13,15

Динамическая статистическая сумма и температура изолированного тела

 Н.Н. Горобей, А.С. Лукьяненко

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

E-mail: n.gorobey@mail.ru

Поступила в Редакцию 5 марта 2024 г.
В окончательной редакции 5 марта 2024 г.
Принята к публикации 7 апреля 2024 г.

Анализ термоупругого эффекта Джоуля–Томсона указывает на необходимость разделения полной энергии изолированного тела на две составляющие: квазистатическую энергию упругой деформации, которая включает термическое расширение, и энергию колебаний атомов. В качестве инструмента анализа предложена динамическая статистическая сумма, которая позволяет вычислять средние значения любых физических величин, наблюдаемых за большой промежуток времени, в том числе, при наличии внешних сил, зависящих от времени. На основании того, что, в соответствии с эргодической гипотезой, пределом динамического статистического распределения для изолированного тела служит микроканоническое распределение, а для его подсистем — каноническое распределение Гиббса, предложено определение температуры изолированного тела. Баланс энергии в термоупругом эффекте находится в полном соответствии с первым началом термодинамики для изолированного тела.

Ключевые слова: ангармонизм, стохастичность, деформация, энергия, температура.

DOI: 10.61011/FTT.2024.05.58087.41

1. Введение

Термоупругий эффект был обнаружен и обсуждался в классических работах Джоуля и Томсона [1,2]. Имея давнюю историю, он и в настоящее время привлекает внимание [3–8]. Эффект заключается в малом изменении температуры адиабатически изолированного тела при его одноосном механическом деформировании и описывается эмпирической формулой

$$\frac{\Delta T}{T} = -\frac{\alpha\sigma}{c\rho}, \tag{1}$$

где α — линейный коэффициент термического расширения, c — удельная теплоемкость, ρ — плотность тела, σ — механическое напряжение. Прежде всего обращает на себя внимание то, что при растяжении ($\sigma > 0$) для большинства тел абсолютная температура уменьшается ($\Delta T < 0$). Также отметим, что сам эффект, очевидно, является проявлением нелинейности сил межатомного взаимодействия (ангармонизма), о чем свидетельствует наличие коэффициента термического расширения в (1) (см. [9]).

В работе [10] для простейшей модели ангармонического твердого тела — ангармонического осциллятора предложено динамическое объяснение термоупругого эффекта, которое основано на существовании адиабатического инварианта в динамике осциллятора [11]:

$$I = \frac{E}{\omega} \tag{2}$$

при его медленном деформировании. Изменение частоты колебаний ω в данном случае является следствием ангармонизма [10]:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} \approx -\frac{gF}{f^2}. \tag{3}$$

Здесь f и g — упругая и ангармоническая постоянные потенциала осциллятора, F — внешняя сила. Видно, что эмпирическая формула (1) может быть объяснена соотношением (3), если принять естественное предположение, что температура T пропорциональна энергии колебаний E. Таким образом, при растяжении ($F > 0$) энергия колебаний (температура) уменьшается. При этом средняя потенциальная энергия (и полная энергия) осциллятора растет при любом знаке внешней силы F. Это обеспечивает выполнение закона сохранения энергии при кажущемся его нарушении в случае растяжения. На основании этого мы приходим к выводу, что температура тела связана лишь с той частью полной энергии, которую можно назвать энергией колебаний W_{osc}. Вторая часть полной энергии — это энергия упругой деформации тела U_{o}, которая, как следствие ангармонизма, не равна нулю даже в отсутствие внешних сил (тепловое давление, [12]). В настоящей работе мы предложим общее определение этих составляющих энергии ангармонического твердого тела, а также его температуры. Поскольку термоупругий эффект имеет динамическую природу [10], основным инструментом анализа будет служить динамическая статистическая сумма.

