

11,14,19

Упругие свойства и ангармонизм твердых тел

© Д.С. Сандитов

Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова,
Улан-Удэ, Россия
Институт физического материаловедения СО РАН,
Улан-Удэ, Россия
E-mail: Sanditov@bsu.ru

Поступила в Редакцию 5 марта 2021 г.
В окончательной редакции 5 марта 2021 г.
Принята к публикации 11 октября 2021 г.

Квадраты скоростей продольной и поперечной акустических волн в отдельности практически не связаны с ангармонизмом, а их отношение (v_L^2/v_S^2) оказывается линейной функцией параметра Грюнайзена γ — меры ангармонизма. Полученная зависимость (v_L^2/v_S^2) от γ находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. Связь величины (v_L^2/v_S^2) с ангармонизмом объясняется через ее зависимость от отношения тангенциальной и нормальной жесткостей межатомной связи λ , которое является однозначной функцией параметра Грюнайзена $\lambda(\gamma)$. Взаимосвязь коэффициента Пуассона μ и параметра Грюнайзена γ , установленная Беломестных и Теслевой, может быть обоснована в рамках теории Пинеды (Pineda). Обращено внимание на природу формулы Леонтьева, выведенной непосредственно из определения параметра Грюнайзена путем усреднения частот нормальных мод колебаний решетки. Рассмотрена связь между соотношениями Грюнайзена, Леонтьева и Беломестных–Теслевой. Обсуждается возможность корреляции между гармоническими и ангармоническими характеристиками твердых тел.

Ключевые слова: упругие свойства, параметр Грюнайзена, формулы Беломестных–Теслевой, Леонтьева, уравнение Грюнайзена, тангенциальная и нормальная жесткости межатомной связи, кристаллы, стекла.

DOI: 10.21883/FTT.2022.02.51936.045

1. Введение

Известно, что в твердых телах при малых смещениях атома из равновесного положения x он совершает гармонические колебания с параболическим потенциалом $U(x)$, которому соответствует линейная зависимость силы межатомного взаимодействия $f(x)$ от смещения x . При значительных смещениях атома проявляется ангармонизм — отклонение силы $f(x)$ от линейной зависимости и атом совершает ангармонические колебания с кубическим потенциалом. Ангармонически колеблющиеся атомы и группы атомов вносят существенный вклад в тепловое расширение, теплопроводность и другие физические свойства твердых тел [1–6]. Нелинейность силы межатомного и межмолекулярного взаимодействия играет важную роль практически на всех стадиях деформирования и разрушения аморфных полимеров и других материалов. Рождение очага разрушения в твердых телах обусловлено главным образом ангармонизмом [3,4].

Мерой ангармонизма служит параметр Грюнайзена, который определяется изменением частоты нормальных мод колебаний решетки ν_i в зависимости от изменения объема тела

$$\gamma_i = -\frac{V}{\nu} \left(\frac{d\nu_i}{dV} \right) = -\frac{d \ln \nu_i}{d \ln V}. \quad (1)$$

В большинстве случаев используется приближение, когда все нормальные моды колебаний имеют одинаковую зависимость частоты от объема: $\gamma = -d \ln \nu / d \ln V$.

Основным соотношением для экспериментального определения γ является уравнение (закон, формула) Грюнайзена [1]:

$$\gamma = \frac{\beta V B}{C_V}, \quad (2)$$

где β — коэффициент объемного теплового расширения, V — молярный объем, B — изотермический модуль объемного сжатия, C_V — молярная теплоемкость при постоянном объеме. Это соотношение выводится из уравнения состояния твердого тела, куда входит параметр Грюнайзена γ как характеристика нелинейности силы межатомного взаимодействия и ангармонизма колебаний решетки.

Принято считать, что параметры теории упругости (модули упругости, коэффициент Пуассона) как гармонические линейные величины, как правило, не должны быть связаны с ангармонизмом. В частности, гармонический и ангармонический коэффициенты разложения потенциальной энергии решетки в ряд Тейлора обычно рассматриваются как независимые параметры. Тем не менее, время от времени появляются работы, указывающие на наличие вполне определенной связи между гармоническими и ангармоническими характеристиками твердых тел [7–15].

В последнее время наблюдается заметный интерес к связи упругих свойств с параметром Грюнайзена [7–13]. Так, например, Беломестных и Теслевой [7] сравнительно недавно установлено, что коэффициент Пуассона

на μ является однозначной функцией параметра Грюнайзена γ

$$\gamma = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \right), \quad (3)$$

причем установлено достаточно строго с привлечением известных положений теории упругости, термодинамики и физической акустики. Примечательно то обстоятельство, что формула Беломестных–Теслевой (3) находится в удовлетворительном согласии с уравнением Грюнайзена (2) [7–10] (см., например, рис. 1). Лучшее согласие наблюдается для квазиизотропных щелочногалогидных кристаллов с центральными силами взаимодействия частиц. Основная причина небольших отклонений для некоторых тел [7–9], скорее всего, обусловлено разбросом значений γ , полученных разными исследователями. В качестве примера отметим, что по трем разным источникам параметр Грюнайзена (2) для алюминия составляет 2.11, 2.43 и 2.34 [8]. Не исключено, что здесь некоторую роль играет анизотропия ряда кристаллов.

Бодряковым с соавторами [11] предложено термодинамическое обобщение понятия о параметре Грюнайзена. Обобщенный вариант этой величины также связан с упругими свойствами, в частности, с коэффициентом Пуассона.

Леонтьев [12] с помощью теории упругости, молекулярной физики, термодинамики и физической акустики усреднил частоту нормальных мод колебаний решетки ν_i и непосредственно из определения параметра Грюнайзена (1) вывел следующую формулу для величины γ

$$\gamma = \frac{3}{2} \left(\frac{B_A}{\rho v_k^2} \right), \quad (4)$$

где ρ — плотность, B_A — адиабатический модуль объемного сжатия, v_k^2 — квадрат средней квадратичной скорости звука

$$v_k^2 = \frac{v_L^2 + 2v_S^2}{3}, \quad (5)$$

v_L и v_S — скорости продольной и поперечной акустических волн, соответственно. Формула Леонтьева (4) удовлетворительно согласуется с уравнением Грюнайзена (2) [10].

Соотношения Беломестных–Теслевой (3) и Леонтьева (4) привлекательны тем, что позволяют рассчитывать γ по более доступным экспериментальным данным, чем уравнение Грюнайзена (2). Вместе с тем обращает внимание то обстоятельство, что в их левых частях равенств находится мера ангармонизма γ , а в правые части входят на первый взгляд только гармонические (линейные) характеристики твердых тел (ρ , B_A , v_k^2 , μ). Тем самым как бы обнаруживается противоречие.

Настоящая работа посвящена исследованию связи между упругими свойствами и параметром Грюнайзена в качестве примера связи между гармоническими и ангармоническими характеристиками твердых тел. Развито

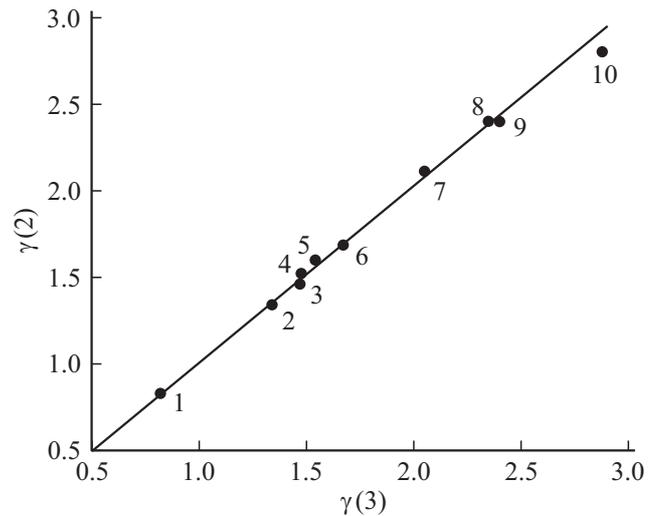


Рис. 1. Линейная корреляция между значениями γ , полученными по уравнению Грюнайзена γ (2) и по формуле Беломестных–Теслевой γ (3), для различных кристаллов (использованы данные [7–9]). 1 — Be, 2 — LiF, 3 — NaCl, 4 — LiCl, 5 — KCl, 6 — KBr, 7 — Al, 8 — Ag, 9 — Pb, 10 — Au.

представление о том, что в формулах Беломестных–Теслевой и Леонтьева правые части равенств зависят от ангармонизма через зависимость отношения квадратов скоростей звука (v_L^2/v_S^2) от параметра Грюнайзена. Наряду с оригинальными разработками кратко обсуждаются малоизвестные, но интересные работы по тематике исследования.

