07,10

Описание термоупругого эффекта в твердых телах в широкой области температур

© В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Vladimir.Hilarov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 7 июля 2014 г.)

Рассчитано изменение температуры при адиабатическом упругом деформировании твердых тел (термоупругий эффект) в области высоких и низких температур с учетом квантовых свойств тепловой динамики. В области высоких температур найдена квантовая поправка к классической формуле Кельвина. В области низких температур получена новая формула для описания термоупругого эффекта.

Термоупругий эффект — изменение температуры при адиабатическом упругом деформировании твердых тел известен давно: он был открыт Джоулем и описан Кельвином в 1853 г. [1].

Изменение температуры ΔT при упругом деформировании твердых тел в реальном диапазоне задаваемых напряжений до $\sim 1{-}2$ GPa является малым: $\Delta T/T \approx 10^{-3}{-}10^{-2}$. Поэтому термоупругий эффект имеет прежде всего теоретический интерес. Но можно отметить, что в настоящее время в связи с развитием технологии инфракрасного фононного детектирования разработаны и созданы коммерческие сенсоры для регистрации и анализа упругих напряжений в технических объектах по изменению температуры [2], т.е. термоупругий эффект начал находить и практическое применение.

Обратимся к вопросам описания термоупругого эффекта.

Кельвином была предложена классическая (что естественно для того времени) формула для зависимости температуры твердого тела от приложенного одноосного внешнего напряжения σ

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

где T и ΔT — температура и ее изменение, α — линейный коэффициент термического расширения (КТР), C — удельная теплоемкость.

Наличие КТР в формуле Кельвина указывало на то, что природа термоупругого эффекта связана с нелинейностью межатомного взаимодействия и соответственно — с ангармоничностью тепловых колебаний атомов.

При таком важном физическом „целеуказании“ формула Кельвина поставила вопросы об условиях и границах применимости этой формулы к описанию термоупругости различных по структуре объектов и в разных температурных областях.

Развитие термодинамического описания термоупругого эффекта в классической области температур можно найти в [3–5]. Отдельным аспектом является влияние характерного для твердых тел квантового характера тепловой динамики (о чем во времена Кельвина известно не было) на закономерности термоупругости.

Самым простым проявлением квантового характера тепловой динамики является непостоянство теплоемкости и КТР в зависимости от температуры (уменьшение обеих величин до нуля при $T \to 0$). Попытка учета этого фактора путем внесения зависимостей $C(T)$ и $\alpha(T)$ в формулу Кельвина приводит к очевидно неверному результату. Как известно, отношение $\alpha(T)/C(T)$ близко к константе (соотношение Грюнайзена, см., например, [6]), и тогда отношение $\Delta T/T$ в формуле Кельвина имеет конечное значение при любом $\sigma \neq 0$, что при $T \to 0$ является нереальным. Поэтому требуется специальное рассмотрение термоупругости с исходным учетом квантовых свойств твердых тел. Задачей настоящей работы и является проведение такого анализа в широкой области изменения температуры.

Поскольку во многих случаях для описания нелинейных эффектов можно использовать модель твердого тела в виде системы осцилляторов, то представляется целесообразным использовать эту модель для выяснения влияния квантовых свойств на процесс адиабатического деформирования материалов. В настоящей работе используется теорема вириала [7] для расчета энергии ансамбля нелинейных осцилляторов. Согласно теореме вириала, средняя кинетическая энергия системы может быть представлена в виде [7]

$$\langle E_{\mathrm{kin}}\rangle = -\frac{1}{2}\sum_i \langle \mathbf{F}_i\,\mathbf{r}_i\rangle, \tag{1}$$

где $\mathbf{F}_i$ — сила, действующая на частицу, $\mathbf{r}_i$ — координата этой частицы. В рассматриваемом далее ансамбле нелинейных осцилляторов это выражение имеет вид (в расчете на один осциллятор)

$$2\langle E_{\mathrm{kin}}\rangle = \big\langle zU'(z)\big\rangle. \tag{2}$$

$U(z)$ — потенциальная энергия осциллятора, а штрих — дифференцирование по координате z. В (1), (2) угловые скобки означают как термодинамическое (по ансамблю), так и квантовомеханическое усреднение. Поскольку в дальнейшем рассматриваются эффекты, связанные с небольшими изменениями температуры при невысоких значениях механической нагрузки, потенциал взаимодействия атомов можно взять в виде кубической параболы

$$U(z) = \frac{f}{2}z^2 - \frac{g}{3}z^3 - Fz, \quad (3)$$

где f — коэффициент линейной упругости, g — константа ангармонизма, F — внешняя сила, приложенная к твердому телу, которая в модели одномерного кристалла передается на каждую связь. Смещение из положения равновесия z можно представить в виде суммы двух $(z = x + a)$ смещений: мгновенного x и среднего a, величина которого определяется из термодинамического условия равновесия системы. Таким условием, как известно, является равенство нулю средней силы, действующей на осциллятор: $\langle U'(z)\rangle = 0$. При этом теорема вириала (1) преобразуется в выражение

$$2\langle E_{\text{kin}}\rangle = \langle xU'(x+a)\rangle.$$

Для расчета термодинамических характеристик ансамбля ангармонических осцилляторов используем самосогласованное эйнштейновское приближение, суть которого заключается в приближении свободной энергии нелинейной системы при помощи известной вспомогательной системы гармонических осцилляторов (см., например, [8]). Эта вспомогательная система квантовых гармонических осцилляторов описывается функцией распределения по координатам x вида

$$\rho(x) = \sqrt{\frac{n\omega\,\text{th}\,q}{\pi\hbar}}\exp\left(-\frac{m\omega}{\hbar}x^2\,\text{th}\,q\right), \quad (4)$$

