10,19

Термомеханика и статистическая механика адиабатически изолированного тела

© *Н.Н. Горобей*[1], *А.С. Лукьяненко*[1], *А.В. Гольцев*[2]

[1] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

Email: n.gorobey@mail.ru

Поступила в Редакцию 4 июня 2022 г.
В окончательной редакции 15 июня 2022 г.
Принята к публикации 15 июня 2022 г.

Предложено статистическое распределение для адиабатически изолированного тела и дано определение его температуры как функции заданной энергии. Оно получено в результате обобщения статистического распределения для ансамбля осцилляторов, в котором вероятность пропорциональна времени движения на каждом малом участке траектории осциллятора в фазовом пространстве. Такое распределение позволяет объяснить термоупругий эффект — зависимость температуры тела от деформации при его адиабатическом механическом нагружении. Предложенное объяснение находится в явном соответствии с первым началом термодинамики.

Ключевые слова: температура, деформация, адиабатический процесс, внутренняя энергия, статистическое распределение.

DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53339.398

1. Введение

Между двумя достаточно удаленными разделами теплофизики — экспериментальным изучением механических и тепловых явлений в адиабатически изолированном твердом теле и статистической механикой в условиях адиабатической изоляции могут быть обнаружены тесные взаимосвязи. Здесь ключевым является условие адиабатической изоляции, которое освобождает тело от „встряски" флуктуациями извне. Первые экспериментальные результаты, лежащие в основе термомеханики, были получены в классических работах [1,2]. Они могут быть объединены в простую эмпирическую формулу, описывающую относительное изменение температуры адиабатически изолированного тела при его одноосном механическом деформировании

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

где α — коэффициент (линейный) термического расширения, c — удельная теплоемкость, ρ — плотность тела, σ — механическое напряжение. Обратим внимание, что при растяжении ($\sigma > 0$) для большинства тел температура уменьшается ($\Delta T < 0$). Также отметим, что сам эффект, очевидно, является проявлением нелинейности (ангармонизма) сил межатомного взаимодействия. Статистическое распределение для малых подсистем изолированного тела, к которым могут быть отнесены и образующие его атомы, лишь приближенно описывается распределением Гиббса [3]:

$$f_{\mathrm{B}}(p, q) = A\exp\left[-\frac{H(p, q)}{k_{\mathrm{B}}T}\right], \tag{2}$$

поскольку уравнение состояния тела в этом случае сводится к простому равенству

$$H(p, q) = E. \tag{3}$$

Здесь H — функция Гамильтона, p и q — обобщенные импульсы и координаты, k_{B} — постоянная Больцмана, A — нормировочная постоянная, E — энергия системы. Таким образом, представляется актуальным поиск надлежащей замены распределения (2) для адиабатически изолированного тела.

Отмечая давнюю историю термомеханики адиабатически изолированного тела [4], обратим внимание на неубывающий интерес к ней и новые экспериментальные результаты, полученные в последнее время [5,6]. Термоупругий эффект также может быть основой перспективных технологий твердотельного охлаждения в холодильных установках [7]. При этом остаются неясности в объяснении самого эффекта. Это касается, в частности, баланса энергии в процессе адиабатического деформирования [8].

Для установления связи между термомеханикой и статистической механикой в данной работе мы опираемся на простое механическое объяснение [9] термоупругого эффекта, в котором используется адиабатический инвариант [10]:

$$I = \frac{E}{\omega} \tag{4}$$

в динамике параметрически возмущаемого гармонического осциллятора (ω — частота осциллятора). Этот механический подход несколько модифицирован и обобщен. Обобщение заключается в переходе к ансамблю гармонических (ангармонических) осцилляторов, который требует введения соответствующей статистики. Особое внимание уделено балансу энергии в термомеханике изолированного тела, который, конечно, сводится к первому началу термодинамики

$$dQ = 0 = dE - dA, \tag{5}$$

где dQ — переданная тепловая энергия, dE — изменение энергии системы, dA — работа внешних сил.

2. Статистическая механика адиабатически изолированного тела

Статистическая механика в общепринятом ее понимании [3,11] описывает эволюцию малых подсистем большой системы в ее „равновесном“ состоянии, которое в рассматриваемом случае зависит от единственного начального параметра E в уравнении (3). Здесь мы переформулируем обычную механику изолированной системы в терминах статистической механики, введя соответствующую плотность распределения в ее фазовом пространстве. Начнем рассмотрение с простейшей механической системы — гармонического осциллятора, описываемого функцией Гамильтона

$$H(p,q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{f_0 q^2}{2}, \tag{6}$$

где m — масса, f_0 — упругая постоянная. Колебания изолированного осциллятора с заданной энергией E имеют полупериод

$$\tau_0 = \int_{-a}^{a} \frac{dq}{\sqrt{\frac{2}{m}\left(E - \frac{f_0 q^2}{2}\right)}} = \pi\sqrt{\frac{m}{f_0}}, \tag{7}$$

