10,19

Моделирование термоупругих свойств твердого тела в рамках ансамбля ангармонических осцилляторов

© Н.Н. Горобей, А.С. Лукьяненко

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

E-mail: n.gorobey@mail.ru

(Поступила в Редакцию 7 апреля 2014 г.)

Показано, что в классическом ансамбле ангармонических осцилляторов среднее значение координаты осциллятора является классическим параметром в том смысле, что статистическая сумма ансамбля с точностью до второго порядка по константе ангармонизма удовлетворяет условию стационарности по этому параметру. Это условие стационарности эквивалентно классическому условию баланса сил, действующих на осциллятор (внешних и внутренних). Эквивалентность обоснована тем, что статистическая сумма, стационарная относительно средней координаты осциллятора, с указанной точностью совпадает с обычной статистической суммой независимых ангармонических осцилляторов. С введением классического параметра в большую термодинамическую систему баланс энергии при ее механическом деформировании реализуется путем обмена между двумя масштабными уровнями: энергией колебаний на микроуровне и макроскопической потенциальной энергией деформации образца в целом.

1. Введение

В работах [1–3] обсуждается термоупругий эффект — понижение температуры образца при его адиабатическом механическом растяжении (наоборот, увеличение температуры при сжатии). Энергетический баланс в этом процессе, особенно при растяжении, не очевиден. Действительно, совершая положительную работу при растяжении образца, мы понижаем колебательную энергию химических связей (которая прямо связана с абсолютной температурой). В упомянутых работах этот эффект объясняется ангармонизмом межатомного взаимодействия, который является причиной перераспределения между различными составляющими энергии химических связей. Если одна из составляющих баланса энергии — средняя кинетическая энергия теплового движения атомов известна, то в определении других — средней потенциальной энергии связи и работы внешней силы имеются разночтения. В качестве модельной системы в упомянутых работах рассматривается ангармонический осциллятор во внешнем силовом поле, и весь вопрос в том, включать в среднюю потенциальную энергию осциллятора потенциал внешнего поля, или нет. В работе [4] предложено „актуализовать“ ансамбль ангармонических осцилляторов, рассматривая его как простейшую модель деформируемого макроскопического образца. В макроскопической системе могут быть введены параметры, свободные от микроскопических флуктуаций (в том числе и квантовых), которые мы будем называть классическими. В механике деформируемого твердого тела таким параметром является макроскопическая деформация образца. В ансамбле осцилляторов этот параметр мы отождествили со средней по ансамблю координатой осциллятора. Преимуществом нового подхода является тот факт, что внешнее силовое поле действует только на эту классическую динамическую переменную, и в таком случае другие составляющие баланса энергии становятся однозначно определенными. Работа внешней силы, как и в классической механике, определяется макроскопической деформацией образца. Этой же классической динамической переменной однозначно сопоставляется потенциальная энергия, которая является второй составляющей баланса в термоупругом эффекте. Таким образом, баланс энергии в термоупругом эффекте сформулирован нами как результат взаимодействия (следствие ангармонизма) между двумя масштабными уровнями — уровнем тепловых колебаний микроскопических осцилляторов и макроскопическим уровнем механической деформации образца в целом. Однако, строгое обоснование классического характера средней по ансамблю координаты осциллятора в [4] не представлено. Рассмотрение в ней относится к области низких температур, и в качестве аргумента использовано квазиклассическое приближение, тем более обоснованное, чем больше размер ансамбля. В данной работе мы вернемся к классическому ансамблю и дадим независимое обоснование классичности средней координаты осциллятора. В таком контексте классичность следует понимать, как отсутствие (малость) тепловых флуктуаций этой переменной, что само по себе представляется очевидным. Не очевиден тот факт, что это рассмотрение, основанное на введении классической переменной, полностью эквивалентно обычному статистическому подходу к ансамблю независимых ангармонических осцилляторов. Здесь мы докажем эту эквивалентность с точностью, достаточной для понимания баланса энергии в термупругом эффекте. Статистическая сумма для ансамбля ангармонических осцилляторов будет вычислена с точностью до второго порядка по константе ангармонизма двумя способами. С одной стороны, как произведение статистических сумм независимых осцилляторов ансамбля. С другой стороны, как статистическая сумма колебательных степеней свободы ансамбля (дополнительных к средней координате осциллятора) с дополнительным же условием экстремума по этой классической переменной. Совпадение этих двух величин будет служить обоснованием классического характера средней координаты осциллятора в ансамбле.

