

## О параметре Грюнайзена кристаллов и стекол

© Д.С. Сандитов,<sup>1,2</sup> В.В. Мантатов,<sup>2</sup> М.В. Дармаев,<sup>1</sup> Б.Д. Сандитов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Бурятский государственный университет,  
670000 Улан-Удэ, Республика Бурятия, Россия

<sup>2</sup> Отдел физических проблем Бурятского научного центра СОРАН,  
670047 Улан-Удэ, Республика Бурятия, Россия  
e-mail: sanditov@bsu.ru

(Поступило в Редакцию 17 декабря 2007 г. В окончательной редакции 23 апреля 2008 г.)

Получены дополнительные данные, подтверждающие тесную связь между параметром Грюнайзена и коэффициентом Пуассона. Оценка параметра Грюнайзена по формуле Леонтьева из данных о плотности, модуле объемного сжатия и скорости звука находится в согласии с результатами расчета по уравнениям Грюнайзена и Беломестных–Теслевой.

PACS: 05.70.-a

### Введение. Формулы для расчетов

В последние годы наблюдается заметный интерес к параметру Грюнайзена  $\gamma_D$  [1–5], который входит в уравнение состояния и играет важную роль в физике твердого тела [6]. Величина  $\gamma_D$  выражает изменение частоты колебаний решетки в зависимости от изменения объема системы [6,7]

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

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

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

Это соотношение выводится из уравнения состояния Ми–Грюнайзена [6]. Значения частоты колебаний и их изменения различны для колебательных мод решетки, в частности для продольных и поперечных волн. Поэтому один из корректных способов применения зависимости (1) заключается в усреднении частоты, например, в выражении ее через параметр, величина которого не зависит от направления распространения волны.

Леонтьев [7] на основе теории упругости, молекулярной акустики и термодинамики выполнил усреднение частоты и из определения  $\gamma_D$  (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,  $\rho$  — плотность,  $v_k$  — средняя квадратичная скорость звука, которая не зависит от направления распространения волны и выражается через скорости продоль-

ных ( $v_L$ ) и поперечных ( $v_S$ ) звуковых волн

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

Формула Леонтьева (3) не сравнивалась с уравнением Грюнайзена (2). Она была использована для установления взаимосвязи между скоростью звука и тепловыми характеристиками кристаллов

$$\frac{C_V}{\beta V} = \frac{2}{3} \rho v_k^2, \quad (4)$$

которая находится в согласии с экспериментальными данными [7]. Представляет интерес непосредственное сопоставление уравнений Грюнайзена (2) и Леонтьева (3).

Недавно Беломестных и Теслевой [2] было показано, что величина  $\gamma_D$  для кристаллических твердых тел является однозначной функцией коэффициента Пуассона  $\mu$

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

Для многих металлов, ионных и молекулярных кристаллов оценка  $\gamma_D$  по этой формуле удовлетворительно согласуется с результатами расчета по уравнению Грюнайзена (2).

Особенность соотношений (3) и (5) заключается в том, что ангармонический параметр Грюнайзена оказывается связанным с гармоническими (линейными) характеристиками вещества. Между тем принято считать, что ангармонические и гармонические коэффициенты в разложении потенциальной энергии решетки по деформации являются независимыми параметрами.

Настоящая работа посвящена проверке соответствия формулы Леонтьева (3) уравнению Грюнайзена (2) и соотношению Беломестных и Теслевой (5) для ряда кристаллов и стекол. Рассмотрена взаимосвязь между параметром Грюнайзена и коэффициентом Пуассона.

**Таблица 1.** Сопоставление результатов расчета параметра Грюнайзена  $\gamma_D$  по различным уравнениям для кристаллических твердых тел (использованы данные [2,8])

Элементы и соединения	$\mu$	$\gamma_D$		
		Леонтьев (3)	Грюнайзен (2)	Беломестных и Теслева (5)
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 <sub>2</sub>	0.301	1.66	1.63	1.78
Al	0.340	2.16	2.11	2.01
NaNO <sub>3</sub>	0.257	1.27	1.31	1.53
Ag	0.379	2.24	2.40	2.40
ArCl	0.409	2.77	2.02	2.73
ArBr	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 <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 (5) выполнен Беломестных и Теслевой [2].

