

Взаимосвязь параметров теории упругости и усредненный модуль объемного сжатия твердых тел

© Д.С. Сандитов,^{1,2} В.Н. Беломестных³

¹ Бурятский государственный университет,
670000 Улан-Удэ, Республика Бурятия, Россия

² Отдел физических проблем Бурятского научного центра СО РАН,
670047 Улан-Удэ, Республика Бурятия, Россия

³ Юргинский технологический институт Национального исследовательского Томского политехнического университета,
652050 Юрга, Кемеровская область, Россия
e-mail: sanditov@bsu.ru; bvnilat@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 21 февраля 2011 г.)

Рассмотрена взаимосвязь между отношением упругих модулей и коэффициентом Пуассона кристаллических и стеклообразных твердых тел. Развито представление о возможности введения усредненного модуля упругости всестороннего сжатия, который обладает такими же общими признаками, что и другие модули упругости. Обсуждается связь параметра Грюнайзена с коэффициентом Пуассона.

Введение. Формула Леонтьева

В последние годы наблюдается интерес к взаимосвязи между параметром Грюнайзена и упругими характеристиками твердых тел [1–8]. Параметр Грюнайзена определяется изменением частоты нормальных мод колебаний решетки ω в зависимости от изменения объема системы

$$\gamma_D = -\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln V} = -\frac{V}{\omega} \left(\frac{\partial \omega}{\partial V} \right), \quad (1)$$

и обычно вычисляется по уравнению Грюнайзена из данных о коэффициенте объемного теплового расширения β , изотермическом модуле объемного сжатия B , молярном объеме V и молярной теплоемкости C_V

$$\gamma_D = \frac{\beta BV}{C_V}. \quad (2)$$

Расчет γ_D по непосредственному определению этой величины (1) наталкивается на трудности, связанные, например, с изменением частоты колебаний решетки ω при переходе от одной колебательной моды к другой. Чтобы обойти подобные затруднения, Грюнайзен, исходя из уравнения состояния, вывел формулу (2), с помощью которой можно вычислять γ_D из экспериментально измеряемых величин.

Наряду с уравнением Грюнайзена существуют другие способы расчета γ_D , основанные на тех или иных приближениях (см., например, [8]). На наш взгляд заслуживает внимания подход Леонтьева [7], предложенный в 1981 г. и оставшийся незамеченным для широкого круга исследователей.

Опираясь на теорию упругости, молекулярную акустику и термодинамику, Леонтьеву удалось усреднить частоту колебаний решетки и из определения γ_D (1) получить следующее соотношение для параметра Грюнайзена:

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \left(\frac{B_A}{\rho \bar{v}^2} \right), \quad (3)$$

где B_A — адиабатический модуль объемного сжатия, ρ — плотность, \bar{v} — средняя квадратичная скорость, квадрат которой является инвариантом суммы квадратов скоростей распространения продольных (v_L) и поперечных (v_S) упругих волн в кристаллах

$$\bar{v}^2 = \frac{v_L^2 + 2v_S^2}{3}.$$

Формула (3) была использована для достижения основной цели, а именно для установления связи между скоростями звука и тепловыми характеристиками твердых тел

$$\frac{C_V}{\beta V} = \frac{2}{3} \rho \bar{v}^2.$$

Данное соотношение находится в согласии с экспериментальными данными [7].

Между тем формула Леонтьева (3) привлекательна тем, что в отличие от уравнения Грюнайзена (2) позволяет рассчитать γ_D по доступным экспериментальным данным и может служить одним из независимых способов расчета γ_D .

На рис. 1 сопоставляются результаты расчета γ_D по уравнениям Грюнайзена (2) и Леонтьева (3) для ряда кристаллов. Данные о величинах, входящих в формулу Леонтьева, взяты из работы [9]. Значения γ_D по уравнению Грюнайзена (2) были получены ранее [2] (табл. 1). Как видно, наблюдается удовлетворительное согласие между этими соотношениями.

