

# Энергетика термоупругого эффекта в твердых телах

© В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер, В.П. Володин<sup>\*</sup>, А.И. Лайус<sup>\*</sup>

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>\*</sup>Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
199004 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 12 февраля 1998 г.)

Для одномерной модели твердого тела — цепочки атомов с ангармоническим взаимодействием — установлена зависимость температуры от внешней адиабатической деформации. Полученные зависимости средних кинетической и потенциальной составляющих внутренней энергии от этой деформации сопоставлены с моделью адиабатического нагружения одиночного осциллятора.

Термоупругий эффект заключается в изменении температуры тела при его упругом адиабатическом нагружении. При растяжении тела с положительным коэффициентом термического расширения температура понижается, при сжатии — возрастает. Хорошим приближением в описании термоупругого эффекта является формула Кельвина [1,2]

$$\frac{\Delta T}{T} = -\frac{\alpha}{C}\sigma, \quad (1)$$

где  $T$  и  $\Delta T$  — температура тела и ее изменение при нагружении,  $\sigma$  — напряжение,  $\alpha$  — линейный коэффициент термического расширения,  $C$  — удельная (на единицу объема) теплоемкость. Присутствие коэффициента термического расширения в формуле (1) указывает на то, что данный эффект обусловлен ангармонизмом межатомного взаимодействия.

Энергетика термоупругого эффекта обладает интересными особенностями. Так, при сжатии тела, когда его температура повышается, увеличение тепловой энергии тела ( $C\Delta T$ ) на порядки (при малых нагрузках) превышает измеряемую работу деформации [3]. Этот факт, а также уменьшение тепловой энергии тела (падение температуры) при растяжении, когда над телом тоже совершается работа, делают желательным детальное рассмотрение энергетической стороны термоупругого эффекта.

## 1. Аналитическое рассмотрение

Анализ энергетики термоупругого эффекта проведем на примере одномерной цепочки атомов.

Межатомное взаимодействие в силу малости рассматриваемых деформаций достаточно задать в виде потенциала с кубической ангармоничностью

$$\varphi(x) = \frac{f}{2}x^2 - \frac{g}{3}x^3, \quad (2)$$

где динамическая переменная  $x = r - r_0$ ,  $r_0$  — координата дна ямы, равная равновесному межатомному расстоянию  $a$  в механическом пределе.

Для расчета термодинамических характеристик можно воспользоваться самосогласованным эйнштейновским приближением [4]. Тогда свободная энергия цепочки из  $N \gg 1$  атомов в расчете на один атом при учете только ближайших соседей имеет вид [5]

$$F = -\frac{kT}{2} + kT \ln \frac{\hbar}{2kT} \sqrt{\frac{\phi}{m}} + \psi(\Delta a), \quad (3)$$

где  $\psi(x)$  — смягченный потенциал парного взаимодействия,  $\phi$  — силовая постоянная, определяемая из условий самосогласования,  $\Delta a = a\varepsilon$  — среднее смещение атома от положения равновесия,  $\varepsilon$  — относительная деформация связей.

На масштабах, значительно превышающих величину  $kT/\phi$ , которая представляет собой средний квадрат амплитуды колебаний атомов, для потенциала  $\psi$  и силовой постоянной  $\phi$  справедливы длинноволновые разложения [5]

$$\begin{aligned} \psi(x) &\approx \frac{kT}{2} + \varphi(x) + O(\varphi^{IV}/\varphi''), \\ \phi(x) &\approx 2\varphi''(x) + O(\varphi^{IV}/\varphi''). \end{aligned} \quad (4)$$

Тогда для основных термодинамических функций внутренней энергии, тензора напряжений и энтропии

$$w = F + TS, \quad \sigma = \frac{\partial F}{\partial \varepsilon}, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\varepsilon$$