2. Статистическая сумма ансамбля ангармонических осцилляторов

Часть статистической суммы, отвечающей кинетической энергии ансамбля, мы рассматривать не будем, поскольку в ее вычислении нет проблем. Потенциальная энергия системы N невзаимодействующих ангармонических осцилляторов равна сумме энергий отдельных осцилляторов:

$$U = \sum_{k=1}^{N} \left[\frac{f x_k^2}{2} - \frac{g x_k^3}{3} \right]. \tag{1}$$

В этом случае статистическая сумма системы (потенциальная часть) равна

$$\Omega = Z^N, \tag{2}$$

где Z — статистическая сумма отдельного осциллятора, определяемая как

$$Z = \int dx \exp\left(-\frac{f x^2}{2kT} + \frac{g x^3}{3kT} \right). \tag{3}$$

Интеграл (3) расходится, и ему обычно придают смысл в рамках теории возмущений по константе ангармонизма g. С точностью до второго порядка по этой константе имеем

$$Z \approx \int dx \exp\left(-\frac{f x^2}{2kT} \right) \left(1 + \frac{g^2 x^6}{18kT} \right)$$
$$= \sqrt{\frac{2\pi kT}{f}} \left[1 + \frac{5g^2}{6f^3} (kT)^2 \right]. \tag{4}$$

Введем теперь интересующую нас переменную — среднюю по ансамблю координату осциллятора z, записав,

$$x_n = z + u_n, \quad \sum_{n=1}^{N} u_n = 0. \tag{5}$$

В новых переменных потенциальная энергия ансамбля (1) запишется в виде

$$U = N \left[\frac{f z^2}{2} - \frac{g z^3}{3} \right] + \sum_{n=1}^{N} \left[\frac{\tilde{f} u_n^2}{2} - \frac{g u_n^3}{3} \right], \tag{6}$$

где

$$\tilde{f} \equiv f - 2gz \tag{7}$$

— „смягченная“ упругая постоянная. Новые степени свободы взаимодействуют между собой, включая и дополнительные к переменной Z колебательные степени свободы u_n (в силу дополнительного условия в (5)). Поэтому вычисление статистической суммы потребует больших усилий. Определяя ее, как и прежде, интегралом от больцмановского распределения с потенциальной энергией (6), дополнительное условие (5) учтем, введя в этот интеграл соответствующую δ-функцию

$$\Omega = \int dz \int d\lambda \int d^N u \exp\left[-\frac{U(z, u_n)}{kT} + i\lambda \left(\sum_{n=1}^{N} u_n \right) \right]. \tag{8}$$

Опять определим этот интеграл в рамках теории возмущений с точностью до второго порядка по g. Вычислим сначала внутренний N — кратный интеграл по колебательным переменным u_n. С указанной точностью он равен Z_n^N, где

$$Z_u \equiv \int du \exp\left(-\frac{f u^2}{2kT} + i\lambda u \right) \left[1 + \frac{g z u^2}{kT} + \frac{g u^3}{3kT} \right.$$
$$\left. + \frac{g^2 u^6}{18(kT)^2} + \frac{g^2 z^2 u^4}{2(kT)^2} + \frac{g^2 z u^5}{3(kT)} \right]. \tag{9}$$

Последние два слагаемых в квадратных скобках в последующем окажутся несущественными, и мы их отбросим. Последнее — из-за нечетной степени по Z во втором порядке по константе ангармонизма, а предпоследнее изза того, что после интегрирования по Z в нем следует будет сделать замену

$$z^2 \to \frac{kT}{Nf}. \tag{10}$$

По этим же причинам мы отбросили оба ангармоничных вклада, отвечающие координате z

$$\frac{N g z^3}{3kT} + \frac{N^2 g^2 z^6}{18(kT)^2}. \tag{11}$$

С учетом этих замечаний в нужном нам приближении получаем

$$Z_u \approx \sqrt{\frac{2kT}{f}} \exp\left(-\frac{kT}{2f} \lambda^2 \right)$$
$$\times \left[1 + \frac{g z u^2}{kT} + \frac{g y^2}{f} i\lambda + \frac{g^2 y^6}{18(kT)^2} \right], \tag{12}$$

где использованы следующие обозначения

$$y^2 \equiv \frac{kT}{f}, \quad y^6 \equiv 15 \left(\frac{kT}{f} \right)^3. \tag{13}$$

Имея в виду последующее интегрирование Z_u^N по переменной λ, оставляем в этой величине лишь значимые вклады

$$Z_u^N \approx \left(\frac{2kT}{f}\right)^{\frac{N}{2}} \exp\left(-\frac{NkT}{2f}\lambda^2\right)\left\{1 + \frac{Ng^2y^6}{18(kT)} - \frac{N(N-1)g^2(y^2)^2}{2(kT)^2}\left[\left(\frac{kT}{f}\right)^2\lambda^2 - z^2\right]\right\}. \quad (14)$$

После указанного интегрирования в этом выражении следует сделать замену

$$\lambda^2 \to \frac{f}{NkT}. \quad (15)$$

Осталось выражение (8) проинтегрировать по переменной с множителем

$$\exp\left(-\frac{Nfz}{2kT}\right) \quad (16)$$

результатом чего, в частности, будет замена (10). Последнее слагаемое в фигурной скобке в выражении (14) исчезает, так что полученный результат (с указанной точностью) совпадает с исходной статистической суммой ансамбля осцилляторов Ω. Так и должно быть, поскольку в кратном интеграле, определяющем статистическую сумму просто была проведена линейная замена переменных интегрирования. Однако в новых переменных появляется возможность вычислить статистическую сумму с достаточной точностью иным способом, который как раз и обосновывает наш вывод о классическом характере средней координаты z.

