

05.1;08

Акустический параметр Грюнайзена твердых тел

© В.Н. Беломестных

Филиал Томского политехнического университета, Юрга
E-mail: adm@ud.tpu.edu.ru

Поступило в Редакцию 9 июля 2003 г.

Получено выражение для параметра Грюнайзена γ_a твердых тел, в котором используются только скорости распространения упругих волн. Анализируется применение нового соотношения для определения γ металлов, ионных и ионно-молекулярных кристаллов.

Принципиально упругая нелинейность конденсированных сред и нелинейная акустика связаны через ангармонизм межатомного (межмолекулярного) взаимодействия. Для твердых тел мерой ангармоничности сил, действующих между атомами и молекулами, является параметр Грюнайзена γ . Он определяет целый ряд важных физических процессов (тепловое расширение, теплопроводность, поглощение звуковых волн, температурную зависимость упругих свойств), входит в уравнение состояния и отражает особенности фононного спектра кристалла [1]. В уравнении состояния Ми–Грюнайзена [1]

$$p = - \left(\frac{\partial E_0}{\partial V} \right)_T + \frac{\gamma}{V} (U - E) \quad (1)$$

микроскопический параметр Грюнайзена определяется выражением

$$\gamma = - \frac{d \ln v_j}{d \ln V} = - \frac{V}{v_j} \left(\frac{dv_j}{dV} \right)_T, \quad (2)$$

где p — давление, V — объем, v_j — частота, $E_0 = U_0 + \sum_{j=1}^{3N} hv_j$, U_0 — потенциальная энергия кристалла в состоянии равновесия, h — постоянная Планка.

В теории Дебая v_j определяются через скорость звуковых волн v

$$\frac{d \ln v_j}{d \ln V} = -\frac{1}{3} + \frac{d \ln v}{d \ln V}. \quad (3)$$

В твердом теле скорости распространения продольных (v_L) и поперечных (v_t) волн различны и, строго говоря, в уравнение состояния по Дебаю требуется ввести две постоянные Грюнайзена — γ_L и γ_t . Однако с достаточной точностью используют все же одну постоянную Грюнайзена γ_D , ограничиваясь одной частотой обрезания ν_D как для продольных, так и для поперечных мод. При этом уравнение Грюнайзена связывает γ_D с коэффициентом теплового расширения α , удельной теплоемкостью c_v , объемом V и сжимаемостью χ [1]:

$$\frac{\alpha}{\chi} = \gamma_D \rho c_v. \quad (4)$$

Уравнение Грюнайзена (4) используют для экспериментального определения γ_D , так как все остальные величины в нем поддаются непосредственному измерению. В физической акустике кристаллов экспериментально наиболее надежно измеряется адиабатический модуль всестороннего сжатия B^S , а в теплофизике — молярная теплоемкость при постоянном давлении C_p . Тогда уравнение Грюнайзена трансформируется к виду

$$\gamma_D = \frac{\beta B^S \mu}{C_p \rho}, \quad (5)$$

где β — температурный коэффициент объемного расширения, μ — молярная масса. Параметр γ_D , определяемый по (5), называют термодинамическим.

Идея настоящей работы заключается в том, что (5) может быть представлена исключительно через скорости распространения звуковых волн и, таким образом, параметр Грюнайзена может быть определен только по акустическим данным. Действительно, воспользуемся известной связью между упругими и акустическими характеристиками кристалла [2]

$$\rho v_L^2 = B^S + 4G/3, \quad \rho v_t^2 = G, \quad (6)$$

где G — модуль сдвига, и обоснованием зависимости скорости волн деформации в веществах от отношения теплоемкости к тепловому

Параметр Грюнайзена твердых тел

Элементы и соединения	Скорость звука, m/s		Параметр Грюнайзена	
	v_L	v_t	γ_a	γ_D
1	2	3	4	5
Ag	3686	1677	2.30	2.4 [1]; 2.4; 2.5 [4]
Al	6422	3235	1.98	2.34 [1]; 2.43 [5]; 2.11 [6]
Au	3361	1239	2.90	3.0 [1]; 2.80 [6]
Cu	4726	2298	2.09	2.00 [1]; 1.96; 1.9 [4]; 2.06 [6]
Ni	5894	3219	1.70	1.88; 2.2 [4]; 1.73 [6]
Pd	4954	1977	2.47	2.23; 2.4 [4]
Pb	2158	860	2.69	2.92 [6]
W	5233	2860	1.70	1.62; 1.7 [4]
Be	13003	8967	0.84	0.83 [6]
Co	5827	3049	1.85	1.87 ; 2.1 [4]
Mg	5898	3276	1.64	1.41 [5]
Fe	6064	3325	1.68	1.60; 1.68 [4]; 1.66 [5]
Pt	3960	1670	2.53	2.54; 3.3 [4]
Ta	4147	2039	2.06	1.73
Th	2900	1583	1.70	1.54
Y	4106	2383	1.48	1.25
Zn	4117	2350	1.54	2.00
U	3422	2105	1.29	1.62
LiF	7323	4518	1.26	1.34; 1.75 [7]
NaF	5666	3330	1.44	1.72 [7]
KF	4641	2587	1.63	1.45; 1.73 [7]
RbF	3948	2132	1.74	1.41 [7]
LiCl	5260	3058	1.48	1.52; 1.78 [7]
NaCl	4666	2755	1.42	1.62; 1.74 [7]; 1.46
KCl	4090	2312	1.58	1.60 [7]
RbCl	3077	1658	1.75	1.53 [7]
LiBr	3621	2072	1.53	1.70; 2.02 [7]
NaBr	3284	1885	1.52	1.56; 1.81 [7]
KBr	3075	1695	1.67	1.68; 1.58 [7]
RbBr	2591	1403	1.73	1.37; 1.50 [7]
LiI	2846	1608	1.58	2.22 [7]
NaI	2889	1639	1.56	1.90 [7]
KI	2623	1469	1.61	1.63; 1.72 [7]

