Энергетика адиабатически нагружаемого возбужденного ангармонического осциллятора

© *В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер, В.П. Володин*, Л.А. Лайус**

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 1 июля 1996 г.)

Для ангармонического осциллятора аналитически установлена зависимость энергетических характеристик от адиабатически медленных нарастающей внешней силы. Полученные аналитически результаты подтверждены численным расчетом. Выявлены и обсуждаются особенности силовых зависимостей энергетических характеристик.

С точки зрения внутренней колебательной динамики твердое тело часто можно представлять ансамблем возбужденных ангармонических осцилляторов со спектром их частот и распределением заселенности энергетических уровней, зависящим от температуры тела. Таким образом, возбужденный ангармонический осциллятор выступает как основной элемент внутренней динамики тела. В связи с этим для анализа влияния на динамику тела механического воздействия целесообразно рассмотреть поведение отдельного ангармонического осциллятора при приложении к нему силового поля.

Интерес к такому рассмотрению связан, в частности, с известным "термоупругим эффектом" — изменением температуры тела при его адиабатическом (без теплообмена со средой и достаточно медленном) упругом деформировании. Термодинамическая теория такого эффекта известна давно [1]. Первым приближением в описании эффекта выступает формула Кельвина

$$\frac{\Delta T}{T} = -\frac{\alpha\sigma}{C}, \tag{1}$$

где T и ΔT — температура тела и ее изменение, σ — механическое напряжение, α — линейный коэффициент термического расширения, C — удельная (на единицу объема) теплоемкость.

Выражение (1), связывающее изменение температуры с коэффициентом термического расширения, т.е. с ангармонической характеристикой, удовлетворительно описывает наблюдаемые изменения температуры (охлаждение тела при растяжении и нагревание при сжатии) [2]. В то же время, будучи построено на термодинамической основе, это выражение, естественно, не затрагивает вопросов микроскопики термоупругого эффекта. Именно эту сторону, как представляется, способно прояснить рассмотрение энергетики возбужденного ангармонического осциллятора. Попытки в данном направлении сделаны в [3], однако без должной обоснованности и детализации. В настоящей статье предлагается аналитическое рассмотрение, проверяемое и подтверждаемое результатами компьютерного счета.

1. Аналитическое рассмотрение

Потенциальную яму для одномерного ангармонического осциллятора можно описать кубическим двухчленом, представляющим разложение потенциальной энергии в ряд вблизи дна ямы

$$U(x) = \frac{1}{2}fx^2 - \frac{1}{3}gx^3, \tag{2}$$

где $x = r - r_0$, r_0 — координата дна ямы, f — коэффициент линейной упругости, g — коэффициент ангармоничности. График зависимости (2) показан на рис. 1.

Из (2) следует, что $D = f^3/6g^2$ — энергия диссоциации, $F_m = r^2/4g$ — максимальная упругая сила (прочность связи), $r_i - r_0 = x_i = f/g$ — эффективный радиус взаимодействия.

Нагружение осциллятора описываем приложением силы $F(t)$, действующей вдоль оси осциллятора и нарастающей во времени. Условие механической адиабатичности нагружения заключается в том, что сила нарастает достаточно медленно: характерное время ее изменения много больше периода колебаний осциллятора [4].

Полная энергия осциллятора в поле силы $F(t)$ имеет вид

$$E(t) = E_{\mathrm{kin}} + U(x) - F(t)x, \tag{3}$$

где E_{kin} — кинетическая энергия, $U(x)$ — потенциальная энергия вида (2). В силу явной зависимости силы от времени энергия системы не остается постоянной.

Выражение (3) можно преобразовать [5] к виду, позволяющему разделить полную энергию на колебательную и квазистатическую составляющие,

$$E(t) = E_{\mathrm{kin}} + \frac{1}{2}f_F(x+x_0)^2 - \frac{1}{3}g(x-x_0)^3 - U_0, \tag{4}$$

где

$$x_0 = \frac{f}{2g}\Big(1 - \sqrt{1 - \frac{F}{F_m}}\Big); \quad f_F = f\sqrt{1 - \frac{F}{F_m}};$$

$$U_0 = \frac{1}{2} f_F x_0^2 + \frac{1}{3} g x_0^3.$$

Выражение (4) явно показывает, что при действии силы F частица колеблется относительно смещенного положения равновесия x_0 со смягченной силовой постоянной f_F в потенциальной яме, дно которой опущено по отношению к исходной на величину U_0.