Отдельные отклонения от указанного согласия для некоторых твердых тел (рис. 1), по-видимому, обусловлены разбросом значений γ_D , полученных разными исследователями. Например, по трем источникам параметр Грюнайзена (2) для алюминия составляет 2.11, 2.34 и 2.43 [1]. Не исключено также, что причина этих отклонений может заключаться в анизотропии рассматриваемых систем, ибо лучшее согласие наблюдается для ряда квазиизотропных щелочно-галлоидных кристаллов

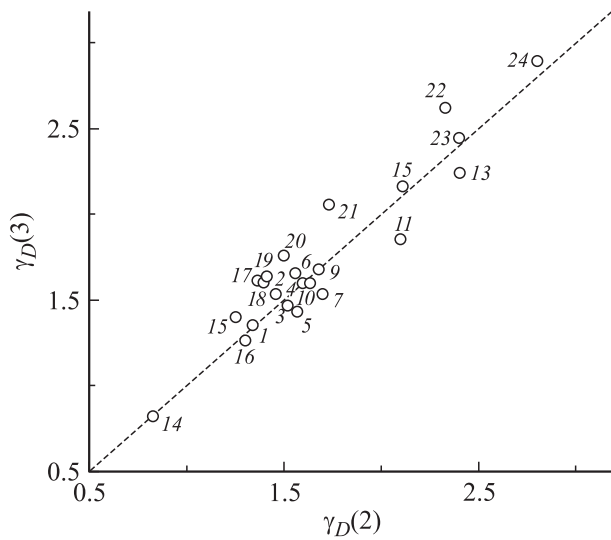


Рис. 1. Сравнение значений параметра Grüneизена γ_D , рассчитанных по уравнению Grüneизена (2) и по формуле Леонтьева (3) для различных кристаллов. Номера точек соответствуют номерам твердых тел в табл. 1.

Таблица 1. Сопоставление результатов расчета параметра Grüneизена γ_D по уравнениям Grüneизена (2) и Леонтьева (3) (использованы данные [1,2,9])

№	Элементы и соединения	μ	γ_D		
			Грюнеизен (2)	Леонтьев (3)	формула (5)
1	LiF	0.214	1.34	1.35	1.34
2	NaCl	0.243	1.46	1.53	1.47
3	LiCl	0.245	1.52	1.47	1.48
4	KCl	0.259	1.60	1.60	1.54
5	NaF	0.234	1.57	1.44	1.43
6	NaBr	0.270	1.56	1.65	1.60
7	LiBr	0.256	1.70	1.53	1.53
8	KBr	0.283	1.68	1.67	1.67
9	Fe	0.292	1.68	1.68	1.72
10	KI	0.265	1.63	1.60	1.57
11	Co	0.357	2.10	1.85	2.19
12	Al	0.340	2.11	2.16	2.05
13	Ag	0.379	2.40	2.24	2.40
14	Be	0.034	0.83	0.83	0.82
15	Y	0.245	1.25	1.40	1.48
16	NaNO ₃	0.257	1.31	1.27	1.53
17	NaClO ₃	0.270	1.37	1.61	1.60
18	Th	0.254	1.40	1.61	1.52
19	Mg	0.270	1.41	1.64	1.60
20	RbBr	0.267	1.50	1.76	1.59
21	Ta	0.337	1.73	2.05	2.03
22	AgBr	0.396	2.33	2.65	2.58
23	Pd	0.374	2.40	2.44	2.35
24	Au	0.420	2.80	2.90	2.88

с центральными силами межатомного взаимодействия (рис. 1, табл. 1), что можно попытаться объяснить тем, что при выводе формулы Леонтьева использована

теория упругости, которая справедлива для идеальной изотропной сплошной среды.

Таким образом, соотношение Леонтьева по крайней мере в первом приближении согласуется с уравнением Грюнеизена.

В настоящей работе с привлечением этой формулы рассматривается взаимосвязь между параметрами теории упругости и по аналогии со средней квадратичной скоростью звука вводится новый параметр, который назван усредненным модулем упругости всестороннего сжатия.

