

Ангармонизм колебаний решетки и поперечная деформация кристаллических и стеклообразных твердых тел

© Д.С. Сандитов^{*,**}, В.В. Мантатов^{*}, Б.Д. Сандитов^{*}

^{*} Бурятский государственный университет,
Улан-Удэ, Россия

^{**} Отдел физических проблем Бурятского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук,
Улан-Удэ, Россия

E-mail: Sanditov@bsu.ru

(Поступила в Редакцию 12 марта 2008 г.
В окончательной редакции 3 июня 2008 г.)

Получены дополнительные данные, подтверждающие взаимосвязь между параметром Грюнайзена и коэффициентом Пуассона кристаллических и стеклообразных твердых тел. Высказано предположение о возможной зависимости отношения скоростей продольной и поперечной акустических волн от анггармонизма колебаний решетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-01-00071а).

PACS: 63.20.-e, 05.70.-a

1. Введение

В последнее время наблюдается заметный интерес к параметру Грюнайзена γ_D [1–6], который характеризует анггармонизм колебаний решетки и играет важную роль в физике твердого тела [7]. Величина γ_D определяется изменением частоты колебаний решетки в зависимости от изменения объема системы

$$\gamma_D = -\frac{d \ln \omega}{d \ln V} \quad (1)$$

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

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

Это соотношение выводится из уравнения состояния [7].

Усреднив частоту колебаний решетки, Леонтьев [8] непосредственно из определения γ_D (1) получил следующее уравнение для параметра Грюнайзена:

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

где B_A — адиабатический модуль объемного сжатия, ρ — плотность, v_k — средняя квадратичная скорость звука, которая не зависит от направления распространения волны и определяется скоростями продольной (v_L) и поперечной (v_S) звуковых волн

$$v_k^2 = \frac{v_L^2 + 2v_S^2}{3}. \quad (4)$$

Формула Леонтьева (3) ранее не сравнивалась с уравнением Грюнайзена (2) ни самим автором, ни дру-

гими исследователями. Она была использована лишь для установления взаимосвязи между скоростями звука и тепловыми свойствами кристаллов

$$\frac{C_V}{\beta V} = \frac{2}{3} \rho v_k^2 \quad (5)$$

Между тем преимущество формулы Леонтьева в сравнении с уравнением Грюнайзена заключается в том, что она дает возможность рассчитывать параметр Грюнайзена по доступным данным о плотности и об упругих характеристиках (v_k — среднеквадратичная скорость звука (4)).

Недавно на основе уравнения (2) и формул, связывающих упругие, тепловые и акустические характеристики кристалла, было установлено, что параметр Грюнайзена является функцией скоростей распространения акустических волн [1]

$$\gamma_a = \frac{3}{2} \left(\frac{3v_L^2 - 4v_S^2}{v_L^2 + 2v_S^2} \right) \quad (6)$$

и коэффициента поперечной деформации (коэффициента Пуассона) μ [2]

$$\gamma_2 = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \right), \quad (7)$$

где γ_a назван акустическим, а γ_2 — упругим параметром Грюнайзена. Примечательно то, что для многих металлов, ионных и молекулярных кристаллов значения γ_a и γ_2 в первом приближении вполне удовлетворительно согласуются с величиной термодинамического параметра Грюнайзена (2): $\gamma_a \approx \gamma_2 \approx \gamma_D$ [1,2].

Особенность соотношений (3), (6) и (7) заключается в том, что они связывают анггармоническую величину γ_D с гармоническими характеристиками вещества. Между

тем принято считать, что гармонические и ангармонические коэффициенты разложения в ряд потенциальной энергии решетки по деформации представляют собой независимые параметры (см. например, [9]).

В настоящей работе проведена проверка соответствия формулы Леонтьева (3) уравнениям Грюнайзена (2) и Беломестных–Теслевой (7). А также предлагается вывод соотношений (6) и (7) из несколько иных исходных посылок, чем в работах [1,2]. Обсуждается связь параметра Грюнайзена с коэффициентом Пуассона.

