

## Энергетика частотно-упругого эффекта в твердом теле

© А.И. Слуцкер, В.Б. Кулик

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Alexander.Slutsker@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 28 мая 2013 г.)

Методом рамановской спектроскопии измерено уменьшение частоты скелетных колебаний (частотно-упругий эффект), а методом рентгеновской дифракции — растяжение скелетных межатомных связей в молекулах полиэтилена при упругом растягивающем нагружении ориентированных волокон полиэтилена. Установлено расхождение по знаку и величине изменения в нулевой энергии и работы внешней силы. Предложено объяснение энергетики частотно-упругого эффекта, основанное на влиянии исходного (до нагружения) ангармонического растяжения скелетных связей и силы ангармонического давления, ведущих к выделению ангармонической (потенциальной) составляющей нулевой энергии тела. Изменение частоты колебаний отвечает изменению гармонической составляющей нулевой энергии. Нагружение внешней силой вызывает перераспределение составляющих нулевой энергии. Анализ энергетики нагружаемого квантового ангармонического осциллятора подтвердил вывод о механизме энергообмена, заключающемся в перераспределении при нагружении средних значений кинетической и потенциальных составляющих внутренней энергии осциллятора.

### 1. Введение

Упругое нагружение твердых тел вызывает не только обратимое изменение размеров тела, но и изменение характеристик внутренней атомной динамики тел. Так, имеют место следующие эффекты:

- 1) термоупругий эффект — изменение температуры тела при его адиабатическом нагружении [1];
- 2) частотно-упругий эффект — изменение частоты колебательной динамики атомов в теле при его нагружении [2,3].

Оба эффекта отличаются особенностями энергетики упругого нагружения, которые выражаются в интересном соотношении работы внешней нагружающей силы и изменений во внутренней энергии нагружаемых твердых тел.

Вопросы энергетики термоупругого эффекта были рассмотрены в работах [4–6].

В настоящей работе рассматривается детализация энергетики частотно-упругого эффекта.

### 2. Объект и методы исследования

Объектом был избран простейший полимер — полиэтилен (ПЭ), длинные цепные молекулы которого имеют вид  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ .

Использовались образцы в форме ориентированных волокон диаметром  $\sim 100 \mu\text{m}$ , в которых распрямленные оси цепных молекул располагались вдоль оси волокна. Важной особенностью ПЭ является то, что этот полимер относится к кристаллизующимся материалам. Поэтому структура ориентированного волокна состоит из параллельно уложенных фибрилл, построенных из последовательности кристаллитов с поперечными и

продольными размерами около 20 nm, распрямленные оси молекул в которых направлены вдоль оси волокна (и осей фибрилл) [7].

Такие образцы были удобны для приложения к ним растягивающего нагружения вдоль оси волокон и тем самым приведения объектов в состояние простейшего вида нагружения — одноосного, одномерного растяжения. Кристаллиты при этом оказывались растянутыми в продольном направлении (с растянутыми осями полимерных молекул).

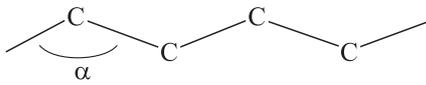
Именно кристаллическая структура ПЭ создавала возможность прямого определения растяжения межатомных связей — определения изменения расстояния между скелетными атомами вдоль оси полимерных молекул при действии нагрузки. Эта возможность реализовывалась благодаря применению метода рентгеновской дифракции.

Для измерения частот колебаний скелетных атомов и изменения частот при нагружении в тех же цепных молекулах ПЭ, находящихся в кристаллитах, применялся метод рамановской спектроскопии.

### 3. Экспериментальные результаты

3.1. Упругое растяжение межатомных связей в скелете молекул ПЭ при нагружении. Рентгенодифракционные измерения проводились на длине волны  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$  ( $\text{CuK}\alpha$ ) при температуре 293 К. Инструментальная угловая ширина коллимации составляла  $2'$ . Регистрировался меридиональный рефлекс 002, угловое положение которого ( $\varphi_m$ ), согласно уравнению Брэгга, отвечает расстоянию между скелетными углеродными атомами вдоль оси цепной молекулы ПЭ.

Углеродный скелет цепной молекулы ПЭ представляет собой плоский зигзаг



с углом между ковалентными С–С связями  $\alpha = 109^\circ$ . Собственная длина С–С-связи составляет 0.154 nm [8]. Расстояние между центрами соседних атомов вдоль оси молекулы — проекция С–С-связи на ось молекулы — имеет величину  $d_{CC} = 0.154 \sin(\alpha/2) = 0.126 \text{ nm}$ , которая и определяет исходное угловое положение рефлекса 002 (до нагружения):  $\varphi_m = 74^\circ 41'$  (рис. 1).

На рис. 1 показан пример углового смещения рефлекса 002 при растягивающем нагружении образца ПЭ, заданном напряжением  $\sigma$ , где  $\sigma = P/S$ ,  $P$  — сила, приложенная вдоль оси волокна,  $S$  — площадь поперечного сечения волокна.

Смещение рефлекса  $\Delta\varphi$  в сторону уменьшения угла в соответствии с уравнением Брэгга означает увеличение  $d_{CC}$ , т. е. осевое растяжение цепной молекулы ПЭ:

$$\epsilon_{CC} = \frac{\Delta d_{CC}}{d_{CC}} = -\frac{\Delta\varphi}{2 \operatorname{tg}(\frac{\varphi_m}{2})}$$

По данным, подобным приведенным на рис. 1, для ряда значений напряжения  $\sigma$  получили зависимость растяжения  $\epsilon_{CC}(\sigma)$ , показанную на рис. 2. Отметим, что зависимость  $\epsilon_{CC}(\sigma)$  близка к линейной, поскольку проявление нелинейности (ангармоничности) при столь малых деформациях ( $\epsilon_{CC} \sim 10^{-2}$ ) лежит, очевидно, за пределами точности измерений. Из наклона этой зависимости находим значения модуля Юнга

$$E_Y = \left(\frac{\Delta\epsilon}{\Delta\sigma}\right)^{-1} \approx 200 \text{ GPa}.$$

Установленная характеристика упругости молекул ПЭ — модуля Юнга ( $E_Y \sim 200 \text{ GPa}$ ) — соответствует упругости не собственно ковалентной С–С-связи, а эквивалентной межатомной связи — упругости взаимодействия между соседними атомами углерода по оси цепной молекулы. Упругость эквивалентной связи включает и упругость растяжения самой С–С-связи, и упругость изменения валентного угла  $\alpha$  при растягивании цепной молекулы. В дальнейшем будем оперировать понятием эквивалентной скелетной связи, называя ее межатомной осевой связью.

Полученное значение  $E_Y$  близко к теоретическим значениям модуля продольной осевой упругости молекул ПЭ [9]. Это означает, что локальное напряжение на молекулах в кристаллитах ПЭ является близким к среднему напряжению  $\sigma$  в волокнах ПЭ.