2. Линейная зависимость (v_L^2/v_S^2) от параметра Грюнайзена

При изучении формул (3) и (4) обнаруживается тот факт, что их правые части являются функциями отношения квадратов скоростей распространения продольной и поперечной акустических волн (v_L^2/v_S^2). Так, например, в уравнении Леонтьева (4) за счет величины v_k^2 правая часть равенства оказывается функцией указанного отношения (v_L/v_S)² (см. соотношение (5))

$$v_k^2 = \frac{v_S^2}{3} \left[\left(\frac{v_L}{v_S} \right)^2 + 2 \right].$$

Далее, в правой части уравнения Беломестных–Теслевой (3) коэффициент Пуассона μ , согласно известной формуле теории упругости [16], также является функцией отношения квадратов скоростей звука (v_L^2/v_S^2)

$$\mu = \frac{2 - (v_L/v_S)^2}{2 - 2(v_L/v_S)^2}. \quad (6)$$

Таблица 1. Скорости звука, коэффициент Пуассона и параметр Грюнайзена неорганических веществ при стандартных условиях ($p = 10^5$ Па и $T = 298$ К)

№	Элементы и соединения	Скорость звука, м/с		Отношение квадратов скоростей, $(v_L/v_S)^2$	Коэффициент Пуассона, μ	Параметр Грюнайзена, γ	A	\bar{D}_I
		v_L	v_S				(14)	(16)
1	LiF	7323	4518	2.627	0.200	1.34	0.63	1.5
2	NaCl	4666	2755	2.869	0.243	1.46	0.59	1.7
3	LiCl	5260	3058	2.959	0.245	1.52	0.61	1.6
4	NaBr	3284	1885	3.35	0.270	1.56	0.55	1.7
5	KCl	4090	2312	3.130	0.259	1.60	0.58	1.7
6	KI	2623	1469	3.188	0.265	1.63	0.58	1.7
7	W	5233	2860	3.348	0.283	1.62	0.56	1.8
8	Fe	6064	3325	3.326	0.292	1.68	0.56	1.8
9	KF	4641	2587	3.218	0.274	1.73	0.57	1.7
10	RbI	2245	1198	3.512	0.309	1.73	0.53	1.9
11	Co	5827	3049	3.652	0.357	1.87	0.53	1.9
12	Cu	4726	2298	4.229	0.350	2.00	0.48	2.1
13	Ag	3686	1677	4.831	0.379	2.40	0.45	2.2
14	Pt	3960	1670	5.623	0.390	2.54	0.40	2.5
15	Pb	2158	860	6.30	0.372	2.93	0.43	2.3

Таблица 2. Плотность ρ , скорости распространения продольных (v_L) и поперечных (v_S) акустических волн, модуль объемного сжатия B_A , коэффициента Пуассона μ и параметр Грюнайзена γ для стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. (Использованы данные [17])

№	Состав по синтезу, mol.%			ρ , kg/m ³	v_L , m/s	v_S , m/s	$B_A \cdot 10^{-8}$, Па	μ	γ	A	\bar{D}
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂							(14)	(16)
1	15	0	85	2339	5430	3340	342	0.196	1.28	0.65	1.5
2	15	5	80	2358	5570	3390	370	0.206	1.31	0.64	1.6
3	15	10	75	2410	5697	3510	386	0.194	1.26	0.65	1.5
4	15	15	70	2465	5737	3469	416	0.212	1.34	0.63	1.6
5	15	20	65	2428	5850	3540	425	0.211	1.34	0.63	1.6
6	15	25	60	2472	6000	3568	470	0.226	1.40	0.62	1.6
7	25	0	75	2439	5280	3140	359	0.226	1.40	0.62	1.6
8	25	5	70	2455	5480	3240	394	0.231	1.41	0.62	1.6
9	25	10	65	2461	5610	3330	411	0.228	1.40	0.62	1.6
10	25	20	55	2470	5680	3450	405	0.208	1.32	0.64	1.6
11	25	25	50	2499	5790	3490	432	0.215	1.35	0.63	1.6
12	25	30	45	2519	6026	3556	490	0.233	1.43	0.62	1.6
13	35	0	65	2497	5340	3070	398	0.253	1.52	0.60	1.7
14	30	5	65	2486	5500	3200	413	0.244	1.47	0.61	1.6
15	20	15	65	2450	5670	3490	390	0.195	1.28	0.65	1.5
16	17.5	17.5	65	2447	5746	3458	418	0.216	1.35	0.63	1.6

Отмеченное наблюдение в отношении рассматриваемых формул наводит на мысль о том, что их правые части, возможно, зависят от ангармонизма за счет отношения квадратов скоростей продольной и поперечной акустических волн (v_L^2/v_S^2). В самом деле, наши исследования ряда металлов, ионных и молекулярных кристаллов (табл. 1) показали [10]: если между параметром Грюнайзена γ и квадратами скоростей v_L^2 и v_S^2 в отдельности фактически нет определенной взаимосвязи (рис. 2), то их отношение (v_L^2/v_S^2) оказывается линейной функцией параметра Грюнайзена γ — меры ангармонизма (рис. 3). У стеклообразных твердых тел [17] наблюдается аналогичная линейная корреляция

между отношением квадратов скоростей звуковых волн и параметром Грюнайзена (рис. 4, табл. 2).

3. Теоретический вариант зависимости (v_L^2/v_S^2) от γ

На рис. 3 и 4 приводится линейная корреляция между величинами (v_L^2/v_S^2) и γ , полученная эмпирически на основе экспериментальных данных. Представляет интерес установление взаимосвязи этих величин с помощью существующих теоретических уравнений в данной области.

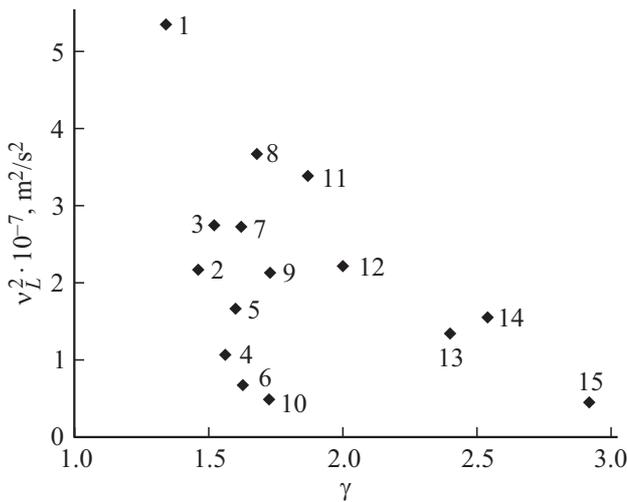


Рис. 2. Квадрат скорости продольной акустической волны v_L^2 в зависимости от параметра Грюнайзена γ . Номера точек соответствуют номерам кристаллов в табл. 1.

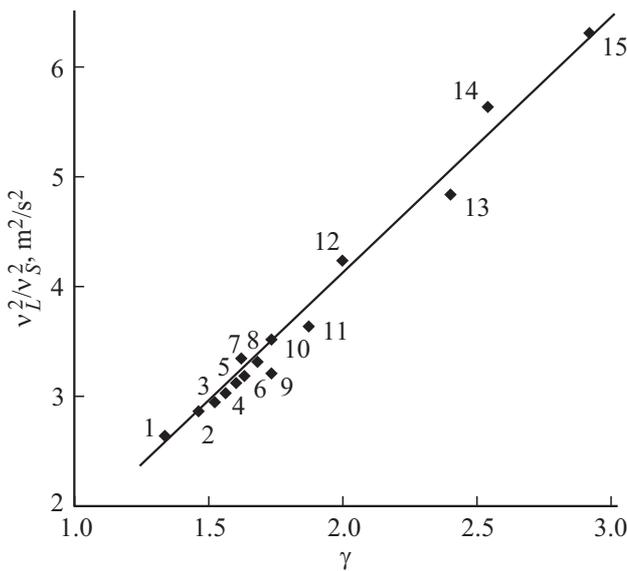


Рис. 3. Линейная корреляция между отношением квадратов продольной и поперечной скоростей звука (v_L^2/v_S^2) и параметром Грюнайзена γ для кристаллов, приведенных на рис. 2. Номера точек соответствуют номерам веществ в табл. 1.

Формулу для зависимости отношения (v_L^2/v_S^2) от параметра Грюнайзена γ можно вывести из уравнения Беломестных–Теслевой (3) и формулы теории упругости (6), которую разрешим относительно (v_L^2/v_S^2) и запишем в виде [16]:

$$\left(\frac{v_L}{v_S}\right)^2 = \frac{2 - 2\mu}{1 - 2\mu}. \quad (7)$$

Выразив из уравнения Беломестных–Теслевой (3) коэффициент Пуассона μ через γ и подставив его в формулу теории упругости (7), приходим к следующей

зависимости отношения (v_L^2/v_S^2) от γ

$$\left(\frac{v_L}{v_S}\right)^2 = 4 \left(\frac{3 + \gamma}{9 - 2\gamma}\right). \quad (8)$$

Такой же результат можно получить из формулы Беломестных для акустического параметра Грюнайзена [8].

