部分跳到 B, C 上去。反之，則由 B, C 跳到 A 上。設 n_z 為從 B 及 C 上跳到 A 上的碳原子數， μ 為在 A 上和 B, C 上的化學勢的差。則相當於這樣的變化 (5.1) 及 (5.2) 變為

$$\dot{\sigma} + \frac{1}{\tau_1} \sigma = \lambda'_{11} \dot{\epsilon} + \lambda'_{12} \dot{n}_z + \frac{1}{\tau_1} (\lambda_{11} \epsilon + \lambda_{12} n_z), \quad (5.8)$$

$$\dot{\mu} + \frac{1}{\tau_2} \mu = \lambda'_{21} \dot{\epsilon} + \lambda'_{22} \dot{n}_z + \frac{1}{\tau_2} (\lambda_{21} \epsilon + \lambda_{22} n_z). \quad (5.9)$$

如在以前所討論的，這些碳原子的擴散是不受控制的，所以它們的化學勢相差永遠為零；當它們不等於零時便意味着有外界的機構控制着它們的擴散，在這裏必須注意到動態中和靜態中的差別。例如說 $\sigma = 0$ ，不受外應力作用下 ϵ 不一定等於零，它可以發生蠕變。同樣的 $\mu = 0$ 並不一定表示 ABC 粒子呈平衡態，它可以進行擴散。總之，必須確認在動力學中所有的 f_i 是外界所作用上的“力”；平衡狀態中 f_i 可以用熱力學方法來計算，在動態中則要用方程 (4.8) 來計算。

這樣一來，

$$\mu = \dot{\mu} = 0. \quad (5.10)$$

因為所有的瞬間變化 $\Delta \epsilon$ 不能使 μ 變化，並且由於 Δn_z 的變化需要時間，所以由 $\Delta \epsilon$ 在瞬間中所產生的 $\Delta \mu$ 及 $\Delta n_z = 0$ ，所以

$$\Delta \mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \epsilon} \right)_{\text{瞬間}} \Delta \epsilon + \left(\frac{\partial \mu}{\partial n_z} \right)_{\text{瞬}} \left(\frac{\partial n_z}{\partial \epsilon} \right)_{\text{瞬}} \Delta \epsilon = 0,$$

$$\text{由於} \quad \Delta \mu = 0, \quad \left(\frac{\partial n_z}{\partial \epsilon} \right)_{\text{瞬}} = 0,$$

所以

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \epsilon} \right)_{\text{瞬}} = \lambda'_{21} = 0. \quad (5.11)$$

其次，由應力應變機構本身所產生的弛豫 τ_1 比由擴散所產生的弛豫要小得多， $\tau_1 \ll \tau_2$ ，則 $\tau_1 \rightarrow 0$ 。如此，利用了 (5.10)，(5.11) 及 $\tau_1 \rightarrow 0$ ，使 (5.8) 及 (5.9) 變為

$$\sigma = \lambda_{11} \epsilon + \lambda_{12} n_z, \quad (5.12)$$

$$\lambda'_{22} n_z + \frac{1}{\tau_2} (\lambda_{21} \epsilon + \lambda_{22} n_z) = 0. \quad (5.13)$$

使
$$\tau \equiv \frac{\tau_2 \lambda'_{22}}{\lambda_{22}}, \quad (5.14)$$

代表 n_z 自擴散的弛豫時間，這個時間由擴散動力學可以知道是適合亞倫尼斯關係式 $\tau = \tau_0 e^{\frac{H}{RT}}$ 的。

設應變是由外界所控制， ϵ 為一個週期性的上下壓縮的形變，

$$\epsilon = \epsilon_0 e^{it/\tau_0}, \quad (5.15)$$

其中 τ_0 為週期除 2π 。將 (5.15) 代入 (5.12), (5.13) 中，解出

$$n_z = \frac{\tau_0 \tau}{\tau_0^2 + \tau^2} \frac{\lambda_{21}}{\lambda_{22}} \left(i - \frac{\tau_0}{\tau} \right) \epsilon, \quad (5.16)$$

$$\sigma = \left\{ \left(\lambda_{11} - \frac{\tau_0^2 \lambda_{12} \lambda_{21}}{(\tau_0^2 + \tau^2) \lambda_{22}} \right) + i \frac{\tau_0 \tau}{\tau_0^2 + \tau^2} \frac{\lambda_{21} \lambda_{12}}{\lambda_{22}} \right\} \epsilon. \quad (5.17)$$