Упругий характер растяжения цепных молекул ПЭ подтверждается результатами рентгенодифракционных измерений при разгрузке волокон ПЭ: при снятии растягивающего напряжения рефлекс 002 возвращается на исходное (до нагружения) угловое положение.

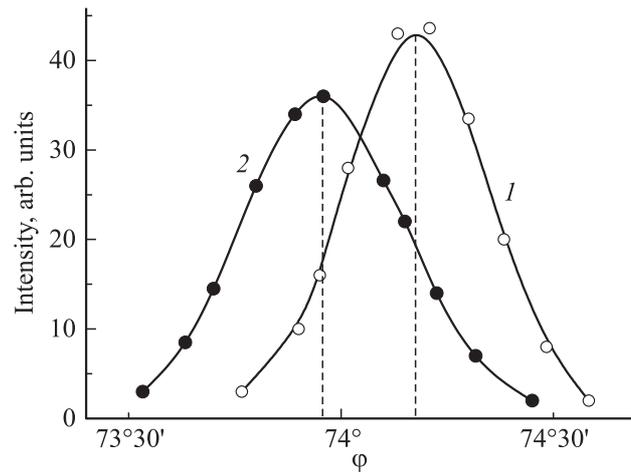


Рис. 1. Меридиональный рентгеновский рефлекс 002 для ПЭ. 1 — образец не нагружен,  $\sigma = 0$ ; 2 — под растягивающей нагрузкой  $\sigma = 0.5 \text{ GPa}$ .

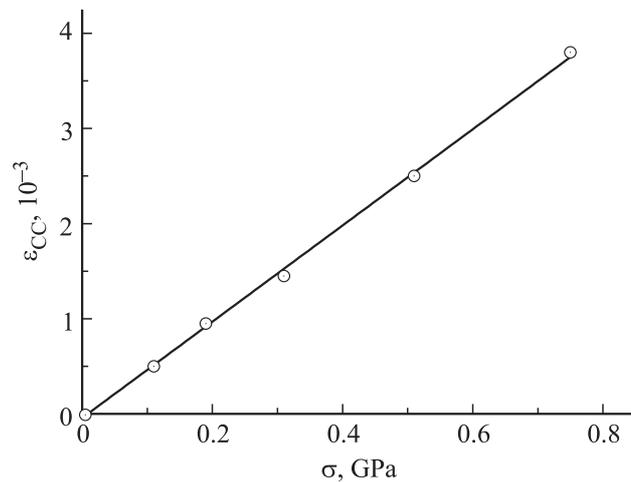


Рис. 2. Зависимость осевого растяжения молекул ПЭ от напряжения.

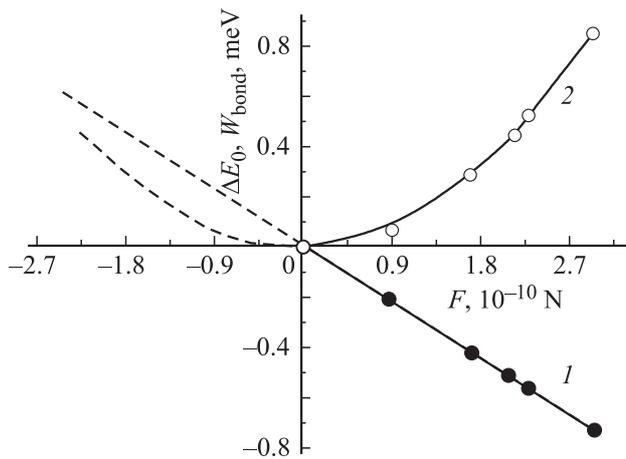
Оценим работу внешней силы по упругому растяжению осевой связи.

Перейдем от напряжения на цепной молекуле к растягивающей ее силе  $F = \sigma S_M$ , где  $S_M$  — площадь поперечного сечения цепной молекулы. Для ПЭ  $S_M = 1.8 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$  [8]. Перейдем также от модуля Юнга к коэффициенту линейной упругости межатомной осевой связи в цепной молекуле  $f = E_Y S_M / d_{CC}$ . В результате получаем  $f = 2.8 \cdot 10^2 \text{ N/m}$ .

Работа по упругому нагружению межатомной осевой связи при приближенной пропорциональности  $\epsilon_{CC}$  и  $F$  (рис. 2) составляет

$$W_{\text{bond}} \approx \frac{1}{2} \frac{F^2}{f}.$$

Зависимость  $W_{\text{bond}}$  для нагруженной осевой связи в молекуле ПЭ — квадратичная парабола — показана



**Рис. 3.** Сравнение изменения нулевой энергии ( $\Delta E_0$ ) продольных колебаний группы  $\text{CH}_2$  (1) и работы упругого растяжения ( $W_{\text{bond}}$ ) скелетной осевой C-C-связи (2) при растягивающем нагружении образца ПЭ.

на рис. 3 (кривая 2). Штриховая линия в области отрицательных значений  $F$  (не растяжение, а сжатие) отвечает предположению сохранения того же значения коэффициента упругости  $f$  и для сжатия (подтверждено измерениями упругой деформации ПЭ при сжатии [10]).

3.2. Изменение частоты колебательной динамики в ПЭ при нагружении. Частота колебаний атомов в молекулах ПЭ определялась по частоте полос (линий) в спектрах рамановского рассеяния ПЭ. Рамановские спектры возбуждались аргоновым лазером  $16\,508\text{ Ar}^{++}$  (линия  $488\text{ nm}$ , мощность линии  $0.1\text{ W}$ ) и записывались на рамановском спектрофотометре Ramalog-5. Спектральная ширина щели составляла  $1\text{ cm}^{-1}$ . Для минимизации динамических искажений скорость сканирования не превышала  $1\text{ cm}^{-1}/\text{min}$ .

Была выбрана полоса на частоте  $\nu = 1130\text{ cm}^{-1} \approx 3.4 \cdot 10^{13}\text{ Hz}$ , связанная с валентными колебаниями скелетных атомов ПЭ. Важно, что ее частота не меняется при изменении межмолекулярных взаимодействий при деформации и изменении температуры [11]. Поэтому смещение полосы при упругой деформации образца соответствует деформации изолированной молекулы ПЭ. Измерения проводились при температуре  $293\text{ K}$ .

На рис. 4 показан пример смещения выбранной полосы при растягивающем нагружении того же, что и при рентгенодифракционных исследованиях, образца ПЭ заданным напряжением  $\sigma$  [12]. Видно, что нагружение вызвало уменьшение частоты колебаний скелетных атомов.