Теоретическая часть

Обратимся к формуле среднеквадратичной скорости волн деформации \bar{v} в кубических кристаллах, которая не зависит от направления распространения волны [7,10],

$$\bar{v} = \left(\frac{C_{11} + 2C_{44}}{3\rho} \right)^{1/2},$$

где C_{11} и C_{44} — упругие постоянные 2-го порядка. Величина \bar{v} может быть выражена через скорости звука v_L и v_S (см. выше). Из сравнения формулы теории упругости для модуля объемного сжатия кубических кристаллов

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$$

с этим соотношением, представленным в виде

$$\rho\bar{v}^2 = \frac{C_{11} + 2C_{44}}{3},$$

следует, что при выполнении условий Коши $C_{12} = C_{44}$, когда между однородно деформированными областями кубической решетки действуют центральные силы, величина $\rho\bar{v}^2$ совпадает с модулем объемного сжатия $\rho\bar{v}^2 = B$. Во всех других случаях произведение $\rho\bar{v}^2$ отлично от B . Обозначим это произведение через K :

$$K = \rho\bar{v}^2. \quad (4)$$

Таким образом, величина K , во-первых, как и упругий модуль сдвига, выражается через плотность и квадрат скорости звука и, во-вторых, при выполнении условий Коши она совпадает с модулем объемного сжатия B .

Убедимся, что отношение B/K так же, как и в случаях других упругих модулей, является однозначной функцией коэффициента Пуассона.

Преобразовав уравнение Леонтьева (3)

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \left(\frac{B_A}{\rho v_S^2} \right) \frac{v_S^2}{\bar{v}^2} = \frac{3}{2} \left(\frac{B_A}{G} \right) \frac{3}{(v_L/v_S)^2 + 2}$$

и используя известные соотношения теории упругости [11]

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

в приближении $B_A \approx B$ приходим к следующей формуле:

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \right), \quad (5)$$

которая была получена ранее [2] из иных исходных посылок.

Сравнение выражений (3) и (5) с учетом обозначения (4) приводит к равенству, согласно которому отношение B/K является однозначной функцией коэффициента Пуассона,

$$\frac{B}{K} = \frac{1 + \mu}{2 - 3\mu}. \quad (6)$$

Эта формула получена с привлечением соотношений для кристаллов с кубическими решетками. Примечательно, что она оказывается применимой не только для кубических кристаллов, но и для кристаллов с другими решетками, а также для стеклообразных твердых тел (см. далее).

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 2–4, и для кристаллов [9] (рис. 2), и для стекол [12,13] (рис. 3,4, табл. 2) зависимость отношения B/K от $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ является линейной, причем в соответствии с равенством (6) прямые проходят через начало координат с наклоном, равным единице.

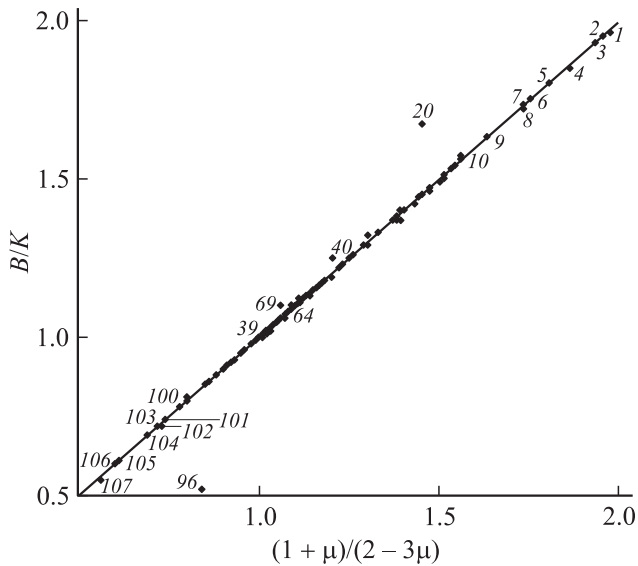


Рис. 2. Зависимость отношения B/K от функции коэффициента Пуассона $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ для кристаллических твердых тел. Использованы данные [9]. 1 — In, 2 — SrSO_4 , 3 — Au, 4 — AgCl, 5 — NaA тартрат, 6 — AgBr, 7 — Na тартрат, 8 — сегнетова соль, 9 — Pd, 10 — CdS, 20 — ZnO, 39 — CsBr, 40 — $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 69 — NaBr, 96 — Sr дигидрат, 100 — HIO_3 , 101 — турмалин, 102 — $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 103 — Fe_2O_3 , 104 — ZrSiO_4 , 105 — SiO_2 , 106 — алмаз, 107 — Be. Практически для всех 107 кристаллов из работы [9] данные ложатся на одну прямую.