2. Сравнение формулы Леонтьева (3) с уравнениями Грюнайзена (2) и Беломестных–Теслевой (7)

В табл. 1 для кристаллов сопоставляются результаты расчета γ_D по уравнениям Грюнайзена (2) и Леонтьева

Таблица 1. Сопоставление результатов расчета параметра Грюнайзена γ_D по уравнениям Грюнайзена (2), Леонтьева (3) и Беломестных–Теслевой (7) для кристаллических твердых тел (использованы данные [2,10])

Кристалл	μ	γ_D		
		Леонтьев (3)	Грюнайзен (2)	Беломестных и Теслева (7)
Be	0.034	0.83	0.83	0.82
Fe	0.292	1.68	1.68	1.72
LiF	0.214	1.35	1.34	1.35
KI	0.265	1.60	1.63	1.57
KBr	0.283	1.67	1.68	1.67
Au	0.420	2.90	2.80	2.88
Pd	0.374	2.44	2.40	2.35
CaF ₂	0.301	1.66	1.63	1.78
Al	0.340	2.16	2.11	2.01
NaNO ₃	0.257	1.27	1.31	1.53
Ag	0.379	2.24	2.40	2.40
AgCl	0.409	2.77	2.02	2.73
AgBr	0.396	2.62	2.33	2.56
Ta	0.337	2.05	1.73	2.03
Co	0.357	1.85	2.10	2.16
NaClO ₃	0.270	1.61	1.37	1.60
Mg	0.270	1.64	1.41	1.60
Y	0.245	1.40	1.25	1.48
Th	0.254	1.61	1.40	1.52
RbBr	0.267	1.76	1.50	1.59
NaBr	0.270	1.65	1.56	1.60
NaCl	0.243	1.53	1.46	1.47
Al ₂ O ₃	0.223	1.42	1.34	1.38
LiCl	0.245	1.47	1.52	1.48
LiBr	0.256	1.53	1.70	1.53
NaF	0.234	1.44	1.57	1.43
CsBr	0.270	1.28	1.93	1.60
KCl	0.259	1.60	1.60	1.54

Примечание. Расчет по уравнениям (2) и (7) проведен Беломестных и Теслевой [2].

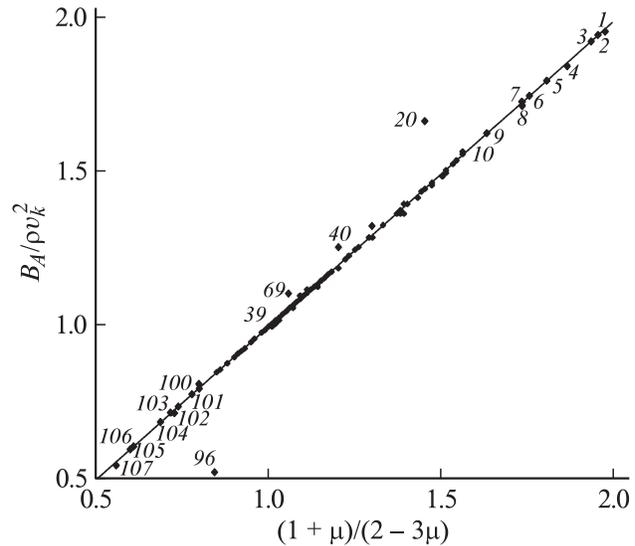


Рис. 1. Зависимость отношения $(B_A/\rho v_k^2)$ от функции коэффициента Пуассона $(1+\mu)/(2-3\mu)$ для кристаллических твердых тел. Использованы данные [10]. 1 — In, 2 — SrSO₄, 3 — Au, 4 — AgCl, 5 — NaA тартрат, 6 — AgBr, 7 — Na тартрат, 8 — сегнетова соль, 9 — Pd, 10 — CdS, 20 — ZnO, 39 — CsBr, 40 — Ba(NO₃)₂, 69 — NaBr, 96 — Sr дигидрат, 100 — HIO₃, 101 — турмалин, 102 — (CH₂)₆N₄, 103 — Fe₂O₃, 104 — ZrSiO₄, 105 — SiO₂, 106 — алмаз, 107 — Be.

ва (3). Данные о величинах ρ , B_A , v_L и v_S взяты из обзора Андерсона [10]. Значения γ_D по уравнению Грюнайзена были получены ранее Беломестных и Теслевой [2].

Как видно, соотношение Леонтьева (3) вполне удовлетворительно согласуется с уравнением Грюнайзена (2), что в свою очередь подтверждает справедливость равенства (5), вытекающего из этих выражений в приближении $B_T \approx B_A (C_P \approx C_V)$.

