

О параметре Грюнайзена кристаллов и стекол

© Д.С. Сандитов,^{1,2} В.В. Мантатов,² М.В. Дармаев,¹ Б.Д. Сандитов¹

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

² 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 γ_D [1–5], который входит в уравнение состояния и играет важную роль в физике твердого тела [6]. Величина γ_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 β , 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 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 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 γ_D для кристаллических твердых тел является однозначной функцией коэффициента Пуассона μ

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

Для многих металлов, ионных и молекулярных кристаллов оценка γ_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 γ_D по различным уравнениям для кристаллических твердых тел (использованы данные [2,8])

| Элементы и соединения | μ | γ_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 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 |
| 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 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 (5) выполнен Беломестных и Теслевой [2].

Результаты расчетов и их обсуждение

В табл. 1 сопоставляются результаты расчета γ_D по уравнениям Грюнайзена (2) и Леонтьева (3). Данные о величинах ρ , B_A , v_L и v_S , необходимые при применении формулы Леонтьева (3), взяты из обзорной работы Андерсона [8]. Значения γ_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,

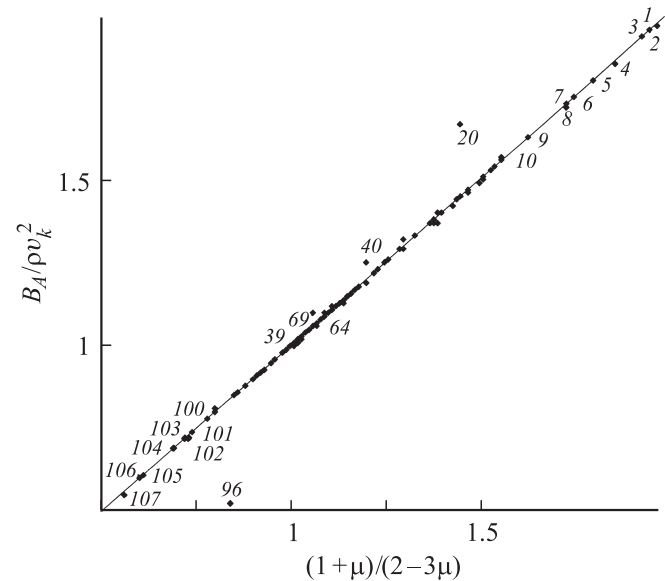


Рис. 1. Зависимость отношения $(B_A/\rho v_k^2)$ от функции коэффициента Пуассона $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ для кристаллических твердых тел. Используются данные [8]. 1 — In, 2 — SrSO₄, 3 — Au, 4 — AgCl, 5 — NaA тартрат, 6 — AgBr, 7 — Na тартрат, 8 — сегнетовая соль, 9 — Pd, 10 — CdS, 20 — ZnO, 39 — CsBr,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

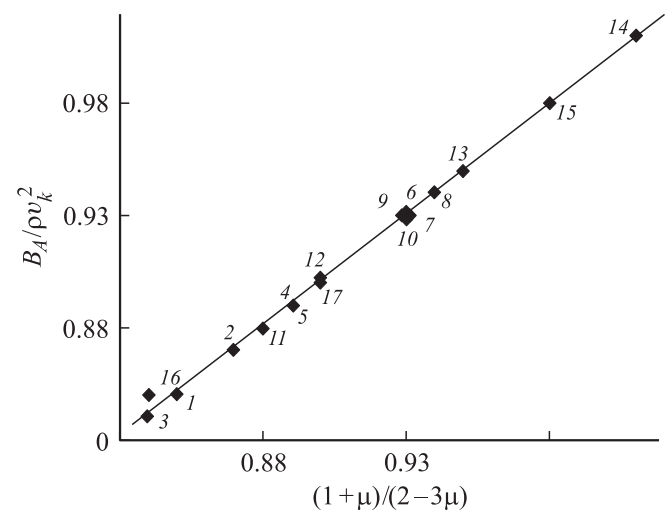


Рис. 2. Зависимость отношения $(B_A/\rho v_k^2)$ от функции коэффициента Пуассона $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ для натриевоалюмосиликатных стекол (номера точек соответствуют номерам стекол в табл. 2). Используются данные [9].

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

| № | Состав по синтезу, mol.% | | | $\rho \cdot 10^{-3}$ kg/m ³ | v_L , m/s | v_s , m/s | $B_A \cdot 10^{-8}$, Pa | μ | γ_D , (3) | γ_D , (5) |
|----|--------------------------|--------------------------------|------------------|---|----------------|----------------|-----------------------------|-------|---------------------|---------------------|
| | 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 | 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-, калиевосиликатных (рис. 3) и натриевоалюмосиликатных стекол (рис. 2) равен единице, а для литиевосиликатных стекол он заметно отличается от единицы (рис. 3).

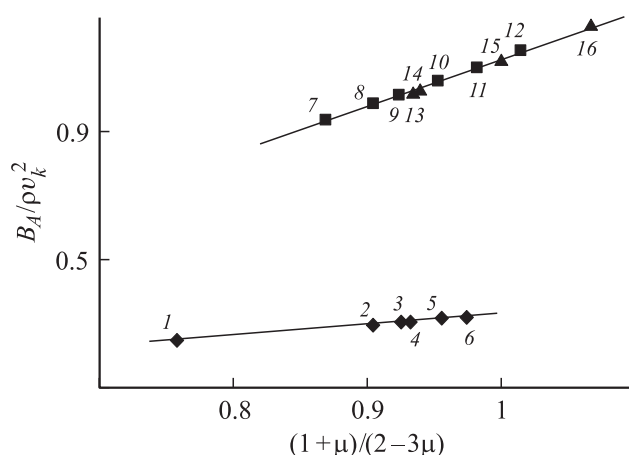


Рис. 3. Зависимость $(B_A/\rho v_k^2)$ от $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ для щелочно-силикатных стекол. Используются данные справочника [10]. \blacklozenge — Li₂O–SiO (Li₂O, mol.%, 1 — 10, 2 — 15, 3 — 20, 4 — 25, 5 — 30, 6 — 35); \blacksquare — Na₂O–SiO₂ (Na₂O, mol.%, 7 — 13, 8 — 16, 9 — 17, 10 — 20, 11 — 26,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

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

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 μ 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.