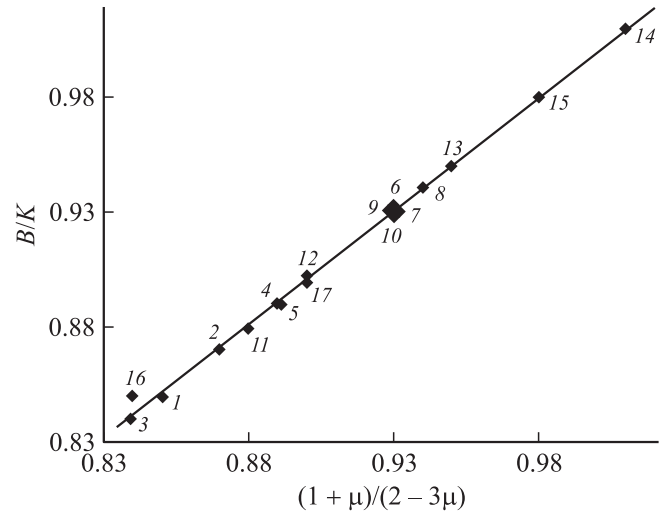


Рис. 3. Зависимость отношения B/K от функции коэффициента Пуассона $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ для натриевоалюмосиликатных стекол (номера точек соответствуют номерам стекол в табл. 1). Использованы данные [12].

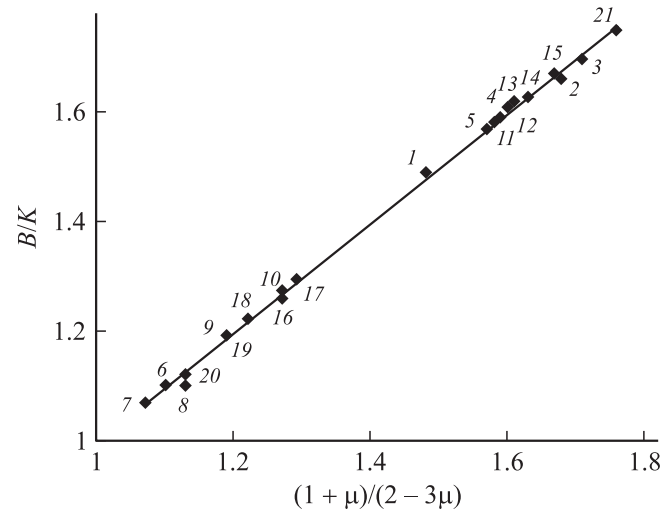


Рис. 4. Зависимость отношения B/K от функции коэффициента Пуассона $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ для сульфатно-фосфатных серебряных стекол. Использованы данные [13]. 1 — AgPO_3 , 2 — $(\text{Ag}_2\text{SO}_4)_{0.1}(\text{AgPO}_3)_{0.9}$, 3 — $(\text{Ag}_2\text{SO}_4)_{0.3}(\text{AgPO}_3)_{0.7}$, 4 — $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.1}(\text{AgPO}_3)_{0.9}$, 5 — $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.3}(\text{AgPO}_3)_{0.7}$, 6 — $(\text{Ag}_2\text{O})_{0.09}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.91}$, 7 — $(\text{Ag}_2\text{O})_{0.11}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.89}$, 8 — $(\text{Ag}_2\text{O})_{0.14}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.86}$, 9 — $(\text{Ag}_2\text{O})_{0.2}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.8}$, 10 — $(\text{Ag}_2\text{O})_{0.33}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.67}$, 11 — AgPO_3 , 12 — $(\text{AgI})_{0.11}(\text{AgPO}_3)_{0.89}$, 13 — $(\text{AgI})_{0.21}(\text{AgPO}_3)_{0.79}$, 14 — $(\text{AgI})_{0.31}(\text{AgPO}_3)_{0.69}$, 15 — $(\text{AgI})_{0.39}(\text{AgPO}_3)_{0.61}$, 16 — $(\text{Ag}_2\text{O})_{0.3}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.7}$, 17 — $(\text{AgI})_{0.1}((\text{Ag}_2\text{O})_{0.3}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.7})_{0.9}$, 18 — $(\text{AgI})_{0.2}((\text{Ag}_2\text{O})_{0.3}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.7})_{0.8}$, 19 — $(\text{AgI})_{0.6}((\text{Ag}_2\text{O})_{0.3}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.7})_{0.4}$, 20 — $(\text{AgI})_{0.2}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.2}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.8}$, 21 — $(\text{AgI})_{0.75}(\text{Ag}_2\text{MoO}_4)_{0.25}$.

