

05
Динамические эффекты при статическом упругом нагружении твердых тел

© А.И. Слутскер,¹ Ю.И. Поликарпов,² Д.Д. Каров²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Alexander.Slutsker@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 10 июня 2013 г.)

Приведены экспериментальные данные по двум известным эффектам при адиабатическом упругом нагружении твердых тел: термоупругом — изменение температуры при нагружении, и частотно-упругом — изменение частоты колебаний атомов при нагружении. Отмечаются черты схожести и различия этих двух эффектов. Обсужден механизм эффектов и выяснен вопрос о степени связи между ними. Установлена ведущая роль частотно-упругого эффекта. Температурный эффект выступает квантовым следствием изменения частоты колебаний атомов, обусловленного ангармоничностью межатомного взаимодействия. Обсуждены особенности энергетики обоих эффектов.

Введение

При статическом упругом нагружении реальных твердых тел помимо „внешнего“ эффекта: изменения размеров (формы) объектов, выступают и внутренние изменения динамического характера. Так при адиабатическом нагружении (достаточно медленном — квазиравновесном, и при хорошей термоизоляции - отсутствии теплового обмена объекта со средой) имеют место два эффекта:

— термоупругий эффект: изменение температуры нагружаемого тела [1],

— частотноупругий эффект: изменение частоты колебаний атомов в нагружаемом теле [2].

Знаки изменения температуры и частоты зависят от характера нагружения: растяжение или сжатие. Распространенным является: снижение и температуры, и частоты — при растяжении, и повышение — при сжатии. Для этих случаев установлено, что природа эффектов связана с нелинейностью (ангармоничностью) межатомного взаимодействия и соответственно с ангармоничностью вибрационной динамики (колебаний атомов) [3,4]. Имеются случаи и иного соотношения знаков изменения температуры и характера нагружения, что связано с особенностями молекулярной динамики в данных объектах [5].

В настоящей работе рассматриваются термоупругий и частотно-упругий эффекты, связанные с вибрационной динамикой атомов и ее ангармоничностью.

На рис. 1 приведены примеры экспериментального проявления названных эффектов. Подробности проведения экспериментов по регистрации изменений температуры (ΔT) и частоты ($\Delta \nu$) при нагружении объектов — приложения напряжения σ содержатся в [6,7].

Объекты на рис. 1, *a* и рис. 1, *b* разные, и масштабы нагрузок резко различаются. Объекты и нагрузки выбра-

ны такими, чтобы демонстрировалось четкое проявление обоих эффектов.

Видно, что изменения $\Delta T(\sigma)$ и $\Delta \nu(\sigma)$ однотипны — близки к линейным зависимостям. Изменения невелики: $\Delta T/T \approx 0.2 \cdot 10^{-2}$, $\Delta \nu/\nu \approx 10^{-2}$.

Возникает вопрос о связи термо- и частотно-упругого эффектов между собой. Исторически первым был обнаружен термоупругий эффект: еще в середине XIX в. Дж. Джоулем [1]. Частотно-упругий эффект был обнаружен значительно позже [2].

Ввиду существенно разных методик регистрации этих эффектов (термометрия и спектроскопия) и измеряющихся характеристик они рассматривались, как правило, независимыми. В то же время линейное и знаковое единообразие силовых зависимостей ($\Delta T(\sigma)$ и $\Delta \nu(\sigma)$ рис. 1) и установленная общая основа этих эффектов: ангармоничность внутренней динамики позволяли предполагать связь между эффектами.

Следует отметить, что при сопоставительном рассмотрении обоих эффектов выступают не только черты схожести эффектов, но и различия между ними. Так, сильным отличием является степень локализации в отнесении изменяющихся характеристик (частоты и температуры) к структуре твердого тела. Частоту колебаний можно считать „персональной“ характеристикой атома, т.е. характеристикой каждого отдельного атома. Температура же является характеристикой не отдельного атома, а ансамбля атомов — всего твердого тела.

Выяснение степени связанности термо- и частотно-упругого эффектов между собой является предметом настоящей работы.