Теоретическая зависимость (8) находится в согласии с экспериментальными данными для стекол — прямая на графике в координатах уравнения (8) проходит через начало координат с тангенсом угла наклона, равным единице (рис. 5). Исследованные кристаллы (табл. 1) в целом подчиняются зависимости (8), однако они по отношению к ней делятся на две группы, одна из которых

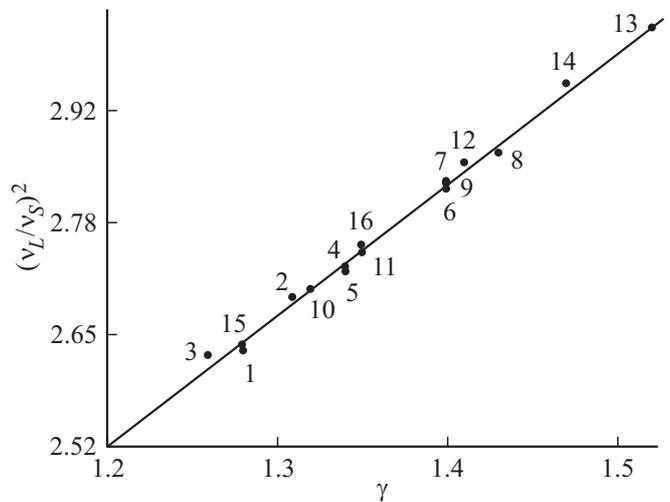


Рис. 4. Линейная корреляция между отношением квадратов продольной и поперечной скоростей звука (v_L^2/v_S^2) и параметром Грюнайзена γ . Натриево-алюмосиликатные стекла с разным содержанием окислов. Номера точек соответствуют номерам стекол в табл. 2.

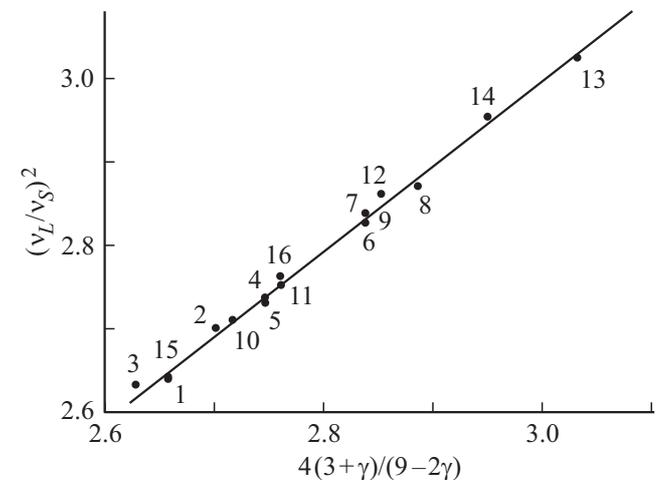


Рис. 5. Зависимость отношения квадратов скоростей звука (v_L^2/v_S^2) от параметра Грюнайзена γ в координатах, соответствующих уравнению (8). Натриево-алюмосиликатные стекла. Номера точек совпадают с номерами стекол в табл. 2.

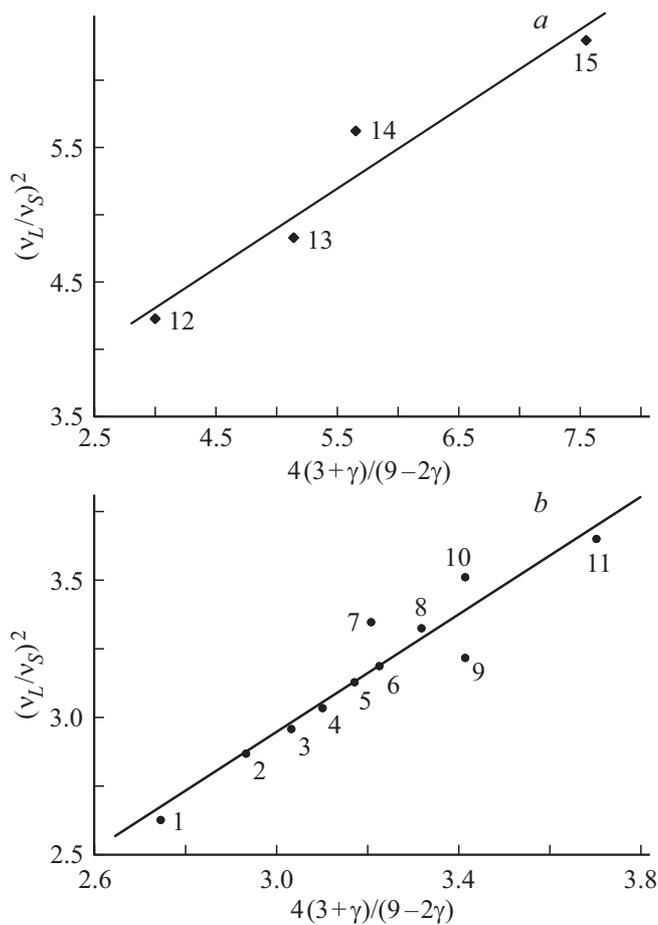


Рис. 6. Зависимость (v_L^2/v_S^2) от параметра Грюнайзена γ в координатах, соответствующих уравнению (8). Кристаллические твердые тела. Номера точек совпадают с номерами кристаллов в табл. 1.

описывается уравнением прямой, не проходящей через начало координат (рис. 6, *a, b*),

$$\left(\frac{v_L}{v_S}\right)^2 = a_1 \left(\frac{3 + \gamma}{9 - 2\gamma}\right) + b_1,$$

где a_1 и b_1 — постоянные.

Возникает, естественно, вопрос, как согласовать соотношение (8) с эмпирической линейной корреляцией, наблюдаемой между величинами (v_L^2/v_S^2) и γ (рис. 3 и 4). Оказывается, из формулы (8) можно получить линейную зависимость (v_L^2/v_S^2) от γ при условии $2\gamma \ll 9$

$$\left(\frac{v_L}{v_S}\right)^2 \approx 1.3 + 0.4\gamma. \tag{9}$$

Если для рассмотренных стекол, у которых $\gamma \approx 1.2-1.5$ (табл. 2), данное условие приемлемо, то для ряда исследованных кристаллов (табл. 1) оно выполняется с заметной натяжкой. Этот вопрос требует дальнейшего исследования с привлечением имеющихся разработок [5–15,18].

Заметим, что, согласно формуле (8), соблюдается условие $(9 - 2\gamma) > 0$, откуда $\gamma < 4.5$, что совпадает с максимальным параметром Грюнайзена при полиморфных превращениях в кристаллах. Например, при охлаждении кубической фазы кристалла цианида рубидия RbCN в температурном интервале от $T = 380$ К до окрестности температуры полиморфного превращения $T_c = 110$ К параметр Грюнайзена возрастает от $\gamma \approx 2$ до предельного значения $\gamma_c = 4.5$ [19].

4. О взаимосвязи уравнений Грюнайзена, Леонтьева и Беломестных–Теслевой

Основная задача работы Леонтьева [12] заключалась в установлении связи между упругими и тепловыми свойствами веществ. Его формула (4) для параметра Грюнайзена предназначалась для использования при решении данной задачи.

Опираясь на основные положения термодинамики, теории упругости, молекулярной физики и физической акустики, Леонтьеву удалось установить связь тепловых характеристик β и C_V со скоростями распространения продольной и поперечной упругих волн (см. расшифровку v_k^2 (5))

$$\frac{C_V}{\beta V} = \frac{2}{3} \rho v_k^2. \tag{10}$$

Это соотношение находится в согласии с экспериментальными данными [10,12].

Мы обратили внимание на то обстоятельство, что из уравнения Грюнайзена (2) с привлечением равенства (10) выводится формула Леонтьева (4)

$$\gamma = \frac{\beta V B}{C_V} = \left(\frac{\beta V}{C_V}\right) B = \frac{3}{2} \left(\frac{B}{\rho v_k^2}\right) \cong \frac{3}{2} \left(\frac{B_A}{\rho v_k^2}\right).$$

Здесь использовано известное приближение $B \approx B_A$. Отметим, что Леонтьев [12] выводит свою формулу (4) для γ более строго без привлечения соотношения Грюнайзена (2).

Покажем, как из уравнения Грюнайзена (2) можно вывести формулу Беломестных–Теслевой (3). Умножив числитель и знаменатель данного уравнения (2) на модуль сдвига G и принимая во внимание известную связь упругих модулей [16];

$$\frac{B}{G} = \frac{2}{3} \left(\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu}\right),$$

получаем следующую модификацию уравнения Грюнайзена (2)

$$\gamma = A \left(\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu}\right), \tag{11}$$

где введено обозначение

$$A = \frac{2}{3} \left(\frac{BVG}{C_V}\right). \tag{12}$$

Используя соотношение Леонтьева (10) и модуль сдвига $G = \rho v_S^2$, множитель A (12) представим в виде отношения квадратов скоростей звука

$$A = \frac{v_S^2}{v_K^2}. \quad (13)$$

Далее, из этого равенства (13) с помощью выражения (5) для v_K^2 и формулы (7) находим связь A с коэффициентом Пуассона μ

$$A = \frac{3}{2} \left(\frac{1 - 2\mu}{2 - 3\mu} \right). \quad (14)$$

Примечательно, что с учетом данного соотношения (14) модифицированное уравнение Грюнайзена (11) переходит в формулу Беломестных–Теслевой (3)

$$\gamma = \left[\frac{3}{2} \left(\frac{1 - 2\mu}{2 - 3\mu} \right) \right] \left(\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right) = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \right).$$

Таким образом, с привлечением теории упругости из уравнения Грюнайзена (2) можно вывести формулу Беломестных–Теслевой (3), которая была получена авторами из иных исходных посылок [7].