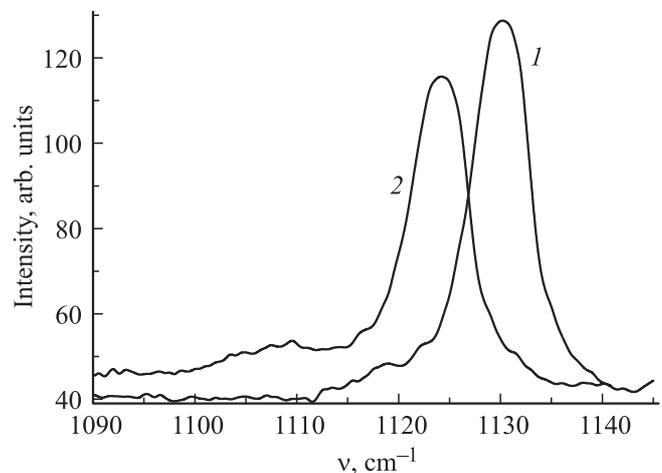
По данным, подобным приведенным на рис. 4, для ряда значений напряжения  $\sigma$  получили зависимость снижения частоты скелетных колебаний  $\Delta\nu(\sigma)$ , показанную на рис. 5. Эта зависимость  $\Delta\nu(\sigma)$  близка к линейной, что позволяет описать ее выражением

$$\Delta\nu(\sigma) = -\alpha\sigma. \quad (1)$$

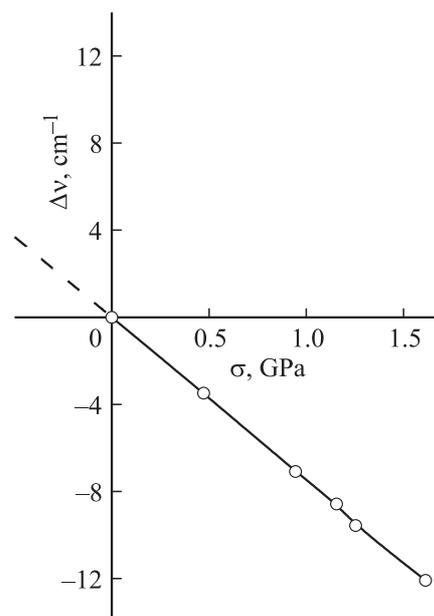
После установления уменьшения частоты скелетных колебаний в ПЭ при упругом растягивающем нагружении возникает вопрос об энергетической стороне частотно-упругого эффекта.

Для рассмотрения этого вопроса детализируем колебательную динамику цепной молекулы ПЭ. Эта молекула состоит из цепочки элементов  $-\text{CH}_2-$ . В колебательной динамике каждого элемента можно выделить продольную составляющую колебаний — колебания вдоль оси молекулы. По данному направлению каждый элемент колеблется между двумя такими же соседними элементами в потенциальной яме, образованной взаимодействием с этими элементами (двумя межатомными осевыми связями).

Тогда колеблющуюся группу  $\text{CH}_2$  можно считать осциллятором с массой  $m_{\text{CH}_2} = 2.3 \cdot 10^{-26}\text{ kg}$  и значением



**Рис. 4.** Полоса  $1130\text{ cm}^{-1}$  ( $3.4 \cdot 10^{13}\text{ Hz}$ ) в рамановском спектре ПЭ [12]. 1 — образец не нагружен,  $\sigma = 0$ ; 2 — под растягивающей нагрузкой  $\sigma = 1\text{ GPa}$ .



**Рис. 5.** Зависимость уменьшения частоты скелетных колебаний молекул ПЭ от растягивающего напряжения.

линейного коэффициента упругости  $2f \sim 5.6 \cdot 10^2$  N/m. В гармоническом приближении частота колебаний тако- го осциллятора имеет величину  $\nu = (1/2\pi)\sqrt{2f/(m_{\text{CH}_2}^*)}$ , где  $m_{\text{CH}_2}^* = m_{\text{CH}_2}/2$  — приведенная масса колеблющейся группы.

Используя значения  $f$  и  $m_{\text{CH}_2}$ , получаем расчетное значение частоты колебаний  $\nu \sim 3.5 \cdot 10^{13}$  Hz группы  $\text{CH}_2$  на осевых межатомных связях, которое оказалось близким к экспериментальному значению частоты скелетных колебаний, следующему из рамановского спектра  $\nu = 1130 \text{ cm}^{-1} = 3.4 \cdot 10^{13}$  Hz (рис. 4). Это позволяет оперировать частотой  $\nu = 3.4 \cdot 10^{13}$  Hz в последующих энергетических оценках.

Характеристическая температура  $\Theta$  колебаний такой частоты весьма высока:  $\Theta = (h/k)\nu \sim 1600$  K ( $h$  и  $k$  — постоянные Планка и Больцмана). Оценим соотношение тепловой и нулевой энергий для колебаний такой частоты при  $T \sim 300$  K.

Средняя по ансамблю энергия квантового гармонического осциллятора с частотой  $\nu$  равна сумме нулевой  $E_0$  и средней тепловой  $\langle E_T \rangle$  энергий [13]

$$\langle E \rangle = E_0 + \langle E_T \rangle = \frac{1}{2} k\Theta + \frac{k\Theta}{\exp(\Theta/T) - 1}.$$

Отсюда приближенно следует, что при  $T \sim 300$  K средняя энергия осциллятора — колеблющейся группы  $\text{CH}_2$  — примерно на  $\sim 99\%$  состоит из нулевой энергии и только  $\sim 1\%$  составляет тепловая энергия. Это означает, что  $\sim 99\%$  числа осцилляторов в ансамбле находится на уровне нулевой энергии  $E_0$ , а на „тепловых“ уровнях (уровнях энергии  $> E_0$ ) — всего около  $\sim 1\%$  числа осцилляторов, т.е. в колебательной динамике группы при комнатной температуре нулевая энергия доминирует.

Из этого следует, что экспериментально зарегистрированное смещение частоты скелетных колебаний при растягивающем нагружении ПЭ (рис. 5) главным образом связано с изменением в нулевой энергии группы  $\text{CH}_2$ .

Сделаем приближенную оценку изменения в нулевой энергии группы  $\text{CH}_2$ , пользуясь выражением для связи нулевой энергии с частотой гармонического осциллятора  $E_0 \sim (1/2)h\Delta\nu$  (в дальнейшем будет учитываться ангармоничность скелетных колебаний)

$$\Delta E_0 \approx \frac{1}{2} h\Delta\nu.$$

Полученная по данным рис. 5 зависимость снижения нулевой энергии скелетных колебаний группы  $\text{CH}_2$  в молекуле ПЭ от растягивающей осевую связь силы приведена на рис. 3 (линия 1). Эта зависимость, следующая из зависимости  $\Delta\nu$  (1), близка к линейной.

Штриховой линией  $\Delta E(F)$  при  $F < 0$  показано предполагаемое возрастание энергии колебаний в условиях сжатия при соблюдении постоянства значения коэффициента линейной упругости<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Линейное повышение частоты колебаний при упругом сжатии ПЭ зарегистрировано в [11].

Как видно из рис. 3, энергетические оценки, следующие из факта изменения частоты при упругом нагружении ПЭ, показали весьма интересные особенности энергетического баланса.

При растягивающем нагружении, когда совершаемая над полимерным образцом работа внешней силы несомненно вызывает увеличение внутренней энергии полимерного тела, нулевая энергия уменьшается (!), т.е. изменения внутренней энергии и нулевой энергии расходятся по знаку.