內耗 Q^{-1} 為 (5.17) 中在 ϵ 前的係數的實數和虛數部分的比值所決定：

$$Q^{-1} = \frac{1}{\lambda_{11} - \frac{\tau_0^2 \lambda_{12} \lambda_{21}}{(\tau_0^2 + \tau^2) \lambda_{22}}} \frac{\tau_0 \tau}{(\tau_0^2 + \tau^2)} \frac{\lambda_{12} \lambda_{21}}{\lambda_{22}}. \quad (5.18)$$

以下我們要求出 λ_{11} , λ_{12} , λ_{22} 等常數值。

顯然， $\lambda_{11} = \frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} = E$ 為楊氏係數，而 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial \epsilon} \right) = \lambda_{21}$ 。由彈性力學可以知道，由於應變而產生兩個位置的能差，正比於楊氏係數和泊松比的函數。因此 $\lambda_{21} = \lambda_{12} = \lambda E$ ，其中 λ 為泊松比的函數，為一個固定的常數。

現在研究一下 λ_{22} 。由定義 $\lambda_{22} = \frac{\partial \mu}{\partial n_z}$ ，且知道 $\mu = \mu_A - \mu_B$ ，如此，則

$$\lambda_{22} = \frac{\partial \mu_A}{\partial n_z} - \frac{\partial \mu_B}{\partial n_z};$$

其中 μ_A , μ_B 為在 A , B 位置上的化學勢。在平衡時

$$\mu_A = \mu_B, \quad \frac{\partial \mu_A}{\partial n_A} = \frac{\partial \mu_B}{\partial n_B},$$

n_A , n_B 是 A , B 上的原子數。今 n_z 的變化由 n_B 及 n_C 所產生的，

$$\Delta n_z = -(\Delta n_B + \Delta n_C) = -2 \Delta n_B.$$

因此
$$\frac{\partial \mu_B}{\partial n_z} = -\frac{1}{2} \frac{\partial \mu_A}{\partial n_z},$$

由此則 $\lambda_{22} = \frac{3}{2} \frac{\partial \mu_A}{\partial n_z}$. 又利用了統計物理的結果^[4] 知

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_z}{\partial \mu} &= \frac{\Delta \bar{n}_z^2}{kT} = \bar{n}_z / kT \\ &= \frac{n}{3kT}. \end{aligned} \quad (5.19)$$

因此得到

$$\begin{aligned} \lambda_{22} &= \frac{3}{2} \frac{\partial \mu_A}{\partial n_z} \\ &= \frac{9kT}{2n}. \end{aligned} \quad (5.20)$$

將 λ_{11} , λ_{22} , λ_{12} 代入 (5.18), 得到

$$Q^{-1} = \frac{\tau \tau_0}{\tau^2 + \tau_0^2} \cdot \frac{\frac{2\lambda^2 En}{9kT}}{1 - \frac{2\lambda^2 En}{9kT} \frac{\tau_0^2}{\tau_0^2 + \tau^2}}. \quad (5.21)$$

若 Q^{-1} 很小, 則在分母中的小值 $\frac{2\lambda^2 En}{9kT} \frac{\tau_0^2}{\tau^2 + \tau_0^2}$ 可以略而不計, 得到史諾克的結果^[5]:

$$Q^{-1} = \frac{\tau \tau_0}{\tau_0^2 + \tau^2} \frac{2\lambda^2 En}{9kT}. \quad (5.22)$$

另一方面, 當 $\tau \simeq \tau_0$ 在內耗峯的頻率附近, 定義

$$T_0 = \frac{2\lambda^2 En}{9k},$$

則

$$Q^{-1} = \frac{T_0/2}{T - T_0/2}. \quad (5.23)$$

為甄納所考慮有交互作用時的結果^[6], 只是在甄納的計算中將 $\nu = \frac{1}{2}$ 而已. 然而必須指出當 $\tau \neq \tau_0$ 時, (5.21) 要寫成爲

$$Q^{-1} = \frac{2\tau \tau_0}{\tau_0^2 + \tau^2} \cdot \frac{T_0}{T - T_0 \frac{2\tau_0^2}{\tau_0^2 + \tau^2}}. \quad (5.24)$$