который не зависит от энергии E и амплитуды колебаний a. В статистической механике вместо реальной траектории движения рассматривается вероятность обнаружения системы в малой окрестности каждой точки фазового пространства

$$dP(p,q) = f(p,q)dpdq. \tag{8}$$

В данном случае эта вероятность, очевидно, пропорциональна промежутку времени

$$dt = \frac{dq}{\sqrt{\frac{2}{m}\left(E - \frac{f_0 q^2}{2}\right)}}, \tag{9}$$

которое занимает механическое движение в рассматриваемой области. При этом канонический импульс

$$p = \sqrt{2m\left(E - \frac{f_0 p^2}{2}\right)} \tag{10}$$

является сопутствующим параметром. Нетрудно проверить, что искомая плотность распределения может быть записана в виде дельта-функции

$$f(p,q) = A\delta\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{f_0 p^2}{2} - E\right), \tag{11}$$

а определяющая нормировку статистическая сумма равна полупериоду механического движения

$$Z = \tau_0. \tag{12}$$

Для полного перехода на язык статистической механики в этой механической задаче необходимо определить также понятие температуры. В [9] „температура“ осциллятора естественным образом отождествляется с полной механической энергией его колебаний: $T = E$ ($k_B = 1$). Хотя это упрощение нисколько не умаляет физическую обоснованность предложенного в [9] подхода, мы нуждаемся в надлежащем определении температуры для большой системы. Единственное простое определение температуры (обратной температуры $\beta = 1/T$) изолированного тела может быть таким [12]:

$$\langle\beta\rangle = \frac{\partial \ln Z}{\partial E}. \tag{13}$$

Для одного гармонического осциллятора получаем $\langle\beta\rangle = 0$, так что его температура не определена. Можно сказать, что в этой простой механической системе нет полноценной статистики, и понятие температуры также не имеет смысла.

Чтобы воспользоваться формулой (13), перейдем к ансамблю осцилляторов, который будем рассматривать как модель (модель Эйнштейна) изолированного тела. Осцилляторы могут быть и ангармоническими. Нетрудно написать плотность распределения для ансамбля N независимых осцилляторов

$$f_N(p,q) = A\delta(E_1 + E_2 + \ldots - E)\delta\left(\frac{p_1^2}{2m} + V(q_1) - E_1\right) \times \delta\left(\frac{p_2^2}{2m} + V(q_2) - E_2\right)\ldots, \tag{14}$$

где $i = 1, 2, \ldots, N$ — номер осциллятора, $V(q)$ — потенциальная энергия, и его статистическую сумму

$$Z_N = \int_0^E dE_1 \int_0^{E-E_1} dE_2 \ldots \tau(E_1)\tau(E_2)\ldots \tag{15}$$

Здесь τ — полупериод ангармонических колебаний. Для ансамбля гармонических осцилляторов, у которых полупериод τ_0 не зависит от энергии, получаем

$$Z_N = \frac{E^{N-1}}{2^{N-2}}\,\tau_0^N. \tag{16}$$

В этом случае температура определена и равна

$$T = \frac{1}{\langle\beta\rangle} = \frac{E}{N-1}, \tag{17}$$

что согласуется с [9] и представляется вполне разумным.

Для статистического объяснения термоупругого эффекта рассмотрим ансамбль ангармонических осцилляторов с потенциальной энергией

$$V(q) = \frac{f_0 q^2}{2} - \frac{g q^3}{3}, \tag{18}$$

где g — константа ангармонизма. Теперь полупериод колебаний τ зависит от энергии возбуждения осциллятора. Найдем эту зависимость приближенно с помощью гармонической аппроксимации потенциала (18) в окрестности среднего значения его точки минимума

$$q_E = \frac{g\langle q^2\rangle}{f_0} = \frac{gE}{f_0^2}. \tag{19}$$

Среднее смещение точки равновесия ангармонических колебаний определяет линейное расширение ангармонического тела [13]. Полупериод колебаний осциллятора находим по формуле (7), в которой следует заменить f_0 на величину

$$f = V''(q_E) = f_0 - \frac{2g^2E}{f_0^2}. \tag{20}$$

Тогда получаем

$$\tau(E) = \frac{\tau_0}{\sqrt{1-\frac{2g^2E}{f_0^3}}} \cong \tau_0\left(1+\frac{g^2E}{f_0^3}\right). \tag{21}$$

Статистическую сумму ансамбля ангармонических осцилляторов находим также с точностью до второго порядка по константе ангармонизма g:

$$Z_N \approx \frac{E^{N-1}}{2^N}\,\tau_0^N\left(1+\frac{g^2E}{f_0^3}\right). \tag{22}$$

После этого определяем температуру ансамбля в указанном приближении

$$T = \frac{E}{N-1} - \frac{g^2}{f_0^3}\left(\frac{E}{N-1}\right)^2. \tag{23}$$

Это означает, что среднюю энергию ангармонического осциллятора в ансамбле $E/(N-1)$ не следует отождествлять со средней энергией колебаний, определяющей температуру T ансамбля. Невязка в рассматриваемом приближении равна энергии колебаний осциллятора с амплитудой, равной средней величине термического расширения q_E.

