07,19

О механическом равновесии нагретого ангармонического твердого тела

© Н.Н. Горобей, А.С. Лукьяненко

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: n.gorobey@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2014 г.)

Предложено новое обоснование зависимости динамической части тепловой энергии ангармонического твердого тела от его деформации в рамках теории возмущений по константе ангармонизма. Учет этой зависимости во внутренней энергии тела приводит к тому, что к внутренним силам упругости добавляется так называемая сила „теплового“ давления. Решением уравнения механического равновесия является уравнение состояния тела — зависимость его макроскопической деформации от температуры и внешней нагрузки. В отсутствие внешних сил механическое равновесие нагретого тела сводится к уравновешиванию внутренних сил, что позволяет определить тепловую деформацию тела, а зависимость деформации от внешней нагрузки также объясняет термоупругий эффект — изменение температуры тела при его адиабатическом механическом нагружении. Показано, что в первом порядке теории возмущений тепловая и механические деформации складываются.

1. Введение

В механике деформируемого твердого тела равновесие достигается, когда внешние силы уравновешиваются внутренними силами упругости. Если известна потенциальная энергия упругой деформации $U(\varepsilon)$, то условие механического равновесия запишется

$$\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} = F, \tag{1}$$

где F — результирующая внешних сил. Уравнение (1) для простоты записано в скалярном виде с учетом того, что в последующем рассматриваются только одноосные деформации. Решением уравнения (1) является механическая деформация ε_M как функция внешней силы F. Хорошо известно, что при нагревании тела возникает еще и тепловая деформация ε_T. Это явление термического расширения является следствием нелинейности сил межатомного взаимодействия (ангармонизм) и проявляется с увеличением амплитуды колебаний атомов (температуры). В [1] на простейшем примере ангармонического осциллятора показано, как увеличение амплитуды колебаний в асимметричной потенциальной яме приводит к появлению среднего смещения атома из положения равновесия. Наблюдается и в некотором роде обратный, так называемый термоупругий (ТУ) эффект, когда температура тела меняется при его адиабатическом механическом нагружении [2–4]. Объяснение этого эффекта на микроскопическом уровне атомных колебаний предложено в [5]. Оно заключается в изменении частоты колебаний ангармонического осциллятора при его деформировании и, как следствие, изменение его колебательной энергии. Частота и энергия осциллятора связаны согласно теореме об адиабатическом инварианте в осцилляторной динамике [6]. В работе [5] также поставлен вопрос о балансе энергии в ТУ-эффекте, который обсуждается и в последующих работах [7,8]. В работе [9] предложено его решение на макроскопическом уровне, где в основу положено допущение об аддитивности тепловой и механической деформаций,

$$\varepsilon = \varepsilon_T + \varepsilon_M, \tag{2}$$

при механическом нагружении нагретого тела. Справедливость этого допущения представляется самоочевидной, оно также обосновано эмпирически. Однако детальный анализ уравнения состояния ангармонического твердого тела (см. [7]) показывает, что допущение о простом сложении деформаций является приближенным. Его точность, а также возможные поправки можно оценить, разобравшись в „устройстве“ внутренней энергии ангармонического твердого тела. В работе [9] содержится утверждение, что и в отсутствие внешней нагрузки тепловая энергия нагретого тела может быть разделена на две составляющие — квазистатическую потенциальную энергию термической деформации ε_T и ее динамическую часть. Указывается также, что динамическая часть тепловой энергии изменяется при адиабатическом механическом нагружении (также, как и потенциальная). В этом, собственно, и состоит ТУ-эффект, поскольку, как показано в [7], динамическая часть тепловой энергии пропорциональна измеряемой температуре нагретого тела. Так как откликом тела на внешнюю механическую нагрузку является его деформация (в данном случае механическая), можно сделать косвенный вывод, что динамическая часть тепловой энергии является функцией деформации тела, причем, если тело нагрето, эта деформация включает и тепловую. От (общей) деформации, очевидно, зависит и потенциальная часть внутренней энергии твердого тела. Таким образом, приходим к выводу, что в условии механического равновесия нагретого ангармонического твердого тела следует учитывать зависимость от (общей) деформации обеих составляющих внутренней энергии — потенциальной (которая, как указывалось выше, включает квазистатический вклад тепловой энергии), а также динамической части тепловой энергии.