Обращаясь к выяснению этого вопроса следует принять во внимание еще одно различие между этими эффектами. Причина изменения частоты колебаний атомов при нагружении тела является достаточно простой и ясной. Действительно, взаимодействие между атомами

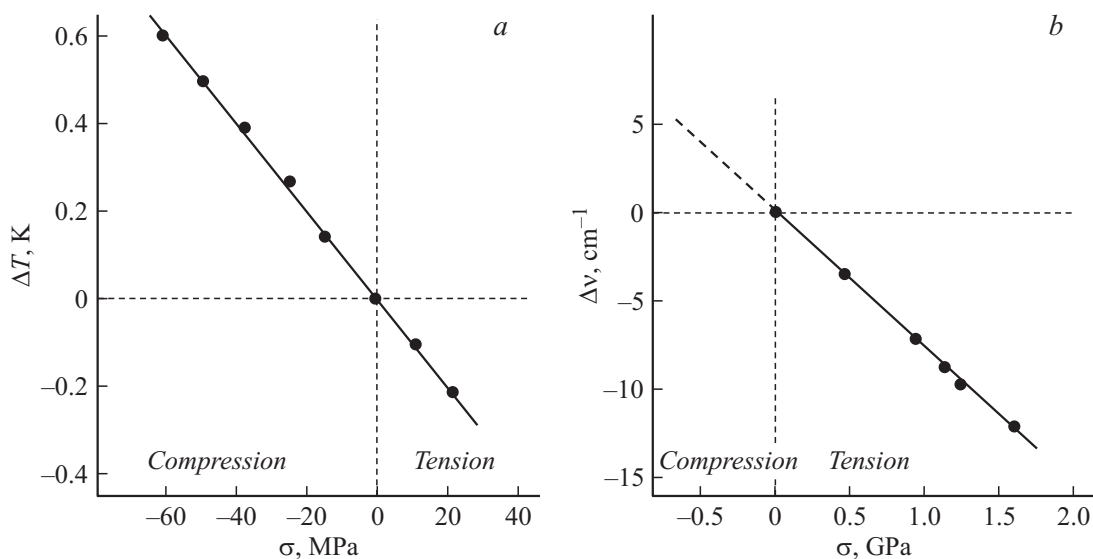


Рис. 1. Изменение динамических характеристик твердых тел при упругом нагружении: *a* — изменение температуры полиимида при адиабатическом нагружении [6]; *b* — уменьшение частоты скелетных колебаний молекул ориентированного полиэтилена [7].

в реальных твердых телах является нелинейным, в результате чего нагружение (деформация) межатомных связей вызывает изменение их жесткости. Колебания атомов при таких (нелинейных) связях являются ангармоническими и при вызванном нагружением изменении жесткости связей частота колебаний атомов изменяется. Таким образом, механизм частотно-упругого эффекта в своей основе очевиден. Механизм же наблюдаемого термоупругого эффекта подобного простого объяснения не имеет, т.е. не имеется простого объяснения того, каким образом при механическом (и неударном!) воздействии возникают тепловые изменения, причем при несомненном введении в тело энергии в нем при растягивающем нагружении, как правило, возникает не нагревание, а охлаждение (!) тела. Названная ситуация является мотивом начинать рассмотрение связи между обоими эффектами с „понятного“ частотно-упругого эффекта.

1. Анализ частотно-упругого эффекта

1.1. Квантовый ангармонический осциллятор

Модель внутренней, колебательной динамики твердого тела представим в виде ансамбля одинаковых квантовых ангармонических осцилляторов (следуем модели Эйнштейна: каждый атом — квантовый осциллятор [8]). Силовую нелинейность межатомных связей в таких осцилляторах для малых деформаций (x) задаем квадратичным двучленом

$$F = fx - gx^2, \tag{1}$$

где F — сила, требующаяся для адиабатического выведения частицы из положения равновесия на расстояние x ,

f — коэффициент линейной упругости, g — коэффициент ангармоничности первого порядка. Нелинейность связи вызывает изменение жесткости связи f_r при ее деформировании, что следует из (1):

$$f_r(x) = \frac{dF}{dx} = f - 2gx = f \left(1 - \frac{2g}{f}x \right).$$

Тогда изменяется и частота колебаний частиц, „сцепленных“ этой связью:

$$\nu(x) \approx (2\pi)^{-1} \left(\frac{f_r}{m^*} \right)^{1/2} \approx \nu(0) \left(1 - \frac{g}{f}x \right), \tag{2}$$

где m^* — приведенная масса частиц. В колебательной динамике атомов в реальных телах ангармоническая „поправка“ невелика и составляет $(g/f)x \approx 10^{-2}$ [9]. Это существенно упрощает дальнейшие формулы, позволяя использовать приближения.

