

## Термомеханика деформаций в ангармоническом твердом теле

© Н.Н. Горобей, А.С. Лукьяненко

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: n.gorobey@mail.ru

(Поступила в Редакцию 29 октября 2018 г.  
В окончательной редакции 29 октября 2018 г.  
Принята к публикации 7 ноября 2018 г.)

Макроскопические законы, определяющие температуру и деформации ангармонического твердого тела в заданном внешнем температурно-силовом поле, сформулированы в виде первого начала термодинамики, дополненного уравнениями состояния тела. Необходимые для этого внутренняя и свободная энергии, находятся из статистической суммы, в которой часть степеней свободы тела, определяющих его форму, освобождены от статистического усреднения. Эти функции состояния вычислены с точностью до первого порядка теории возмущений по ангармонизму для микроскопической динамической модели тела с заданной в виде ряда по степеням координат атомов потенциальной энергией межатомного взаимодействия. Рассматривается классическая область высоких температур.

DOI: 10.21883/FTT.2019.04.47427.295

### 1. Введение

К тепловым явлениям, связанным с механическими деформациями в ангармоническом твердом теле, относятся тепловое расширение [1] и термоупругий эффект [2,3]. Последний заключается в небольшом изменении температуры тела при его адиабатическом механическом деформировании. Термодинамический аспект этого явления обсуждается в работах [4,5,6]. Тесная связь механической деформации с температурой тела оправдывает использование термина „термомеханика“ для описания этих явлений на макроскопическом уровне. Это подразумевает, что одной частью этого описания является первое начало термодинамики, а механический аспект целиком заключен в уравнении состояния тела. Для установления связи между теплотой и механикой следует обратиться на микроскопический уровень. В случае одного ангармонического осциллятора [7] она заключена в адиабатическом инварианте

$$I = \frac{E}{\omega}, \quad (1)$$

где  $E$  — энергия колебаний, а  $\omega$  — частота осциллятора. При деформировании ангармонического твердого тела частоты колебаний атомов изменяются (эффект Грюнайзена), что вызывает изменение колебательной энергии. В работе [6] связь деформации и температуры для одномерной цепочки атомов установлена с использованием так называемого самосогласованного гармонического приближения. В работе [8] для вычисления статистической суммы и основных функций состояния ансамбля ангармонических осцилляторов — внутренней и свободной энергий используется теория возмущений по константе ангармонизма. При этом

среднее удлинение осциллятора в большом ансамбле, будучи одной из степеней свободы системы, рассматривается как макроскопический параметр, который освобождается от статистического усреднения и должен определяться условием механического равновесия на макроуровне. В данной работе этот подход сформулирован в общем виде для произвольного твердого тела. Параметры формы твердого тела, наравне с его температурой, рассматриваются в качестве параметров состояния. Само состояние определяется функциями этих параметров — внутренней и свободной энергией и их значениями. В данной работе рассматривается высокотемпературное приближение, не учитывающее квантовые эффекты.

В следующем разделе в рамках ограниченного статистического усреднения, при фиксированных параметрах формы поверхности, получены формулы для функций состояния и сформулированы два основных закона термомеханики — первое начало термодинамики и уравнения состояния как условия механического равновесия поверхности во внешнем температурно-силовом поле. Во втором разделе функции состояния вычисляются с точностью до первого порядка по константам кубического ангармонизма.

### 2. Статистическая сумма и основные термодинамические функции

Микроскопическая структура твердого тела полностью определяется потенциальной энергией взаимодействия его атомов. При этом мы считаем, что атомы своим расположением образуют стабильную пространственную структуру (в рассматриваемом интер-

вале температур), так что структурные фазовые переходы исключаются. Разделим атомы на два класса — объемные (bulk) и поверхностные (surface). Сообразно этому представим потенциальную энергию межатомного взаимодействия тела в виде суммы

$$U(x_{\beta i}, x_{\sigma s}) = U_b(x_{\beta i}) + U_s(x_{\sigma s}) + U_{int}(x_{\beta i}, x_{\sigma s}), \quad (2)$$