Как следует из (4), величина $E_{\text{vibr}} = E + U_0$ имеет смысл колебательной энергии системы.

Вводя безразмерные переменные

$$W = \frac{E}{D} = \frac{6g^2}{f^3} E; \quad P = \frac{F}{F_m} = \frac{4g}{f^2} F; \quad z = \frac{x}{x_i} = \frac{g}{f} x,$$

из (3) получаем

$$W(t) = W_{\text{kin}} + 3z^2 - 2z^3 - 1.5P(t)z. \tag{5}$$

Задачей является нахождение зависимости $W(P)$ в диабатическом приближении.

Система участвует в двух типах движения: быстром колебательном процессе, связанном с начальным возбуждением, и медленном процессе, вызванном временной зависимостью внешней нагрузки. На периоде колебаний τ_0 изменение энергии системы связано именно с медленным процессом и составляет $\Delta W = \langle dW/dt \rangle \tau_0$, где усреднение производится по периоду колебаний. Изменение силы при этом составляет $\Delta P = dP/dt \cdot \tau_0$, причем усреднение не требуется ввиду адиабатичности процесса. Вследствие очевидной малости ΔP и ΔW можно принять

$$\frac{dW}{dP} \cong \frac{\Delta W}{\Delta P} = \langle dW/dt \rangle / (dP/dt). \tag{6}$$

Для нахождения $\langle dW/dt \rangle$ используем известное положение о том, что полная временная производная неконсервативной системы равна не частной производной в силу того, что члены, содержащие координаты и импульсы и удовлетворяющие гамильтоновским уравнениям движения, не дают вклада при дифференцировании [4]. Поэтому из (5) следует

$$\frac{dW}{dt} = \frac{\partial W}{\partial t} = -1.5 \frac{dP}{dt} z(t). \tag{7}$$

При усреднении (7) за период колебаний множитель с производной силы можно вынести за знак усреднения ввиду адиабатичности процессов. Тогда $\langle dW/dt \rangle = -1.5 \langle z(t) \rangle dP/dt$ и из (6) получаем

$$\frac{dW}{dP} = -1.5 \langle z(t) \rangle. \tag{8}$$

При небольших значениях нагрузки ($P \leqslant 0.3$) и сравнительно невысоком возбуждении осциллятора $W_{\min} \leqslant 0.3$ среднее по времени значение координаты может быть представлено суммой двух составляющих

$$\langle z(t) \rangle \cong z_0(P) + z_a(W_{\text{vibr}}),$$

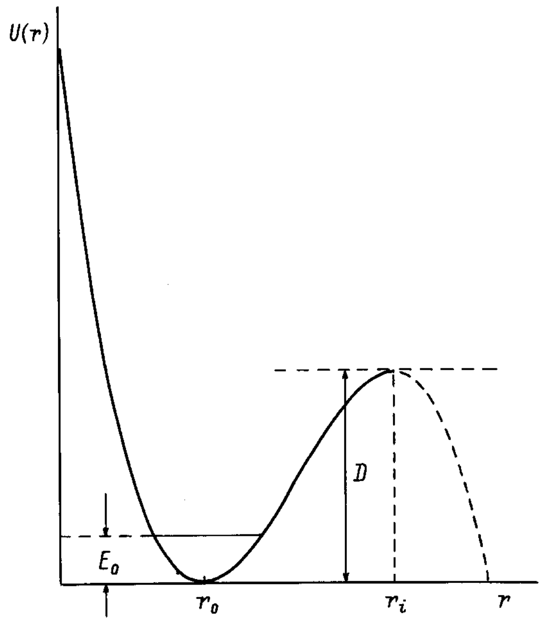

Рис. 1. Потенциальная кривая для ангармонического осциллятора. E_0 — энергия его возбуждения.

где $z_0(P)$ — силовое смещение дна ямы, которое при небольших нагрузках составляет $0.25P$ (как следует из (4)), $z_a(W_{\text{vibr}})$ — следствие ангармоничности колебаний за счет асимметрии потенциальной ямы и составляет [6] при малых нагрузках величину $z_a(W_{\text{vibr}}) \cong \frac{1}{6} W_{\text{vibr}}$.