При колебаниях, в том числе и ангармонических, средняя сила, действующая на колеблющуюся частицу, равна нулю (иначе частица „ушла“ бы из потенциальной ямы) [10]:

$$\langle F \rangle = -f \langle x \rangle + g \langle x^2 \rangle = 0. \tag{3}$$

Выражение (3) трактуется как баланс двух сил: средней силы „ангармонического давления“ $F_{\text{anh}} = g \langle x^2 \rangle$ и средней силы упругого растяжения связи (в гармоническом приближении): $F_{\text{el}} = f \langle x \rangle$ [10]. Здесь $\langle x \rangle$ — среднее растяжение связи. В дальнейшем будем обозначать $\langle x \rangle = \delta_{\text{anh}}$ „ангармоническое растяжение связи“. В гармоническом приближении энергия колебаний — энергия возбуждения осциллятора $E \approx f \langle x^2 \rangle$.

Таким образом, приближенно следует:

$$\delta_{\text{anh}} = \frac{g}{f} \langle x^2 \rangle \approx \frac{g}{f^2} E,$$

$$F_{\text{anh}} = g \langle x^2 \rangle \approx \frac{g}{f} E.$$

Ангармоническое растяжение связи в соответствии с зависимостью (2) устанавливает частоту колебаний, отвечающую энергии колебаний:

$$\nu(E) \approx \nu_h \left(1 - \frac{g}{f} \delta_{\text{anh}}\right) \approx \nu_h \left(1 - \frac{g^2}{f^3} E\right), \quad (4)$$

где ν_h — расчетная гармоническая частота, отвечающая коэффициенту линейной упругости f . Поэтому в квантовом ангармоническом осцилляторе частота колебаний различна на различных уровнях энергии. Дискретный спектр уровней энергии в ангармоническом квантовом осцилляторе приближенно имеет вид [11]:

$$E_n \approx \left(\frac{1}{2} + n\right) h\nu_n + 0.58 \frac{g^2}{f^3} \left[\left(\frac{1}{2} + n\right)^2 - 0.1\right] (h\nu_n)^2, \quad (5)$$

где $n=0, 1, 2, \dots$ — номер уровня, ν_n — частота колебаний на уровне с номером n и

$$\nu_{n+1} \approx \nu_n \left[1 - (g^2/f^3) (E_{n+1} - E_n)\right]. \quad (6)$$

Выражение (5) вскрывает интересную структуру уровней энергии осциллятора, связанную с его ангармоничностью. Первое слагаемое выражает „привычную“ гармоническую связь уровня энергии с частотой данного уровня. Второе слагаемое характеризует „ангармонический вклад“ в среднюю потенциальную энергию связи. Действительно, сила „ангармонического давления“ $F_{\text{anh}} \approx (g/f)E_n$ на вызванном ею растяжении $\delta_{\text{anh}} \approx (g/f)^2 E_n$ совершает работу $\Delta A = (1/2)F_{\text{anh}}\delta_{\text{anh}} \approx (1/2)(g^2/f^2)E_n^2$, что приводит к квазистатической средней потенциальной энергии $\Delta U_{\text{anh}} = \Delta A$. Приближенно $E_n \approx (1/2 + n)h\nu_n$ и тогда $\Delta U_{\text{anh}} \approx (1/2)(g^2/f^3)[(1/2 + n)h\nu_n]^2$. Видно, что приближенное значение ΔU_{anh} близко по величине второму слагаемому в (5).

Таким образом, энергия осциллятора на каждом из уровней является суммой двух составляющих, которые можно назвать:

первую — „гармонической“, динамической

вторую — „ангармонической“ потенциальной, квазистатической.

Выделим два наиболее интересных уровня: нулевой ($n=0$) и первый ($n=1$).

$$\begin{aligned} \text{При } n=0 \quad E_0 &= (1/2)h\nu_0 + 0.4(g^2/f^3)[(1/2)h\nu_0]^2, \\ \text{при } n=1 \quad E_1 &= (3/2)h\nu_1 + 0.56(g^2/f^3)[(3/2)h\nu_1]^2. \end{aligned} \quad (7)$$

Нулевой уровень интересен тем, что он является величиной такой важной характеристики осциллятора как его нулевая энергия. Выражение для E_0 позволяет заключить, что нулевая энергия ангармонического осциллятора складывается из двух составляющих. Уровень же $n=1$ интересен непосредственным участием (совместно с уровнем $n=0$) в измерении частотных характеристик осцилляторов методом рамановской спектроскопии. В этом методе для высоких частот колебаний

$\nu \geq 10^{13} \text{ s}^{-1}$ при невысоких температурах $T \leq 300 \text{ K}$ фактически регистрируется изменение частоты (энергии кванта) лазерного излучения после рассеяния на исследуемом объекте, вызвавшего переход в объекте с уровня $n=0$ на уровень $n=1$. Т.е. регистрируется квант энергии перехода с уровня $n=0$ на уровень $n=1$: $\Delta E = E_1 - E_0$, который в частотном выражении имеет вид измеряемой частоты колебаний $\nu_{\text{meas}} = (E_1 - E_0)/h$.