Для кристаллических твердых тел использованы данные Андерсона [9] о величинах B , ρ , v_L , v_S и μ .

Таким образом, величине $K = \rho \bar{v}^2$ присущи общие признаки, характерные для упругих модулей. Кроме то-

Таблица 2. Усредненный модуль упругости и параметр Грюнайзена натриевоалюмосиликатных стекол (использованы данные [12])

№	Состав по синтезу, mol%			ρ , 10^{-3} kg/m ³	v_L , m/c	v_S , m/c	B , 10^{-8} Pa	μ	γ_D	K , 10^{-8} Pa
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂							
1	15	0	85	2.339	5430	3340	342	0.196	1.28	404
2	15	5	80	2.358	5570	3390	370	0.206	1.31	425
3	15	10	75	2.410	5697	3510	386	0.194	1.26	459
4	15	15	70	2.465	5737	3469	416	0.212	1.34	468
5	15	20	65	2.428	5850	3540	425	0.211	1.34	480
6	15	25	60	2.472	6000	3568	470	0.226	1.40	506
7	25	0	75	2.439	5280	3140	359	0.226	1.40	387
8	25	5	70	2.455	5480	3240	394	0.231	1.41	418
9	25	10	65	2.461	5610	3330	411	0.228	1.40	440
10	25	15	60	2.480	5640	3350	418	0.227	1.39	449
11	25	20	55	2.470	5680	3450	405	0.208	1.32	462
12	25	25	50	2.499	5790	3490	432	0.215	1.35	482
13	25	30	45	2.519	6026	3556	490	0.233	1.43	517
14	35	0	65	2.497	5340	3070	398	0.253	1.52	394
15	30	5	65	2.486	5500	3200	413	0.244	1.47	420
16	20	15	65	2.450	5670	3490	390	0.195	1.28	461
17	17.5	17.5	65	2.447	5746	3458	418	0.216	1.35	464

Таблица 3. Характеристики натриевосиликатных стекол (использованы данные [12])

Na ₂ O	SiO ₂	γ_D	K , 10^{-8} Па	μ
0	100	1.20	—	0.170
15	85	1.28	404	0.196
25	75	1.40	387	0.226
35	65	1.52	394	0.253

го, при определенном условии она совпадает с модулем объемного сжатия B . Поэтому на основе полученных выше результатов предлагаем ее назвать усредненным модулем объемного сжатия или просто усредненным модулем упругости.

Как видно из формулы Леонтьева (3), усредненный модуль объемной упругости K является функцией параметра Грюнайзена и адиабатического модуля объемного сжатия

$$K = \left(\frac{3}{2\gamma_D} \right) B_A. \quad (7)$$

Для ансамбля частиц с центральными силами взаимодействия выполняется условие Коши $K = B_A$, откуда параметр Грюнайзена равен $\gamma_D = 1.5$. Согласно уравнению (5), данному значению γ_D соответствует коэффициент Пуассона $\mu = 0.25$. Эти величины $\gamma_D = 1.5$ и $\mu = 0.25$ характерны для изотропных веществ с центральными силами взаимодействия частиц (в частности, для ряда квазиизотропных щелочно-галогидных кристаллов и стекол).

В табл. 3 приведены данные для кварцевого стекла SiO₂ и натриевосиликатных стекол Na₂O-SiO₂ [12]. При увеличении содержания окиси натрия Na₂O от 0

до 35 mol% в стеклах Na₂O-SiO₂ коэффициент Пуассона и параметр Грюнайзена возрастают соответственно от $\mu = 0.17$ и $\gamma_D = 1.2$ до значений $\mu = 0.25$ и $\gamma_D = 1.5$, присущих структурам с центральными силами взаимодействия частиц. Эти данные находятся в хорошем согласии с известным представлением о том, что при увеличении содержания ионов щелочных металлов R^+ (содержания R₂O) в щелочно-силикатных стеклах R₂O-SiO₂ возрастает степень ионности межатомных связей и происходит переход от сеточной структуры с направленными силами межатомного взаимодействия к преимущественно ионной изотропной разветвленной структуре с центральными силами взаимодействия ионов [12].