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5
RbJ	2245	1198	1.78	1.41; 1.73 [7]
AgCl	3145	1207	2.79	2.02
AgBr	2845	1159	2.63	2.33
TlCl	2265	1153	1.94	2.60
TlBr	2133	1085	1.94	2.47
NaCN	3600	960	3.57	
KCN	3340	1170	3.04	
NaN ₃	3460	1350	2.75	4.25
NaClO ₃	4240	2380	1.65	1.36
NaClO ₄	3970	2200	1.65	
NaNO ₂	3880	2400	1.25	
NaNO ₃	4510	2580	1.53	
KBrO ₃	3280	1780	1.16	
NH ₄ ClO ₄	3800	2130	1.61	1.81

Примечания: 1. Значения скоростей взяты из [2,8–10]. 2. Параметр γ_D без ссылки на источник определен автором. Значения β , B^s , C_p и ρ при этом взяты из справочников [2,11–13].

расширению [3]

$$v_1^2 = \frac{3 C_p}{2 \beta \mu}, \quad (7)$$

где среднеквадратичная скорость

$$v_1 = \left(\frac{v_L^2 + 2v_t^2}{3} \right)^{1/2}.$$

Тогда параметр Грюнайзена и скорости звука образуют соотношение

$$\gamma_a = \frac{9(v_L^2 - 4v_t^2/3)}{2(v_L^2 + 2v_t^2)}. \quad (8)$$

Определяемый по (8) параметр Грюнайзена мы назвали акустическим. Сравним значения акустического и термодинамического параметров Грюнайзена при стандартных условиях ($T = 298.15$ К, $p = 1.013 \cdot 10^5$ Па).

Результаты, приведенные в таблице, показывают вполне удовлетворительное согласие между γ_a и γ_D для исследуемой группы веществ.

Здесь даже есть предмет для анализа. Так, например, кажутся несколько неожиданными, на первый взгляд, сравнительно высокие по значению параметры Грюнайзена для азиды натрия (NaN_3). Однако известно [14], что именно стандартные условия для данного азиды являются критическими, поскольку в окрестности $T_c = 292.7$ К (давление атмосферное) в его решетке происходит размытая структурная перестройка, приводящая, в частности, к λ -пику на кривой теплоемкости $C_p(T)$. Для веществ, параметр Грюнайзена которых разумно определяется формулой (8), появляется возможность только акустическим экспериментом изучать ориентационную зависимость γ , изменения параметра Грюнайзена при внешних энергетических воздействиях и другие аспекты.

Вместе с тем было бы наивно полагать непосредственную применимость (8) для определения γ всего разнообразия твердых тел. Предварительные исследования в этом направлении обнаруживают существенную разницу между γ_a и γ_D в ряде объектов. Сюда относятся, например, редкоземельные элементы, для которых γ_a в среднем в два раза превышает γ_D и, наоборот, элементы висмут, кадмий, цинк, для которых γ_a в среднем в 1.5 раза меньше γ_D . Правда, здесь опять можно отметить целые группы веществ, где γ_a/γ_D остается постоянным. Детали такого положения вещей требуют дополнительных исследований.

Список литературы

- [1] *Жирифалько Л.* Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975. 382 с.
- [2] *Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А.* Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник. Киев: Наук. думка, 1982. 286 с.
- [3] *Леонтьев К.Л.* // Акуст. ж. 1981. Т. 27. № 4. С. 554–561.
- [4] *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: ГИТТЛ, 1957. 523 с.
- [5] *Родионов К.П.* // ФММ. 1969. Т. 26. В. 6. С. 1120–1123.
- [6] *Urzendowski S.R., Guenther A.H.* // Int. Symp. Therm. Expans Solids. 1974. P. 256–277.
- [7] *Bansigir K.G.* // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. N 8. P. 4024–4026.
- [8] *Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона. Т. III. Ч.Б. Динамика решетки.* М.: Мир, 1968. 381 с.
- [9] *Беломестных В.Н.* Физико-химическая акустика кристаллов. Томск: Изд. ТРОЦа, 1998. 183 с.

- [10] Беломестных В.Н., Похолков Ю.П., Ульянов В.Л. и др. Упругие и акустические свойства ионных, керамических диэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников. Томск: STT, 2001. 226 с.
- [11] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. акад. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
- [12] Справочник химика / Изд. 3-е, испр. Т. 1, 2. Л.: Химия, 1971.
- [13] Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л.: Химия, 1977. 339 с.
- [14] Беломестных В.Н., Гринева М.Н., Шаров С.Р. // ЖФХ. 1981. Т. 55. В. 2. С. 503–505.