С учетом (6) и (7) $\nu_{\text{meas}} \approx \nu_0 - 1.3(g^2/f^3)[(1/2)h\nu_0]^2$, где ν_0 — частота нулевых колебаний. Отсюда получаем возможность определения из результатов измерения (значения ν_{meas}) значения частоты нулевых колебаний в исследуемом объекте:

$$\nu_0 \approx \nu_{\text{meas}} + 0.32 \frac{g^2}{f^3} h\nu_{\text{meas}}. \quad (8)$$

А отсюда, исходя из выражений (7) и (8), находим энергию нулевого уровня

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{1}{2}h\nu_{\text{meas}} + 1.04 \frac{g^2}{f^3} \left(\frac{1}{2}h\nu_{\text{meas}}\right)^2 \\ &\approx \frac{1}{2}h\nu_{\text{meas}} \left[1 + 2.08 \frac{g^2}{f^3} \left(\frac{1}{2}h\nu_{\text{meas}}\right)\right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Выражение (9) позволяет оценить долю ангармонической составляющей в энергии нулевого уровня осциллятора, исходя из экспериментальных данных.

Произведем оценку для объекта (полиэтилена (ПЭ)), результаты измерения частоты колебаний в котором представлены на рис. 1, б. Для исходного (до нагружения) образца ПЭ $\nu_{\text{meas}} = 3.4 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Величина $(g^2/f^3)^{-1}$ — близка к энергии диссоциации межатомной связи осциллятора (так, например, для потенциала Морзе энергия диссоциации $D \approx (9/8)(f^3/g^2)$). Для скелетной ковалентной связи в цепной молекуле ПЭ $D \approx 4 \text{ eV}$ [12]. Тогда доля ангармонической составляющей имеет малую величину: $2.08(g^2/f^3)(1/2)h\nu_{\text{meas}} \approx 3 \cdot 10^{-2}$ (подобная малость ангармонической компоненты уже отмечалась выше). Таким образом, гармоническая составляющая нулевого уровня энергии доминирует, но роль малой ангармонической составляющей в энергетике частотно-упругого эффекта оказывается весьма значительной (см. ниже).

1.2. Нагружение квантового ангармонического осциллятора

Нагружающую силу P , действующую вдоль связи, принимаем малой $P \ll (f^2/g)$, (f^2/g) — приближенно максимальная упругая сила при растяжении ангармонической связи („разрывная теоретическая прочность связи“). $P > 0$ — отвечает растяжению связи, а $P < 0$ — сжатию связи. Приложение силы вызывает деформацию связи $\delta_P \approx P/f$. Ввиду малой величины силы P ангармонической составляющей деформации связи ($\sim (g/f^3)P^2$) пренебрегаем.

До приложения силы P связь уже имела ангармоническое растяжение $\delta_{\text{anh}} \approx (g/f)E_n$ (E_n — уровень энергии колебания связи) и частота колебаний для уровня n в соответствии с (4) составляла: $\nu_n = \nu_n[1 - (g/f)\delta_{\text{anh}}]$. С приложением силы P деформация связи приобрела величину: $\delta_{\text{anh}} + \delta_P$. В соответствии с (4) частота колебаний установилась:

$$\nu_n(P) \approx \nu_n[1 - (g/f)(\delta_{\text{anh}} + \delta_P)] \approx \nu[1 - (g/f^2)P].$$

Таким образом, нагружение силой P вызывает изменение частоты колебаний ангармонического осциллятора в соответствии с уровнем энергии

$$\Delta\nu_n \approx -\nu_n \frac{g}{f^2} P. \quad (10)$$

Изменение частоты нулевых колебаний составит:

$$\Delta\nu_0 \approx -\nu_0 \frac{g}{f^2} P.$$

Для представленного на рис. 1, *b* случая измеряемая частота колебаний атомов в объекте ν_{meas} связана с частотой нулевых колебаний ν_0 в соответствии с выражением (8) соотношением $\nu_{\text{meas}} \approx 0.99\nu_0$. Тогда измеряемое изменение частоты $\Delta\nu_{\text{meas}}$ отвечает изменению частоты нулевых колебаний следующим образом:

$$\Delta\nu_{\text{meas}}(P) \approx 0.99\Delta\nu_0 \approx -0.99\nu_0 \frac{g}{f^2} P \approx -\nu_{\text{meas}}(0) \frac{g}{f^2} P. \quad (11)$$

Для применения (11) к экспериментальным данным на рис. 1, *b* следует перейти к значению силы P , действующей на скелетные связи в цепных молекулах ПЭ, от приложенного растягивающего напряжения σ : $P = \sigma S_m$, где $S_m \approx 1.8 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ — поперечное сечение молекулы ПЭ [13]. Из рис. 1, *b* видно, что измеряемое снижение частоты колебаний с растягивающей нагрузкой близко к линейной зависимости. Это согласуется с линейным снижением частоты ангармонического осциллятора при его растяжении — выражением (10).

