Об адиабатическом инварианте в термодинамике твердых тел

© В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер, 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 2 июля 1998 г.)

Выведен термодинамический инвариант, имеющий вид отношения частоты колебаний в ангармоническом твердом теле к температуре при адиабатических процессах. На основе установленной адиабатической инвариантности простым образом получено выражение для изменения температуры при упругом адиабатическом нагружении твердых тел (формула Кельвина).

Понятие адиабатического инварианта введено для механических систем [1]. В частности, для гармонического осциллятора инвариант заключается в постоянстве отношения колебательной энергии осциллятора к его частоте колебаний при адиабатическом (в данном случае медленном) изменении частоты [1]. Вопрос о существовании термодинамического адиабатического инварианта не очевиден. Выяснение этого вопроса для ангармонических твердых тел проводится в настоящей работе.

Термодинамические свойства твердых тел в первом приближении часто описываются в модели независимых гармонических осцилляторов. В том случае, когда осцилляторы имеют одну и ту же собственную частоту, реализуется модель Эйнштейна. Если же учесть межатомное взаимодействие в рамках гармонического приближения (см., например, [2]), можно прийти к термодинамической модели твердого тела как фононного газа. В обоих случаях не учитываются эффекты, связанные с ангармонизмом межатомного взаимодействия.

Эти эффекты включаются при использовании рассмотренных приближений в качестве нулевых в более общих моделях. В простейшем случае, считая фононные частоты зависящими от деформации, приходим к теории Грюнайзена описания ангармонических эффектов в кристаллах (квазигармоническое приближение) [2]. Более точные приближения получаются при использовании вариационной теоремы статистической физики [3], в качестве исходной для построения самосогласованных приближений различного типа — самосогласованного гармонического [4,5], псевдогармонического [6,7], самосогласованного эйнштейновского [8]. Подчеркнем, что во всех этих случаях осцилляторная модель играет ключевую роль.

В настоящей работе используется самосогласованное эйнштейновское приближение для построения адиабатического инварианта твердого тела — величины, сохраняющейся постоянной при адиабатическом (изоэтропийном) процессе.

В качестве исходного пункта воспользуемся выражением для свободной энергии ансамбля гармонических осцилляторов [3]

$$F_0 = kT \sum_n \ln\left(2\,\mathrm{sh}\,\frac{\hbar\omega_n}{2kT}\right). \qquad (1)$$

При этом энтропия системы S_0 равна

$$S_0 = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k\sum_n \big(x_n \,\mathrm{cth}\, x_n - \ln(2\,\mathrm{sh}\, x_n)\big). \qquad (2)$$

В этих выражениях k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, ω_n — собственная частота n-ного осциллятора, $x_n = \hbar\omega_n/2kT$. Если осцилляторы имеют одинаковую собственную частоту, суммирование по n заменяется просто умножением на число осцилляторов в системе. При этом энтропия зависит от единственного параметра x.

Условием адиабатичности процесса является постоянство энтропии, что выполняется при условии $x = \mathrm{const}$, откуда следует, что

$$\frac{\omega}{T} = \mathrm{const}, \qquad (3)$$

т. е. отношение основной частоты (или энергии нулевых колебаний) к температуре остается инвариантным для ансамбля гармонических осцилляторов.

По-видимому, для модели твердого тела как ансамбля гармонических осцилляторов трудно найти реальную возможность изменения частоты спектра каким-либо воздействием на тело. Изменение же температуры за счет подвода (отвода) тепла не будет отвечать условиям адиабатичности процесса. Поэтому адиабатический инвариант в форме (3) для гармонического тела имеет скорее символическое (важное в качестве опорного) значение.

Поведение же ангармонического тела имеет больший реальный интерес, поскольку для такого тела возможно изменение частотного спектра в адиабатических условиях.

Рассмотрим ангармоническую атомную цепочку в самосогласованном эйнштейновском приближении [8]. Термодинамические свойства такой системы определяются при помощи свойств вспомогательной системы (с индексом 0), в качестве которой выбирается рассмотренный выше ансамбль гармонических осцилляторов.

Силовые постоянные (или частоты) этих осцилляторов определяются вариационными уравнениями самосогласования. Свободная энергия однородной цепочки, вычисленная при помощи вариационной теоремы [3], в приближении ближайших соседей имеет вид

$$F \approx F_0 + \langle U - U_0 \rangle_0$$
$$= F_0 + (N-1)\psi(T, \Delta a) - \frac{\hbar\omega}{4}\,\mathrm{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right). \qquad (4)$$

Здесь F_0 определяется выражением (1), U — потенциальная энергия системы, U_0 — потенциальная энергия вспомогательной (эйнштейновской) системы, ψ — представляет собой смягченный потенциал парного взаимодействия (межатомный потенциал, усредненный по состояниям вспомогательной системы), $\Delta a = a\varepsilon$ — среднее смещение атома от положения равновесия a, ε — относительная деформация связей. Усреднение производится по состояниям вспомогательной системы. Для энтропии на один атом получаем (при $N \gg 1$)

$$S = S_0 - \psi'_T + \frac{\hbar^2\omega^2}{8kT}\,\frac{1}{\mathrm{sh}^2 x}. \qquad (5)$$

Используя фурье-разложение смягченного потенциала, можно показать, что его температурные производные связаны с производными по координатам соотношением

$$\psi'_T = \frac{\hbar^2}{4mkT^2}\,\frac{1}{\mathrm{sh}^2 x}\,\psi''_{\Delta a}. \qquad (6)$$