Поскольку усредненный модуль упругости K зависит от параметра Грюнайзена (7), представляет интерес исследование роли ангармонизма в деформации материалов.

Прежде всего в связи с формулой (5) возникает вопрос: почему коэффициент Пуассона (коэффициент поперечной деформации) оказывается однозначной функцией параметра Грюнайзена, который является сугубо нелинейной ангармонической величиной. Казалось бы, что коэффициент Пуассона как параметр линейной теории упругости не должен быть связан каким-либо образом с нелинейными неупругими свойствами твердых тел. Тем не менее из экспериментальных данных следуют вполне определенные корреляции между величиной μ и пластической деформацией стекол [14], между μ и температурой их размягчения [15], а также между μ и хрупкостью — характеристикой вязкости вблизи температуры стеклования [16]. Взаимосвязь между γ_D и μ в виде (5) находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными [2,17].

Поскольку коэффициент Пуассона определяется деформациями, происходящими во взаимно перпендику-

лярных направлениях, по-видимому, он выражает своеобразную зависимость μ от интенсивности развития процессов неупругости в реальном деформируемом теле [18].

При анализе взаимосвязи между коэффициентом Пуассона и параметром Грюнайзена может оказаться полезным привлечение модели Пинеда (Pineda) [19], в рамках которой успешно объясняются изменения упругих характеристик в опытах по структурной релаксации и по всестороннему сжатию металлических стекол.

Заключение

Произведение плотности на квадрат среднеквадратичной скорости волн деформации обладает свойствами, характерными для упругих модулей. Представляется, что имеются основания для названия этого произведения усредненным модулем объемного сжатия или усредненным модулем упругости. Новый параметр упругости может оказаться полезным при анализе роли ангармонизма в деформации материалов.

Список литературы

- [1] Беломестных В.Н. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 3. С. 14–19.
- [2] Беломестных В.Н., Теслева Е.П. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 140–142.
- [3] Сандитов Д.С., Мантатов В.В., Дармаев М.В., Сандитов Б.Д. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 3. С. 59–62.
- [4] Бодряков В.Ю., Повзнер А.А., Сафонов И.В. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 8. С. 69–78.
- [5] Сандитов Д.С., Машанов А.А., Дармаев М.В., Сандитов Б.Д. // Изв. вузов. Физика. 2009. № 3. С. 110–121.
- [6] Сандитов Д.С., Козлов Г.В. // ФХС. 1995. Т. 21. № 6. С. 549–564.
- [7] Леонтьев К.Л. // Акуст. журн. 1981. Т. 27. Вып. 4. С. 554–561.
- [8] Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994. 261 с.
- [9] Anderson O. // Physical Acoustics. Vol. III. Part B. Lattice Dynamics / Ed. by W.P. Mason. N.Y. and London: Academic, 1965. P. 62–121.
- [10] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Физматлит, 1962. 270 с.
- [11] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. 4-е изд. М.: Наука, 1987. 248 с.
- [12] Лившиц В.Я., Теннисон Д.Г., Гукасян С.Б., Костянин А.К. // ФХС. 1982. Т. 8. № 6. С. 688–696.
- [13] Saunders G.A. et al. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53. № 9. P. 5287–5300.
- [14] Сандитов Д.С., Мантатов В.В., Сандитов Б.Д. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 4. С. 150–152.
- [15] Сандитов Б.Д., Дармаев М.В., Сандитов Д.С., Мантатов В.В. // Деформация и разрушение материалов. 2008. № 4. С. 18–23.
- [16] Сандитов Д.С., Машанов А.А., Сандитов Б.Д., Мантатов В.В. // Деформация и разрушение материалов. 2008. № 6. С. 8–11.

- [17] Сандитов Д.С., Мантатов В.В., Сандитов Б.Д. // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 5. С. 947–951.
- [18] Кузьменко В.А. Новые схемы деформирования твердых тел. Киев: Наукова думка, 1973. 200 с.
- [19] Pineda E. // Phys. Rev. 2006. Vol. B73. P. 104109-1-104109-6.