где

$$q = \frac{\hbar\omega}{2kT},$$

m — масса частицы, T — абсолютная температура, $\hbar$ и k — постоянные Планка и Больцмана. В положении термодинамического равновесия свободная энергия минимальна, что приводит к системе уравнений равновесия [9]

$$\langle U'(x)\rangle_0 = fa - g\langle x^2\rangle - ga^2 - F = 0,$$

$$m\omega^2 = f - 2ga = m\omega_0^2 - 2ga. \quad (5)$$

Первое из этих уравнений отражает равенство нулю средней силы, действующей на осциллятор, а второе определяет наилучшее приближение свободной энергии рассматриваемого ансамбля нелинейных осцилляторов при помощи гармонической системы, $\omega_0 = \sqrt{f/m}$. В модели одномерного кристалла требуется, вообще говоря, учесть, что m в (5) нужно взять равной половине массы атома, поскольку каждый атом принадлежит (в приближении ближайших соседей) двум межатомным связям.

Выражения для составляющих внутренней энергии осциллятора E (без полевого члена, пропорционального внешней силе в (3)), рассчитанные с помощью (4), имеют вид

$$\langle E_{\text{kin}}\rangle = \frac{\langle x^2\rangle}{2}(f - 2ga) = \frac{1}{4}\hbar\omega\,\text{cth}\left(\frac{\hbar}{2kT}\right)(f - 2ga),$$

$$U_{\text{int}} = \langle U\rangle = \frac{\langle x^2\rangle}{2}(f - 2ga) + \frac{f}{2}a^2 - \frac{g}{3}a^3$$

$$= \frac{1}{4}\hbar\omega\,\text{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) + \frac{f}{2}a^2 - \frac{g}{3}a^3. \quad (6)$$

Рассмотрим адиабатическое механическое нагружение системы. При этом, как показано в [9], в пределе высоких и низких температур справедлив закон сохранения внутренней энергии $E_2 \approx E_1 + F^2/2f$ (с точностью до второго порядка включительно по величине силы).

В области высоких температур $(\hbar\omega/kT \ll 1)$ из (6) получаем

$$k\Delta T + \frac{gkT}{f^2}F - \frac{g(\hbar\omega_0)^2}{12f^2kT} = 0,$$

откуда следует выражение для изменения температуры (термоупругий эффект)

$$\frac{\Delta T}{T} \approx -\frac{g}{f^2}F\left(1 - \frac{1}{12}\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)^2\right). \quad (7)$$

Первый член в (7) соответствует классической формуле Кельвина для термоупругого эффекта, а второй представляет собой поправку, обусловленную квантовыми эффектами, т.е. имеет место „квантовая“ поправка к классической формуле Кельвина.

Приведем следующее из (5) выражение для равновесной температурно-силовой деформации также с квантовой поправкой к классическому значению

$$a \approx \frac{F}{f} + \frac{gkT}{f^2}\left(1 + \frac{1}{12}\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)^2\right). \quad (8)$$

Построим теперь, пользуясь (5), (6), решения в обратном предельном случае низких температур $\hbar\omega/kT \gg 1$

$$\frac{\Delta T}{T} \approx -\frac{kT}{\hbar\omega_0}\ln\left(1 + \frac{\hbar\omega_0}{kT}\frac{g}{f^2}F\right), \quad (9)$$

$$a \approx \frac{F}{f} + \frac{g\hbar\omega_0}{2f^2}\left(1 + 2e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}\right). \quad (10)$$

Как видно, в этом предельном случае выражение (9) для термоупругого эффета не сводится в общем случае к классической формуле Кельвина с некоторой квантовой поправкой, а имеет самостоятельную, существенно иную функциональную форму.

Отметим, что формула (9) приводит к нулевой величине термоупругого эффекта при $T \to 0$, что является физически осмысленным.

В то же время „квантовая“ формула (9) при переходе к высоким температурам ($\hbar\omega/kT \ll 1$) дает асимптотику в виде классической формулы Кельвина. Это позволяет использовать выражение (9) как аппроксимационное во всем широком температурном диапазоне.

Выражения (7)–(10) справедливы при невысоких значениях приложенной нагрузки $gF/f^2 \ll 1$ и малости отношении энергии основного состояния к энергии диссоциации $\hbar\omega_0/2D \ll 1$, где $D = f^3/6g^2$.

Список литературы

[1] W. Thompson (Lord Kelvin). Trans. Roy. Soc. Edinburgh, **20**, 261 (1853).

[2] R.J. Greene, E.A. Patterson, R.E. Rowlands. In: Springer Handbook of Experimental Solid Mechanics (2008). P. 743–768.

[3] R.T. Potter, L.J. Greeves. Proc. SPIE **817**, 134 (1987).

[4] A.A. Benam, G. Viola, T. Korakianitis. J. Therm. Anal. Calorim. **100**, 941 (2010).

[5] В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер, В.П. Володин, А.И. Лайус. ФТТ, **40**, 1548 (1998).

[6] А.И. Ансельм. Основы статистической физики и термодинамики. Наука, М. (1973). 424 с.

[7] Физическая энциклопедия. Сов. энциклопедия, М. (1988). Т. 1. С 281.

[8] T. Matsubara, K. Kamia. Pr. Theor. Phys. **58**, 767 (1977).

[9] В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер. ЖТФ **80**, 94 (2010).