При сжимающем же нагружении оба изменения энергии положительны (имеют одинаковый знак), но в области малых нагрузок линейное возрастание нулевой энергии значительно превышает величину совершенной работы внешней силы, т.е. превышает квадратичное по силе возрастание внутренней энергии полимерного тела.

Это и есть те интересные особенности энергетики упругого нагружения твердых тел, которые упоминались во Введении.

Возникает естественный вопрос: куда „уходит“ колебательная энергия при растяжении и откуда берется прирост энергии колебаний при сжатии?

#### 4. Обсуждение энергетики упругого нагружения твердых тел

Изменение частоты колебаний атомов при упругом нагружении твердых тел — хорошо известный факт. Установлено, что физической причиной влияния нагружения на частоту колебаний атомов является нелинейность (ангармонизм) межатомного взаимодействия и соответственно ангармоничность колебаний атомов [14].

Колебательную динамику твердого тела можно рассматривать на основе ансамбля нелинейных квантовых осцилляторов, которые выступают элементами этой динамической системы. Такими элементами (модель Эйнштейна) принимаются атомы, колеблющиеся в ангармонических потенциальных ямах, образующихся в результате взаимодействия с соседними атомами. Для рассматриваемого в настоящей работе объекта (ПЭ) колеблющимися элементами будут группы  $\text{CH}_2$ .

4.1. Динамика нагружаемого квантового ангармонического осциллятора. Такой анализ был начат ранее [15,16]. В настоящей работе продолжится детализирование нагружения ангармонической динамической системы с учетом приведенных экспериментальных данных.

Поскольку выше было установлено доминирование нулевой энергии в условиях экспериментального исследования частотно-упругого эффекта в ПЭ, рассмотрение динамики квантового осциллятора проводим в его основном состоянии — при температуре  $T = 0$ .

Потенциальную яму для одномерного ангармонического осциллятора вблизи дна ямы описываем разложением потенциала  $U(x)$  до члена третьей степени по  $x$  ( $x$  — отсчет от координаты дна ямы) и представляем в

форме кубического двучлена

$$U(x) \approx \frac{1}{2} f x^2 - \frac{1}{3} g x^3, \quad (2)$$

где  $f$  — коэффициент линейной упругости связи в осцилляторе (как и выше),  $g$  — коэффициент ангармоничности первого порядка.

Частота  $\nu_h$  гармонического осциллятора (при заданной массе колеблющейся частицы) от амплитуды колебаний не зависит. Нулевая энергия гармонического осциллятора  $E_{0h} = h\nu_h/2$ .

Классическая частота ангармонического осциллятора не остается постоянной: она изменяется при изменении амплитуды колебаний и колебательной энергии. Усложняется связь нулевой энергии с частотой ангармонического осциллятора  $\nu_0$  [17] ( $\nu_0$  — частота колебаний на уровне нулевой энергии при  $n = 0$ )

$$E_0 \approx \frac{1}{2} h\nu_0 + \frac{7}{18} \frac{g^2}{f^3} \left( \frac{1}{2} h\nu_0 \right)^2. \quad (3)$$

Видно, что нулевая энергия имеет своеобразную „структуру“ — включает две составляющие: 1) с прямой пропорциональностью частоте — гармоническая составляющая; 2) с зависимостью от коэффициента  $g$ , что указывает на ангармоническую причину появления такой составляющей нулевой энергии.

Для выяснения физического смысла и оценки доли ангармонической составляющей в нулевой энергии осциллятора рассмотрим сначала энергетику классического ангармонического осциллятора.

Сила, действующая при колебаниях частицы, имеет вид  $F(x) = -dU(x)/dx$ . Условие динамического равновесия осциллятора требует равенства нулю средней по времени (на периоде классических колебаний) силы

$$\langle F(x) \rangle = -f \langle x \rangle + g \langle x^2 \rangle = 0. \quad (4)$$

Соотношение (4) трактуется как баланс двух сил: силы „ангармонического давления“  $F_{anh} = g \langle x^2 \rangle$  и силы упругого растяжения связи  $F_{el} = -f \langle x \rangle$ , вызванного действием  $F_{anh}$  [18].

Тогда из условия (4) получаем выражение для среднего смещения ангармонически колеблющейся частицы от положения ее статического равновесия — координаты дна потенциальной ямы ( $x = 0$  для потенциала (2))

$$\langle x \rangle = \frac{g}{f} \langle x^2 \rangle. \quad (5)$$

Далее „ангармоническое смещение“ частицы обозначаем  $\langle x \rangle = \sigma_{anh}$ .

В гармоническом приближении энергия колеблющейся частицы  $E_{vibr} \sim f \langle x^2 \rangle$ . Тогда

$$\delta_{anh} \approx \frac{g}{f^2} E_{vibr}. \quad (6)$$

Соответственно

$$F_{anh} \approx \frac{g}{f} E_{vibr}. \quad (7)$$

Смещение частицы от положения равновесия в ненагруженном осцилляторе можно трактовать как среднее упругое растяжение связи в осцилляторе. Тогда этому растяжению будет отвечать потенциальная энергия

$$U_{anh} \approx \frac{1}{2} F_{anh} \delta_{anh} \approx \frac{1}{2} \frac{F_{anh}^2}{f} \approx \frac{1}{2} f \delta_{anh}^2 \approx \frac{1}{2} \frac{g^2}{f^3} E_{vibr}^2.$$

В классическом осцилляторе имеют место буквальное колебание частицы, когда частица характеризуется мгновенными значениями координаты и скорости (импульса) и происходит „плавное“ последовательное (от точки к точке) перемещение частицы при „плавном“ же изменении ее импульса. Асимметрия амплитуды колебаний частицы (ангармонизм) и порождает как среднее ангармоническое давление, так и среднее смещение — среднее упругое растяжение связи в осцилляторе. В классических условиях (реальные ангармонические тела при высоких температурах) регистрируется и измеряется ангармоническое растяжение тела (здесь оно носит название „теплового“ или „термического“ расширения).

Приложение к ангармоническому осциллятору силы  $F$ , действующей по линии связи в осцилляторе, вызывает деформацию связи (растяжение или сжатие в зависимости от знака силы, растяжение — положительный знак) на величину  $\delta_F$ .

Вследствие нелинейности взаимозависимости силы и деформации ( $F = fx - gx^2$ ) деформация связи вызывает изменение жесткости связи  $f_r = dF/dx = f - 2gx$ , которое можно назвать и изменением коэффициента линейной упругости  $f_F$ .