Из наклона экспериментальной зависимости $\Delta\nu_{\text{meas}}(\sigma)$ в соответствии с выражением (11) находим: $(g/f^2) \approx 4.2 \cdot 10^7 \text{ N}^{-1}$. Следует отметить, что полученное значение (g/f^2) удовлетворительно согласуется с известными данными по характеристикам скелетных связей в цепной молекуле ПЭ: $f \approx 3 \cdot 10^2 \text{ N/m}$ [14] и энергией диссоциации $D \approx 4 \text{ eV}$ [12]. Исходя из приведенного выше соотношения $D \approx (9/8)(f^3/g^2)$, получаем $(g/f^2) \approx \approx (3/2)(2Df)^{-1/2} \approx 7 \cdot 10^7 \text{ N}^{-1}$, что достаточно близко к найденному из наклона $\Delta\nu_{\text{meas}}(\sigma)$ значению g/f^2 .

Таким образом, снижение частоты колебаний скелетных атомов в цепной молекуле ПЭ при упругом растяжении ориентированного образца и качественно, и количественно объясняется ангармоническими характеристиками межатомных скелетных связей. Тем самым причина частотно-упругой реакции твердого тела на нагружение является исчерпывающе ясной.

2. Анализ термоупругого эффекта

Обратимся теперь к выяснению причины другого эффекта — термоупругости. Является ли этот эффект самостоятельным, независимым от частотно-упругого эффекта?

Ответ может быть найден достаточно просто.

Важной характеристикой ансамбля квантовых ангармонических осцилляторов (твердого тела) является заселенность уровней энергии. При $T = 0$ заселенным оказывается только один уровень — уровень нулевой энергии (состояние осциллятора с нулевой энергией носит название „основного состояния“).

Наличие у ансамбля осцилляторов температуры $T > 0$ означает появление осцилляторов с заселенными уровнями ненулевых значений энергии. Уровни с номерами $n > 0$ (с энергиями $E_n > E_0$) можно называть „тепловыми“ — подчеркивая связь заселенности этих уровней с температурой ансамбля. Заселенность уровня — доля осцилляторов N_n от всего числа осцилляторов в ансамбле N_0 , имеющих энергию E_n , пропорциональна фактору Больцмана $\exp(-E_n/kT)$ [15]. Соответственно, температурой ансамбля можно назвать модуль распределения осцилляторов по энергии. Напомним, что энергия уровня E_n связана с частотой колебаний ν_n (см. (5)).

Для ансамбля квантовых осцилляторов было установлено важное положение: если производить адиабатическое изменение частоты колебаний осцилляторов, то заселенности уровней не изменяются [11]. Изменение частоты ν_n означает изменение энергии уровня E_n . Неизменность заселенности означает постоянство отношения E_n/kT . Следовательно, если при $E_n/kT = \text{const}$ происходит изменение E_n , то это должно приводить к изменению температуры, причем к такому, чтобы $\Delta T/T = \Delta E/E$. Положение $E_n/kT = \text{const}$ носит названия адиабатического инварианта и было развито для ансамбля гармонических осцилляторов, для которых просто вводилось изменение их частоты [16]. Такое рассмотрение следует считать чисто теоретическим, поскольку вряд ли можно осуществить адиабатическим воздействием изменение жесткости связи и частоты колебаний гармонического осциллятора. Для ангармонического же осциллятора такая возможность достаточно просто реализуется: адиабатическим нагружением осциллятора внешней силой. Отметим, что именно эта возможность и разбиралась подробно в разд. 1.

Таким образом, вырисовывается то обстоятельство, что термоупругий эффект выступает следствием частотно-упругого эффекта. Частотно-упругий эффект заключается в ангармоническом изменении частоты колебаний на всех уровнях энергии в квантовом осцилляторе: и на нулевом уровне, и на „тепловых“ уровнях (с номерами $n > 0$). Изменение частоты колебаний приводит к изменению энергии колебаний и на нулевом, и на „тепловых“ уровнях.