Остановимся на физическом смысле множителя A в уравнении (11).

Прежде всего обратим внимание на то обстоятельство, что коэффициент A в выражении (13) показывает, какую долю составляет упругая энергия $\Delta U = \rho v_S^2 V$, необходимая для деформации сдвига, от средней энергии межатомного взаимодействия $\bar{U} = \rho v_K^2 V$

$$A = \frac{v_S^2}{v_K^2} = \frac{\rho v_S^2 V}{\rho v_K^2 V} = \frac{GV}{\bar{U}} = \frac{\Delta U}{\bar{U}}.$$

Поведение деформируемого тела определяется процессами образования и эволюции диссипативных структур, обеспечивающих рассеяние энергии, поступающей извне [20,21]. К особенностям таких структур относится существование универсальной иерархии пространственных масштабов (структурных уровней), что обусловлено фундаментальным свойством твердого тела — его сдвиговой устойчивостью, определяющей различие характерных пространственных масштабов областей локализации и рассеяния энергии, закачиваемой в деформируемое тело при внешнем воздействии.

Отношение пространственных масштабов диссипативных структур соседних уровней, иначе, размерность областей локализации энергии D_f , определяется соотношением (7) [20,21]:

$$D_f = \frac{L_{i+1}}{L_i} = \frac{L_l}{L_s} = \frac{v_L^2}{v_S^2} = \frac{2(1 - \mu)}{(1 - 2\mu)}, \quad (15)$$

где $L_i \sim \rho \cdot v_L^2$ — характерный размер областей локализации энергии, $L_s \sim \rho \cdot v_S^2$ — характерный масштаб областей, в которых рассеивается энергия (за диссипацию

энергии в деформируемом теле ответственны только сдвиговые напряжения [22]).

Если в этой формуле (15) величину $L_l \sim \rho \cdot v_L^2$ заменим усредненным характерным размером областей локализации энергии $\bar{L}_l \sim \rho \cdot v_K^2$, где v_K — среднеквадратичная скорость звука (5), вместо $D_f = v_L^2/v_S^2$ получим некую среднюю размерность (см. (13) и (14))

$$\bar{D}_f = \frac{v_K^2}{v_S^2} = \frac{2}{3} \left(\frac{2 - 3\mu}{1 - 2\mu} \right). \quad (16)$$

Как видно из сравнения выражений (13) и (16), множитель A приобретает смысл обратной величины средней размерности областей локализации подводимой извне энергии

$$A = \frac{v_S^2}{v_K^2} = \frac{1}{\bar{D}_f}. \quad (17)$$

Если принять, что значение μ у разных твердых тел лежит примерно в интервале $0.165 \leq \mu \leq 0.475$ [20], то величина \bar{D}_f может меняться в пределах $1.5 \leq \bar{D}_f \leq 7.7$, что вполне приемлемо, тогда как D_f меняется в более широких пределах $2.5 \leq \bar{D} \leq 21$.

Таким образом, коэффициент A в равенстве (11) можно рассматривать как обратную величину средней размерности областей локализации энергии, подводимой к деформируемым телам. Он равен доле энергии, которая рассеивается в процессе деформации.

Легко убедиться, что результаты расчетов A по формулам (13) и (14) совпадают. В выражении (14) для множителя A при изменении коэффициента Пуассона числитель и знаменатель меняются симбатно, поэтому величина A слабо зависит от природы твердых тел и для группы тел одного структурного типа остается практически постоянной $A \approx \text{const}$. Например у натриево-алюмосиликатных стекол A составляет (табл. 2)

$$A \approx \text{const} \approx 0.62 - 0.64,$$

а средняя размерность областей локализации запасаемой энергии равна

$$\bar{D}_f \approx \text{const} \approx 1.6 - 1.7.$$

Исследованные кристаллы (табл. 1) по значениям $\bar{D}_f = 1/A$ несколько условно можно разбить на две группы: 1) галоидные щелочные соли с NaCl — структурой $\bar{D}_f \approx 1.7$ ($\mu = 0.200 - 0.270$) и 2) металлы с гранцентрированной кубической структурой $\bar{D}_f \approx 2.1$ ($\mu = 0.309 - 0.390$).

Обращает внимание совпадение средних размерностей областей локализации запасаемой энергии \bar{D}_f для ряда ионных кристаллов (табл. 1) и неорганических стекол (табл. 2), что согласуется с представлением Андерсона [23] об аналогии атомной динамики в стеклах и ионных солях.

Как и следовало ожидать в случае $A = \text{const}$, в соответствии с уравнением (11) зависимость параметра Грюнайзена γ от функции коэффициента Пуассона

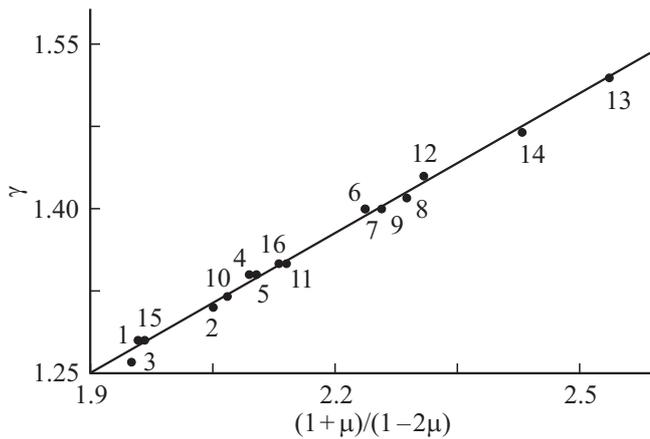


Рис. 7. Линейная зависимость параметра Грюнайзена γ от функции коэффициента Пуассона $(1+\mu)/(1-2\mu)$ для натриево-алюмосиликатных стекол. Номера точек совпадают с номерами стекол в табл. 2.

$(1+\mu)/(1-2\mu)$ оказывается линейной (рис. 7). Этот факт подтверждает приближенное постоянство множителя A в уравнении (11).

Используя формулу (5) для квадрата среднеквадратичной скорости звука v_k^2 и приведенные выше соотношения теории упругости, из уравнения Леонтьева (4) можно вывести формулу Беломестных–Теслевой (3) [10].

5. О ранних подходах к связи коэффициента Пуассона с параметром Грюнайзена

Взаимосвязь коэффициента Пуассона и параметра Грюнайзена типа (11) была установлена впервые в 1978 г. с помощью формул внутреннего давления p_i , обусловленного силами межатомного взаимодействия [24]. Величина p_i определяется производной от внутренней энергии по объему при $T = \text{const}$ и выражает упругую реакцию решетки на объемное сжатие или растяжение. Поэтому внутреннее давление тесно связано с модулями упругости и деформацией решетки [25].

Из приближения закона Гука и предельной упругой деформации межатомной связи следует, что p_i выражается соотношением [25]

$$p_1 \cong \left(\frac{1}{6\gamma}\right) E, \quad (18)$$

где E — модуль упругости при одноосной деформации. Исходя из потенциала Mu и связи коэффициента Пуассона с параметрами данного потенциала, выводится аналогичная формула [24,26]:

$$p_1 \cong \frac{1-2\mu}{6(1+\mu)} E. \quad (19)$$

Сравнение этих двух равенств приводит к приближенной связи между параметром Грюнайзена и коэффициентом

Пуассона [24,26]:

$$\gamma \approx \frac{1+\mu}{1-2\mu}. \quad (20)$$

У ионных кубических кристаллов, например ($\mu \sim 0.20-0.25$), оценка по этой формуле $\gamma \approx 2$ в первом приближении находится в согласии с результатами расчета γ по уравнению Грюнайзена.

Как видим, формула (20) представляет собой частный случай соотношения (11) при $A \approx 1$. Для стеклообразных твердых тел уравнение (11) было получено ранее со следующей интерпретацией множителя A [5,6,27]:

$$A \approx \frac{2}{9} \ln \left(\frac{1}{f_g}\right),$$

где $f_g = (V_f/V)_{T=T_g}$ — объемная доля флуктуационного свободного объема, замороженная при температуре стеклования T_g . Величина f_g слабо зависит от природы стекол. У стеклообразных систем одного класса является фактически универсальной постоянной $f_g \approx \text{const}$ [26,28,29]. Оценка A по этой формуле по порядку величины согласуется с результатами расчета по соотношениям (13) и (14).

6. Микроскопическая трактовка параметра Грюнайзена. Предельная деформация межатомной связи

Рассмотрим линейную цепочку связанных атомов (осцилляторов). Пусть l „период решетки“ — расстояние между соседними атомами. При $l = l_0$ атом находится в равновесном положении. Через a_0 и b_0 обозначим соответственно гармонический и ангармонический коэффициенты разложения в ряд парного потенциала $U(r)$. Здесь r — межатомное расстояние в двухатомной (парной) модели. Коэффициенты a_0 и b_0 определяются второй и третьей производными $U(r)$ в точке равновесия $r = r_0$.