Силу  $F$  принимаем малой:  $F \ll f^2/g$ , где  $f^2/g$  — приближенно максимальная упругая сила, возникающая при деформировании связи в осцилляторе [18]. Тогда приближенно  $\delta_F \sim F/f$ , и получаем

$$f_r = f_F = f \left( 1 - 2 \frac{g}{f^2} F \right).$$

Изменение жесткости связи вызывает близкое к линейному изменение частоты осциллятора при его нагружении

$$\begin{aligned} \nu_F &= \nu \left( \frac{f_F}{f} \right)^{\frac{1}{2}} = \nu \left( 1 - 2 \frac{g}{f^2} F \right)^{\frac{1}{2}} \\ &\approx \nu \left( 1 - \frac{g}{f^2} F \right) \approx \nu \left( 1 - \frac{g}{f} \delta_F \right). \end{aligned} \quad (8)$$

Из (8) следует частотнупругий эффект

$$\frac{\Delta \nu_F}{\nu} = - \frac{g}{f^2} F = - \frac{g}{f} \delta_F. \quad (9)$$

Обратимся теперь к приведенным выше экспериментальным данным по изменению частоты при нагружении ПЭ. Как следует из рис. 5 и выражения (8), экспериментальная зависимость (1)  $\Delta \nu(\sigma)$  отвечает силовой линейной зависимости (9) для ангармонического осциллятора.

В отличие от классического ангармонического осциллятора в ангармоническом квантовом осцилляторе в основном состоянии (при  $T = 0$ ) классические („плавные“) колебания не имеют места и такая характеристика, как частота (или период колебаний), отсутствует. Поэтому связь энергии нулевой динамики — нулевой энергии — с частотой (величиной, не присущей этой динамике)  $E_0 = (1/2)h\nu$  является просто удобным выражением связи нулевой энергии с характеристиками условий динамики: видом потенциала и массой частицы (коль скоро  $\nu \sim f(f, g, m)$ ).

Считая, что внутреннюю квантовую нулевую динамику твердого тела можно рассматривать на основе ансамбля квантовых ангармонических осцилляторов, применим расчетные выражения (8) и (9) для описания экспериментальных результатов (рис. 5 и выражение (1)).

Используя следующее из данных рис. 5 значение  $\alpha = 6.6 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$  и переход от напряжения на волокне к силе растяжения цепной молекулы ПЭ  $F = \sigma S_M$  (где  $S_M = 1.8 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$  — площадь поперечного сечения молекулы) и сопоставляя выражения (1) и (9), получим характеристику ангармонического потенциала для осевой С–С-связи в молекуле ПЭ

$$\frac{g}{f^2} = \frac{\alpha}{S_M} \approx 3.7 \cdot 10^7 \text{ N}^{-1}.$$

Эта характеристика будет использована далее.

При выяснении энергетики частотно-упругого эффекта требуется рассмотреть обусловленные ангармонизмом межатомного взаимодействия особенности внутридинамической энергетики твердого тела еще в свободном состоянии (до нагружения). Уже отмечалось, что в классических условиях (классические ангармонические осцилляторы — при повышенных температурах) ангармоничность буквальных колебаний вызывает силу ангармонического термического давления, ведущую к появлению термического расширения, которое регистрируется и измеряется. Подчеркнем, что термическое расширение упругого твердого тела можно связать с работой силы термического давления и появлением во внутренней энергии тела специфической квазистатической потенциальной энергии. Именно этот фактор оказался решающим в объяснении термоупругого эффекта, в котором изменения тепловой энергии тела и по знаку, и по величине расходились с работой внешней силы при нагружении тела [6]. Таким образом, и в энергетике термоупругого эффекта имеются те же особенности, что и в исследуемом в настоящей работе частотно-упругом эффекте, только в отличие от нулевой энергии в термоупругом эффекте фигурирует тепловая энергия.

Поэтому при анализе частотно-упругого эффекта рассмотрим подобные классическим явления, связанные с ангармонизмом.

Предполагаем, что ангармоничность и в квантовой нулевой (не являющейся буквально колебательной) динамике порождает среднюю силу ангармонического давления. Здесь и далее будем оперировать понятием среднего не по времени, как для классических колебаний,

а среднего квантово-механического, определяемого с помощью волновых функций.

Делаем далее предположение о том, что сила ангармонического давления вызывает и нулевое ангармоническое расширение тела, т.е. предполагаем, что ангармоническое тело и при нулевой температуре уже является растянутым (упругорастянутым). Здесь, разумеется, есть отличия по сравнению с „привычным“ термическим расширением. Термическое расширение регистрируется при нагревании тела, когда размеры нагретого тела сравниваются с размерами холодного тела. Термическое давление также регистрируется при нагревании тела, если препятствовать его расширению.

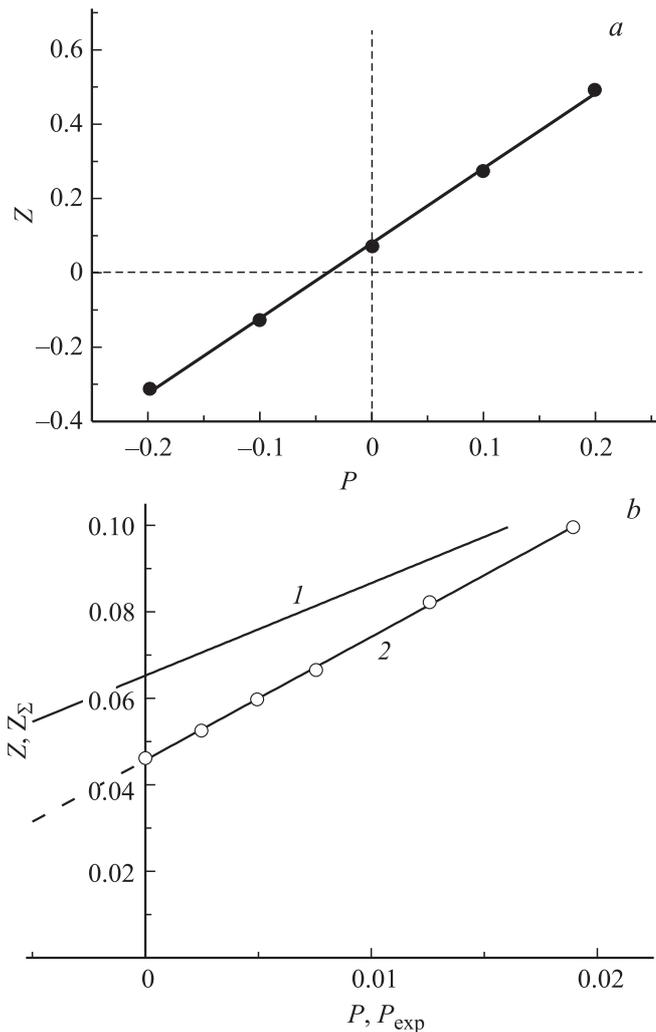
Размеры тела, находящегося при  $T = 0$ , которое предполагаем расширенным, экспериментально сравнить не с чем, так как конденсированные тела с отсутствием нулевой динамики (которая и порождает ангармоническое расширение) не существуют.

Поэтому для выяснения того, имеет ли место предполагаемое ангармоническое расширение, был использован расчетный путь. С применением уравнения Шредингера был произведен расчет волновых функций квантового ангармонического осциллятора в основном состоянии — как свободного (ненагруженного), так и при ряде значений нагружающей силы  $P$  [15]. Потенциальная яма описывалась, как и выше, кубическим двучленом (2).