Сравнение формул Леонтьева (3) и Беломестных–Теслевой (7) приводит к выражению

$$\frac{B_A}{\rho v_k^2} = \frac{1+\mu}{2-3\mu}, \quad (8)$$

в соответствии с которым величины $(B_A/\rho v_k^2)$ и $(1+\mu)/(2-3\mu)$ должны быть равны. По крайней мере между ними должна существовать линейная корреляция.

По данным Андерсона [10] для кристаллических твердых тел был построен график в координатах $(B_A/\rho v_k^2) - (1+\mu)/(2-3\mu)$. Как и следовало ожидать, указанная зависимость линейна, причем в соответствии с равенством (8) наклон прямой равен единице (рис. 1). Из 107 кристаллов лишь для нескольких систем наблюдается отклонение от данной корреляции. В подписи к рис. 1 даны названия части кристаллов, исследованных Андерсоном. Таким образом, для кристаллических твердых тел формула Леонтьева (3) находится в удовлетворительном согласии с соотношением Беломестных–Теслевой (7) (табл. 1 и рис. 1).

Таблица 2. Параметр Грюнайзена натриево-алюмосиликатных стекол

№ n/n	Состав по синтезу, mol.%			$\rho \cdot 10^{-3}$, kg/m ³	v_L , m/s	v_s , m/s	$B_A \cdot 10^{-8}$, Па	μ	γ_D (3)	γ_D (7)
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂							
1	15	0	85	2339	5430	3340	342	0.196	1.28	1.27
2	15	5	80	2358	5570	3390	370	0.206	1.31	1.31
3	15	10	75	2410	5697	3510	386	0.194	1.26	1.26
4	15	15	70	2465	5737	3469	416	0.212	1.34	1.33
5	15	20	65	2428	5850	3540	425	0.211	1.34	1.33
6	15	25	60	2472	6000	3568	470	0.226	1.40	1.39
7	25	0	75	2439	5280	3140	359	0.226	1.40	1.39
8	25	5	70	2455	5480	3240	394	0.231	1.41	1.41
9	25	10	65	2461	5610	3330	411	0.228	1.40	1.40
10	25	15	60	2480	5640	3350	418	0.227	1.39	1.40
11	25	20	55	2470	5680	3450	405	0.208	1.32	1.32
12	25	25	50	2499	5790	3490	432	0.215	1.35	1.35
13	25	30	45	2519	6026	3556	490	0.233	1.43	1.42
14	35	0	65	2497	5340	3070	398	0.253	1.52	1.51
15	30	5	65	2486	5500	3200	413	0.244	1.47	1.47
16	20	15	65	2450	5670	3490	390	0.195	1.28	1.27
17	17.5	17.5	65	2447	5746	3458	418	0.216	1.35	1.35

Были построены аналогичные графики ($B_A/\rho v_k^2$) – $-(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ для неорганических стекол. Используются данные работ [11,12]. Как видно из рис. 2 и 3 (см. также табл. 2), для рассмотренных стекол зависимость (8) является линейной. Тангенс угла наклона прямых для натриево-алюмосиликатных, натриево-, калиево-силикатных стекол равен единице, а для литиево-силикатных стекол он заметно отличается от единицы (точки *a* на рис. 3). По-видимому, в общем случае для стеклообразных твердых тел в равенство (8) необходимо ввести эмпирический коэффициент A_1 , кото-

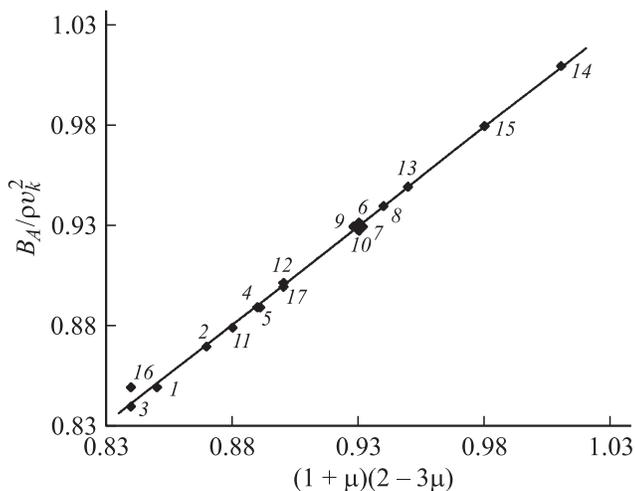


Рис. 2. Зависимость отношения ($B_A/\rho v_k^2$) от функции коэффициента Пуассона $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ для натриево-алюмосиликатных стекол (номера точек соответствуют номерам стекол в табл. 2).