## Результаты расчетов и их обсуждение

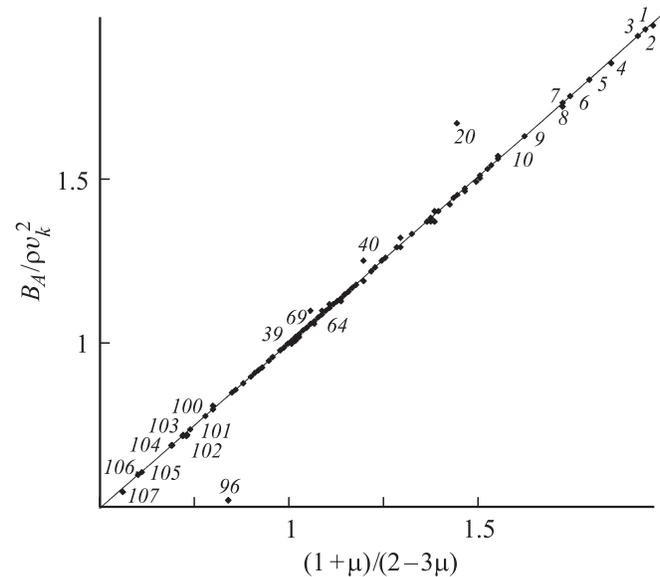
В табл. 1 сопоставляются результаты расчета  $\gamma_D$  по уравнениям Грюнайзена (2) и Леонтьева (3). Данные о величинах  $\rho$ ,  $B_A$ ,  $v_L$  и  $v_S$ , необходимые при применении формулы Леонтьева (3), взяты из обзорной работы Андерсона [8]. Значения  $\gamma_D$  по уравнению Грюнайзена (2) были 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 (4), вытекающего из этих уравнений в приближении  $B_T \approx B_A$  ( $C_P \approx C_V$ ).

Сравнение формул Леонтьева (3) и Беломестных–Теслевой (5) приводит к выражению

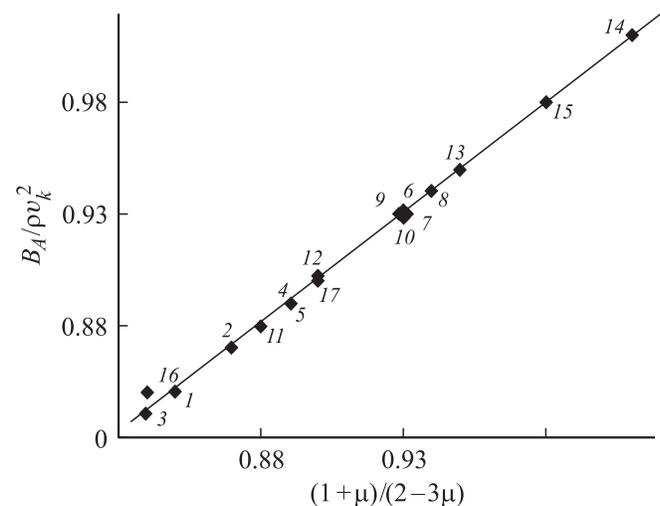
$$\frac{B_A}{\rho v_k^2} = \frac{1 + \mu}{2 - 3\mu}, \quad (6)$$

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

По данным Андерсона [8] 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 наклон прямой в соответствии с соотношением (6) равен единице (рис. 1). Из 107 кристаллов лишь для нескольких систем наблюдается отклонение от данной корреляции. В подписи к рис. 1 даны названия для части кристаллов,



**Рис. 1.** Зависимость отношения  $(B_A/\rho v_k^2)$  от функции коэффициента Пуассона  $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$  для кристаллических твердых тел. Используются данные [8]. 1 — In, 2 — SrSO<sub>4</sub>, 3 — Au, 4 — AgCl, 5 — NaA тартрат, 6 — AgBr, 7 — Na тартрат, 8 — сегнетовая соль, 9 — Pd, 10 — CdS, 20 — ZnO, 39 — CsBr, 40 — Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 69 — NaBr, 96 — Sr дигидрат, 100 — HIO<sub>3</sub>, 101 — турмалин, 102 — (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, 103 — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 104 — ZrSiO<sub>4</sub>, 105 — SiO<sub>2</sub>, 106 — алмаз, 107 — Be.



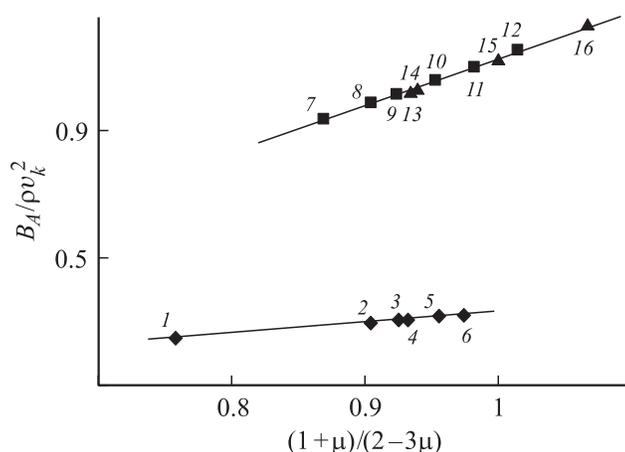
**Рис. 2.** Зависимость отношения  $(B_A/\rho v_k^2)$  от функции коэффициента Пуассона  $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$  для натриевоалюмосиликатных стекол (номера точек соответствуют номерам стекол в табл. 2). Используются данные [9].