2. Динамическая статистическая сумма

Для простоты ограничим рассмотрение одномерной моделью твердого тела — атомной цепочкой с функцией Гамильтона

$$H(p,x)=\sum_{n=1}^{N}\frac{p_n^2}{2m_n}+U(x)-\sum_{n=1}^{N}F_nx_n, \tag{4}$$

$$U(x)=\frac{1}{2}\sum_{l,n=1}^{N}f_{nl}x_nx_l-\frac{1}{3}\sum_{knl}^{N}g_{knl}x_kx_nx_l, \tag{5}$$

где f_{nl}, g_{knl} — симметричные матрицы силовых постоянных, F_n — сила, действующая на n-й атом (компонента силового поля). Мы для простоты ограничиваемся кубическим ангармонизмом. Как учитывать более высокие порядки разложения потенциальной энергии, будет сказано ниже. Матрицы f_{nl}, g_{knl} таковы, что $U(x)$ зависит только от разностей координат, так что потенциальная энергия инвариантна относительно сдвига вдоль оси $0x$. Результирующую силу, действующую на цепочку, считаем равной нулю, а ее центр масс — покоящимся. В нашем чисто динамическом рассмотрении допускается зависимость сил от времени, но на ограниченном интервале или с ограниченным периодом. В этом случае возможно определение среднего любой физической величины $A(t)$ за большой промежуток времени

$$\langle A\rangle\equiv\frac{1}{t}\int_0^t A(\tau)d\tau. \tag{6}$$

Нас будут интересовать прежде всего средние значения координат и импульсов атомов, для нахождения которых введем производящую функцию

$$Z(\alpha,\beta)=\frac{1}{t}\int_0^t\exp\left\{\sum_{n=1}^{N}\left[\alpha_nx_n(\tau)+\beta_np_n(\tau)\right]\right\}d\tau. \tag{7}$$

Координаты подчиняются уравнениям движения

$$m_n\ddot{x}_n+\sum_{l=1}^{N}f_{nl}x_l-\sum_{kl}^{N}g_{knl}x_kx_l-F_n\equiv X_n(\tau)=0. \tag{8}$$

Учтем это явно в производящей функции (7) с помощью дополнительного функционального интегрирования δ-функции

$$Z(\alpha,\beta)=\frac{1}{t}\int_0^t d\tau\int\prod_{\tau'}d^Nx(\tau')\delta\big(X(\tau')\big)$$
$$\times\exp\left\{\sum_{n=1}^{N}\big[\alpha_Tx_n(\tau)+\beta_np_n(\tau)\big]\right\}, \tag{9}$$

где $p_n=m_n\dot{x}_n$. Эта функция является искомой динамической статистической суммой цепочки. Мы можем продвинуться в функциональном интегрировании, воспользовавшись интегральным представлением δ-функции

$$\delta\big(X(\tau)\big)=\int_{-\infty}^{\infty}\prod_{\tau'}\frac{1}{2\pi}d^N\lambda(\tau')$$
$$\times\exp\left[i\int_0^\tau\sum_{n}^{N}\lambda_n(\tau')X_n(\tau')d\tau'\right]. \tag{10}$$

Интегрируя по частям в показателе экспоненты в (10), получим

$$I_n\equiv\int_0^\tau\lambda_n(\tau')X_n(\tau')d\tau'=m_n\lambda_n\dot{x}_n\big|_0^\tau-m_n\dot{\lambda}_nx_n\big|_0^\tau$$
$$+\int_0^\tau d\tau'\left(\ddot{\lambda}_nx_n+\lambda_n\sum_{l=1}^{N}f_{nl}x_l-\lambda_n\sum_{kl}^{N}g_{knl}x_kx_l-\lambda_nF_n\right). \tag{11}$$

После этого преобразования мы сможем взять функциональный интеграл по $x_n(\tau)$ в (9):

$$\int\prod_{\tau'}d^Nx(\tau')\delta(X(\tau'))=\int\prod_{\tau'}d^N\lambda(\tau')\,\frac{1}{\sqrt{\det G}}\,\exp(\Delta)$$
$$\times\exp\left\{i\sum_{n}^{N}\big[m_n\left(\dot{\lambda}_n(0)x_n(0)-\lambda_n(0)\dot{x}_n(0)\right)\big]\right\}$$
$$\times\delta^N(\alpha-im\lambda(\tau))\delta^N\big(\beta+i\lambda(\tau)\big), \tag{12}$$