因此一般而言，(5.23) 只是 (5.24) 一般式的特殊情形。因此在研究有交互作用的內耗時，(5.23) 的 T_0 應該看作與振動頻率 $\frac{1}{\tau_0}$ 和溫度 T 有關的變動得很大的函數，不能被看作常數，

亦即使

$$T'_0 = 2T_0 \frac{\tau_0^2}{\tau^2 + \tau_0^2};$$

則 $Q^{-1} = \frac{T'_0}{T - T'_0}$ 為內耗巔值， T'_0 為 $\frac{1}{\tau_0}$ 及溫度及 τ 的函數。這個差別的來由很清楚地由於忽略了某些項所產生的。例如在 (5.13) 中略去 $\frac{1}{\tau_2} \lambda_{22} n_z$ 不計，很容易證明內耗巔值即為 (5.22)。而若略去了 n_z ，從 (5.12) 及 (5.13) 中可以求出非弛豫彈性係數為

$$E_U^{-1} = \lambda_{11},$$

而弛豫彈性係數 E_R^{-1} ，在 $n_z = 0$ 下從 (5.12)，(5.13) 中得到

$$\sigma = \left(\lambda_{11} - \frac{\lambda_{12} \lambda_{21}}{\lambda_{22}} \right) \epsilon,$$

$$E_R^{-1} = \lambda_{11} - \frac{\lambda_{12} \lambda_{21}}{\lambda_{22}}.$$

因此內耗為

$$Q^{-1} = \frac{E_U - E_R}{E_R} = - \frac{\frac{\lambda_{12} \lambda_{21}}{\lambda_{22}}}{\lambda_{11} - \frac{\lambda_{12} \lambda_{21}}{\lambda_{22}}},$$

即為 (5.23) 式；當然與正確的 (5.24) 式不同。

從此可以看見，在普遍公式中包括了正確的交互作用，而其他的方法總是不全面的。

六. 結 語

文中作出一個普遍的熱力學線型內耗理論，為更深入的研究內耗作出條件。理論指出了必須進一步地了解哪些假定將正確的，並且可指出深入的方向。例如在交互作用的問題上，這便將和反常內耗及非線型內耗發生了聯繫。為了解決最近一系列的反常內耗問題，如氫峯^[8]，脫溶峯^[9]，過渡到非線型內耗的研究

是必要的。如果能把非線型的交互作用項看作微擾而用本文中的一般方法來研究，就可能有望來了解這些反常的內耗現象。

最後，在本文的修改之前得到葛庭燧、容保粹同志的討論和批評，特別是關於交互作用的原因性的問題首先是由他們所指出。對於前一位作者在本文的研究前，曾得到許多的幫助。所以在此向他們致謝。

參 考 文 獻

- [1] Zener, C., *Elasticity and Anelasticity of Metals*, Chicago, (1948).
- [2] ———, 同前 113 頁.
- [3] 見 Ландау и Лифшиц, *Статистическая Физика*, 393 頁.
- [4] 見 Ландау 367 頁註及 (112.4) 公式.
- [5] Snoek, J., *Physica* **8** (1941), 711. 或 *Progress in Metal Physics* 4 卷 35 頁.
- [6] Zener, C., 同前 113 頁.
- [7] Norwick, A., *Phys. Rev.* **88** (1952), 925. 其中所討論有些相似於本文的一部分，但不是有系統，而且不考慮交互作用.
- [8] 葛庭燧、容保粹, *物理學報* **10**, 1954, 153.
- [9] 葛庭燧、容保粹、王業寧, *金屬報告會資料* 1954, *物理學報* **11**, 1955, 91.

A THERMODYNAMICAL STUDY OF INTERNAL FRICTION

CHENG KAI-CHIA

(Department of Physics, Nanking University)

ABSTRACT

Detailed theoretical investigations on the nature of internal friction of linear type have been made by Zener and others. It appears that their results are not systematic enough owing to the lack of generality. In particular, very little has been attempted to the elucidation of the nature of mutual interactions due to causes which give rise to internal friction.

In this paper a theory is proposed based on the general theory of thermodynamics of irreversible processes together with the Boltzmann' superposition principle. A comparison is made of the results of both theories. It is found that definite variance exists in the instances in which the mutual interactions become predominant. It would therefore appeal to further experimental demonstrations. In view of the recent rapid progresses in the experimental studies of anomalous and amplitude dependent internal frictions, it would be of interest to carry out a program of study of the internal friction of non-linear type by the procedures similar to that proposed in the text.