Качественное представление о потенциале, в котором движутся атомы линейной цепи, можно получить, складывая потенциальные кривые, характеризующие взаимодействие атома с соседями справа и слева: U_- и U_+ . Хотя каждая из них имеет собственный минимум (при $r = r_0$), вблизи которого

$$U = U_0 + \frac{a_0}{2}(r-r_0)^2 - \frac{b_0}{6}(r-r_0)^3 + \dots, \quad (21)$$

в сумме они дают потенциал $\Phi = U_- + U_+$, симметричный по смещению от положения, равноотстоящего от обоих соседей [25,26,30]. Возвращающее усилие F , приложенное к данному атому, также складывается из сил, действующих на него слева и справа $F = f_- + f_+$. Каждая из них определяется одной и той же производной парного потенциала $f(r) = dU/dr$. Используя разложение (21), можно установить, что вблизи узла решетки

функция $f(r)$ выражается соотношением [25]:

$$f(r) \approx a_0(r - l_0) - \frac{b_0}{2}(r - l_0)^2 \approx c(l - l_0)^2 + a(r - l) - \frac{b}{2}(r - l)^2, \quad (22)$$

где $c = a_0 - b_0(l - l_0)/2$, $b = b_0$,

$$a = a_0 - b_0(l - l_0). \quad (23)$$

Вообще говоря, $\Delta l = (l - l_0) \neq 0$, поскольку решетка может оказаться как в сжатом, так и в растянутом состоянии. Обычно $\Delta l/l_0$ настолько мало, что несовпадение минимумов U_- и U_+ не мешает иметь по сумме параболическую форму, присущую гармоническому потенциалу. Поэтому перемещения атомов в твердом теле носят характер гармонических колебаний вблизи положения равновесия. При этом, как показал Дебай (см. [2,25]), частоты колебаний меняются в интервале от 0 до максимальной частоты ν_m , которая выражается формулой

$$\nu_m = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{a}{m}}. \quad (24)$$

Здесь m — масса атома, величина a определяется соотношением (23).

В теории Дебая параметр Грюнайзена выражается через характеристическую температуру $\theta_D = h\nu_m$ (h — постоянная Планка)

$$\gamma = -\frac{d \ln \theta_D}{d \ln V} = -\frac{d \ln(h\nu_m)}{d \ln V}.$$

В данную формулу подставим максимальную частоту ν_m из соотношения (24)

$$\gamma = -\frac{d \ln \theta_D}{d \ln V} = -\frac{1}{2} \frac{d \ln a}{d \ln V} = -\frac{V}{2a} \frac{da}{dV}. \quad (25)$$

При изотропной деформации имеем $dV/V = 3(dl/l)$. Проводя дифференцирование в (25) с учетом этого равенства и выражения (23) для a , приходим к следующей формуле для параметра Грюнайзена

$$\gamma = -\frac{l}{6a} \frac{da}{dl} = \frac{lb_0}{6a}.$$

Если принять во внимание, что имеет место равенство $l/a = l_0/a_0$, окончательно получаем микроскопическую интерпретацию γ в виде [2,25,31]:

$$\gamma = \frac{l_0 b_0}{6a_0}. \quad (26)$$

Как следовало ожидать, параметр Грюнайзена γ пропорционален ангармоническому коэффициенту b_0 , при $b_0 = 0$ он также равен нулю $\gamma = 0$.

Приведенные результаты остаются в силе при переходе к трехмерному твердому телу. Я.И. Френкель [30, с. 171] для коэффициента теплового расширения трехмерного твердого тела предложил формулу,

куда входят уже известные нам параметры (a_0 , b_0 и l_0)

$$\beta = \frac{b_0 k}{2a_0 l_0^2 B}.$$

Умножив правую часть этого равенства на отношение $(3N_A l_0 / 3N_A l_0)$, его можно представить в виде [31]:

$$\beta = \left(\frac{l_0 b_0}{6a_0} \right) \frac{C_V}{BV},$$

где $C_V = 3N_A k = 3R$ — молярная теплоемкость, $V = N_A l_0^3$ — молярный объем, N_A — число Авогадро, k — постоянная Больцмана, R — газовая постоянная, B — изотермический модуль объемного сжатия.

Из сравнения данного соотношения с уравнением Грюнайзена (2)

$$\beta = \gamma \frac{C_V}{BV},$$

получаем приведенную выше микроскопическую интерпретацию параметра Грюнайзена (26) [31] $\gamma = l_0 b_0 / 6a_0$, которая оказывается справедливой для трехмерного твердого тела.

Остановимся на оценке предельной деформации межатомной связи $\Delta l_m = (l_m - l_0)$ в твердых телах. При $l = l_m$ в точке перегиба кривой потенциала сила взаимодействия атомов $f = -dU/dr$ проходит через максимум

$$\left. \frac{df}{dr} \right|_{r=l_m} = 0.$$

Используя зависимость $f(r)$ в виде разложения в ряд (22), нетрудно видеть, что максимальное относительное удлинение связи между соседними атомами выражается следующим равенством

$$\frac{\Delta l_m}{l_0} = \frac{a_0}{l_0 b_0},$$

которое с учетом микроскопической трактовки параметра Грюнайзена (26) принимает вид [25,26,32,33]:

$$\frac{\Delta l_m}{l_0} = \frac{1}{6\gamma}. \quad (27)$$

Предельная деформация межатомной связи $(1/6\gamma)$ входит в формулу внутреннего давления (18).

С привлечением зависимости $\gamma(\mu)$ по Беломестных–Теслевой (3) предельная деформация (27) оказывается однозначной функцией коэффициента Пуассона μ

$$\frac{\Delta l_m}{l_0} = \frac{2 - 3\mu}{9(1 + \mu)}. \quad (28)$$

Расчет по этой формуле, например, для неорганических стекол (табл. 3) [34,35]

$$\frac{\Delta l_m}{l_0} \cong 0.09 - 0.13$$

находится в согласии с другими способами оценки данной деформации [4,6,25,26].

Таблица 3. Характеристики неорганических стекол (использованы данные [34,35])

Стекло	μ	γ	$\Delta l_m/l_0$
Калиево-боратные стекла			
$K_2O-B_2O_3$			
K_2O , mol. %			
1.1	0.292	0.72	0.10
2.5	0.293	1.73	0.10
3.9	0.293	1.73	0.10
8.5	0.293	1.73	0.10
13.0	0.295	1.74	0.10
18.0	0.301	1.78	0.09
22.8	0.295	1.74	0.10
28.2	0.288	1.70	0.10
33.5	0.303	1.79	0.09
Сульфатно-фосфатные стекла			
$NaPO_3$	0.294	1.74	0.10
$NaPO_3-Na_2SO_4$			
Na_2SO_4 , mol. %			
10	0.299	1.77	0.09
20	0.292	1.72	0.10
30	0.288	1.70	0.10
$NaPO_3-K_2SO_4$			
K_2SO_4 , mol. %			
10	0.316	1.88	0.09
20	0.316	1.88	0.09
30	0.313	1.86	0.09
$0.4NaPO_3 \cdot 0.6Na_2SO_4$	0.320	1.90	0.09
Щелочно-силикатные стекла			
Li_2O-SiO_2			
Li_2O , mol. %			
10	0.187	1.24	0.13
25	0.223	1.38	0.12
33.3	0.232	1.42	0.12
Na_2O-SiO_2			
Na_2O , mol. %			
13	0.205	1.31	0.13
26	0.245	1.48	0.11
33.3	0.255	1.52	0.11
K_2O-SiO_2			
K_2O , mol. %			
13	0.230	1.41	0.12
25	0.270	1.60	0.10
32	0.250	1.50	0.11

7. Обсуждение результатов

1. Полученные результаты рассмотрим с привлечением модели случайно упакованных атомов в виде сфер, взаимодействующих друг с другом в месте контакта двумя взаимно перпендикулярными силами: нормальными к плоскости контакта (центральными силами) $f_n = k_n x_n$ и тангенциальными (силами трения) $f_t = k_t x_t$. В рамках данной модели БРБ (Берлина-Ротенбурга-Басэрста) [36,37] коэффициент Пуассона определяется отношением тангенциальной k_t и нормальной k_n жест-

костей межатомной связи $\lambda = (k_t/k_n)$ (формула БРБ)

$$\mu = \frac{1 - \lambda}{4 + \lambda}. \quad (29)$$

Из равенств (7) и (29) видно, что отношение квадратов звуковых скоростей (v_L^2/v_S^2) определяется также микроскопическим параметром λ

$$\left(\frac{v_L^2}{v_S^2}\right) = \frac{2(3 + \lambda)}{2 + 3\lambda}. \quad (30)$$

В свою очередь в соответствии с выражениями (3) и (29) параметр λ связан с ангармонизмом (γ)

$$\gamma = \frac{3}{2(1 + \lambda)}. \quad (31)$$

С этих позиций связь величины (v_L^2/v_S^2) с ангармонизмом объясняется ее зависимостью от относительной тангенциальной жесткости межатомной связи $\lambda = (k_t/k_n)$, которая является однозначной функцией параметра Грюнайзена γ (31).

У аморфных органических полимеров и неорганических стекол очевидна зависимость параметра λ от плотности поперечных межатомных связей, определяемой как число валентных связей на один катион n (рис. 8) [38]. У линейных структур (поливинилхлорид, резина, селен), имеющих связанность 2 (два аниона, связанных с катионом вдоль цепи) имеем $n = 0$ и $\mu \approx 0.4$, для линейно-разветвленных структур со связанностью 3 (B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3) $n = 1$ и $\mu \approx 0.3$, для структурных сеток со связанностью 4 (SiO_2 , GeO_2) $n = 2$ и $\mu \approx 0.15$.