где

$$\Delta=\frac{i}{4}\int_0^\tau d\tau'\sum_{nk}^{N}G_{nk}^{-1}\Lambda_n\Lambda_k-\sum_{n}^{N}F_n(\tau)\lambda_n(\tau), \tag{13}$$

$$G_{kn}\equiv\sum_{l}^{N}\lambda_lg_{lkn}, \tag{14}$$

$$\Lambda_n\equiv\ddot{\lambda}_n+\sum_{l=1}^{N}\lambda_lf_{nl}. \tag{15}$$

Мы опустили постоянные множители в выражении (12), которые несущественны для определения статистической суммы. Начальные условия $x_n(0)$, $\dot{x}_n(0)$ определяют начальную энергию W_0 тела. Таким образом, установлена связь между динамическими переменными $x_n(\tau)$, $p_n(\tau)$ и их начальными значениями. Она содержится в δ-функциях в (12) (функции $i\lambda(\tau)$, $mi\lambda(\tau)$). Нетрудно видеть, что виковский поворот $\lambda\to-i\lambda$ делает последний функциональный интеграл в (12) хорошо сходящимся и явно вещественным. Если рассматриваемая система является эргодической [13], статистическая сумма (9) не зависит от начальных условий на поверхности начальной энергии $W_\mathrm{o} = \mathrm{const}$. Здесь мы также подошли в вычислении динамической статистической суммы к тому месту, когда ясно видна роль ангармонизма в вопросе эргодичности системы. Представление (12) динамической части статистической суммы (9) имеет смысл, если матрица (14), образованная из коэффициентов кубического ангармонизма g_{nlk}, имеет ненулевой детерминант. Если эта матрица вырождена, часть степеней свободы системы является гармонической и не удовлетворяет условиям теоремы Биркгофа [14] для эргодических систем. Для учета высших порядков ангармонизма в этом представлении следует воспользоваться правилами теории возмущений, раскладывая экспоненту под знаком интеграла (10) в степенной ряд по константам высших порядков. Следующим шагом в вычислении динамической статистической суммы может быть использование метода стационарной фазы для оценки интеграла по λ в (12). Для определения понятия температуры здесь нам достаточно предположения, что ангармонизм обеспечивает эргодичность системы.

3. Температура изолированного тела

Поскольку мы связываем температуру тела с энергией колебаний атомов W_osc, дадим определение этой величины в общем случае. Для этого определим квазистатическую потенциальную энергию упругой деформации тела U_o. Напомним, что в ангармонической системе эта деформация есть и в отсутствие внешних сил (термической расширение [9]). Найдем сначала средние значения координат атомов за большой промежуток времени, пользуясь производящей функцией (9):

$$\langle x_n \rangle \equiv \left.\frac{\partial \ln Z(\alpha\beta)}{\partial a_n}\right|_{\alpha,\beta=0}. \tag{16}$$

Эти средние подставляем в потенциальную энергию тела и получаем

$$U_\mathrm{o} = U(\langle x_n \rangle). \tag{17}$$

Эта величина, очевидно, зависит от полной энергии тела и от внешних сил: $U_\mathrm{o} = U_\mathrm{o}(W, F)$. На энергию колебаний приходится оставшаяся часть полной энергии

$$W_\mathrm{osc} = W - U_\mathrm{o}(W, F), \tag{18}$$

которая также зависит от (начальной) полной энергии и внешнего силового поля: $W_\mathrm{osc} = W_\mathrm{osc}(W_\mathrm{o}, F)$. В этой зависимости и заключается обоснование термоупругого эффекта. Остается найти связь температуры с энергией колебаний. Температура изолированного тела изначально несет печать неопределенности, поскольку понятия „теплый“ и „холодный“ приобретают смысл лишь при контакте тел. Если пренебречь ангармонизмом, можно воспользоваться законом равнораспределения энергии, согласно которому на одну колебательную степень свободы приходится „в среднем“ энергия $k_\mathrm{B}T$. Этот закон сформулирован и доказан с помощью распределения Гиббса для ансамбля гармонических осцилляторов, находящихся в контакте с термостатом. Такое определение температуры принято в работе [10], и оно оказалось вполне достаточно для объяснения термоупругого эффекта. Понятно, однако, что контакт тела с термостатом исключает какие-либо термомеханические эффекты, и надо искать альтернативное объяснение в термомеханике изолированного тела. Здесь, как мы видели, ангармонизм является существенным фактором, обеспечивающим эргодичность системы. Согласно эргодической гипотезе, динамическая статистическая сумма (9) при $t \to \infty$ совпадает с микроканоническим распределением Гиббса (см. также [15]). В этом случае для любой малой подсистемы большого изолированного тела с большой точностью выполняется распределение Больцмана [16]:

$$p(W') \propto \exp\left(-\frac{w'}{k_\mathrm{B}T}\right), \tag{19}$$

где W' — (колебательная) энергия подсистемы. Иначе говоря, большое изолированное тело является термостатом с определенной температурой для составляющих его подсистем. Чтобы определить температуру всего тела, мы ориентируемся на формулу (19) для его частей. Считая микроканоническое распределение справедливым для колебательной энергии тела в отдельности,

$$\rho = \mathrm{const} \cdot \delta\left(W_\mathrm{osc} - \sum W'\right), \tag{20}$$

приходим к формуле [15]:

$$\frac{1}{k_\mathrm{B}T} = \left.\frac{\partial \ln Z}{\partial W_\mathrm{osc}}\right|_{\alpha,\beta=0} \tag{21}$$

Применение этой формулы в случае микроканонического распределения для ансамбля гармонических осцилляторов дает ожидаемый результат — закон равнораспределения колебательной энергии: $k_\mathrm{B}T = W_\mathrm{osc}/N$.

4. Заключение

В заключение подведем баланс энергии в термоупругом эффекте Джоуля–Томсона. Согласно Первому началу для изолированного тела, работа внешней силы целиком идет на приращение его (полной) внутренней энергии. Более точно, согласно нашему построению, увеличивается квазистатическая потенциальная энергия (энергия упругой деформации) тела U_o. При растяжении к ней добавляется (со знаком плюс) работа сил теплового давления, так что увеличение U_o чуть больше чисто механической работы. Баланс энергии восстанавливается как раз за счет термоупругого эффекта — уменьшения энергии колебаний W_osc и соответствующей ей температуры. Таким образом, работа сил теплового давления — динамический эффект, который восстанавливает баланс энергии в явлении параметрического уменьшения энергии колебаний ангармонического осциллятора, которое обсуждается в [10].

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

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

[2] J.P. Joule, W. Thomson. Proceed. Roy. Soc. **8**, 564 (1857).

[3] P. Stanley. Strain **44**, *4*, 285 (2008).

[4] E. Morozov, D. Kuznetsov, V. Kalashnikov, V. Koledov, V. Shavrov. Crystals **11**, *8*, 949 (2021).

[5] E. Kume, A. Zaccone, L. Noirez. Phys. Fluids **33**, *7*, 072007 (2021).

[6] В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер. ФТТ **56**, *12*, 2407 (2014). [V.L. Hilarov, A.I. Slutsker. Phys. Solid State **56**, *12*, 2493 (2014)].

[7] А.Л. Глазов, К.Л. Муратиков. ФТТ **63**, *5*, 588 (2021). [A.L. Glazov, K.L. Muratikov. Phys. Solid State **63**, *5*, 702 (2021)].

[8] Н.Н. Горобей, А.С. Лукьяненко. ФТТ **61**, *4*, 765 (2019). [N.N. Gorobei, A.S. Luk'yanenko. Phys. Solid State **61**, *4*, 650 (2019)].

[9] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. 8th ed. Wiley (2004). 704 p.

[10] A.I. Slutsker, V.P. Volodin. Thermochim. Acta **247**, *1*, 111 (1994).

[11] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Механика, 3-е изд. Наука, М. (1993). [L.D. Landau, E.M. Lifshitz. Mechanics. 3rd ed. Butterworth-Heinemann (2000). 170 p.].

[12] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974). 560 с.

[13] В.И. Арнольд, А. Авец. Эргодические проблемы классической механики. РХД, Москва–Ижевск (1999).

[14] G.D. Birkhoff. Proc Natl. Acad. Sci. USA **17**, *12*, 656 (1931).

[15] Н.Н. Горобей, А.С. Лукьяненко, А.В. Гольцев. ФТТ **64**, *11*, 1808 (2022). [N.N. Gorobey, A.S. Lukyanenko, A.V. Goltsev. Phys. Solid State **64**, *11*, 1773 (2022)].

[16] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. 3-е изд. Наука, М. (1976). [L.D. Landau, E.M. Lifshitz. Statistical Physics. 3rd ed. Butterworth-Heinemann (2013). 544 p.].

Редактор Е.В. Толстякова