получаем

$$\begin{aligned} w &= kT + \varphi(\Delta a), \quad P = -\frac{1}{a^2} \left[ \varphi' + \frac{1}{2}kT \frac{\varphi'''}{\varphi''} \right], \\ S &= k \left( 1 - \ln \frac{\hbar}{2kT} \sqrt{\frac{\phi}{m}} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

Тензор напряжений сводится в одномерном случае к давлению  $P$ . Характерной особенностью внутренней энергии  $w$  является ее аддитивность по отношению к двум физическим компонентам: тепловой энергии и потенциальной энергии взаимодействия. Такое выражение является точным для кубического потенциала парного взаимодействия. Характерной особенностью давления в

системе является его аддитивность по отношению к тем же двум составляющим: потенциальной, отражающей упругость, и тепловой, связанной с энтропийной силой теплового давления.

Рассмотрим теперь адиабатическое деформирование одномерной атомной цепочки при постоянной энтропии. Основой рассматриваемой здесь энергетике адиабатического деформирования является закон сохранения энергии, имеющий в данном случае вид первого начала термодинамики

$$dQ \equiv TdS = dw + Pa^3d\varepsilon = 0. \quad (6)$$

Для конечных изменений величин выражение (6) следует проинтегрировать между начальным и конечным состояниями. Начальным состоянием является состояние термодинамического равновесия с температурой  $T_1$  и соответствующей ей тепловой деформацией  $\varepsilon_1 \cong gkT_1/af^2$  [6]. Конечное состояние, вызванное внешней деформацией, характеризуется температурой  $T_2$  и деформацией  $\varepsilon_2$ , которую можно в общем случае представить в виде

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + \varepsilon_f. \quad (7)$$

При этом выражение (7) определяет механическую деформацию  $\varepsilon_f$  в адиабатическом процессе.

Интегрируя (6), получаем

$$\begin{aligned} k\Delta T + \Delta\varphi &= -a^3 \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} P(\varepsilon, T) d\varepsilon \\ &= a \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \left( \varphi'(\varepsilon) + \frac{kT\varphi'''}{\varphi''} \right) d\varepsilon \\ &= \Delta\varphi + kT \ln \sqrt{\frac{\phi_2}{\phi_1}}. \end{aligned} \quad (8)$$

В левой части (8) стоит изменение внутренней энергии в адиабатическом процессе, состоящее из тепловой и потенциальной частей. В правой части стоит работа деформации, также состоящая из двух частей: механической, в точности компенсирующей изменение потенциальной части внутренней энергии, и энтропийной, представляющей собой работу теплового давления. Фигурирующие в (8) силовые постоянные можно найти из (4).

Спецификой нагретого ангармонического тела является тепловое расширение связей, в котором проявляется баланс сил в положении термодинамического равновесия, когда сила теплового давления уравновешивается упругостью связей. Внешняя деформация приводит к дополнительному растяжению связей, и на этом перемещении энтропийная сила теплового давления совершает дополнительную работу до установления нового положения равновесия.

При небольших изменениях состояния в первом порядке по ангармонической силовой постоянной из (8) находим

$$\frac{\Delta T}{T_1} = -\frac{ga\varepsilon_f}{f}. \quad (9)$$

Это выражение отвечает термоупругому эффекту — изменению температуры при адиабатическом деформировании. Выражение (9) легко приводится к формуле Кельвина (1) [7]. В виде же (9) это выражение в сочетании с формулой (5) для  $w$  позволяет провести анализ поведения составляющих внутренней энергии в адиабатическом процессе деформирования.