Целью данной работы является новое обоснование зависимости динамической части тепловой энергии ангармонической системы при высоких температурах (без учета квантовых эффектов) от деформации в рамках теории возмущений по константе ангармонизма. В таком случае соответствующее обобщение уравнения механического равновесия (1) позволяет учесть помимо упругой силы и возникающую вследствие ангармонизма внутреннюю силу „теплового" давления [10]. В свою очередь, следствием обобщенного условия механического равновесия является уравнение состояния ангармонического твердого тела, которое в первом порядке теории возмущений по константе ангармонизма имеет вид (2). В качестве простой модели ангармонического твердого тела здесь рассматривается ансамбль независимых ангармонических осцилляторов.

2. Внутренняя энергия ансамбля независимых ангармонических осцилляторов

Рассмотрим ансамбль большого числа $N+1$ независимых ангармонических осцилляторов, находящихся в однородном внешнем силовом поле. Прежде чем запишем его энергию, введем в качестве независимой динамической переменной среднее (по ансамблю) смещение осциллятора из положения равновесия

$$\varepsilon = \frac{1}{N+1}\sum_{n=1}^{N+1} u_n. \tag{3}$$

В термодинамическом пределе ($N \to \infty$) относительные флуктуации этой динамической переменной пренебрежимо малы и ее можно считать аналогом макроскопической деформации твердого тела. Смещения осцилляторов из положения равновесия представим в виде

$$u_n = \varepsilon + \xi_n, \quad \sum_{n=1}^{N+1} \xi_n = 0. \tag{4}$$

Согласно уравнению связи в (4), флуктуирующие смещения ξ_n не являются независимыми, и одно из них выражается через другие, например,

$$\xi_{N+1} = -\sum_{n=1}^{N} \xi_n. \tag{5}$$

Можно исключить эту переменную из динамики полностью. Будучи суммой большого числа флуктуирующих независимых переменных, имеющих нулевое среднее значение (согласно определению), ξ_{N+1}, как и ε, является классическим параметром, который, однако, равен нулю. Таким образом, теперь независимыми переменными ансамбля служат ($\varepsilon, \xi_n, n = 1, \ldots N$). Выделив в качестве независимой переменной макроскопическую деформацию ε, воспользуемся тем, что ей отвечает определенная часть потенциальной энергии, и произведем соответствующее разбиение на части внутренней механической энергии ансамбля (в расчете на один осциллятор)

$$w = w_{\text{кол}} + \varphi(\varepsilon), \tag{6}$$

где

$$\varphi(\varepsilon) = \frac{f\varepsilon^2}{2} - \frac{g\varepsilon^3}{3} \tag{7}$$

— потенциальная энергия макроскопической деформации,

$$w_{\text{кол}} = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\left[\frac{m\dot{\xi}_n^2}{2} + \frac{\tilde{f}\xi_n^2}{2} - \frac{g\xi_n^3}{3}\right] \tag{8}$$

— средняя (по ансамблю) колебательная энергия осциллятора и введена „смягченная" деформацией силовая постоянная осциллятора $\tilde{f} \equiv f - 2g\varepsilon$ [11]. Пока мы находимся в рамках механического описания ансамбля осцилляторов, заметим, что условие его механического равновесия во внешнем силовом поле имеет вид (1). Перепишем в данном случае это условие в расчете на один осциллятор

$$\frac{\partial w}{\partial \varepsilon} = F. \tag{9}$$

Фактически уравнение (9) и есть искомое обобщение условия механического равновесия ансамбля. Вследствие ангармонического „смягчения" силовой постоянной в выражении (8) колебательная энергия ансамбля зависит от деформации ε. Поэтому к силе упругости, являющейся производной потенциальной энергии (7), добавляется сила „колебательного" давления со стороны флуктуирующих степеней свободы ξ_n — производная колебательной энергии по ε. Эта сила является механическим аналогом „теплового" давления [10] и перейдет в него в результате статистического усреднения. Осталось усреднить колебательную энергию по времени, в результате чего получим искомую динамическую часть тепловой энергии ансамбля.