Ясно, что с возрастанием плотности поперечных валентных связей n (рис. 8) ослабляется нелинейность силы взаимодействия атомов, убывает ангармонизм γ и в соответствии с зависимостью (31) растет относительная тангенциальная жесткость межатомной связи λ , что, согласно формуле БРБ (29), приводит к уменьшению коэффициента поперечной деформации μ .

В аморфных полимерах на величины μ и γ заметное влияние оказывают боковые разветвления основной цепи макромолекулы („боковые привески“ главной цепи). Минимальными значениями μ и γ обладает полиэтилен, у которого роль боковой привески играет легкий атом водорода. Замещение его более крупным и тяжелым атомом фтора при переходе от полиэтилена к политетрафторэтилену приводит к возрастанию μ от 0.25 до 0.33 и, соответственно, к росту γ от 3 до 4 [39].

При замещении легких атомов более крупными и тяжелыми атомами на боковых (а также концевых) участках цепи усиливается нелинейность силы межмолекулярного взаимодействия и ангармонизм колебаний решетки, растет параметр Грюнайзена γ . А это, согласно взаимосвязи λ и γ (31), снижает относительную тангенциальную жесткость связи $\lambda = (k_t/k_n)$, что приводит к росту коэффициента Пуассона μ (см. формулу БРБ (29)).

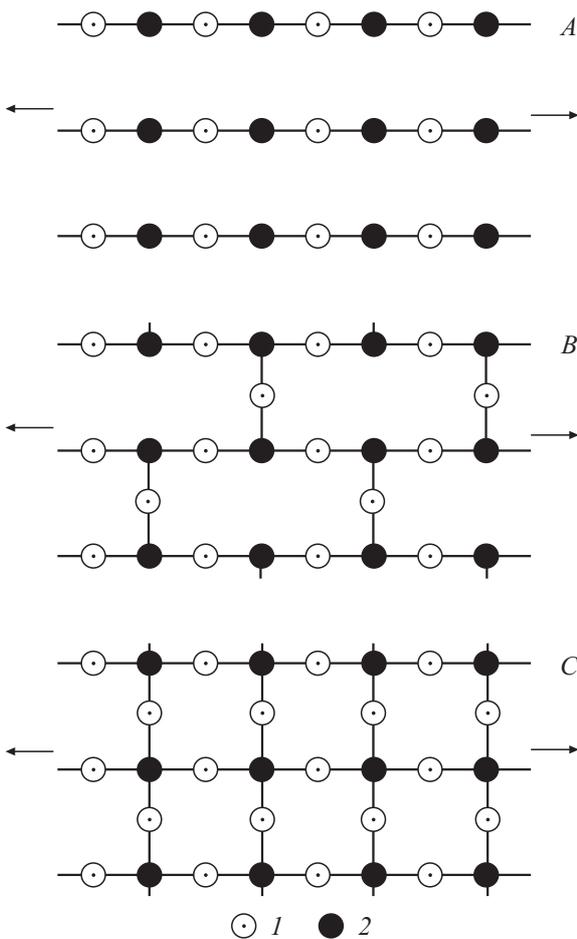


Рис. 8. Схема линейной (А), линейно-разветвленной (В) и сетчатой (С) структур аморфных веществ [38]. 1 — анионы, 2 — катионы. А — $n = 0$, $\mu \approx 0.4$; В — $n = 1$, $\mu \approx 0.3$; С — $n = 2$, $\mu \approx 0.15$. n — плотность поперечных связей. Стрелки — напряжения растяжения.

Таким образом, величины μ и γ закономерно зависят от особенностей атомно-молекулярного строения стеклообразных твердых тел главным образом через микроскопический параметр λ .

Центральным силам ($k_n \gg k_t$, $\lambda \approx 0$) соответствуют следующие значения коэффициента Пуассона и параметра Грюнайзена

$$\mu = \frac{1 - \lambda}{4 + \lambda} = 0.25 \quad \text{и} \quad \gamma = \frac{3}{2(1 + \lambda)} = 1.5.$$

В случае другого предельного значения λ ($k_n \ll k_t$, $\lambda \approx \infty$) имеем

$$\mu = \frac{1 - \lambda}{4 + \lambda} \approx -1, \quad \gamma = \frac{3}{2(1 + \lambda)} \approx 0.$$

Коэффициент Пуассона μ по определению равен отношению относительной поперечной деформации тела ($\Delta r/r$) к его относительному продольному удлинению

($\Delta l/l$) при одноосном растяжении [16]:

$$\mu = -\frac{\Delta r/r}{\Delta l/l}. \tag{32}$$

При одноосном растяжении тела (стержня) происходит, как правило, его поперечное сжатие: $\Delta r < 0$, поэтому $\mu > 0$. В соответствии с определением μ (32) отрицательный коэффициент Пуассона $\mu < 0$ означает поперечное расширение тела при его одноосном растяжении $\Delta r > 0$, что, вообще говоря, противоречит здравому смыслу. Однако необходимо признать, что в последнее время появились публикации, подтверждающие существование изотропных тел с отрицательным коэффициентом поперечной деформации μ [36,37,40].

2. В формуле Леонтьева (4) произведение ρv_k^2 , обладающее характерными признаками упругих модулей, названо эффективным модулем упругости [32,41]: $K = \rho v_k^2$. Из соотношений теории упругости для кубических кристаллов (см., например, [12])

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad \text{и} \quad \rho v_k^2 = \frac{C_{11} + 2C_{44}}{3}$$

видно, что при выполнении условия Коши $C_{12} = C_{44}$, когда между однородно деформированными областями кубической решетки действуют центральные силы, эффективный модуль упругости $K = \rho v_k^2$ совпадает с модулем объемного сжатия $K = B$. Во всех других случаях он отличен от B . Здесь C_{11} , C_{12} и C_{44} — упругие постоянные второго порядка.

В соответствии с формулой Леонтьева (4) параметр Грюнайзена определяется отношением модуля объемного сжатия и эффективного модуля упругости

$$\gamma = \frac{3}{2} \left(\frac{B}{K} \right). \tag{33}$$

При выполнении условия Коши $K = B$ параметр Грюнайзена равен $\gamma = 1.5$ и твердое тело находится в поле центральных сил, а при $K \neq B$ наблюдается отклонение от данного поля (от значения $\gamma = 1.5$).

Из соотношений Леонтьева (4) и Беломестных–Теслевой (3) видно, что отношение (B/K) оказывается однозначной функцией коэффициента Пуассона μ , как и в случаях отношения других упругих модулей [16],

$$\frac{B}{K} = \frac{1 + \mu}{2 - 3\mu}. \tag{34}$$

Это выражение находится в согласии с экспериментальными данными как для кристаллов, так и для стеклообразных твердых тел (рис. 9 и 10 [42]). Можно также убедиться, что упругие модули в отдельности представляют собой гармонические характеристики твердых тел, а их отношения (например, B/G) оказываются однозначными функциями параметра Грюнайзена γ — меры ангармонизма [см. зависимость (B/G) от μ и в свою очередь μ от γ] (рис. 11, 12). По отношению к зависимости (B/G) от γ в отличие от изотропных

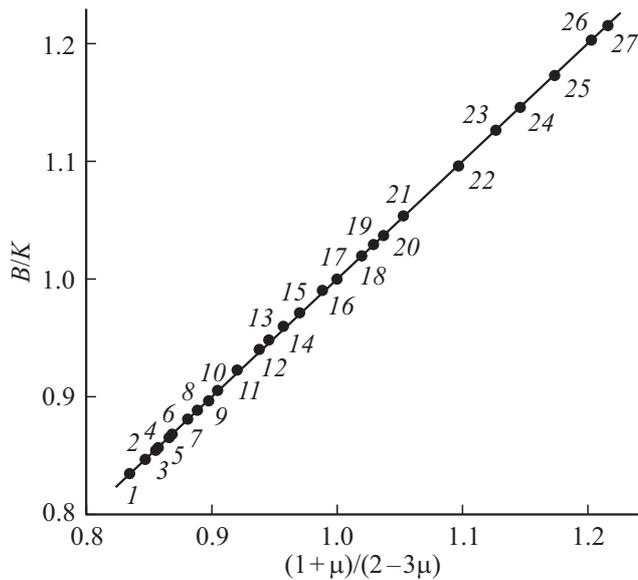


Рис. 9. Зависимость отношения модуля объемного сжатия к эффективному модулю упругости (B/K) от функции коэффициента Пуассона $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ для многокомпонентных оптических стекол: 1 — ЛК7, 2 — КФ6, 3 — Ф6, 4 — КФ7, 5 — К14, 6 — ЛФ5, 7 — К8, 8 — КФ4, 9 — Ф13, 10 — К19, 11 — Ф4, 12 — ТФ1, 13 — БК6, 14 — БФ21, 15 — БФ8, 16 — БК10, 17 — ТФ7, 18 — ФК14, 19 — ТК13, 20 — ТК23, 21 — БФ11, 22 — ТК17, 23 — ОФ2, 24 — СТК7, 25 — СТК9, 26 — ЛК4, 27 — ТБФ4. Данные взяты из справочника [42].