3. Классический характер средней координаты осциллятора в ансамбле

Иной метод вычисления последнего интеграла по переменной z от выражения (14) — метод перевала [5]. Слагаемое, пропорциональное z^2, при $N \to \infty$ можно записать так

$$\frac{1}{2}\left(\frac{Ngzy^2}{kT}\right)^2, \quad (17)$$

и с указанной точностью „вернуть" в показатель экспоненты (16) в виде поправки, „смягчающей" упругую постоянную в (7). Не нарушая точности вычислений, мы можем „вернуть" в показатель и оба ангармонических вклада (11), и тем самым полностью восстановим там часть полной потенциальной энергии ансамбля, зависящей от средней координаты z. Таким образом, методом перевала вычисляем интеграл

$$\int dz \exp\left[-\frac{N}{kT}\left(\frac{fz^2}{2} - \frac{gz^3}{3} - gry^2\right)\right]. \quad (18)$$

Хотя у потенциальной энергии в показателе имеются две точки экстремума, в рамках теории возмущений по константе ангармонизма нас устраивает та, которая отвечает малому смещению из положения равновесия $z = 0$

$$z_0 \approx \frac{gy^2}{f}. \quad (19)$$

Для интеграла (18) тогда получаем следующую оценку

$$\sqrt{\frac{kT}{Nf}} \exp\left[\frac{Ng^2(y^2)^2}{2fkT}\right] \cong \sqrt{\frac{kT}{Nf}}\left[1 + \frac{Ng^2(y^2)^2}{2fkT}\right]. \quad (20)$$

С той же точностью до второго порядка по g, с учетом (10), это выражение воспроизводит результат вычисления интеграла по z в предыдущем параграфе.

Поскольку средняя энергия W термодинамического ансамбля равна (со знаком минус) производной логарифма статистической суммы по параметру $\beta = 1/kT$ [6], приходим к выводу, что точка экстремума (19) одновременно удовлетворяет классическому условию равновесия ансамбля, в данном случае относительно внутренней силы „теплового давления" [7]

$$\frac{\partial W}{\partial z} = 0. \quad (21)$$

При этом имеется в виду, что статистическая сумма вычисляется только для дополнительных к z, колебательных степеней свободы, а параметр z остается фиксированным до реализации условия равновесия (21). При наличии внешнего силового поля правая часть (21) будет отлична от нуля, и это условие определит макроскопическую деформацию ансамбля. В отсутствие внешних сил результатом „теплового давления" в ансамбле ангармонических осцилляторов будет его термическое расширение, которое из (19), с учетом (13), равно

$$z_0 \approx \frac{gkT}{f^2}. \quad (22)$$

4. Заключение

Таким образом, в большом термодинамическом ансамбле независимых ангармонических осцилляторов средняя координата осциллятора с большой точностью является классической переменной, свободной от тепловых флуктуаций. Ее величина в ансамбле определяется макроскопическим условием равновесия, или уравнениями движения, если речь идет о состояниях, медленно меняющихся во времени. Этой классической переменной сопоставляется часть внутренней энергии системы, которая является одной из составляющих баланса энергии в термоупругом эффекте. Другая составляющая баланса — работа внешней силы также однозначно определяется классическими уравнениями движения в терминах макроскопической деформации, но при учете взаимодействия с остальными колебательными степенями свободы (тепловое давление). Тем самым, баланс энергии в термоупругом эффекте объясняется как результат взаимодействия микроскопической колебательной подсистемы и макроскопической деформации образца, которая, в свою очередь, вызвана действием внешней силы. Рассматривая в настоящей работе ансамбль ангармонических осцилляторов в качестве простейшей модели деформируемого твердого тела, мы ставили цель показать, прежде всего, что выделение средней координаты осциллятора в качестве классического параметра большой системы не противоречит обычному подходу, в котором ансамбль служит лишь для определения термодинамических средних величин одного (микроскопического) осциллятора. Но новый подход допускает обобщение на более сложные модели деформируемых твердых тел макроскопических размеров, делая и там энергетику механического деформирования более прозрачной.

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

Список литературы

[1] А.И. Слуцкер, В.Л. Гиляров, А.С. Лукьяненко. ФТТ **48**, 1832 (2006).
[2] В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер. ФТТ **52**, 540 (2010).
[3] А.И. Слуцкер, В.Б. Кулик. ФТТ **56**, 380 (2014).
[4] Н.Н. Горобей, А.С. Лукьяненко. ФТТ **56**, 1322 (2014).
[5] М.В. Федорюк. Метод перевала. Наука, М. (1977). 366 с.
[6] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Ч. 1. Наука, М. (2005). 616 с.
[7] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974). 560 с.