Перепишем выражение (5) для внутренней энергии в виде

$$w = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT + \varphi(\Delta a). \quad (10)$$

Первый член здесь представляет собой среднюю кинетическую энергию на одну степень свободы  $E_k$ , а два вторых — среднюю потенциальную  $E_p$  (по определению, внутренняя энергия представляет собой усредненную по ансамблю полную энергию системы за вычетом ее макроскопического движения и результата действия внешних сил). Используя (9), для этих составляющих находим для конечного состояния в первом порядке по  $g$

$$\begin{aligned} E_k(\varepsilon_f) &= E_1 \left( 1 - \frac{ga\varepsilon_f}{f} \right), \\ E_p(\varepsilon_f) &= E_1 \left( 1 + \frac{ga\varepsilon_f}{f} \right) + \varphi(a\varepsilon_f), \end{aligned} \quad (11)$$

где  $E_1 = \frac{1}{2}kT_1$ .

В начальном состоянии из (10) имеем

$$E_k = E_1, \quad E_p = E_1 + \varphi(a\varepsilon_1) = E_1 + 2\frac{g^2}{f^3}E_1^2. \quad (12)$$

Выражение для  $E_p$  отличается от (11) на величину квадратичного по  $g$  члена. При его учете средние потенциальная и кинетическая составляющие в (12) отличаются друг от друга, что отвечает нарушению теоремы вириала в ангармонических системах. Несложными, но громоздкими вычислениями можно показать, что остальные добавки второго порядка по  $g$  к (11) оказываются квадратичными по силе и при небольших нагрузках, о которых идет речь далее, несущественны. Таким образом, (11) при небольших нагрузках можно считать равным

$$\begin{aligned} E_k(\varepsilon_f) &= E_1 \left( 1 - \frac{ga\varepsilon_f}{f} \right), \\ E_p(\varepsilon_f) &= E_1 \left( 1 + 2\frac{g^2}{f^3}E_1 + \frac{ga\varepsilon_f}{f} \right) + \varphi(a\varepsilon_f). \end{aligned} \quad (13)$$

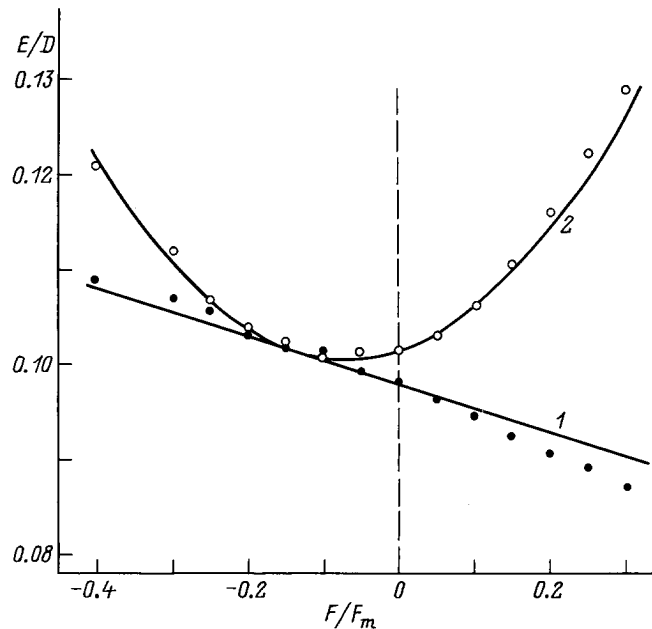
Эти зависимости энергии можно проследить в механике адиабатического нагружения ангармонического осциллятора, предложенной в [8].

## 2. Сравнение с адиабатическим нагружением одиночного осциллятора

Выше при построении термодинамики цепочки атомов была использована самосогласованная эйнштейновская модель. Согласно этой модели, основанной на вариационной теореме статистической физики, свободная энергия системы рассчитывается, исходя из ансамбля осцилляторов. Поэтому представляет интерес сравнить полученные результаты с результатами, получающимися при численном усреднении в модели адиабатического нагружения одиночного осциллятора [8]. Это тем более важно, поскольку в механической модели мы имеем дело с временными усреднениями, а в термодинамической — с усреднениями по ансамблю (эргодическая гипотеза). Поскольку внутренняя энергия и ее составляющие (13) допускают механическую аналогию, эти величины естественно использовать для сравнения.