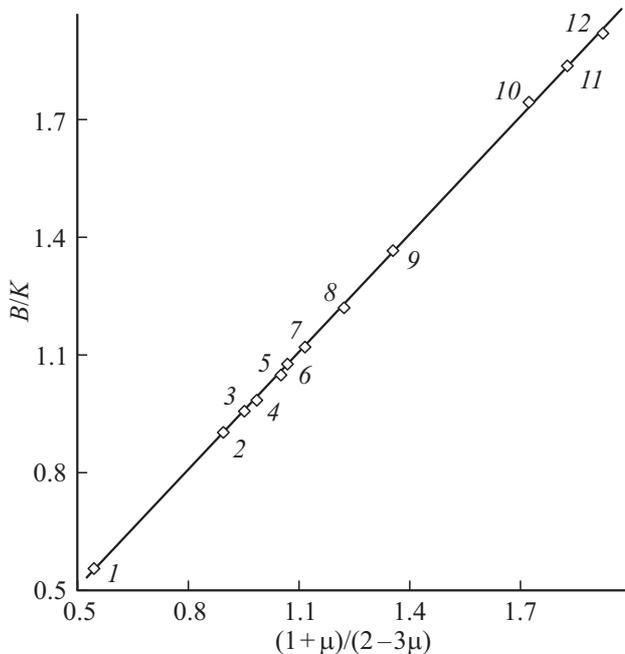


Рис. 10. Зависимость (B/K) от функции коэффициента Пуассона $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ для кристаллов. (Использованы данные [23]). 1 — Ве, 2 — LiF, 3 — NaF, 4 — LiCl, 5 — LiI, 6 — NaClO₃, 7 — KBr, 8 — RbI, 9 — Та, 10 — AgBr, 11 — AgCl, 12 — Au.

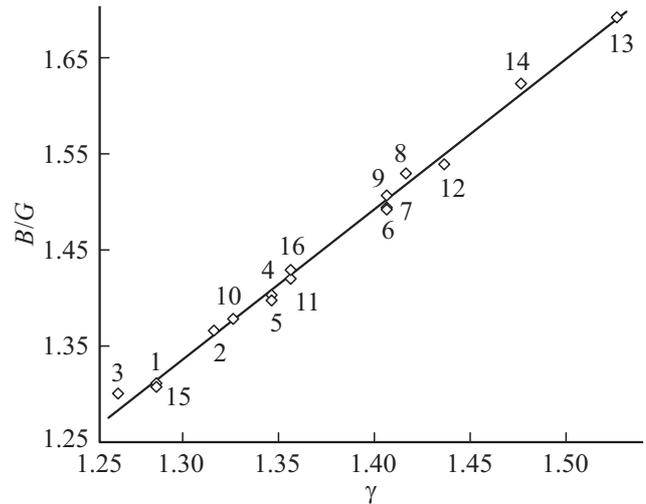


Рис. 11. Линейная корреляция между отношением модулей упругости (B/G) и параметром Грюнайзена γ . Натриево-алюмосиликатные стекла $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с разным содержанием окислов. Номера точек соответствуют номерам стекол в табл. 2. B — модуль объемного сжатия, G — модуль сдвига.

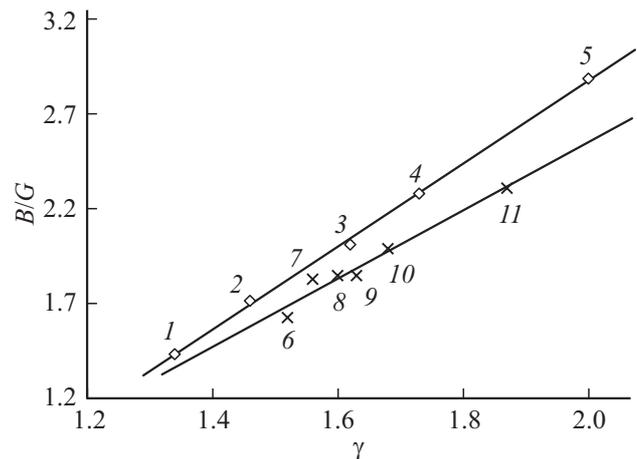


Рис. 12. Зависимость отношения модулей упругости (B/G) от параметра Грюнайзена γ для ряда кристаллов. B — модуль объемного сжатия, G — модуль сдвига. 1 — LiF, 2 — NaCl, 3 — W, 4 — RbI, 5 — Cu, 6 — LiCl, 7 — NaBr, 8 — KCl, 9 — KI, 10 — Fe, 11 — Co. Использованы данные Беломестных–Теслевой [7].

стекло (рис. 11) рассмотренные кристаллы делятся на две группы (рис. 12).

3. Пинеда (Pineda) [13] теоретически исследовал влияние структурных изменений на упругие свойства металлических стекол. Он исходит из следующих трех основных предположений: (1) потенциал межатомного взаимодействия состоит из гармонической и ангармонической частей,

$$U(r) = a(r - r_0)^2 - b(r - r_0)^3, \quad (35)$$

где a и b — гармонический и ангармонический коэффициенты, соответственно, r_0 — межатомное

расстояние, соответствующее минимуму потенциала, (2) распределение расстояний между ближайшими атомами является гауссовым, (3) упругие свойства определяются первой координационной сферой (непосредственным окружением атомов).

В окончательные довольно громоздкие формулы мгновенных модулей объемного сжатия B и сдвига G входят безразмерные параметры

$$s = \frac{\delta}{r_1}, \quad \Delta = \frac{\delta_1}{r_0}, \quad \gamma_1 = \frac{br_0}{a},$$

где $\delta = (r_1 - r_0)$, r_1 , δ_1 — средний радиус и ширина первой координационной сферы, соответственно. Величины s и δ отражают отклонение межатомного расстояния от его равновесного значения r_0 и среднюю дисперсию вблизи r_0 . Параметр γ_1 характеризует степень ангармоничности потенциала, он пропорционален параметру Грюнайзена $\gamma = br_0/6a$ (26).

Теория была применена Пинедой для объяснения экспериментов по структурной релаксации и по всестороннему сжатию металлических стекол. В целом теория качественно правильно объясняет изменения упругих характеристик в этих опытах.

Теорию Пинеды мы использовали для проверки зависимости отношения упругих модулей (B/G) и, следовательно, коэффициента Пуассона μ от параметра ангармоничности γ_1 . Из теории следует, что такая зависимость существует. В самом деле, в соответствии с формулами упругие модули B и G пропорциональны гармоническому коэффициенту a — параметру межатомного потенциала, а их отношение (B/G) практически не зависит от a и определяется главным образом параметром ангармоничности γ_1 . Отсюда следует зависимость коэффициента Пуассона μ от параметра Грюнайзена μ — меры ангармонизма. Известно [16], что величина μ является однозначной функцией отношения упругих модулей (B/G).

Таким образом, с точки зрения теории Пинеды получает определенное обоснование уравнение Беломестных–Теслевой (3), устанавливающее связь коэффициента Пуассона с параметром Грюнайзена.

4. Помимо однозначной связи коэффициента Пуассона с параметром Грюнайзена встречаются другие подобные примеры, например, эмпирическое правило Баркера [43], выражающее связь между модулем упругости E и коэффициентом теплового расширения: $E\beta^2 = \text{const}$.

Представляет интерес подход Конторовой [14,15] к интерпретации взаимосвязи линейных (гармонических) и нелинейных (ангармонических) величин. Как отмечалось выше, гармонический a и ангармонический b коэффициенты определены соответственно второй и третьей производными функции $U(r)$ при $r = r_0$ (см раздел 6). Используя в указанных производных величину $U(r)$ в виде потенциала Mu ($U = -Ar^{-m} + Br^{-n}$) Конторова [14] установила взаимосвязь коэффициентов a и b

в виде

$$b = \frac{m+n+3}{2r_0} a. \quad (36)$$

Отсюда обсуждаемое явление объясняет существование связи между a и b типа приведенного соотношения и полученной ею функциональной зависимости от них линейных и нелинейных свойств твердых тел.

Таким образом, работы Конторовой [14,15] и Пинеды [13] указывают на принципиальную возможность реализации определенных корреляций между гармоническими и ангармоническими характеристиками твердых тел.

5. Согласно определениям μ и γ , коэффициент Пуассона μ и параметр Грюнайзена γ характеризуют прежде всего изменение объема тела при деформации. Например, функция коэффициента Пуассона $(1 - 2\mu)$ и, следовательно, сам коэффициент поперечной деформации μ связаны с изменением объема твердого тела при его одноосной деформации [44]:

$$\frac{\Delta V}{V} = \varepsilon_x (1 - 2\mu). \quad (37)$$

где ε_x — относительная одноосная деформация.

Кузьменко [18] считает, что коэффициент Пуассона служит характеристикой способности твердых тел противодействовать изменению их объема. Чем больше коэффициент поперечной деформации, тем меньше изменение объема твердого тела при деформации. Верхний предел $\mu = 0.5$ следует из условия: изменение объема при деформировании полностью компенсируется противодействием вещества ($\Delta V = 0$). Это условие относится к жидкостям, а для твердых тел полной компенсации изменения объема не происходит, поэтому для них $\mu < 0.5$.