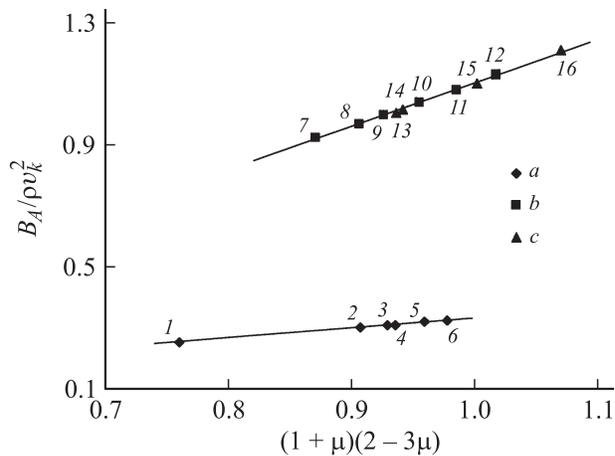


Рис. 3. Зависимость ($B_A/\rho v_k^2$) от $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ для щелочно-силикатных стекол. Используются данные справочника [12]. *a* – Li₂O–SiO (Li₂O, mol.%,: 1 – 10, 2 – 15, 3 – 20, 4 – 25, 5 – 30, 6 – 35); *b* – Na₂O–SiO₂ (Na₂O, mol.%,: 7 – 13, 8 – 16, 9 – 17, 10 – 20, 11 – 26, 12 – 30); *c* – K₂O–SiO₂ (K₂O, mol.%,: 13 – 15, 14 – 13, 15 – 20, 16 – 25).

рый не зависит от μ ,

$$\frac{B_A}{\rho v_k^2} = A_1 \left(\frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \right).$$

3. О природе коэффициента Пуассона и взаимосвязи между γ_D и μ

Поскольку параметр Грюнайзена тесно связан с коэффициентом Пуассона [1–6], желательно располагать

подробной информацией об этой величине. Однако в настоящее время нет полной ясности относительно природы коэффициента поперечной деформации твердых тел [13–19]. По определению коэффициент Пуассона равен отношению поперечной деформации тела $\varepsilon_z = \Delta d/d_0$ к его продольному удлинению $\varepsilon_x = \Delta l/l_0$ при одноосном растяжении: $\mu = -\varepsilon_z/\varepsilon_x$. Продольная деформация ε_x зависит главным образом от непосредственного сопротивления тела в направлении действия внешней силы, а поперечная деформация ε_z определяется свойством тела передавать внешнее воздействие в других направлениях. Последнее зависит от особенностей строения тела. По этой и другим причинам коэффициент Пуассона (несмотря на то что его величина изменяется в узких пределах) оказывается более структурно-чувствительной характеристикой, чем модуль упругости.

Заслуживает внимания исследование механического поведения системы из случайно упакованных сфер, взаимодействующих друг с другом в месте контакта двумя взаимно перпендикулярными силами: нормальной к плоскости контакта (центральной) $f_L = k_L x_L$ и тангенциальной (силой трения) $f_S = k_S x_S$, где k_L и k_S — нормальная и тангенциальная жесткости. Для такой системы коэффициент Пуассона определяется отношением тангенциальной и нормальной жесткостей $\lambda = k_S/k_L$ [17], и, следовательно, согласно (7), параметр Грюнайзена также является функцией λ

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

При $\lambda = 0$ имеем $\mu = 0.25$ и $\gamma_D = 1.5$, что соответствует ансамблю частиц с центральными силами. С ростом λ величины μ и γ_D уменьшаются.

По нашему мнению, количественной мерой отношения тангенциальной и нормальной жесткостей в определенной степени может служить отношение продольной и поперечной скоростей звука — (v_L/v_S) , входящее в формулы для коэффициента Пуассона и параметра Грюнайзена. Так, например, у золота со значительным ангармонизмом отношение скоростей звука равно $v_L/v_S = 2.7$, а у бериллия с низким ангармонизмом это отношение составляет 1.4. Ионный кристалл NaCl с центральными силами взаимодействия частиц занимает промежуточное положение между ними $v_L/v_S = 1.7$.