**Таблица 2.** Параметр Грюнайзена натриевоалюмосиликатных стекол (использованы данные [9])

№	Состав по синтезу, mol.%			$\rho \cdot 10^{-3}$ kg/m <sup>3</sup>	$v_L$ , m/s	$v_S$ , m/s	$B_A \cdot 10^{-8}$ , Pa	$\mu$	$\gamma_D$ , (3)	$\gamma_D$ , (5)
	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>							
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	6600	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

исследованных Андерсоном [8]. Таким образом, формула Леонтьева (3) находится в удовлетворительном согласии с соотношением Беломестных–Теслевой (5) (табл. 1, рис. 1), что подтверждает тесную взаимосвязь между параметром Грюнайзена и коэффициентом Пуассона.

Были построены аналогичные графики  $(B_A/\rho v_k^2) - (1 + \mu)/(2 - 3\mu)$  для неорганических стекол. Используются данные работ [9,10]. Как видно из рис. 2 и 3, для рассмотренных стекол данная зависимость является линейной, тангенс угла наклона прямых для натриево-, калиево- и литиево- силикатных (рис. 3) и натриевоалюмосиликатных стекол (рис. 2) равен единице, а для литиево- силикатных стекол он заметно отличается от единицы (рис. 3).



**Рис. 3.** Зависимость  $(B_A/\rho v_k^2)$  от  $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$  для щелочно-силикатных стекол. Используются данные справочника [10].  $\blacklozenge$  — Li<sub>2</sub>O–SiO (Li<sub>2</sub>O, mol.%, 1 — 10, 2 — 15, 3 — 20, 4 — 25, 5 — 30, 6 — 35);  $\blacksquare$  — Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub> (Na<sub>2</sub>O, mol.%, 7 — 13, 8 — 16, 9 — 17, 10 — 20, 11 — 26, 12 — 30);  $\blacktriangle$  — K<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub> (K<sub>2</sub>O, mol.%, 13 — 15, 14 — 13, 15 — 20, 16 — 25).

Следовательно, в общем случае для стеклообразных твердых тел в равенство (6) необходимо внести эмпирический коэффициент пропорциональности  $A_1$ , который не зависит от  $\mu$

$$\frac{B_A}{\rho v_k^2} = A_1 \frac{1 + \mu}{2 - 3\mu}. \quad (7)$$

Взаимосвязь между параметром Грюнайзена и коэффициентом Пуассона обсуждалась в ряде работ [1–5,11,12]. Однако природа такой взаимосвязи остается неясной. В отличие от формулы (5) Сандитовым и Мантатовым [12] было предложено несколько иное соотношение

$$\gamma_D = A \left( \frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right), \quad (8)$$

где коэффициент  $A$  для твердых тел одного структурного типа является практически постоянной величиной. Установлено, что множитель  $A$  для квазизотропных твердых тел является функцией скоростей распространения продольных и поперечных звуковых волн [5]

$$A = \frac{3}{(v_L/v_S)^2 + 2}. \quad (9)$$

Подстановка в это равенство квадрата отношения скоростей звука из известной формулы, связывающей коэффициент Пуассона со скоростями звука

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

приводит к зависимости  $A(\mu)$

$$A = \frac{3}{2} \left( \frac{1 - 2\mu}{2 - 3\mu} \right), \quad (10)$$

с учетом которой уравнение (8) переходит в формулу Беломестных и Теслевой (5)

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

Следовательно, выражения (5) и (8) оказываются фактически тождественными, хотя они получены, вообще говоря, разными способами [2,5,12]. При изменении  $\mu$  числитель и знаменатель в соотношении (10) меняются симбатно. Поэтому величина  $A$  остается практически постоянной для твердых тел одного типа.

## Заключение

Для ряда стекол и кристаллов отношение модуля объемного сжатия к произведению плотности и средней квадратичной скорости звука оказывается однозначной функцией коэффициента Пуассона. Предложена альтернативная трактовка формулы Беломестных–Теслевой (5), связывающей параметр Грюнайзена с коэффициентом Пуассона.

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

## 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] Бодряков В.Ю., Повзнер А.А., Сафонов И.В. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 2. С. 69–78.
- [4] Сандитов Б.Д., Цыдыпов Ш.Б., Сандитов Д.С. // Акуст. журн. 2007. Т. 53. № 4. С. 221–226.
- [5] Сандитов Б.Д., Дармаев М.В., Сандитов Д.С., Мантатов В.В. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 6. С. 1250–1256.
- [6] Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела, М.: Мир, 1975. 382 с.
- [7] Леонтьев К.Л. // Акуст. журн. 1981. Т. 27. № 4. С. 554–561.
- [8] Anderson O. // Physical Acoustics. Vol. III. Pt B. Lattice Dynamics / Ed. by W.P. Mason. N.Y.–London: Academic, 1965. P. 62–121.
- [9] Лившиц В.Я., Теннисон Д.Г., Гукасян С.Б., Костянян А.К. // ФХС. 1982. Т. 8. № 6. С. 688–696.
- [10] Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.Н. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Т. 1. Л.: Наука, 1973. 444 с.
- [11] Сандитов Д.С., Козлов Г.В. // ФХС. 1995. Т. 21. № 6. С. 549–578.
- [12] Сандитов Д.С., Мантатов В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 869–874.