В самом деле, как видно из равенства (37), чем больше коэффициент Пуассона данного тела, тем меньше его относительная объемная деформация ($\Delta V/V$). При $\mu = 0.5$ имеем $\Delta V/V = 0$.

Применительно к параметру Грюнайзена можно использовать аналогичные рассуждения. Из определения γ следует, что чем больше параметр Грюнайзена, тем меньше изменение объема тела, необходимое для изменения частоты колебаний решетки (при деформации),

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{1}{\gamma} \left(\frac{\Delta \nu}{\nu} \right). \quad (38)$$

С этой точки зрения параметр Грюнайзена так же, как и коэффициент Пуассона, характеризует способность твердого тела противодействовать изменению его объема. Из формулы Беломестных–Теслевой (3) следует, что максимальному значению коэффициента поперечной деформации $\mu = 0.5$ соответствует предельное значение параметра Грюнайзена $\gamma_{\text{max}} = 4.5$. Как отмечалось в разделе 3, при структурных перестройках, в частности, при полиморфных превращениях в кристаллах, параметр Грюнайзена может достигать максимального значения 4.5.

6. Обсуждение полученных результатов нами проведено на качественном уровне с помощью имеющихся в настоящее время теоретических разработок по тематике исследования. Обратим внимание на то обстоятельство, что по затронутым проблемам возникают вопросы, которые остаются без окончательного ответа. Во-первых, почему линейная (гармоническая) величина — параметр теории упругости μ оказывается однозначной функцией сугубо нелинейной (ангармонической) величины γ ? Во-вторых, почему у ряда изотропных твердых тел коэффициент Пуассона оказывается отрицательным? Это означает поперечное расширение тела при его одноосном растяжении, что противоречит здравому смыслу. В-третьих, почему формулы, относящиеся к анизотропным кубическим кристаллам, оказываются оправданными для изотропных стеклообразных твердых тел? Для полного ответа на подобные вопросы необходимо, чтобы появилась общепризнанная микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллических и стеклообразных твердых тел.

8. Заключение

Развито представление о том, что в формулах Леонтьева (4) и Беломестных–Теслевой (3) правые части равенств зависят от ангармонизма через зависимость отношения квадратов продольной и поперечной скоростей звука от параметра Грюнайзена.

Получена формула для зависимости отношения квадратов скоростей звука (v_L^2/v_S^2) от параметра Грюнайзена γ , которая находится в согласии с экспериментальными данными (по крайней мере для стеклообразных твердых тел). С привлечением модели Берлина–Ротенбурга–Басэрста зависимость величины (v_L^2/v_S^2) от ангармонизма (γ) объясняется ее зависимостью от относительной тангенциальной жесткости межатомной связи λ , которая является однозначной функцией параметра Грюнайзена $\lambda(\gamma)$.

Показано, что из уравнения Грюнайзена можно вывести формулы Леонтьева и Беломестных–Теслевой. В модифицированном уравнении Грюнайзена (11) коэффициент A характеризует, какую долю составляет упругая энергия, необходимая для деформации сдвига, от средней энергии межатомного взаимодействия. В качестве примера определенной корреляции между гармоническими и ангармоническими характеристиками твердых тел исследована связь между коэффициентом Пуассона μ — параметром теории упругости и параметром Грюнайзена γ — мерой ангармонизма. Однозначная взаимосвязь коэффициента Пуассона и параметра Грюнайзена получает качественное обоснование в рамках теории Пинеды (Pineda).

С привлечением микроскопической трактовки параметра Грюнайзена установлено, что предельная упругая деформация межатомной связи является однозначной функцией коэффициента Пуассона.

Благодарности

Выражаю благодарность доцентам А.А. Машанову и М.Д. Дармаеву за помощь в подготовке работы к печати.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 3.5406.2017/Б4).

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Л. Жирифалько. Статистическая физика твердого тела. Мир, М. (1975). 382 с.
- [2] Г. Лейбфрид. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. Физматгиз, М.-Л. (1963). 312 с.
- [3] С.Н. Журков, В.А. Петров. ДАН СССР **6**, 1316 (1978).
- [4] В.А. Петров, А.Я. Башкарев, В.И. Веттегрень. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. Политехника, СПб (1993). 475 с.
- [5] Д.С. Сандитов, Г.В. Козлов. Физ. и хим. стекла **21**, 549 (1995).
- [6] Г.В. Козлов, Д.С. Сандитов. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Наука, Новосибирск (1994). 260 с.
- [7] В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева. ЖТФ **74**, 140 (2004).
- [8] В.Н. Беломестных. Письма в ЖТФ **30**, 14 (2004).
- [9] Д.С. Сандитов, В.Н. Беломестных. ЖТФ **81**, 77 (2011).
- [10] Д.С. Сандитов, А.А. Машанов. ФТГ **63**, 284 (2021).
- [11] В.Ю. Бодряков, А.А. Повзнер, И.В. Сафронов. ЖТФ **76**, 69 (2006).
- [12] К.Л. Леонтьев. Акуст. журн. **27**, 554 (1981).
- [13] E. Pineda. Phys. Rev. B **73**, 104109 (2006).
- [14] Т.А. Конторова. В кн.: Некоторые проблемы прочности твердых тел. Изд-во АН СССР, М.-Л. (1959).
- [15] В.П. Жузе, Т.А. Конторова. ЖТФ **28**, 727 (1958).
- [16] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости. 3-е изд. Наука, М. (1965). 204 с.
- [17] В.Я. Лившиц, Д.Г. Теннисон, С.Б. Гукасян, А.К. Костянян. Физ. и хим. стекла **8**, 688 (1982).
- [18] В.А. Кузьменко. Новые схемы деформирования твердых тел. Наук. думка, Киев (1973). 200 с.
- [19] В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева, Э.Г. Соболева. ЖТФ **79**, 153 (2009).
- [20] А.С. Баланкин. Письма в ЖТФ **16**, 14 (1990).
- [21] В.Б. Лазарев, А.С. Баланкин, А.Д. Изотов, А.А. Кажушко. Структурная устойчивость и динамическая прочность неорганических материалов. Наука, М. (1993). 175 с.
- [22] Р.Г. Архипов. ЖЭТФ **92**, 1021 (1987).
- [23] O. Anderson. Physical Acoustics. V. III. Part B. Lattice Dynamics / Ed. W.P. Mason. Academic, N. Y.—London (1965).
- [24] Д.С. Сандитов, Г.М. Бартнев, Ш.Б. Цыдыпов. Физ. и хим. стекла **4**, 301 (1978).
- [25] А.И. Бурштейн. Молекулярная физика. Наука, Новосибирск (1986). 288 с.

- [26] Д.С. Сандитов, Г.М. Бартнев. Физические свойства неупорядоченных структур. Наука, Новосибирск (1982). 259 с.
- [27] Д.С. Сандитов, В.В. Мантатов. Физ. и хим. стекла **17**, 174 (1991).
- [28] Д.С. Сандитов. ЖЭТФ **142**, 123 (2012).
- [29] Д.С. Сандитов. ЖЭТФ **150**, 501 (2016).
- [30] Я.И. Френкель. Введение в теорию металлов. ОГИЗ, Л.-М. (1948). 291 с.
- [31] Д.С. Сандитов, В.В. Мантатов. Физ. и хим. стекла **3**, 287 (1983).
- [32] Д.С. Сандитов. УФН **190**, 355 (2020).
- [33] С.Ш. Сангадиев, М.В. Дармаев, Д.С. Сандитов. Высокомолекуляр. соединения Сер. А **62**, 170 (2020).
- [34] О.В. Мазурин, М.В. Стрельцина, Т.Н. Швайко-Швайковская. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Наука, Л.–СПб (1973–1998). Т. 1–6.
- [35] MDL ® SciGlass-7.8 Institute of Theoretical Chemistry, MA (2012).
- [36] А.А. Берлин, Л. Ротенбург, Р. Басэрст. Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б **33**, 619 (1991).
- [37] А.А. Берлин, Л. Ротенбург, Р. Басэрст. Высокомолекуляр. соединения. Сер. А **34**, 6 (1992).
- [38] V. Bridge, N.D. Patel, D.N. Waters. Phys. Status Solidi **A 77**, 655 (1983).
- [39] И.И. Перепечко. Свойства полимеров при низких температурах. Химия, М. (1977). 271 с.
- [40] Д.А. Конёк, К.В. Войцеховски, Ю.М. Плещачевский, С.В. Шилько. Механика композитных материалов и конструкций **10**, 35 (2004).
- [41] Д.С. Сандитов, М.В. Дармаев. Неорган. материалы **55**, 660 (2019).
- [42] Оптические стекла. Справочник/ Под ред. Г.Т. Петровского. Изд-во ГОИ им. С.И. Вавилова, Л. (1975).
- [43] R. Barker. J. Appl. Phys. **34**, 107 (1963).
- [44] Г.П. Иванов, Т.А. Лебедев. Тр. Ленинградского политех. ин-та **236**, 38 (1964).

Редактор Т.Н. Василевская