Как следует из (4), $W_{\text{vibr}} = W + U_0/D \cong W + 0(P^2)$, что позволяет пренебречь квадратичным по силе членом по сравнению с линейным в z_0. Подставляя полученные выражения для $\langle z(t) \rangle$ в (8), получаем для энергии линейное дифференциальное уравнение

$$\frac{dW}{dP} + \frac{1}{4} W = -\frac{3}{8} P, \tag{9}$$

решение которого при начальном условии $W(P = 0) = W_0$ имеет вид

$$W(P) \cong 3\left(2 - \frac{P}{2}\right) - (6 - W_0) \exp(-0.25 \cdot P), \tag{10}$$

или при небольших нагрузках ($P \ll 1$) с точностью до второго порядка имеем

$$W(P) \cong W_0 - \frac{1}{4} W_0 P - \frac{3}{16} P^2. \tag{11}$$

График функции $W(P)$ показан схематически на рис. 2. Для небольших значений $W_0 \ll 1$ эта функция имеет максимум при $P_p \cong -\frac{2}{3} W_0$ со значением энергии $W_{\max} \cong W_0 + \frac{1}{12} W_0^2$.

Таким образом, при адиабатическом нагружении возбужденного ангармонического асциллятора в области умеренных значений энергии возбуждения и внешней нагрузки полная энергия системы при

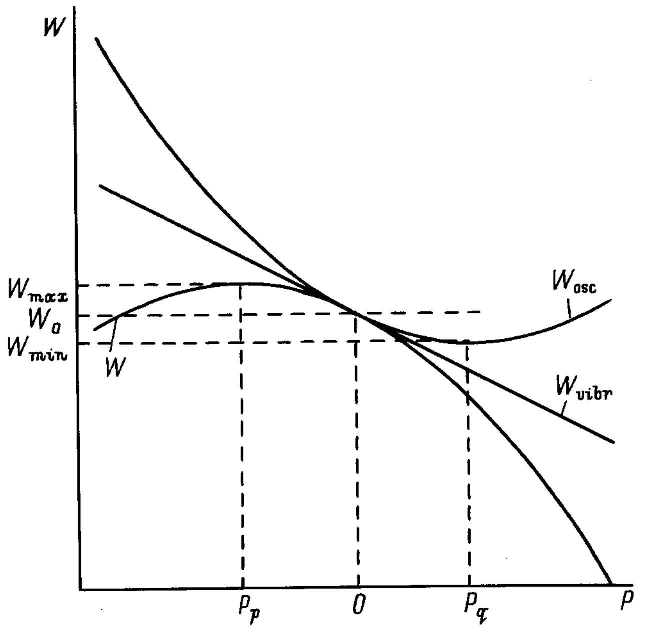

Рис. 2. Схема силовых зависимостей полной энергии (W), колебательной энергии (W_{vibr}) и собственной энергии ангармонического осциллятора (W_{osc}).

растяжении ($P > 0$) монотонно падает, а при сжатии ($P < 0$) имеет максимум.

По известной зависимости $W(P)$ можно получить силовые зависимости любых других энергетических характеристик осциллятора. Так, для колебательной энергии $W_{\text{vibr}} = W(P) + U_0/D \cong W(P) + 3P^2/16$ находим

$$W_{\text{vibr}} \cong W_0 - \frac{1}{4}W_0 P. \qquad (12)$$

Эта зависимость оказывается практически линейной в рассматриваемой области небольших значений энергии возбуждения и нагрузки и также показана на рис. 2. Такое поведение колебательной энергии осциллятора от нагрузки и является микроскопической основой термоупругого эффекта, поскольку температура твердого тела часто связывается именно с колебательной энергией частиц.

Можно определить еще одну энергетическую характеристику, назвав ее собственной энергией осциллятора W_{vibr}. Эта энергия представляет собой сумму колебательной энергии W_{vibr} и энергии упругого деформирования связи $U(P)/D$ до нового положения равновесия z_0 (энергии деформированной "ангармонической пружины"). Согласно (2), при малых нагрузках имеем

$$\frac{U(P)}{D} = \frac{1}{D}U(z_0) \cong \frac{3}{16}P^2. \qquad (13)$$

Тогда

$$W_{\text{osc}}(P) \cong W_0 - \frac{1}{4}W_0 P + \frac{3}{16}P^2. \qquad (14)$$

Эта зависимость также приведена на рис. 2 и имеет минимум при $P_q \cong \frac{2}{3}W_0$. Значение функции в минимуме $W_{\min}(P_q) \cong W_0 - \frac{1}{12}W_0^2$.

