

Взаимосвязь ангармонизма и поперечной деформации квазиизотропных поликристаллических тел

© В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева

Юргинский технологический институт (филиал) Томского политехнического университета,
652050 Юрга, Кемеровская область, Россия
e-mail: adm@ud.tpu.edu.ru; belka150@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 13 января 2004 г.)

На основе ранее полученного выражения для акустического параметра Грюнайзена предложено новое соотношение, связывающее этот параметр с коэффициентом Пуассона.

В работе [1] предложена связь между средним значением параметра Грюнайзена γ , характеризующего меру ангармоничности межатомных сил, и скоростями звука (продольной v_L , поперечной v_t) в изотропной пространственно неограниченной упругой среде

$$\gamma_1 = \frac{9}{2} \left(\frac{v_L^2 - 4v_t^2/3}{v_L^2 + 2v_t^2} \right). \quad (1)$$

Параметр Грюнайзена γ_1 , определяемый по (1), был назван акустическим. В настоящей статье указанный подход получил развитие и привел к новому, весьма важному соотношению между параметром Грюнайзена и коэффициентом Пуассона σ (коэффициент поперечной деформации), который характеризует стремление материала сохранять в процессе упругой деформации свой первоначальный объем и по определению равен

$$\sigma = -\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = -\frac{(\Delta d/d)}{(\Delta l/l)}, \quad (2)$$

где $\varepsilon' = (\Delta d/d)$ — относительное поперечное сужение образца с поперечным размером d ; $\varepsilon = (\Delta l/l)$ — относительное продольное удлинение образца длиной l при нагрузке.

Воспользуемся известными формулами, связывающими v_L и v_t с модулем Юнга E , плотностью вещества ρ и коэффициентом Пуассона σ [2],

$$v_L = \sqrt{\frac{E(1-\sigma)}{\rho(1+\sigma)(1-2\sigma)}}, \quad v_t = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\sigma)}}. \quad (3)$$

Модифицируем (1) и (3) и выразим γ и σ как функции аргумента $x^2 (x = v_L/v_t)$

$$\gamma = \frac{9x^2 - 12}{2x^2 + 4}, \quad \sigma = \frac{x^2 - 2}{2x^2 - 2}. \quad (4)$$

Тогда для параметра Грюнайзена получим простую связь с коэффициентом Пуассона (назовем в данном случае параметр Грюнайзена упругим и обозначим γ_2)

$$\gamma_2 = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \sigma}{2 - 3\sigma} \right). \quad (5)$$

Краткий анализ выражения (5) показывает, что 1) при значениях коэффициента Пуассона для реальных поликристаллических тел от 0.05 до 0.46 [3] параметр Грюнайзена находится в интервале 0.85–3.53, что соответствует экспериментальным данным (см. таблицу); 2) при выполнении соотношения Коши (между однородно деформированными областями кубической решетки действуют центральные силы), когда $c_{12} = c_{44}$ и $\sigma = 0.25$, параметр Грюнайзена $\gamma_2 = 1.5$; 3) нижний предел значений коэффициента Пуассона ($\sigma = -1$) соответствует „гармоническому“ твердому телу ($\gamma_2 = 0$); 4) максимально возможное положительное значение коэффициента Пуассона стремится к 0.67 и в таком материале ангармонизм стал бы бесконечно большим; 5) интересный случай $\sigma = 0$ (изменение продольного размера образца не сопровождается поперечной деформацией) соответствует параметру Грюнайзена $\gamma = 0.75$; 6) в случае $\sigma = 0.5$ (в процессе упругого деформирования объем тела сохраняется постоянным) $\gamma = 4.5$, эту величину можно принять за реальное предельное значение параметра Грюнайзена.

Практическую ценность полученной формулы проверим (как это делалось и в [1]) путем сравнения γ_2 с термодинамическим значением параметра γ_D , считающимся экспериментальным [4],

$$\gamma_D = \frac{\beta V^S \mu}{C_p \rho}, \quad (6)$$

где β — температурный коэффициент объемного расширения, V^S — адиабатический модуль всестороннего сжатия (объемной упругости), μ — молярная масса, C_p — молярная теплоемкость при постоянном давлении.

Результаты такого сравнения для металлов, простых и сложных соединений приведены в таблице. Коэффициенты Пуассона взяты из литературных и оригинальных источников [4–11], причем в отдельных случаях использовались крайние значения σ по данным разных авторов. Значения термодинамического параметра γ_D (кроме отмеченных звездочкой) имеются в работах [12–18].