Найденные волновые функции имеют колоколообразную форму с максимумом в районе координаты дна ямы [15]. Уже в ненагруженном состоянии (при  $P = 0$ ) максимум смещен относительно координаты дна ямы (положения равновесия) в положительную сторону (рис. 6, *a*), что связано, очевидно, с ангармоничностью осциллятора и может указывать на исходное (до нагружения) растяжение связи. Приложение положительной внешней силы (растяжение) приводит к дальнейшему сдвигу максимума в положительную сторону, а приложение отрицательной силы (сжатие) — к сдвигу максимума в отрицательную сторону (рис. 6, *a*) [15].

Отметим, что на рис. 6, *a* сила приводится в относительных единицах  $P = F/F_m = (4g/f^2)F$ , где  $F$  — приложенная сила,  $F_m = f^2/4g$  — максимальная упругая сила при растяжении ангармонической связи. Смещение максимума приводится также в относительных единицах  $Z = \delta(f/(2E_0))^{1/2}$ , где  $\delta$  — смещение координаты относительно дна ямы,  $f$  — коэффициент линейной упругости в (2),  $E_0$  — нулевая энергия осциллятора. Как видно из рис. 6, *a*, зависимость  $Z(P)$  близка к линейной.

Проверим, указывает ли зависимость  $Z(P)$  на буквальное растяжение связи в осцилляторе. Для этого сопоставим расчетную зависимость  $Z(P)$  с экспериментальной зависимостью  $\varepsilon(\sigma)$  для ПЭ (рис. 2), где заведомо происходило растяжение скелетных связей в цепных молекулах ПЭ при его растягивающем нагружении. Для сопоставления зависимости  $\varepsilon(\sigma)$  с расчетной зависимостью  $Z(P)$  переведем величины  $\varepsilon$  и  $\sigma$  в такие же относительные единицы, как  $Z$  и  $P$ :  $Z_{\text{exp}}$  и  $P_{\text{exp}}$ , используя уже фигурировавшие известные характеристики ПЭ  $d_{\text{CC}} = 1.26 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ,



**Рис. 6.** Растяжение (исходное и в результате нагружения) связи в осцилляторе (расчет) и в молекуле ПЭ (эксперимент). *a* — силовая зависимость средней координаты квантового ангармонического осциллятора. *b* — сравнение расчетного растяжения связи в осцилляторе (1) и экспериментального растяжения осевой скелетной связи в молекуле ПЭ (2).

$$f = 2.8 \cdot 10^2 \text{ N/m}, \quad \nu = 3.4 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}, \quad S_M \sim 1.8 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2, \\ g/f^2 \sim 3.7 \cdot 10^7 \text{ N}^{-1}, \quad E_0 \approx h\nu/2,$$

$$Z_{\text{exp}} = \varepsilon d_{\text{CC}} \left( \frac{f}{h\nu} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad P_{\text{exp}} = \sigma \frac{4g}{f^2} \cdot S_M. \quad (10)$$

При сравнении расчетных и экспериментальных данных следует учесть, что определение растяжения скелетной С–С-связи в ПЭ методом рентгеновской дифракции производится путем отсчета смещения углового положения рефлекса [002] от углового положения в ненагруженном образце (при  $\sigma = 0$ ). Поскольку предполагается, что еще до нагружения имеет место ангармоническое растяжение связей, экспериментальные значения растяжения связей (измеренные значения  $\sigma_F = \varepsilon d_{\text{CC}}$ ) следует рассматривать в сумме с предполагаемым значением ангармонического расширения  $\sigma_{\text{anh}}$ .

Тогда возникла задача оценки  $\sigma_{\text{anh}}$  исходного (ангармонического) растяжения межатомных связей в квантовом осцилляторе — следствия нулевой динамики, характеризуемой нулевой энергией  $E_0$ .

Для классического осциллятора были использованы ангармоническое соотношение (5) —  $\delta_{\text{anh}} \sim (g/f)\langle x^2 \rangle$  — и выражение для энергии колебаний  $E_{\text{vibr}} \sim f\langle x^2 \rangle$  (здесь средние по времени на периоде колебаний). Отсюда последовали выражения (6) и (7).

Делаем важное предположение: принимаем, что энергия возбужденного квантового осциллятора (нулевая энергия  $E_0$ ) так же связана со средним квадратом координаты, как и для классического осциллятора:  $E_0 \sim f\langle x^2 \rangle$ . Но среднее здесь — среднее квантово-механическое. Тогда, исходя из соотношений (6) и (7), при условии  $E_0 = E_{\text{vibr}}$  для квантового осциллятора в основном состоянии получаем

$$\delta_{\text{anh}} \approx \frac{g}{f^2} E_0, \\ F_{\text{anh}} \approx \frac{g}{f} E_0. \quad (11)$$

Теперь, используя (10) и (11), можно сравнить расчетные и экспериментальные зависимости растяжения связей для ангармонического объекта (нагруженных образцов ориентированного ПЭ).

В относительных единицах  $Z_{\text{anh}} = \delta_{\text{anh}}(f/2E_0)^{\frac{1}{2}} = (1/2)(g/f^2)f^{\frac{1}{2}}(h\nu)^{\frac{1}{2}}$ .

Таким образом, для сравнения с расчетной зависимостью  $Z(P)$  должна использоваться зависимость

$$Z_{\Sigma}(P_{\text{exp}}) = Z_{\text{anh}} + Z_{\text{exp}}(P_{\text{exp}}).$$

Зависимость  $Z_{\Sigma}(P_{\text{exp}})$ , построенная по данным рис. 2, приведена на рис. 6, *b*, где эта зависимость сопоставляется с соответствующим по величине растягивающей силы  $P$  фрагментом расчетной зависимости  $Z(P)$  (рис. 6, *a*). Можно видеть достаточно хорошее согласование зависимостей  $Z_{\Sigma}(P_{\text{exp}})$  и  $Z(P)$ .

Близость наклонных участков зависимости величин  $Z$  и  $Z_{\Sigma}$  от внешней силы, где экспериментальная зависимость свидетельствует о растяжении межатомных связей, позволяет заключить, что и квантово-механический расчет сдвига максимума волновых функций указывает на растяжение связи нагружаемого осциллятора. Тогда можно сделать важный вывод о том, что следующее из расчета смещение максимума при отсутствии нагрузки (при  $P = 0$ ) свидетельствует о растяжении связи в ненагруженном осцилляторе, т.е. о нулевом ангармоническом растяжении ( $\delta_{\text{anh}}$ ), чего нельзя „увидеть“ в эксперименте. Особо следует подчеркнуть достаточно близкие значения величины  $Z(0)$ , полученной расчетом волновых функций, и величины  $Z_{\text{anh}}$ , полученной при оценке на основе предположений о действии и величине силы ангармонического давления. Это обстоятельство укрепляет надежность количественной оценки „нулевого“ ангармонического растяжения межатомных скелетных связей в цепных молекулах ПЭ и соответственно величины силы ангармонического давления  $F_{\text{anh}}$ .

