УДК 539.3:539.89

КОЭФФИЦИЕНТ ПУАССОНА И ПАРАМЕТР ГРЮНАЙЗЕНА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В.Н. Беломестных*, Е.П. Теслева**

*Томский политехнический университет. E-mail: belka150@yandex.ru
**Филиал Томского политехнического университета, г. Юрга. E-mail: adm@ud.tpu.edu.ru

Получены соотношения, связывающие скорости звука или коэффициент Пуассона с параметром Грюнайзена твердых тел. Дан анализ применения этих формул для определения параметра Грюнайзена ряда металлов, ионных и ионно-молекулярных соединений.

Введение

В изучении поведения твердого тела при изменении его линейных и/или объемных размеров важная роль принадлежит двум характеристикам материалов – коэффициенту Пуассона σ и параметру Грюнайзена γ. Первый из них (σ) характеризует стремление материала сохранять в процессе упругой деформации свой первоначальный объем и по определению равен [1, 2]

$$\sigma = -\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = -\frac{(\Delta d/d)}{(\Delta l/l)}, \qquad (1)$$

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. Для реальных упругих тел, увеличивающих свой объем при растяжении и уменьшающих при сжатии, величина σ может лежать только в пределах от 0 до 0,5 [3]. Практически для большинства материалов коэффициент Пуассона находится еще в более узком интервале: от 0,2 до 0,4 [4]. Однако по современным представлениям диапазон возможных значений коэффициента Пуассона существенно расширен за оба предела: σ может быть и отрицательным ($\sigma < 0$), и больше 0,5 [5–11]. При этом установлено, что отрицательные значения коэффициента Пуассона характерны для кристаллов, обладающих большим фактором анизотропии, а также сформулировано необходимое для $\sigma < 0$ условие – тангенциальная жесткость в точке контакта взаимодействующих частиц должна быть больше нормальной жесткости. Модель твердого тела с $0 > \sigma > 0,5$ предполагает микроэлемент среды с вращательной степенью свободы. Отрицательные значения σ соответствуют материалам, расширяющимся при растяжении (сужающимися при сжатии) и наблюдаются у некоторых интерметаллидов с промежуточной валентностью, для которых константа упругости $c_{12} < 0$ [12].

Непосредственные измерения σ материалов по (1) в последние годы уступили место косвенным методам его определения по величинам скоростей распространения звука или модулям упругости. Однако следует при этом проводить предварительные исследования на предмет полной справедливости расчетных соотношений для коэффициента Пуассона данной группы веществ [3]. В отношении металлов это было сделано в работе [3], а для ионных и ионно-молекулярных кристаллов в [13–15]. Среди известных расчетных соотношений для σ в случае его косвенного определения были рекомендованы два:

$$\sigma = \frac{x^2-2}{2(x^2-1)}, \quad \left(x = \frac{\upsilon_L}{\upsilon_t}\right), \qquad (2)$$

где υ_L – скорость распространения продольных упругих волн в "неограниченной" среде, υ_t – скорость распространения поперечных упругих волн, и

$$\sigma = \frac{E}{2G} - 1, \qquad (3)$$

где E – модуль Юнга, G – модуль сдвига. Формула (2) не требует знания плотности вещества ρ, а упругие модули E и G являются сравнительно легко определяемыми величинами. Тем не менее, ни (2), ни (3) заранее не гарантируют получения истинного значения коэффициента Пуассона для конкретного вещества. Следовательно, как справедливо призывают авторы работы [3], к имеющимся в литературе справочным величинам σ следует относиться осторожно, по крайней мере, критически.

Одним из путей решения проблемы адекватного определения коэффициента Пуассона косвенными методами является установление новых зависимостей между σ и некоторыми другими характеристиками твердого тела, отражающими свойства реального материала и особенности его деформации. Среди набора подобных характеристик вещества обращает внимание так называемый параметр Грюнайзена γ, который, подобно σ, широко используется для описания свойств кристалла, зависящих от его объема [15]:

$$\gamma = -\frac{d\ln\nu_j}{d\ln V} = -\frac{V}{\nu_j}\left(\frac{d\nu_j}{dV}\right), \qquad (4)$$

где ν_j – собственные частоты твердого тела. Параметр Грюнайзена является мерой ангармоничности сил, действующих между атомами (молекулами) твердого тела. Его среднее значение для большинства металлов и простых соединений находится в пределах от 1,0 до 3,0 (в гармоническом приближении $\gamma = 0$), а основным соотношением для экспериментального определения является уравнение (закон, формула) Грюнайзена [16]:

$$\frac{\alpha}{\chi} = \frac{\gamma c_V}{V}, \qquad (5)$$

где α – коэффициент теплового расширения, χ – объемная сжимаемость, c_V – теплоемкость при постоянном объеме.