где каждое слагаемое представляет собой ряд по степеням координат атомов, причем учитываются поправки, выходящие за рамки гармонического приближения [9]. Здесь используются следующие обозначения:  $x_{\beta i}$  — декартовы координаты объемных атомов (начало отсчета помещаем в центр масс тела),  $\beta = 1, 2, \dots, N_b$  — их нумерующий индекс,  $x_{\sigma s}$  — декартовы координаты атомов поверхности,  $\sigma = 1, 2, \dots, N_s$  — их нумерующий индекс. Все три слагаемых в (2) в общем случае представляются степенными рядами по этим координатам. Для части взаимодействия мы ограничимся здесь приближением кубического ангармонизма и запишем:

$$U_{int}(x_{\beta i}, x_{\sigma s}) = c_{\beta i \sigma s} x_{\beta i} x_{\sigma s} - h_{\beta i \beta' i' \sigma s} x_{\beta i} x_{\beta' i'} x_{\sigma s} + d_{\beta i \sigma s \sigma' s'} x_{\beta i} x_{\sigma s} x_{\sigma' s'}. \quad (3)$$

Здесь по повторяющимся индексам предполагается суммирование. Первое слагаемое в (3) — гармоническая часть взаимодействия, а два последних — ангармоническая.

Координаты атомов поверхности  $x_{\sigma s}$  будут служить далее параметрами формы тела. Они, хотя и совершают термодинамические флуктуации, имеют гораздо большие макроскопические сдвиги при тепловом и механическом воздействии на тело. В данной работе ограничимся рассмотрением поверхностных внешних сил  $F_{\sigma s}$ , которые имеют точками приложения атомы поверхности. Считаем, что результирующая этих сил и их суммарный момент равны нулю

$$\sum_{\sigma} F_{\sigma s} = 0, \quad (4)$$

$$\varphi_s \equiv \sum_{\sigma} \varepsilon_{stu} x_{\sigma t} F_{\sigma u} = 0. \quad (5)$$

Здесь  $\varepsilon_{stu}$  — полностью антисимметричный тензор. Запишем статистическую сумму

$$Z = \int \prod_{\beta i} dp_{\beta i} \int \prod_{\beta i} dx_{\beta i} \exp \left[ -\frac{H(p_{\beta i} x_{\beta i} x_{\sigma s})}{kT} \right], \quad (6)$$

где функция Гамильтона имеет вид

$$H(p_{\beta i} x_{\beta i} x_{\sigma s}) = \sum_{\beta i} \frac{p_{\beta i}^2}{2m_{\beta}} + U(x_{\beta i}, x_{\sigma s}). \quad (7)$$

Следуя [8], мы исключаем динамику атомов поверхности из статистического усреднения. После этого две

основные для нашего рассмотрения функции состояния определяются уравнениями [10]

$$E(T, x_{\sigma s}) = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (8)$$

— внутренняя энергия, и

$$H(T, x_{\sigma s}) = -\frac{1}{\beta} \ln Z, \quad (9)$$

— свободная энергия, где  $\beta \equiv 1/kT$ .

С помощью этих функций состояния сформулируем два основных закона термомеханики твердого тела, которые определяют параметры его состояния  $T, x_{\sigma s}$  при тепловом и механическом воздействии. Первое начало термодинамики запишем в дифференциальной форме:

$$dQ = dE + dA, \quad (10)$$

где  $dQ$  — количество переданного телу тепла, а

$$dA = \sum_{\sigma s} F_{\sigma s} dx_{\sigma s} \quad (11)$$

— работа по изменению формы поверхности во внешнем силовом поле.

Уравнение (10) определяет изменение температуры тела при рассматриваемых тепловом и механическом воздействиях. В частности, при адиабатическом механическом деформировании следует положить  $dQ = 0$ .

Второй закон — условия механического равновесия формы поверхности при заданной температуре  $T$  и заданных внешних силах  $F_{\sigma s}$ . Его следует формулировать, с учетом (5), следующим образом:

$$\frac{\partial H}{\partial x_{\sigma s}} + \sum_t \lambda_t \frac{\partial \varphi_t}{\partial x_{\sigma s}} = F_{\sigma s}, \quad (12)$$

где  $\lambda_t$  — неопределенные множители Лагранжа, которые находятся затем из условия (5).