Наличие невязки в (23) избавляет нас от сомнений относительно справедливости первого начала термодинамики (5) в термомеханике адиабатически изолированного тела. Действительно, работа внешней силы, скажем, при растяжении ($F > 0$) ангармонического осциллятора увеличивает его внутреннюю энергию

$$\frac{E}{N-1} = T + \frac{g^2}{f_0^3}\left(\frac{E}{N-1}\right)^2 + \frac{F^2}{2f_0}. \tag{24}$$

Перегруппируем слагаемые в правой части этого равенства, выделив упругую энергию полной деформации $q_E + F/f_0$:

$$\frac{E}{N-1} = (T - q_EF) + \frac{f_0q_E^2}{2} + \frac{f_0}{2}\left(q_E + \frac{F}{f_0}\right)^2. \tag{25}$$

Выделение упругой энергии полной деформации как раз необходимо для согласования с первым началом термодинамики [14]. Таким образом, предложенное в данной работе статистическое описание динамики изолированного ансамбля ангармонических осцилляторов позволяет объяснить термоупругий эффект, описываемый эмпирической формулой (1) (первое слагаемое в (25)), а также обосновать баланс энергии в процессе деформирования адиабатически изолированного тела.

В качестве последнего шага в настоящей работе сформулируем обобщение статистического распределения (14) для модели Эйнштейна на общий случай адиабатически изолированного тела:

$$f(p,q) = A\delta\big(H(p,q) - E\big), \tag{26}$$

где

$$H(p,q) = \frac{1}{2}m_{ik}^{-1}p_ip_k + V(q) \tag{27}$$

— функция Гамильтона, m_{ik} — симметричная матрица массовых постоянных в квадратичной форме кинетической энергии, возникающая после исключения координат центра масс системы. Здесь предполагается, что координаты центра масс тела исключены, поскольку они являются циклическими переменными с нулевой потенциальной энергией. Для таких переменных полупериод τ бесконечен.

3. Заключение

Мы подошли к определению плотности распределения (26) для адиабатически изолированного тела, опираясь на эмпирические закономерности, наблюдаемые при его механическом деформировании. Новый подход к статистической механике ведет к соответствующему определению температуры изолированного тела целиком во внутренних терминах

$$\left\langle\frac{1}{T}\right\rangle = \frac{\partial \ln Z}{\partial E}, \tag{28}$$

$$Z = \int \prod dq\,dp\,\delta\big(H(p,q) - E\big). \tag{29}$$

Разумеется, новая статистика с плотностью распределения (26), помимо предложенного здесь эмпирического обоснования, нуждается и в теоретическом обосновании. Таким обоснованием может служить формулировка квантовой теории и связанной с ней статистической механики в ковариантной форме, которая предложена в [15].

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] J.P. Joule. Proc. R. Soc. **8**, 564 (1857).
[2] W. Thompson (Lord Kelvin). Trans. Roy. Soc. Edinburgh **20**, 261 (1853).
[3] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). Ч. 1. 583 с.
[4] P. Stanley. Strain **44**, 285 (2008).
[5] E. Morozov, D. Kuznetsov, V. Kalashnikov, K. Victor, V. Shavrov. Crystals **11**, 949 (2021).
[6] E. Kume, A. Zaccone, L. Noirez. Phys. Fluids **33**, 072007 (2021).
[7] W. Imamura, L.S. Paixao, É.O. Usuda, N.M. Bom, S. Gama, É.S.N. Lopes, A.M.G. Caevalano. arXiv.1806.07959 [cond-mat.mtrl-sci] (2020).
[8] I.A. Stepanov. JCBPS Section C **10**, *2*, 51 (2020).
[9] A.I. Slutsker, V.P. Volodin. Thermochim. Acta **247**, 111 (1994).
[10] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Механика. Изд-во физ.-мат лит. М. (1958). 206 с.
[11] Р.Ф. Фейнман. Статистическая механика: курс лекций. Мир, М. (1975). 408 с.
[12] Н.Н. Горобей, А.С. Лукьяненко. ФТТ **63**, 663 (2021).
[13] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.
[14] Н.Н. Горобей, А.С. Лукьяненко. ФТТ **59**, 1793 (2017).
[15] N. Gorobey, A. Lukyanenko, A. Goltsev, arXiv:2205.07232v1 [cond-mat.stat-mech] (2022).

Редактор Е.Ю. Флегонтова