Для большинства приведенных в таблице веществ наблюдается хорошее согласие между γ_2 и γ_D , что свидетельствует в пользу практической значимости соотношения (5). Поскольку коэффициент Пуассона σ может быть определен как непосредственно из измерений

Сопоставление упругого и термодинамического параметров Грюнайзена (стандартные условия: $T = 298.15 \text{ K}$, $p = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$)

Элементы и соединения	Коэффициент Пуассона	Параметры Грюнайзена		γ_2/γ_D
		γ_2	γ_D	
Ag	0.379	2.40	2.4	1.00
Al	0.340	2.01	2.11	0.95
Au	0.420	2.88	2.8	1.03
Cu	0.350	2.13	2.06	1.03
Ni	0.277	1.64	1.73	0.95
	0.33	1.98	2.2	0.90
Pd	0.374	2.35	2.4	0.98
Pb	0.405	2.68	2.92	0.92
W	0.283	1.67	1.7	0.98
Be	0.034	0.82	0.83	0.99
Co	0.357	2.16	2.1	1.03
Mg	0.270	1.60	1.41	1.13
Fe	0.292	1.72	1.68	1.02
Pt	0.390	2.51	2.54	0.99
Ta	0.337	2.03	1.73*	1.17
Th	0.254	1.52	1.40*	1.09
Y	0.245	1.48	1.25*	1.18
U	0.230	1.41	1.62*	0.87
LiF	0.214	1.35	1.34	1.01
LiCl	0.245	1.48	1.52	0.97
LiBr	0.256	1.53	1.70	0.90
LiI	0.265	1.81	2.22	0.82
NaF	0.240	1.45	1.72	0.84
	0.234	1.43	1.57	0.91
NaCl	0.243	1.47	1.46	1.01
NaBr	0.270	1.60	1.56	1.03
NaI	0.274	1.62	1.90	0.85
	0.250	1.50	1.59	0.94
KF	0.274	1.62	1.73	0.94
KCl	0.259	1.54	1.60	0.96
KBr	0.283	1.67	1.68	0.99
KI	0.265	1.57	1.63	0.96
RbF	0.276	1.63	1.41	1.16
RbCl	0.268	1.59	1.53	1.04
RbBr	0.267	1.59	1.50	1.06
RbI	0.309	1.83	1.73	1.06
CsF	0.318**	1.89	1.49	1.27
CsCl	0.264	1.57	1.98	0.80
CsBr	0.270	1.60	1.93	0.83
CsI	0.265	1.57	2.00	0.79
AgCl	0.409	2.73	2.02*	1.35
AgBr	0.396	2.56	2.33*	1.10
NH ₄ ClO ₄	0.271	1.54	1.81*	0.85
NaClO ₃	0.270	1.60	1.37*	1.17
NaClO ₄	0.278	1.64	1.56*	1.05
KClO ₄	0.296	1.75	1.64*	1.07
NaNO ₃	0.257	1.53	1.31*	1.17
KNO ₃	0.331	1.98	1.95*	1.02
CaF ₂	0.224	1.38	1.55*	0.89
	0.301	1.78	1.63*	1.09
Al ₂ O ₃	0.223	1.38	1.34*	1.03

Примечание. Параметры Грюнайзена со звездочкой γ_D^* получены авторами по формуле (6). Коэффициент Пуассона для CsF (σ^{**}) определен нами из констант упругости монокристалла фторида цезия (измеренных Хауссюлем [18]) по методу Фохт-Ройс-Хилла [5].

продольной и поперечной деформации, так и косвенно, помимо (3), из упругих модулей (например, через модули Юнга и сдвига [2]), то область использования нового соотношения (5) может быть значительно шире ранее полученного (1). Естественно, что в случае справедливости (5) для самого коэффициента Пуассона появляется дополнительная возможность определения, если известен параметр Грюнайзена вещества