После этого (как и в классическом случае) вводим представление о работе ангармонической силы  $F_{anh}$  на вызванном ею растяжении связи  $\delta_{anh}$  и об образованной этой работой потенциальной энергии

$$U_{anh} \approx \frac{1}{2} F_{anh} \delta_{anh} \approx \frac{1}{2} \frac{g^2}{f^3} E_0^2.$$

Таким образом, в ангармоническом квантовом осцилляторе при  $T = 0$  (когда тепловая энергия отсутствует) уже до его нагружения при нулевой энергии можно выделить составляющую типа квазистатической потенциальной энергии  $U_{anh} \sim (1/2)(g^2/f^3)E_0^2$ .

Оказывается, такое заключение согласуется с приведенным выше выражением (3) для нулевой энергии ангармонического осциллятора, в котором можно выделить „гармоническую“ и „ангармоническую“ составляющие. Это выражение включает составляющую  $(7/18)(g^2/f^3)(h\nu_0/2)^2$ , которая при  $(1/2)h\nu_0 \sim E_0$  оказывается близкой к величине  $U_{anh} \sim (1/2)(g^2/f^3)E_0^2$ .

Следовательно, ангармоническая составляющая нулевой энергии ненагруженного осциллятора приближенно равна квазистатической потенциальной энергии среднего упругого ангармонического растяжения связи, вызванного нулевыми „колебаниями“.

Если считать всю внутреннюю энергию ненагруженного осциллятора нулевой, то тогда нулевую энергию ненагруженного квантового ангармонического осциллятора можно представить в виде суммы двух составляющих

$$E_0 = E_h + U_{anh},$$

где  $U_{anh}$  — „ангармоническая составляющая“, средняя потенциальная энергия „нулевого“ упругого растяжения связи;  $E_h = (1/2)h\nu_0 = E_0 - U_{anh}$  — „гармоническая составляющая“, прямопропорциональная частоте осциллятора.

Но можно, очевидно, предположить и иную трактовку энергетической ситуации для квантового ангармонического осциллятора еще до его нагружения. Если исходить из того, что в результате нулевого движения связи в осцилляторе реально упруго растягивается, можно принять и то, что часть „исходной нулевой энергии“ переходит в „обычную“ потенциальную энергию упругорастянутой связи. Тогда всю исходную (до нагружения) внутреннюю энергию осциллятора  $E_{intr}$  можно трактовать как сумму „нулевой“ и „ненулевой“ (простой потенциальной) энергий

$$E_{intr} = E_0 + U_{anh}.$$

Оставаясь в рамках предположения о двух составляющих нулевой энергии осциллятора, оценим количественно соотношение этих составляющих для ПЭ

$$U_{anh}/E_h = \left(\frac{1}{2}\right) \left(\frac{g^2}{f^3}\right) \frac{E_0^2}{(1/2)h\nu_0} \sim \frac{1}{2} \left(\frac{g^2}{f^3}\right) \left(\frac{1}{2}\right) h\nu_0$$

(полагаем приближенно  $E_0 \sim (1/2)h\nu_0$ ).

Для ПЭ  $\nu_0 = 3.4 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ,  $1/2h\nu_0 \sim 1.1 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ ,  $f \sim 2.8 \cdot 10^2 \text{ N/m}$ ,  $g^2/f^3 \sim 3.8 \cdot 10^{17} \text{ J}^{-1}$ . Тогда  $U_{anh}/E_h \sim 2 \cdot 10^{-3}$ .

Таким образом, ангармоническая составляющая нулевой энергии является малой ( $\sim 10^{-3}$ ) частью нулевой энергии. Но ее важная роль заключается в том, что своим присутствием эта составляющая свидетельствует о существовании силы ангармонического давления и о том, что работа этой силы приводит к появлению специфической потенциальной энергии, а именно работа силы ангармонического (внутреннего) давления объясняет особенности энергетики упругого нагружения (см. далее).

4.2. Энергетика нагружаемого квантового ангармонического осциллятора. Решающим обстоятельством является установленное положение о том, что нагружается и деформируется (растягивается или сжимается) уже упругорастянутый (ангармонически расширенный) осциллятор, т.е. уже растянутая межатомная связь подвергается упругому деформированию. Энергетика нагружения такой связи отличается от энергетика нагружения не нагруженной предварительно связи.

До нагружения имеется растяжение связи  $\delta_{anh}$ , потенциальная энергия составляет  $\sim (1/2)f\delta_{anh}^2$ . Нагружение силой  $F$  вызвало деформацию связи  $\delta_F$ . Как и раньше, растяжение связи  $\delta_F > 0$ , сжатие связи  $\delta_F < 0$ . Образовалась суммарная упругая деформация связи  $\delta_\Sigma = \delta_{anh} + \delta_F$ .

Потенциальная энергия такой деформированной связи

$$\begin{aligned} U_\Sigma &= \frac{1}{2} f \delta_\Sigma^2 = \frac{1}{2} f (\delta_{anh} + \delta_F)^2 \\ &= \frac{1}{2} f \delta_{anh}^2 + f \delta_{anh} \delta_F + \frac{1}{2} f \delta_F^2. \end{aligned}$$

„Структура“ этой потенциальной энергии следующая.

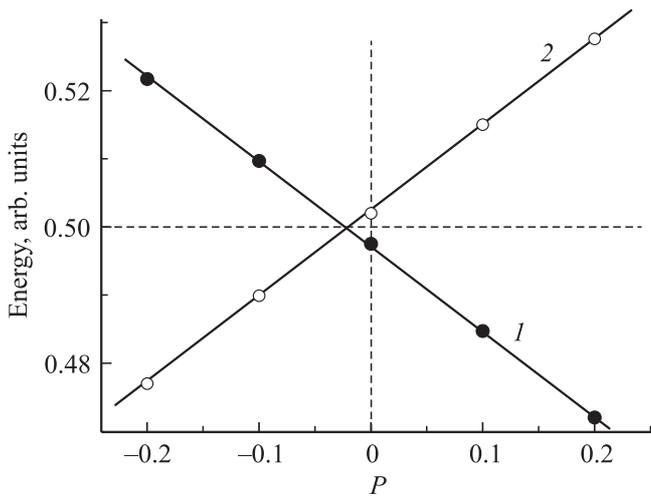
Слагаемое  $(1/2)f\delta_{anh}^2$  — исходная „ангармоническая“ энергия (работа силы ангармонического давления) при „нулевой“ деформации  $\delta_{anh}$ , слагаемое  $(1/2)f\delta_F^2$  — работа внешней силы  $F$  на вызванной ею деформации связи  $\delta_F$ , слагаемое  $f\delta_{anh}\delta_F$ : поскольку  $f\delta_{anh} = F_{anh}$  — сила ангармонического давления,  $f\delta_{anh}\delta_F = F_{anh}\delta_F$ , что выражает работу силы ангармонического давления на деформации, вызванной действием внешней силы.