При этом

$$\phi = m\omega^2 = 2\psi''_{\Delta a} \qquad (7)$$

— самосогласованная силовая постоянная. Действительно, смягченный потенциал может быть представлен следующей цепочкой равенств:

$$\psi(T, a_n) = \langle \varphi(a_n + u_n - u_{n-1}) \rangle_0$$
$$= \int \varphi(q)\exp(iqa_n)\langle \exp\left(iq(u_n - u_{n-1})\right)\rangle_0 dq$$
$$= \int \varphi(q)\exp(iqa_n)$$
$$\times \exp\left(-\frac{q^2}{2}\left(\langle u_n^2\rangle_0 + \langle u_{n-1}^2\rangle_0\right)\right) dq. \qquad (8)$$

Последнее равенство получено в [9]. Для пространственно однородной цепочки зависимость от индекса n в (8) отсутствует. Средний квадрат амплитуды колебаний атома определяется формулой [10]

$$\langle u^2\rangle_0 = \frac{\hbar}{m\omega}\,\mathrm{cth}\,x. \qquad (9)$$

Подставляя (9) в (8) и проводя дифференцирование, нетрудно получить формулы (6) и (7).

Подставляя выражение (6) в (5) для энтропии, находим

$$S = S_0 + \frac{\hbar^2}{8mkT^2}\,\frac{1}{\mathrm{sh}^2 x}\left[m\omega^2 - 2\psi''_{\Delta a}\right]. \qquad (10)$$

В силу условия самосогласования (7) получаем $S = S_0$, т. е. энтропия совпадает с выражением (2), которое получено в чисто гармоническом пределе. Это связано с тем, что энтропия, не имеющая динамического аналога, не содержит в своем выражении особенностей, связанных с тонкостями межатомного взаимодействия. Данное обстоятельство позволяет при рассмотрении адиабатического (изоэнтропийного) поведения ангармонической системы распространить на нее условие постоянства энтропии в виде соотношения (3). Таким образом приходим к важному заключению о существовании адиабатического инварианта для ангармонических систем в форме (3). Справедливость выражения (3) для инварианта подтверждается и положением о том, что заселенность уровней энергии осцилляторов в квантовой механике не меняется при адиабатически медленном изменении состояния системы [11]. Это связано с тем, что заселенность уровней определяется только введенным выше фактором x_n, и условие ее постоянства связано опять с сохранением этого фактора.

Применим полученное выражение для инварианта для нахождения связи между температурой и деформацией адиабатически нагружаемого твердого тела, т. е. к описанию термоупругого эффекта. Для нахождения этой связи нужно подставить (7) в выражение для адиабатического инварианта (3). При этом требуется явное задание потенциала взаимодействия. Можно показать [12], что для потенциала с кубической ангармоничностью вида

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

выражение (7) переходит в

$$\phi = 2(f - 2ga\varepsilon).$$

Подставляя это в (3), получаем

$$\frac{T_2}{T_1} = \sqrt{\frac{f - 2ga\varepsilon_2}{f - 2ga\varepsilon_1}}. \qquad (11)$$

Предполагая изменения температур и деформаций небольшими и производя разложения в (11), находим

$$\frac{\Delta T}{T} \cong -\frac{g}{f}\,a\varepsilon_f, \qquad (12)$$

где $\varepsilon_f = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$, $\Delta T = T_2 - T_1$.

Выражение (12) легко приводится к известной формуле Кельвина для термоупругого эффекта. Действительно, механическое напряжение в рассматриваемой атомной цепочке определяется соотношением $\sigma = f\varepsilon_f/a$, линейный коэффициент термического расширения $\alpha \cong gk/af^2$ [13], а удельная теплоемкость на одну степень свободы $c = k/a^3$. Тогда приближенно получаем

$$\frac{\Delta T}{T} \cong -\frac{g}{f} a\varepsilon_f \cong -\frac{\alpha}{c}\sigma$$

— формула Кельвина.

Таким образом, использование адиабатического инварианта позволяет быстро и просто получать выражения для описания поведения системы осцилляторов в адиабатических процессах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 96-03-32467a).

Список литературы

[1] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Механика. Наука, М. (1965). 204 с.
[2] Л. Жирифалько. Статистическая физика твердого тела. Мир, М. (1975). 382 с.
[3] Р. Фейнман. Статистическая физика. Мир, М. (1978). 407 с.
[4] N.S. Gills, N.R. Werthamer, T.R. Koehler. Phys. Rev. **165**, *3*, 951 (1968).
[5] A.K. Kugler. Ann. Phys. **53**, 133 (1969).
[6] N.M. Plakida, T. Siklos. Phys. Lett. **A67**, *8*, 342 (1978).
[7] N.M. Plakida, T. Siklos. Phys. Stat. Sol. **33**, 103 (1969).
[8] T. Matsubara, K. Kamiya. Prog. Theor. Phys. **58**, *3*, 767 (1977).
[9] А. Марадудин, З. Монтролл, Дж. Вейсс. Динамическая теория кристаллических решеток в гармоническом приближении. Мир, М. (1965). 383 с.
[10] В.Л. Гиляров, В.А. Петров, Р.Х. Сабиров, А.С. Лукьяненко. ФТТ **28**, *5*, 1332 (1986).
[11] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. Наука, М. (1989). 768 с.
[12] В.Л. Гиляров, А.Б. Пахомов. ФТТ **23**, *11*, 1569 (1981).
[13] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Наука, М. (1975). 460 с.