В литературе уже известны попытки сопоставить коэффициент Пуассона с параметром Грюнайзена, например, в [6] получена формула

$$1-2\sigma=\frac{E\alpha V}{\gamma c_V}, \quad (6)$$

зависимость по которой хорошо согласуется с экспериментальными данными (коэффициент корреляции 0,97). Однако (6) требует знания пяти параметров и этим мало отличается от уравнения Грюнайзена (5).

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы получить более упрощенную, чем в (6) связь между σ и γ, желательно без использования других параметров вещества. Ниже приводится вариант достижения указанной цели с кратким анализом результатов применения полученного соотношения.

Теория

Уравнению Грюнайзена (5) придадим более удобный для преобразования вид

$$\gamma=\frac{\beta B^T}{\rho c_V}, \quad (7)$$

где β – температурный коэффициент объемного расширения, а B^T – изотермический объемный модуль всестороннего сжатия ($B^T=1/\chi$). В физической акустике кристаллов экспериментально наиболее надежно определяются адиабатический модуль всестороннего сжатия B^S, модуль сдвига G, а в теплофизике – удельная (молярная) теплоемкость при постоянном давлении $c_p\,(C_p)$. Поэтому в (7) перейдем от B^T, c_V к B^S, c_p, используя известную связь

$$B^T \cdot c_p = B^S \cdot c_V. \quad (8)$$

Кроме этого, по формулам теории упругости для изотропной пространственно неограниченной упругой среды, связывающим акустические и упругие характеристики твердого тела [2, 4]

$$\rho\upsilon_L^2=B^S+4/3\cdot G,\ \rho\upsilon_t^2=G, \quad (9)$$

можно получить соотношение между параметром Грюнайзена и скоростями распространения упругих волн

$$\gamma=\frac{\beta}{c_p}\left(\upsilon_L^2-4/3\cdot\upsilon_t^2\right). \quad (10)$$

Воспользуемся понятием среднеквадратичной скорости по примеру работы [17]

$$\upsilon_{кв}=\left(\frac{\upsilon_L^2+2\upsilon_t^2}{3}\right)^{1/2} \quad (11)$$

и тем, что

$$\mu\upsilon_{кв}^2=\frac{3}{2}\frac{C_p}{\beta}, \quad (12)$$

μ – молярная масса, как показано там же. Тогда выражение для γ становится функцией одного параметра x

$$\gamma=\frac{9}{2}\frac{x^2-4/3}{x^2+2}. \quad (13)$$

В свою очередь коэффициент Пуассона σ также является функцией этого же параметра, см. (2). Объединяя (13) и (2), получаем новые соотношения, позволяющие определять γ при известном σ, и наоборот:

$$\gamma=\frac{3}{2}\frac{(1+\sigma)}{(2-3\sigma)}, \quad (14)$$

$$\sigma=\frac{4/3\gamma-1}{2\gamma+1}. \quad (15)$$

Итак, степень ангармонизма колебаний атома у положения равновесия (γ) определяет механизм поперечной деформации (σ) (другое название коэффициента Пуассона – коэффициент поперечной деформации [3]). Оценим выводы нашей теории в контексте практических значений σ и γ. При значениях $0{,}2<\sigma<0{,}4$ по формуле (14) имеем интервал $1{,}29<\gamma<2{,}63$, что соответствует наиболее часто встречающимся экспериментальным величинам параметра Грюнайзена. Для кристаллов, в которых выполняется соотношение Коши (между однородно деформированными областями решетки действуют центральные силы, $c_{12}=c_{44}$, $\sigma=0{,}25$), $\gamma=1{,}5$. При $\sigma=0$ (продольное удлинение не сопровождается поперечным сжатием) $\gamma=0{,}75$. Значение $\sigma=-1$ соответствует "гармоническому" кристаллу ($\gamma=0$). Наконец, максимально возможное положительное значение $\sigma\cong0{,}67$ достигалось бы в условиях "беспредельного" ангармонизма ($\gamma\to\infty$). Таковы первые выводы по полученным соотношениям (14) и (15).

Акустический, упругий и термодинамический параметры Грюнайзена твердых материалов

Рассмотрим практический аспект проблемы. За основу анализа возьмем рабочие возможности формулы (14) (для формулы (15) все оценки будут тождественны). Заключение о практической способности (неспособности) формулы (14) будем строить на основе сравнения значения параметра Грюнайзена, вычисленного по этой формуле (назовем его упругим параметром Грюнайзена и обозначим $\gamma_{уп}$) с термодинамическим параметром Грюнайзена γ_{tg}, формула (7), считающимся в литературе экспериментальным. Кроме этого, получим по формуле (13) значения параметра Грюнайзена из скоростей звука (назовем его акустическим и обозначим $\gamma_{ак}$). Формула (13) в нашем выводе оказалась промежуточной, однако она имеет вполне самостоятельное значение (выше мы указывали, что значения коэффициента Пуассона могут быть получены разными методами, в том числе отнюдь не акустическими). Все необходимые сведения для проведенных расчетов и последующего анализа по трем классам веществ (элементы, ионные и ионно-молекулярные соединения) представлены в таблице.