В ансамбле квантовых ангармонических осцилляторов при упругом нагружении в условиях $T = 0$, когда засе-

лен только уровень $n = 0$, происходит изменение только в нулевой энергии, и температура ансамбля остается исходной: $T = 0$.

Нагружение ансамбля при $T > 0$, когда заселены не только нулевой, но и „тепловые“ уровни, вызывает изменение энергии всех уровней, что означает и изменение в „тепловой“ энергии ансамбля (суммарной энергии всех осцилляторов на уровнях с номерами $n > 0$). Изменение же „тепловой“ энергии ансамбля (при сохранении заселенности всех уровней) ведет к изменению температуры упруго нагружаемого твердого тела (рис. 1, *a*).

Таким образом, приходим к заключению, что термоупругий эффект не является „самостоятельным“, независимым эффектом при упругом нагружении твердого тела, а закономерным следствием „первичного“ частотно-упругого эффекта.

Связь между этими двумя эффектами можно проиллюстрировать использованием средних значений энергии атомов-осцилляторов на модели ансамбля одинаковых гармонических осцилляторов с частотой ν . Отмеченная выше малая доля вклада ангармоничности в характеристики колебательной динамики атомов-осцилляторов ($\sim 10^{-2}$) позволяет использовать гармонические модели при анализе изменений в ангармонической системе с точностью до второго порядка малости. Для ансамбля гармонических осцилляторов среднее значение энергии осциллятора $\langle E \rangle$ при температуре T имеет вид [8]

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} h\nu + \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}, \quad (12)$$

где первое слагаемое отвечает нулевой энергии, а второе слагаемое — среднему значению „тепловой“ энергии.

Отметим, что для ансамбля ангармонических осцилляторов выражение (12) может быть отнесено только к гармонической составляющей энергии возбужденного осциллятора. Выше (выражение (5)) было показано, что энергия ангармонического осциллятора является суммой двух составляющих: „гармонической“ и „ангармонической“ квазистатической, причем гармоническая составляющая доминирует, занимая $\sim 97\%$ энергии осциллятора. Поэтому фигурирующие в (13) и (14) изменения средней энергии, описывающие изменения гармонической составляющей, выражают изменение подавляющей доли внутренней энергии ангармонического осциллятора.

Вводя изменение частоты при воздействии на осцилляторы (для ангармонических осцилляторов таким реальным воздействием является нагружение осцилляторов, обсуждавшееся выше) и учитывая выполнение адиабатического инварианта ($(h\nu)/(kT) = \text{const}$), получим из (12) изменение среднего значения гармонической составляющей энергии, связанное непосредственно с изменением частоты

$$\Delta\langle E \rangle = \frac{1}{2} h\Delta\nu \left[1 + \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \right]. \quad (13)$$

Поскольку выполнение адиабатического инварианта при изменении частоты и температуры ведет к равенству $\Delta\nu/\nu = \Delta T/T$, то исходя из (13) получаем

$$\Delta\langle E \rangle = \frac{1}{2} k\Delta T \left(\frac{h\nu}{kT} \right) \left[1 + \frac{2}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \right]. \quad (14)$$

т. е. здесь то же самое изменение в энергии осциллятора выражается непосредственно через изменение температуры.

Выражения (13) и (14) указывают на интересную экспериментальную возможность определения одной величины — изменения энергетических характеристик динамики нагружаемого твердого тела различными методами: термометрическими (измерение температуры) и спектроскопическими (измерение частот колебаний).

3. Вопросы энергетики динамических эффектов

Установив тесную связь между термоупругим и частотноупругим эффектами при ведущей роли изменения частоты колебаний в упруго нагружаемых твердых телах, отметим интересные особенности в энергетике обоих эффектов. Экспериментальные данные по изменению температуры (рис. 1, *a*) и по изменению частоты (рис. 1, *b*) при нагружениях позволяли находить изменения во внутренней энергии объектов. Так, для термоупругого эффекта в [6], исходя из известной удельной теплоемкости объекта C , получали значение $\Delta W_T = C\Delta T$ изменение тепловой составляющей внутренней энергии (рис. 2, *a*). Для частотно-упругого эффекта в [7] получали значения $\Delta W_\nu = (1/2)h\Delta\nu$ изменение нулевой составляющей (рис. 2, *b*). В этих же исследованиях определяли работу внешней силы ΔA_i по упругому деформированию объектов исходя из величины задаваемой нагрузки и измеряемой упругой деформации ε : для термоупругого эффекта — деформацию образца [6], для частотно-упругого эффекта — деформацию скелетных межатомных связей (методом рентгеновской дифракции) [7] (рис. 2). Совершаемая внешней силой работа ΔA_i в случаях и растяжения, и сжатия означала введение в объект энергии и, следовательно, увеличение внутренней энергии объекта.