Параметр Грюнайзена является сугубо ангармонической величиной, поэтому в соответствии с равенством (6) необходимо предположить, что отношение скоростей продольной и поперечной звуковых волн (v_L/v_S) и, следовательно, коэффициент Пуассона как функция этого отношения (см. формулу (11)) зависят от ангармонизма — нелинейности силы межатомного взаимодействия. В связи с этим возникает мысль: может быть v_L и v_S в отдельности являются гармоническими величинами, а их отношение (v_L/v_S) — ангармонической величиной?

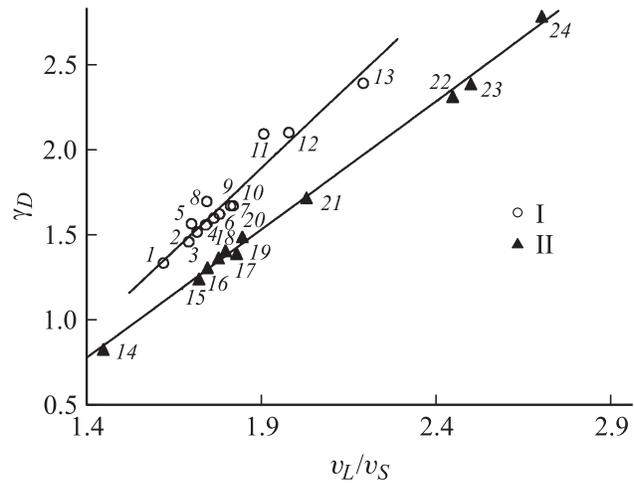


Рис. 4. Корреляция между параметром Грюнайзена γ_D и отношением скоростей звуковых волн (v_L/v_S) . Группа I: 1 — LiF, 2 — NaCl, 3 — LiCl, 4 — KCl, 5 — NaF, 6 — NaBr, 7 — LiBr, 8 — KBr, 9 — Fe, 10 — KI, 11 — Co, 12 — Al, 13 — Ag; группа II: 14 — Be, 15 — Y, 16 — NaNO₃, 17 — NaClO₃, 18 — Th, 19 — Mg, 20 — RbBr, 21 — Ta, 22 — AgBr, 23 — Pd, 24 — Au.

Как видно из рис. 4, между параметром Грюнайзена γ_D , определенным по уравнению (2), и отношением скоростей продольной и поперечной акустических волн (v_L/v_S) наблюдается линейная корреляция. При этом рассмотренные кристаллические твердые тела по отношению к данной зависимости делятся на две группы.

Тот факт, что μ связан с деформациями материала, происходящими во взаимно перпендикулярных направлениях, выражает, по-видимому, своеобразную зависимость μ от интенсивности развития процессов неупругости в деформируемом теле. Так, например, была установлена определенная взаимосвязь между коэффициентом Пуассона и пластической деформацией металлов при растяжении [15]. Значительным ангармонизмом ($\gamma_D \approx 2-3$) обладают такие мягкие и пластические материалы, как золото, серебро, свинец, медь, алюминий, характеризующиеся высокими значениями коэффициента Пуассона ($\mu \approx 0.34-0.42$), а низкий ангармонизм присущ бериллию $\gamma_D = 0.83$ с коэффициентом Пуассона $\mu = 0.034$. В ряде работ [20,21] установлена определенная связь между пластической деформацией твердых тел и параметром Грюнайзена.

Не так давно получен полимерный материал с отрицательным коэффициентом Пуассона $\mu = -0.7$ [17]. Это означает, что при одноосном растяжении стержня из такого материала происходит его поперечное расширение, а не сжатие.

Так что связь коэффициента поперечной деформации с параметром Грюнайзена не является единственным необычным явлением, касающимся коэффициента Пуассона.

4. Альтернативный вариант вывода соотношений (6) и (7)

Формулы Беломестных (6) и Беломестных–Теслевой (7) заслуживают дополнительных исследований, поскольку они находятся в согласии с экспериментальными данными, в частности, с уравнением Грюнайзена (2). Далее предлагается вывод этих соотношений из несколько иных исходных посылок, чем в работах [1,2].