Важно подчеркнуть разницу вкладов слагаемых потенциальной энергии нагруженного осциллятора в величину внутренней энергии осциллятора:

— слагаемое  $(1/2)f\delta_{anh}^2$  просто является частью внутренней энергии ангармонического осциллятора как до нагружения, так и под нагрузкой;

— слагаемое  $(1/2)f\delta_F^2$  вызывает увеличение внутренней энергии осциллятора, является передачей энергии со стороны внешнего поля;

— слагаемое  $F_{anh}\delta_F$  изменения внутренней энергии осциллятора не вызывает. Деформирование связи растягивающей внешней силой открыло силе ангармони-



**Рис. 7.** Силовые зависимости средних значений кинетической (1) и потенциальной (2) составляющих внутренней энергии ангармонического осциллятора (без средней работы внешней силы).

ческого давления возможность совершить новую работу. Эта работа выполняется не за счет энергии внешнего поля, а за счет внутренней энергии, т.е. величина всей внутренней энергии осциллятора, которая была до нагружения (за вычетом работы внешней силы), сохраняется.

При сжимающем нагружении исходное ангармоническое растяжение связи уменьшается, что вызывает уменьшение потенциальной энергии (отвечает отрицательной работе силы ангармонического давления).

Таким образом, появление составляющей  $F_{\text{anh}}\delta_F$  означает изменение квазистатической потенциальной энергии в составе внутренней энергии — нулевой энергии осциллятора. В этом случае единственным источником изменения потенциальной энергии может быть только „гармоническая“ составляющая нулевой энергии  $E_h = (1/2)h\nu$ .

Покажем связь изменения потенциальной энергии  $F_{\text{anh}}\delta_F$  с изменением „гармонической“ составляющей нулевой энергии  $\Delta E_h$ .

Из экспериментальной зависимости (1) и присущей ангармоническому осциллятору зависимости  $f(F)$  следовало, что  $\Delta\nu_F = -\nu_0(g/f)\delta_F$ . Тогда с учетом  $F_{\text{anh}} = (g/f)E_0$  получаем:

$$\Delta E_h = \frac{1}{2} h \Delta\nu_F = -\frac{1}{2} h\nu_0 \frac{g}{f} \delta_F = -F_{\text{anh}}\delta_F.$$

Видно, что изменение потенциальной составляющей при нагружении ангармонического осциллятора равно изменению с обратным знаком „гармонической“ составляющей внутренней (нулевой) энергии осциллятора.

Это означает, что при нагружении квантового ангармонического осциллятора происходит перераспределение энергии двух составляющих нулевой энергии: гармонической и потенциальной.

Такое заключение дает ответ на вопрос о ситуации с энергией осциллятора при его нагружении:

— при растяжении часть энергии гармонической составляющей переходит в потенциальную составляющую (частота уменьшается);

— при сжатии тела часть энергии потенциальной составляющей переходит в гармоническую составляющую (частота возрастает).

Сама средняя энергия нагружения (работа внешней силы) непосредственно в названном энергообмене не участвует. Но именно деформационное воздействие внешней силы вызывает названный энергообмен во внутренней (нулевой) энергии осциллятора.

Вывод об энергообмене подтверждается результатами анализа энергетики нагружаемого ангармонического осциллятора в основном состоянии [15,16]. Для квантового осциллятора нет понятий определенных мгновенных значений координаты и импульса, а следовательно, и определенных мгновенных значений потенциальной и кинетической энергии. Понятие же средних (квантово-механических) значений всех этих характеристик остается.

Показано, что при нагружении ангармонического квантового осциллятора в основном состоянии (при  $T = 0$ ) средние значения кинетической и потенциальной энергии изменяются, причем изменения средней кинетической и потенциальной (за вычетом работы внешней силы) энергии равны по величине и противоположны по знаку, что видно из рис. 7.

По смыслу и своему названию квазистатическая „ангармоническая“ потенциальная составляющая нулевой энергии может быть целиком отнесена к категории потенциальной энергии, а „гармоническая“ составляющая, непосредственно связанная с частотой и тем самым подразумевающая колебательное движение, обязательно включает кинетическую энергию. Поэтому установленный при теоретическом анализе обмен энергий между средними кинетической и потенциальной составляющими внутренней энергии вполне согласуется с представлением об обмене энергией между гармонической и потенциальной составляющими нулевой энергии.

## 5. Заключение

Таким образом, ангармоническое твердое тело при низкой температуре и ангармонический квантовый осциллятор в основном состоянии являются системами, в которых при их механическом упругом нагружении происходят переходы составляющих внутренней нулевой энергии из одной в другую, т.е. перераспределение составляющих нулевой энергии.

Авторы выражают признательность В.И. Веттегреню за большую помощь в проведении исследований и плодотворное обсуждение результатов.

**Список литературы**

- [1] J.P. Joule. Proc. Roy. Soc. **58**, 564 (1857).
- [2] F.G. Wick. Proc. Am. Acad. Arts Sci. **58**, 555 (1923).
- [3] С.Н. Журков, В.И. Веттегрень, И.И. Новак, К.Н. Кашинкова. ДАН СССР. **3**, 623 (1967).
- [4] W. Thomson (Lord Kelvin). Mathematical and physical papers. Cambridge Univ. Press, London (1890) Vol. 3. P. 63.
- [5] А.И. Слуцкер, В.Л. Гиляров, А.С. Лукьяненко. ФТТ **48**, 10, 1832. (2006).
- [6] А.И. Слуцкер, Ю.И. Поликарпов, Д.Д. Каров, И.В. Гофман. ФТТ **55**, 3, 610. (2013).
- [7] В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Надмолекулярная структура полимеров. Химия, Л. (1977). 238 с.
- [8] K. Bann. Trans. Farad. Soc. **35**, 482 (1939).
- [9] I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae. J. Polymer Sci. C **15**, 75 (1966).
- [10] Л.А. Лайус, А.И. Слуцкер, В.И. Веттегрень, В.Л. Гиляров, Ю.И. Поликарпов. ФТТ **47**, 9, 1608, (2007).
- [11] D.J. Lacks. J. Phys. Chem. **99**, 14430 (1995).
- [12] В.И. Веттегрень, А.И. Слуцкер, В.Л. Гиляров, В.Б. Кулик, Л.С. Титенков. ФТТ **45**, 8, 1528 (2003).
- [13] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1982) 280 с.
- [14] М.В. Волькенштейн, М.А. Ельяшевич, Б.И. Степанов. Колебания молекул. ГИТТЛ, М.—Л. (1949). Т. 1 602 с.
- [15] В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер. ФТТ **52**, 3, 540 (2010).
- [16] В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер. ЖТФ **80**, 5, 94 (2010).
- [17] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. ОГИЗ. М.—Л. (1948). Ч. 1. 568 с.
- [18] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Изд-во АН СССР, М. (1975). 460 с.