Из рис. 2 можно видеть резкие различия в зависимостях от нагрузки прироста внутренней энергии ($\Delta A_i(\sigma)$) и изменений во внутренней энергии объектов ($\Delta W_T(\sigma)$ и $\Delta W_\nu(\sigma)$):

— $\Delta A_i\sigma$ нелинейны, имеют форму параболы; $\Delta W_T(\sigma)$ и $\Delta W_\nu(\sigma)$ линейны;

— при растяжении $\Delta W_T(\sigma)$ и $\Delta W_\nu(\sigma)$ имеют противоположный знак по сравнению с $\Delta A_i(\sigma)$;

— при сжатии в области малых значений σ значения $\Delta W_T(\sigma)$ и $\Delta W_\nu(\sigma)$ намного превышают $\Delta A_i(\sigma)$.

Возникают вопросы: куда „уходит“ энергия при растяжении и откуда „берется“ энергия при сжатии?

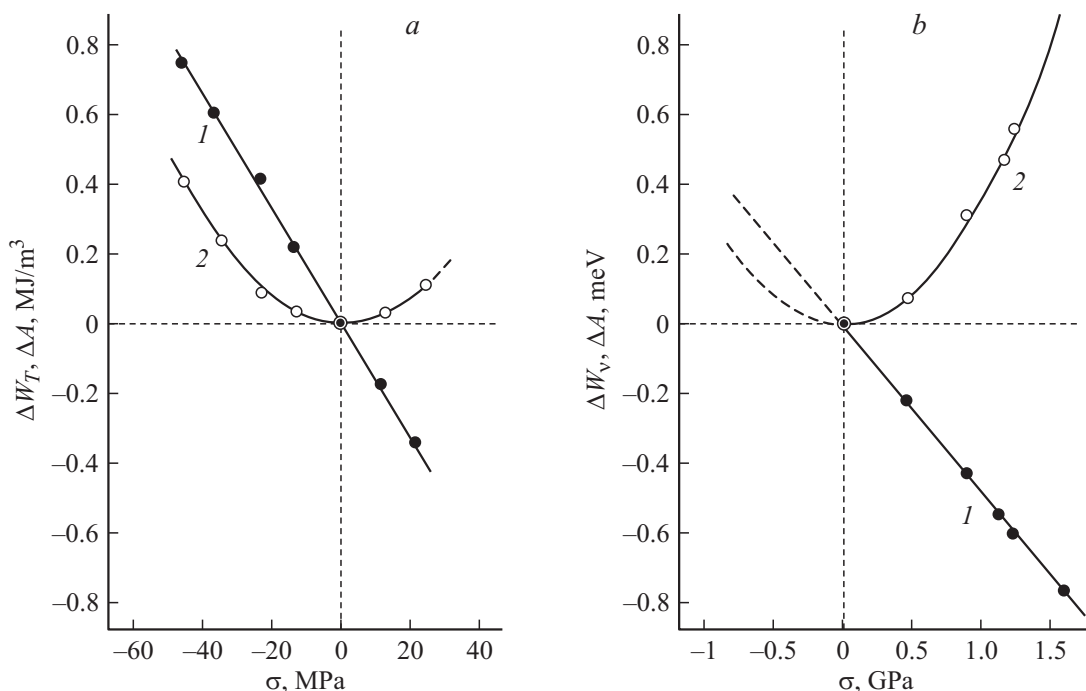


Рис. 2. Сравнение изменений во внутренней энергии и работы упругого деформирования твердых тел: *a* — сравнение изменения удельной тепловой энергии (1) и удельной внутренней энергии — результата работы нагружения (2) полиимида [6]; *b* — сравнение уменьшения нулевой энергии продольных колебаний группы CH₂ (1) и работы упругого растяжения скелетной осевой C–C связи (2) при упругом растягивающем нагружении ориентированного полиэтилена [7].