Процедуру усреднения колебательной энергии (8) можно провести двумя способами. Самый простой, первый способ заключается в том, что средняя энергия колебаний (8) набора независимых ангармонических осцилляторов ξ_n полагается равной kT, где под T следует понимать измеряемую термометром температуру ансамбля. Никакой явной зависимости тепловой энергии и температуры от деформации в этом случае нет. Наблюдаемое на опыте изменение указанных величин возникает как следствие перераспределения внутренней энергии осциллятора в процессе его адиабатического механического нагружения. Такова логика работ [7–9].

Второй способ, который предлагается в данной работе, основан на использовании теории возмущений по константе ангармонизма g для усреднения динамики флуктуирующих степеней свободы ξ_n. Тогда в гармоническом приближении имеем систему независимых гармонических осцилляторов с силовой постоянной f (без ангармонического „смягчения"). Решая динамическую задачу с медленно меняющимся состоянием термодинамического равновесия ансамбля при его адиабатическом нагружении, мы принимаем, что и в гармоническом приближении система является равновесной с некоторой „затравочной" средней энергией колебаний осцилляторов kT_{bar}. „Затравочная" температура T_{bar} отличается от температуры термостата T (она несколько выше для растянутого образца).

Связь между этими температурами будем теперь устанавливать в виде разложения по константе ангармонизма. В нулевом порядке (гармоническое приближение) имеем: $T^{(0)} = T_{bar}$. В первом порядке теории возмущений следует учесть в (8) зависимость „смягченной" частоты $\tilde{f}$ от деформации (и от времени). Тогда среднее значение соответствующей ангармонической добавки во второе слагаемое в (8) равно

$$-kT_{bar}\,\frac{g\varepsilon}{f}, \tag{10}$$

а среднее значение колебательной энергии (первые два слагаемых в (8)) равно:

$$w_T^{(1)} = kT_{bar}\left(1 - \frac{g\varepsilon}{f}\right). \tag{11}$$

Среднее значение третьего слагаемого в колебательной энергии (8) в этом приближении равно нулю, поскольку представляет собой среднее по времени третьей степени гармонических функций. Таким образом, в первом порядке теории возмущений получена зависимость динамической части тепловой энергии от деформации ε. Следующие поправки ангармонизма вычисляются известным образом, но уже этого приближения достаточно для обсуждения ТУ-эффекта и эффекта термического расширения.

Если принять, что динамическая часть тепловой энергии равна kT, где T — измеряемая температура (см. выше), то (11) дает для нее в первом порядке:

$$T^{(1)} = T_{bar}\left(1 - \frac{g\varepsilon}{f}\right). \tag{12}$$

С добавлением ангармонических поправок высшего порядка в выражение (12) в пределе должна получиться наблюдаемая температура T. Индекс вверху указывает в каком приближении получена наблюдаемая температура по заданной „затравочной". Полученное соотношение между двумя температурами можно обратить, также пользуясь теорией возмущений, в частности

$$T_{bar}^{(1)} = T\left(1 + \frac{g\varepsilon}{f}\right). \tag{13}$$

Теперь верхний индекс указывает в каком приближении вычислена „затравочная" температура, если известна наблюдаемая температура T. Таким образом, затравочную температуру можно вычислить с любой требуемой точностью по известной наблюдаемой температуре.

Внутренняя энергия ансамбля в первом приближении суть

$$w^{(1)} = kT_{bar}\left(1 - \frac{g\varepsilon}{f}\right) + \varphi(\varepsilon). \tag{14}$$

Из условия механического равновесия (9) в первом порядке теории возмущений по константе ангармонизма g находим уравнение состояния:

$$\varepsilon = \varepsilon_T + \varepsilon_M = \frac{gkT_{bar}}{f^2} + \frac{F}{f} \approx \frac{gkT}{f^2} + \frac{F}{f}, \tag{15}$$

где с учетом (13) в выражении (15) „затравочная" температура заменена наблюдаемой температурой T. Таким образом, установлена степень приближения, в котором справедливо допущение об аддитивности тепловой и механической деформаций [9]. Подстановка (15) в (12) дает с указанной точностью изменение наблюдаемой температуры от механической нагрузки,

$$\Delta T^{(1)} = -T_{bar}\,\frac{g\varepsilon}{f} \approx -T\,\frac{g\varepsilon}{f}, \tag{16}$$