$$\sigma = \frac{4/3\gamma - 1}{2\gamma + 1}. \quad (7)$$

Область применения (5) требует дополнительных исследований. Уже сейчас можно отметить, что без соответствующего корректива расчет по новой формуле дает, например, для лантаноидов (редкоземельных металлов) значения γ_2 , существенно отличающиеся от величин термодинамических параметров Грюнайзена γ_D . Причины такого расхождения находятся, возможно, в несогласованности между истинными значениями коэффициента Пуассона и их величинами из косвенных измерений (по данным работы [19] различия могут достигать несколько сотен процентов). Не исключено также, что определяющую роль в этом вопросе может играть то, насколько очевидной является связь между коэффициентом Пуассона и показателями m и n , которые определяют потенциалы притяжения и отталкивания атомов в уравнении Ми для зависимости потенциальной энергии частиц в твердом теле U от расстояния r

$$U = -Ar^{-m} + Br^{-n}.$$

Со времен Грюнайзена связь между модулем всестороннего сжатия (сжимаемостью), атомным объемом и энергией U с использованием показателей m и n анализировалась неоднократно [5,13,20], а то же самое в отношении модуля сдвига и коэффициента Пуассона в [21]. Одним из итогов такого анализа оказалось предположение о том, что уравнение Ми несправедливо для веществ с аномально большим отношением осей кристаллической решетки c/a . Однако автору [22] в рамках кинетической теории удалось объяснить кратность эмпирически установленных коэффициентов в подобных взаимосвязях для кристаллов с разным типом структуры.

Подведем итог. Получена формула, по которой просто и однозначно связаны две важные характеристики твердых тел. Для представленных веществ в основном наблюдается хорошее согласие между упругим (по нашей терминологии) и термодинамическим параметрами Грюнайзена. Формула (5) приводит к разумным предельным значениям γ и σ . Необходимы дальнейшие исследования по применению (5).

Список литературы

- [1] Беломестных В.Н. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 3. С. 14–19.
- [2] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. 4-е изд. М.: Наука, 1987. 248 с.

- [3] *Микитишин С.Я.* // Физ.-хим. механика материалов. 1982. Т. 18. № 3. С. 84–88.
- [4] *Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А.* Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1982. 286 с.
- [5] *Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона. Т. III. Ч. Б. Динамика решетки. М.: Мир, 1968. 381 с.*
- [6] *Беломестных В.Н.* Физико-химическая акустика кристаллов. Томск: Изд-во ТРОЦ, 1998, 183 с.
- [7] *Беломестных В.Н., Похолков Ю.П., Ульянов В.Л.* и др. Упругие и акустические свойства ионных, керамических диэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников. Томск: СТТ, 2001. 226 с.
- [8] *Беломестных В.Н., Беломестных Л.А.* // Тез. докл. Междунар. конф. „Всесибирские чтения по математике и механике“. Т. 2 Механика. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1997. С. 189–190.
- [9] *Беломестных В.Н., Ульянов В.Л.* // Тр. III Междунар. конф. „Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение“. Т. 2. Александров: Изд-во ВНИИСИМС, 1997. С. 22–34.
- [10] *Беломестных В.Н., Карпова Е.М., Хроленко Е.П.* и др. // Тез. докл. V Междунар. конф. „Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение“. Александров: Изд-во ВНИИСИМС, 2001. С. 145–147.
- [11] *Беломестных В.Н., Ефимова Е.М., Теслева Е.П.* // Материалы IV Междунар. научно-техн. конф. „Динамика систем, механизмов и машин“. Омск: Изд-во ОмГТУ, 20027 Кн. 1. С. 350–353.
- [12] *Жирифалько Л.* Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975. 382 с.
- [13] *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: ГИТТЛ, 1957. 523 с.
- [14] *Родионов К.П.* // ФММ. 1969. Т. 26. № 6. С. 1120–1123.
- [15] *Urzendowski S.R., Guenther A.H.* // Intern. Symp. Therm. Expan Solids. 1974. P. 256–277.
- [16] *Bansigir K.G.* // J. Appl. Phys. 1968. Vol. 39. N 8. P. 4024–4026.
- [17] *Воробьев А.А.* Механические и тепловые свойства щелочно-галлоидных монокристаллов. М.: Высшая школа, 1968. 270 с.
- [18] *Haussühl S.* // Z. Kristallogr. 1973. Vol. 138. S. 177–183.
- [19] *Иванов Г.Н., Лебедев Т.А.* // Тр. ЛПИ. 1964. № 236. С. 38–46.
- [20] *Бацанов С.С.* // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 9. С. 1144–1149.
- [21] *Немилов С.В.* // ДАН СССР. 1968. Т. 181. № 6. С. 1427–1429.
- [22] *Ощерин Б.Н.* // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. Вып. 10. С. 2622–2623.