Выразив модуль объемного сжатия B_T через модуль сдвига G и коэффициент Пуассона

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

уравнение Грюнайзена (2) представим в виде соотношения

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \left(\frac{\beta G V}{C_V} \right) \left(\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right). \quad (9)$$

Воспользуемся связью тепловых характеристик со среднеквадратичной скоростью звуковых волн (5). Подставив (5) в равенство (9) и принимая во внимание формулу модуля сдвига изотропных материалов $G = \rho v_S^2$, приходим к выводу о том, что параметр Грюнайзена для квазиизотропных тел является функцией коэффициента Пуассона и скоростей звука

$$\gamma_D = \frac{3v_S^2}{v_L^2 + 2v_S^2} \left(\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right). \quad (10)$$

Из соотношения (10) и известной формулы, связывающей коэффициент Пуассона со скоростями звука

$$\mu = \frac{2 - (v_L/v_S)^2}{2 - 2(v_L/v_S)^2}, \quad (11)$$

следует, что и параметр Грюнайзена оказывается функцией скоростей распространения продольных и поперечных акустических волн

$$\gamma_a = \frac{3}{2} \left[\frac{3(v_L/v_S)^2 - 4}{(v_L/v_S)^2 + 2} \right].$$

Полученное выражение совпадает с формулой Беломестных (6).

Подстановка в равенство (10) квадрата отношения скоростей звука из формулы (11)

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

приводит к формуле Беломестных и Теслевой (7)

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

Легко убедиться в том, что подстановка коэффициента Пуассона из соотношения (11) в выражение (7) приводит к равенству (6). Следовательно, формулы Беломестных (6) и Беломестных–Теслевой (7) фактически эквивалентны.

5. Заключение

Для кристаллических и стеклообразных твердых тел отношение модуля объемного сжатия к произведению плотности и квадрата средней квадратичной скорости звука является однозначной функцией коэффициента Пуассона. Этот факт и другие данные подтверждают тесную взаимосвязь между параметром Грюнайзена и коэффициентом Пуассона. Оценка параметра Грюнайзена по формуле Леонтьева из данных о плотности, модуле объемного сжатия и скоростях звука находится в согласии с результатами расчета по уравнению Грюнайзена. Предложен альтернативный вывод соотношения Беломестных–Теслевой, связывающего параметр Грюнайзена с коэффициентом Пуассона.

Список литературы

- [1] В.Н. Беломестных. Письма в ЖТФ **30**, 14 (2004).
- [2] В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева. ЖТФ **74**, 140 (2004).
- [3] В.Ю. Бодряков В.Ю., Повзнер А.А., И.В. Сафонов. ЖТФ **76**, 69 (2006).
- [4] В.Ю. Бодряков, А.А. Повзнер. ЖТФ **73**, 136 (2003).
- [5] Б.Д. Сандитов, Ш.Б. Цыдыпов, Д.С. Сандитов. Акуст. журн. **53**, 221 (2007).
- [6] Б.Д. Сандитов, М.В. Дармаев, Д.С. Сандитов, В.В. Мантатов. Высокомолекуляр. соединения А **49**, 1250 (2007).
- [7] Л. Жирифалько. Статистическая физика твердого тела. Мир, М. (1975). 382 с.
- [8] К.Л. Леонтьев. Акуст. журн. **27**, 554 (1981).
- [9] Г. Лейбфрид, В. Людвиг. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. ИЛ, М. (1963). 232 с.
- [10] O.L. Anderson. In: Physical acoustics / Ed. W.P. Mason. Academic, N.Y. (1965). V. 3. Pt B. P. 62.
- [11] В.Я. Лившиц, Д.Г. Теннисон, С.Б. Гукасян, А.К. Костянян. ФХС **8**, 688 (1982).
- [12] О.В. Мазурин, М.В. Стрельцина, Т.Н. Швайко-Швайковская. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Наука, Л. (1973). Т. 1. 444 с.
- [13] С.И. Микитишин. Физ.-хим. механика материалов **18**, 84 (1982).
- [14] W. Koster, H. Franz. Metallurgical Rev. **6**, 1 (1961).
- [15] И.И. Черкасов. ЖТФ **11**, 1834 (1952).
- [16] В.А. Кузьменко. Новые схемы деформирования твердых тел. Наук. думка, Киев (1973). 200 с.
- [17] Ал.Ал. Берлин, Л. Ротенбург, Р. Басэрт. Высокомолекуляр. соединения. Б **33**, 619 (1991).
- [18] В.В. Новиков, K.W. Wojciechowski. ФТТ **41**, 2147 (1999).
- [19] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости. Наука, М. (1965). 204 с.
- [20] В.Н. Шогенов, Г.В. Козлов, А.К. Микитаев. Высокомолекул. соединения. А **31**, 1766 (1989).
- [21] Б.Д. Сандитов, В.У. Новиков, Д.С. Сандитов. Деформация и разрушение материалов **5**, 39 (2006).