где также учтено соотношение (13). Таким образом, ТУ-эффект здесь получен как следствие явной зависимости динамической части тепловой энергии (и измеряемой температуры) от деформации, а также уравнения состояния (15), которое вытекает из той же зависимости. Отметим некоторое отличие этого объяснения ТУ-эффекта от предложенного в [5]. Хотя в обоих случаях причиной изменения температуры является зависимость частоты, а значит и энергии колебаний ангармонического осциллятора от его деформации, здесь не используется адиабатический инвариант осцилляторной динамики [6], а просто сохраняется имеющаяся зависимость колебательной энергии от деформации в процессе ее статистического усреднения. Баланс энергии в ТУ-эффекте с указанной точностью обеспечен тем, что приращение динамической части тепловой энергии равно (с противоположным знаком) ангармонической добавке в приращении упругой энергии:

$$\begin{aligned}\Delta w^{(1)} &= \Delta w_T^{(1)} + \Delta\varphi \\ &\approx -\frac{gF}{f^2}\,kT + \left(\frac{F^2}{2f} + \frac{gF}{f^2}\,kT\right) = \frac{F^2}{2f}.\end{aligned} \tag{17}$$

Результирующее приращение внутренней энергии равно, как и положено, работе внешней силы.

Если вернуться к исходной ситуации нагретого тела в отсутствие внешней нагрузки, то окажется, что и в этом случае представление внутренней энергии (14) суммой двух составляющих, зависящих от деформации, также имеет смысл. Теперь механическое равновесие нагретого тела достигается при равенстве внутренней силы упругости (производная по ε второго слагаемого в (14)) и (с противоположным знаком) внутренней силы „теплового“ давления (производная по ε первого слагаемого в (14)). Хотя в этом случае обе части внутренней энергии (14) имеют один источник — передача телу тепловой энергии извне (см. [9]), ее представление в виде суммы двух составляющих позволяет находить термическую деформацию ε_T как результат механического равновесия с участием только внутренних сил.

3. Заключение

Наблюдаемое на опыте изменение температуры тела, а значит, и определенной (динамической) части его тепловой энергии при адиабатическом механическом нагружении объясняется здесь, аналогично и в [7–9], как результат зависимости этих величин от деформации тела в условиях его теплового и механического равновесия. Эта зависимость является следствием нелинейности сил межатомного взаимодействия, и здесь обосновывается в рамках теории возмущений по константе ангармонизма в применении ее к колебательной динамике атомов. В условии механического равновесия для нагретого ангармонического твердого тела, при учете этой зависимости, к упругой силе добавляется также внутренняя сила „теплового“ давления. Отсюда следует зависимость деформации тела от его температуры и внешней нагрузки — уравнение состояния. В первом порядке по константе ангармонизма уравнение состояния имеет простой вид суммы тепловой и механической деформаций (2).

Авторы благодарят А.И. Слуцкера и В.Л. Гилярова за стимулирующие обсуждения.

Список литературы

[1] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 790 с.
[2] W. Thomson. Trans. Roy. Soc. Edinburg **20**, 261 (1853).
[3] J.P. Joule. Proc. R. Soc. **8**, 564 (1857).
[4] A. Nadai. Theory of Flow and Fracture of Solids. V. 2. McGraw-Hill, NY (1963).
[5] A.I. Slutsker, V.P. Volodin. Thermochimia Acta **247**, 111 (1994).
[6] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Механика. Наука, М. (1976). 206 с.
[7] В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер, В.П. Володин, А.А. Лайус. ФТТ **40**, 1548 (1998).
[8] А.И. Слуцкер, В.Л. Гиляров, А.С. Лукьяненко. ФТТ **48**, 1832 (2006).
[9] А.И. Слуцкер, Ю.И. Поликарпов, Д.Д. Каров, И.В. Гофман. ФТТ **55**, 610 (2013).
[10] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Наука, М. (1975). 460 с.
[11] E.G. Wick. Proc. Am. Acad. Art. Sci. **58**, 555 (1923).