Ответ следует из учета особенностей энергетики ангармонического осциллятора по сравнению с гармоническим. Выше уже отмечалось, что в возбужденном ангармоническом осцилляторе возникает средняя сила „ангармонического давления“ F_{anh} , вызывающая среднее упругое растяжение связи $\delta_{anh} = F_{anh}/f$. Это приводит к квазистатической потенциальной энергии „ангармонически“ растянутой связи $U_{anh} = (1/2)F_{anh}\delta_{anh}$. Важно подчеркнуть, что нагружение объекта внешней силой производится для уже растянутой связи, в которой уже действует сила „ангармонического“ давления. В результате действия внешней силы P уже имеющееся „ангармоническое“ растяжение δ_{anh} суммируется с деформацией $\delta_P = P/f$. Знак деформации δ_P определяется знаком силы P (растяжение или сжатие). В итоге упругая деформация связи оказывается суммарной: $\delta_{\Sigma} = \delta_{anh} + \delta_P$, и потенциальная энергия нагружаемой связи приобретает величину

$$U_{\Sigma} = \frac{1}{2}f\delta_{\Sigma}^2 = \frac{1}{2}f(\delta_{anh} + \delta_P)^2 = U_{anh} + F_{anh}\delta_P + \frac{1}{2}\frac{P^2}{f}.$$

Видно, что потенциальная энергия нагруженной связи включает три составляющих. Первая и третья (обе положительные) уже были названы: U_{anh} — энергия исходного „ангармонического“ растяжения связи; $(1/2)(P^2/f)$ — результат работы внешней силы. Интересна вторая составляющая, которая обозначает изменение потенциальной энергии связи при нагружении отдельно от работы внешней силы. За счет чего же

появился при растяжении прирост потенциальной энергии? Как видно, это увеличение потенциальной энергии связи обусловлено работой силы „ангармонического давления“ F_{anh} на удлинении связи, вызванном действием внешней силы P . Из выражений (13) и (10) (при $h\nu/kT > 1$) следует уменьшение в энергии осциллятора $\Delta(E) \approx -(1/2)h\Delta\nu \approx -(1/2)h\nu(g/f^2)P \approx -F_{anh}\delta_P$, поскольку $F_{anh} \approx (g/f)(1/2)h\nu$.

Видно, что уменьшение среднего значения гармонической составляющей энергии осциллятора по величине равно работе „внутренней“ силы — силы „ангармонического давления“.

Таким образом, стало ясным, „куда уходит“ составляющая тепловой или нулевой энергии осциллятора при его растягивающем нагружении. Эта энергия переходит в квазистатическую потенциальную энергию растянутой связи, добавляясь к исходной потенциальной энергии „ангармонического“ происхождения.

При сжимающем нагружении происходит уменьшение исходного „ангармонического“ растяжения связи, потенциальная энергия связи уменьшается и „выделяющаяся“ энергия переходит в гармоническую составляющую энергии осциллятора.

Таким образом, упругое нагружение ангармонического тела вызывает перераспределение составляющих внутренней энергии тела, что и определяет особенности энергетики нагруженного тела и объясняет физическое содержание частотно-упругого и термоупругого эффектов.

Список литературы

- [1] *Joule J.P.* // Proc. R. Soc. 1857. Vol. 8. P. 564–578.
- [2] *Wick F.G.* // Proc. Am. Acad. Art. Sci. 1923. Vol. 58. P. 555–589.
- [3] *Thomson W. (Lord Kelvin)* // Mathematical and Physical papers. London: Cambridge Univ. Press, 1890. P. 63–76.
- [4] *Губанов А.И.* // Механика полимеров. 1967. Вып. 5. С. 771–776.
- [5] *Лайус Л.А., Слуцкер А.И., Гофман И.В., Гиляров В.Л., Поликарпов Ю.И.* // Высокомолекул. соед. А. 2005. Т. 47. Вып. 8. С. 1394–1407.
- [6] *Слуцкер А.И., Поликарпов Ю.И., Каров Д.Д., Гофман И.В.* // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 3. С. 610–616.
- [7] *Веттегрень В.И., Слуцкер А.И., Гиляров В.Л., Кулик В.Б., Титенков Л.С.* // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 8. С. 1528–1534.
- [8] *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
- [9] *Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И.* Колебания молекул. Т. 1. М.-Л.: ГИТТЛ, 1949. 602 с.
- [10] *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1975. 460 с.
- [11] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. Ч. 1. М.-Л.: ОГИЗ, 1948. 568 с.
- [12] *Веденеев В.И., Гуревич Л.В., Кондратьев В.Н., Медведев В.А., Франкевич Е.Л.* Энергия диссоциации химических связей. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 216 с.
- [13] *Winn K.* // Trans. Farad. Soc. 1939. Vol. 35. P. 482–494.
- [14] *Sakurada I., Ito T., Nakatae K.* // J. Polymer Sci. C. 1966. Vol. 15. P. 75–92.
- [15] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
- [16] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Механика. Электродинамика. М.: Наука, 1969. 272 с.