### 3. Законы термомеханики в первом порядке теории возмущений

Продemonстрируем к чему сводится вычисление статистической суммы в рамках теории возмущений. Ограничимся здесь приближением кубического ангармонизма также для потенциальной энергии объема тела

$$U_b(x_{\beta i}) = \frac{1}{2} f_{\beta i \beta' i'} x_{\beta i} x_{\beta' i'} - \frac{1}{3} g_{\beta i \beta' i' \beta'' i''} x_{\beta i} x_{\beta' i'} x_{\beta'' i''}. \quad (13)$$

Полную потенциальную энергию, с учетом (3), запишем в виде

$$U(x_{\beta i}, x_{\sigma s}) = \frac{1}{2} A_{\beta i \beta' i'} x_{\beta i} x_{\beta' i'} + b_{\beta i} x_{\beta i} + U_{[s]}(x_{\sigma s}) - \frac{1}{3} g_{\beta i \beta' i' \beta'' i''} x_{\beta i} x_{\beta' i'} x_{\beta'' i''}, \quad (14)$$

где обозначено

$$A_{\beta i \beta' i'} \equiv f_{\beta i \beta' i'} - 2h_{\beta i \beta' i' \sigma s} x_{\sigma s} \quad (15)$$

— матрица „смягченных“ ангармонизмом силовых постоянных,

$$b_{\beta i} \equiv c_{\beta i \sigma s} x_{\sigma s} + d_{\beta i \sigma s \sigma' s'} x_{\sigma s} x_{\sigma' s'}. \quad (16)$$

Займемся теперь вычислением статистической суммы (6). Интеграл по импульсам дает множитель

$$(2\pi kT)^{3N_b/2} \prod_{\beta i} \sqrt{m_{\beta}}. \quad (17)$$

Интеграл по координатам вычислим с точностью до первого порядка по константам ангармонизма  $g_{\beta i \beta' i' \beta'' i''}$ .

Это сводится к вычислению гауссова интеграла

$$\int \prod_{\beta i} dx_{\beta i} \exp\left(-\frac{1}{2kT} A_{\beta i \beta' i' \beta'' i''} x_{\beta i} x_{\beta' i'} - \frac{b_{\beta i} x_{\beta i}}{kT}\right) \times \left(1 - \frac{1}{3kT} g_{\beta i \beta' i' \beta'' i''} x_{\beta i} x_{\beta' i'} x_{\beta'' i''}\right) \quad (18)$$

и введения на промежуточном этапе новых переменных интегрирования

$$u_{\beta i} = x_{\beta i} - (A^{-1})_{\beta i \alpha k} b_{\alpha k}. \quad (19)$$

Результат вычисления

$$\frac{(2\pi kT)^{3N_b/2}}{\sqrt{\det A}} \exp\left[-\frac{1}{2kT} (A^{-1})_{\alpha k \alpha' k'} b_{\alpha k} b_{\alpha' k'}\right] \times \left\{1 - \frac{1}{3kT} g_{\beta i \beta' i' \beta'' i''} \left[\frac{3}{2} kT (A^{-1})_{\beta i \beta' i'} (A^{-1})_{\beta'' i'' \alpha k} b_{\alpha k} + (A^{-1})_{\beta i \alpha k} (A^{-1})_{\beta' i' \alpha' k'} (A^{-1})_{\beta'' i'' \alpha'' k''} b_{\alpha k} b_{\alpha' k'} b_{\alpha'' k''}\right]\right\}. \quad (20)$$

После этого запишем с точностью до первого порядка

$$\ln Z = \frac{3N_b}{2} \ln kT - \frac{1}{2} \ln \det A - \frac{1}{2kT} (A^{-1})_{\alpha k \alpha' k'} b_{\alpha k} b_{\alpha' k'} - \frac{U_s(x_{\sigma s})}{kT} - \frac{1}{3kT} g_{\beta i \beta' i' \beta'' i''} \left[\frac{3}{2} kT (A^{-1})_{\beta i \beta' i'} (A^{-1})_{\beta'' i'' \alpha k} b_{\alpha k} + (A^{-1})_{\beta i \alpha k} (A^{-1})_{\beta' i' \alpha' k'} (A^{-1})_{\beta'' i'' \alpha'' k''} b_{\alpha k} b_{\alpha' k'} b_{\alpha'' k''}\right]. \quad (21)$$