В механической модели [8] ангармонический осциллятор с начальной энергией  $E_0 = 0.2D$ , где энергия диссоциации осциллятора (2)  $D = f^3/6g^2$ , нагружался медленно нарастающей внешней силой. После прихода системы в конечное состояние производились временные усреднения кинетической и потенциальной составляющих ее энергии для различных значений этой силы. Эти величины и можно сопоставить со значениями, рассчитанными по формулам (13).

Для этого необходимо пересчитать деформацию, фигурирующую в (13), на внешнюю нагрузку  $F = -Pa^2$  в конечном нагруженном состоянии. Можно показать, что



Сопоставление аналитических силовых зависимостей энергии (сплошные линии) и численных результатов (точки). 1 — средняя кинетическая энергия, 2 — средняя потенциальная энергия.

в первом по ангармонизму порядке эта связь осуществляется нелинейным законом упругости  $F = fa\varepsilon_f - g(a\varepsilon_f)^2$ . При рассматриваемых далее нагрузках вклад в энергии от нелинейного члена в этой зависимости не превышает нескольких процентов, поэтому им можно пренебречь. Сравнение термодинамических и механических энергетических параметров представлено на рисунке. При этом энергии измеряются в единицах энергии диссоциации  $D$ , а сила — в единицах предельной прочности  $F_m = f^2/4g$ . Можно видеть вполне удовлетворительное согласие этих данных. Расхождения (особенно в области растяжения) связаны, по-видимому, в основном с квадратичными по ангармонической постоянной  $g$  силовыми добавками к (13).

Величина	Формула (14)	Механическая система
$E_k/D$	0.09833	0.09821
$E_p/D$	0.10167	0.10172

Отличие средних потенциальной и кинетической составляющих друг от друга выражает отклонение ангармонической системы от теоремы вириала. В отсутствие внешней нагрузки внутренняя энергия, согласно (12), равна

$$E_0 = E_1 \left( 2 + \frac{E_1}{3D} \right),$$

откуда

$$E_k \equiv E_1 \cong \frac{1}{2} E_0 \left( 1 - \frac{E_0}{12D} \right),$$

$$E_p \cong \frac{1}{2} E_0 \left( 1 + \frac{E_0}{12D} \right). \quad (14)$$

Значения энергий из (14) приведены в таблице вместе со значениями, полученными численно для механической системы.

Таким образом, и здесь наблюдается хорошее согласие с механическим расчетом.

Результатом работы является детализация энергетики адиабатически нагружаемого ангармонического твердого тела. Получены формулы для деформационных зависимостей средних кинетической и потенциальной составляющих внутренней энергии. Эти зависимости хорошо согласуются с численной механической моделью и наглядно иллюстрируют нарушение теоремы вириала, характерное для ангармонической системы с неоднородной функцией потенциальной энергии. Именно изменения кинетической и потенциальной составляющих и объясняют интересную энергетику термоупругого эффекта.

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

## Список литературы

- [1] W. Thompson (Lord Kelvin). *Mathematical and Physical Papers*. London (1890). 592 p.
- [2] А. Надин. Пластичность и разрушение твердых тел. М. Т. 2. 864 с.
- [3] Ю.К. Годовский. *Теплофизика полимеров*. М. (1982). 280 с.
- [4] T. Matsubara, K. Kamiya. *Pr. Theor. Phys.* **58**, 767 (1977).
- [5] В.Л. Гиляров. В сб.: *Нелинейные эффекты в кинетике разрушения*. Л. (1988). С. 3.
- [6] Я.И. Френкель. *Кинетическая теория жидкостей*. М. (175). 460 с.
- [7] A.I. Slutsker, V.P. Volodin. *Thermochim. Acta* **247**, 1, 111 (1994).
- [8] В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер, В.П. Володин, Л.А. Лайус. *ФТТ* **39**, 1, 153 (1997).