Таким образом, эта энергия при растяжении сначала уменьшается и, пройдя через минимум, начинает возрастать. Такое поведение связано с квазилинейным снижением колебательной энергии и квадратичной силовой зависимостью статической упругой энергии растянутой "пружины". При сжатии возрастание колебательной части суммируется с увеличением статической упругой энергии. Отметим, что при адиабатическом нагружении гармонического осциллятора энергия W_{osc} квадратично нарастает как при его растяжении, так и при сжатии, поскольку колебательная часть вообще не зависит от нагрузки.

2. Компьютерное моделирование адиабатического нагружения осциллятора

При анализе энергетики адиабатически нагружаемого ангармонического осциллятора был сделан ряд приближений, касающихся, в частности, адиабатического исключения быстро меняющихся переменных, а также аддитивности средних значений координат по отношению к силовой и ангармонической составляющим и т. д. Поэтому для прямой проверки полученных результатов была проведена компьютерная реализация адиабатического нагружения возбужденного ангармонического осциллятора. С этой целью численно решались уравнения движения вида $p = m\dot{x}$, $\dot{p} = -\frac{\partial U}{\partial x} + F(t)$ (m — масса частицы) с начальными условиями $x(0) = 0$; $E(0) = E_0 = 0.2D$. Временна́я зависимость силы задавалась функцией

$$F(t) = F_0[1 - \exp(-t/\tau)],$$

причем характерное время τ составляло для выполнения условия адиабатичности величину порядка ста периодов колебаний атома. При решении соответствующей задачи Коши использовалась процедура Рунге–Кутта четвертого порядка точности по временному шагу, составляющему 1% от периода колебаний. Интегрирование уравнений движения призводилось до прихода системы к стационарному состоянию на временах порядка 10τ. В этом состоянии вычислялись полная и колебательная энергии системы, причем последняя определялась по амплитудным значениям кинетической энергии. Производя расчеты для различных значений F_0, снимались силовые зависимости энергетических характеристик. Эти зависимости в безразмерных переменных приведены на рис. 3 вместе с аналитическими зависимостями по формулам (10), (12), (14), полученными при тех же значениях E_0 и F_0. Хорошее совпадение численных и аналитических зависимостей говорит о допустимости гипотез и приближений аналитического расчета (разумеется при достаточно малых W, P).

Из силовой зависимости полной энергии нетрудно найти силовую зависимость частоты колебаний осциллятора по формуле

$$\omega = \frac{\pi\sqrt{x_3 - x_1}}{\sqrt{\frac{6m}{g}} \cdot K\left(\sqrt{\frac{x_2 - x_1}{x_3 - x_1}}\right)}, \tag{15}$$

где $x_1 < x_2 < x_3$ являются точками пересечения потенциальной кривой с уровнем полной энергии (т.е. корнями уравнения $U(x) = E$); K — полный эллиптический интеграл первого рода. Формула (15) следует непосредственно из выражения для периода финитного одномерного движения [4]. Результаты определения силовой зависимости относительного изменения частоты $\omega(P)/\omega(0)$ приведены на рис. 4. Эта зависимость, как видно из рис. 4, оказалась близкой к соответствующей зависимости относительного изменения колебательной энергии $W_{\mathrm{vibr}}(P)/W_{\mathrm{vibr}}(0)$. Такое совпадение соответствует адиабатической инвариантности [4] для гармоничности осциллятора при адиабатическом возмущении его частоты.