При этом мы отбросили несущественную для нас константу

$$3N_b \ln 2\pi + 3 \sum_{\beta} \ln m_{\beta}. \quad (22)$$

Отсюда получаем внутреннюю энергию с точностью до первого порядка по константам ангармонизма  $g_{\beta i \beta' i' \beta'' i''}$

$$E(T, x_{\sigma s}) = 3N_b kT + U_s(x_{\sigma s}) + \frac{1}{2} (A^{-1})_{\alpha k \alpha' k'} b_{\alpha k} b_{\alpha' k'} + \frac{1}{3} g_{\beta i \beta' i' \beta'' i''} (A^{-1})_{\beta i \alpha k} \times (A^{-1})_{\beta' i' \alpha' k'} (A^{-1})_{\beta'' i'' \alpha'' k''} b_{\alpha k} b_{\alpha' k'} b_{\alpha'' k''}. \quad (23)$$

С той же точностью внутренняя энергия равна

$$H(T, x_{\sigma s}) = \frac{kT}{2} \ln \det A + \frac{1}{2} (A^{-1})_{\alpha k \alpha' k'} b_{\alpha k} b_{\alpha' k'} + U_s(x_{\sigma s}) + \frac{kT}{2} g_{\beta i \beta' i' \beta'' i''} (A^{-1})_{\beta i \beta' i'} (A^{-1})_{\beta'' i'' \alpha k} b_{\alpha k} + \frac{1}{3} g_{\beta i \beta' i' \beta'' i''} (A^{-1})_{\beta i \alpha k} (A^{-1})_{\beta' i' \alpha' k'} \times (A^{-1})_{\beta'' i'' \alpha'' k''} b_{\alpha k} b_{\alpha' k'} b_{\alpha'' k''}, \quad (24)$$

где мы отбросили несущественный для условий механического равновесия вклад

$$-\frac{3N_b \ln kT}{2kT}. \quad (25)$$

Теперь есть все необходимое для формулировки законов термомеханики с точностью до первого порядка по константам ангармонизма. Здесь мы не будем выписывать эти законы в явном виде ввиду их громоздкости. Отметим только, что связь между деформацией поверхности и температурой тела заключена в первом и четвертом слагаемых в выражении (24) для свободной энергии. Оба эти слагаемых пропорциональны температуре и явно зависят от координат атомов поверхности  $x_{\sigma s}$ . В отсутствие ангармонизма, когда  $h_{\beta i \beta' i' \sigma s} = g_{\beta i \beta' i' \beta'' i''} = 0$ , тепловые и механические явления в теле не связаны между собой.

#### 4. Заключение

Таким образом, макроскопические законы, определяющие температуру и деформации ангармонического твердого тела при его нагревании и механическом воздействии, сводятся к первому началу термодинамики, дополненному уравнениями состояния. В свою очередь, эти законы могут быть получены в результате вычисления статистической суммы для известной кристаллической структуры и потенциальной энергии межатомного взаимодействия при условии, что тело находится в состоянии термодинамического и механического равновесия в заданном внешнем силовом поле. При этом часть степеней свободы тела, определяющих форму его поверхности, считаются параметрами состояния и исключаются из статистического усреднения. Связь между температурой и деформациями тела возникает как следствие ангармонизма межатомных взаимодействий и полностью отражена в его свободной энергии.

Авторы благодарят А.В. Гольцева за полезные дискуссии.

## Список литературы

- [1] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Гостехиздат, М. (1957). 524 с.
- [2] J.P. Joule. Proc. R. Soc. **8**, 564 (1857).
- [3] W. Thompson (Lord Kelvin). Trans. Roy. Soc. Edinburgh **20**, 261 (1853).
- [4] R.T. Potter, L.J. Greeves. Proc. SPIE 817, **134** (1987).
- [5] A.A. Benam, G. Viola, T. Korakianitis. J. Therm. Anal. Calorim. **100**, 941 (2010).
- [6] В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер, В.П. Володин, А.И. Лайус. ФТТ **40**, 1548 (1998).
- [7] A.I. Slutsker, V.P. Volodin. Thermochimia Acta **247**, 111 (1994).
- [8] Н.Н. Горобей, А.С. Лукьяненко. ФТТ **56**, 2187 (2014).
- [9] Solid State Physics. Supplement 3: Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation / Eds A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, I.P. Ipatova. Academic Press, London (1971).
- [10] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). Ч. 1. 583 с.

*Редактор Т.Н. Василевская*