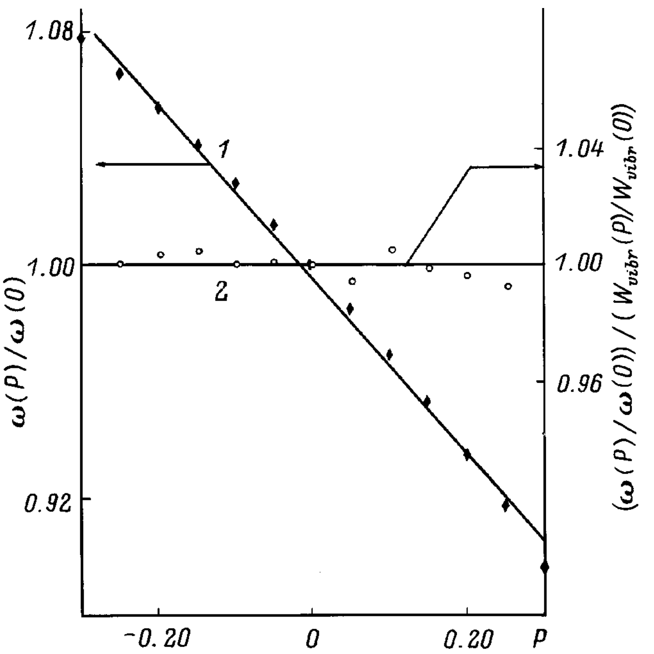

Рис. 4. Силовая зависимость частоты колебаний ангармонического осциллятора (*1*) и ее сопоставление с силовой зависимостью колебательной энергии (*2*).

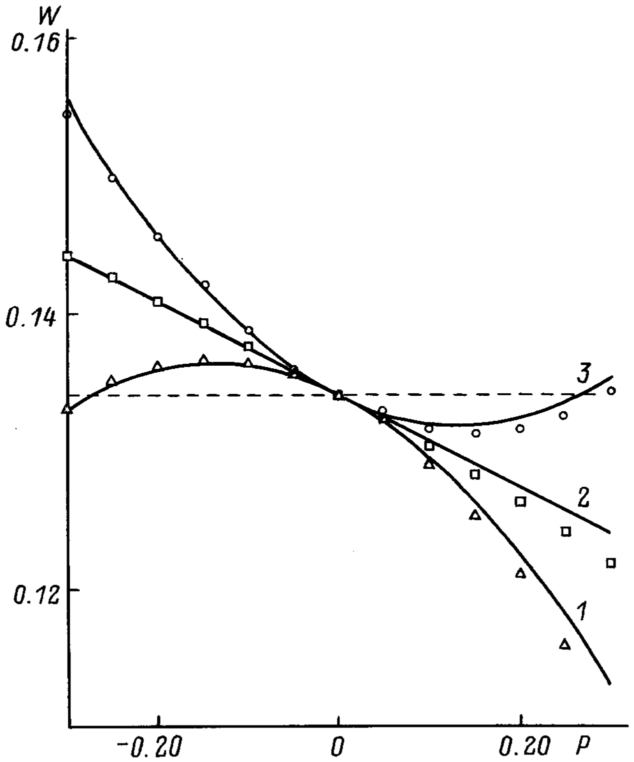

Рис. 3. Сопоставление аналитических силовых зависимостей энергии (сплошные линии) и численных результатов. *1* — полная энергия, *2* — колебательная энергия, *3* — собственная энергия осциллятора.

Результаты настоящей работы можно свести к следующему. Полученная при малых нагрузках линейная силовая зависимость колебательной энергии, является микроскопической основой понимания термоупругого эффекта (хотя установление прямых количественных соотношений требует, разумеется, статистико-механического рассмотрения).

Ангармонический осциллятор при адиабатическом нагружении проявляет весьма своеобразное поведение, заключающееся в том, что при малых растягивающих нагрузках W_{osc} уменьшается, а не увеличивается, т. е. совершение работы над осциллятором приводит к уменьшению его энергии. Это означает, что при растяжении осциллятор отдает часть энергии воздействующему на него силовому полю, в то время как при сжатии забирает из него повышенную энергию. Такое поведение связано с тем, что при слабых нагрузках линейная силовая зависимость колебательной энергии преобладает над квадратичной зависимостью энергии деформации.

Эти интересные особенности необходимо учитывать при детальном анализе энергетики термоупругого эффекта в макроскопических твердых телах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32467).

Список литературы

[1] W. Thomson (Lord Kelvein). Mathematical and Physical Papers. London (1990). 592 p.
[2] А. Надаи. Пластичность и разрушение твердых тел. М. (1969). Т. 2. 864 с.
[3] A.I. Slutsker, V.P. Volodin. Thermochim. Acta **247**, *1*, 111 (1994).
[4] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. М. (1973). Т. 1. 204 с.
[5] Р.Х. Сабиров. ФТТ **26**, *5*, 1358 (1984).
[6] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. М. (1975). 460 с.