Из акустических свойств веществ, приведенных в таблице (υ_L, υ_t), в литературе отсутствуют сведения только для CsF. Эти данные мы получили методом Фохт-Ройс-Хилла [2, 4] из констант упругости

Таблица. *Скорости звука, коэффициенты Пуассона и параметры Грюнайзена неорганических веществ при стандартных условиях*

Элементы и соединения	Скорость звука, м/с		Отношение квадратов скоростей, x^2	Коэффициент Пуассона σ	Параметр Грюнайзена		
	υ_L	υ_t			$\gamma_{ак}$, ур. (13)	$\gamma_{уп}$, ур. (14)	γ_{tg}, ур. (7)
1	2	3	4	5	6	7	8
Ag	3686	1677	4,831	0,379	2,30	2,40	2,4 [16] 2,4; 2,5 [18]
Al	6422	3235	3,941	0,340	1,98	2,01	2,34 [16] 2,43 [19] 2,11 [20]
Au	3361	1239	7,359	0,42	2,90	2,88	2,80
Cu	4726	2298	4,229	0,35	2,09	2,13	2,00 [16] 1,96 [18] 2,06 [20]
Ni	5894	3219	3,353	0,277	1,70	1,64	1,88 [18] 1,73 [20]
Pd	4954	1977	5,400	0,374	2,47	2,35	2,4 [18]
Pt	3960	1670	5,623	0,39	2,53	2,51	2,54
W	5233	2860	3,348	0,283	1,70	1,35	1,62 [18]
Be	13003	8967	2,103	0,034	0,84	0,82	0,83 [20]
Co	5827	3049	3,652	0,357	1,85	2,16	1,87; 2,1 [18]
Mg	5898	3276	3,241	0,270	1,64	1,60	1,41 [19]
Fe	6064	3325	3,326	0,292	1,68	1,72	1,68 [18] 1,66 [19]
U	3422	2105	2,674	0,23	1,29	1,60	1,62
Th	2900	1583	3,356	0,254	1,70	1,52	1,40
Y	4106	2383	2,969	0,245	1,48	1,48	1,25
Pb	2158	860	6,30	0,372	2,69	2,33	2,92
LiF	7323	4518	2,627	0,200	1,26	1,29	1,34 [21]
LiCl	5260	3058	2,959	0,245	1,48	1,48	1,52 [21]
LiBr	3621	2072	3,054	0,256	1,53	1,53	1,70 [21]
LiI	2846	1608	3,132	0,265	1,58	1,81	2,22 [21]
NaF	5666	3330	2,895	0,24	1,44	1,45	1,72 [21]
NaCl	4666	2755	2,869	0,243	1,42	1,47	1,46 [21]
NaBr	3284	1885	3,035	0,27	1,52	1,60	1,56 [21]
NaI	2889	1639	3,107	0,274	1,56	1,62	1,90 [21]
KF	4641	2587	3,218	0,274	1,63	1,62	1,73 [21]
KCl	4090	2312	3,130	0,259	1,58	1,54	1,60 [21]
KBr	3075	1695	3,291	0,283	1,67	1,67	1,68 [21]
KI	2623	1469	3,188	0,265	1,61	1,57	1,63 [21]
RbF	3948	2132	3,429	0,276	1,74	1,63	1,41 [21]
RbCl	3077	1658	3,444	0,268	1,75	1,59	1,53 [21]
RbBr	2591	1403	3,411	0,267	1,73	1,70	1,50 [21]
RbI	2245	1198	3,512	0,309	1,78	1,83	1,73 [21]
CsF	2803	1520	3,395	0,251	1,72	1,72	
CsCl	2840	1680	2,858	0,264	1,41	1,43	
CsBr	2695	1546	3,039	0,253 0,270	1,52	1,49 1,41	
CsI	2214	1299	2,674	0,251 0,265	1,29	1,50 1,57	

1	2	3	4	5	6	7	8
AgCl	3145	1207	8,789	0,409	2,79	2,73	2,02
AgBr	2845	1159	8,827	0,396	2,63	2,56	2,33
TlCl	2265	1153	3,869	0,326	1,94	1,16	2,60
TlBr	2133	1085	3,700	0,321	1,94	1,18	2,47
CuCl	3795	1540	6,077	0,402	2,64	2,65	
CuBr	3310	1435	5,311	0,384	2,45	2,45	
NH_4Cl	4457	2497	3,186	0,271 0,252	2,18	1,41 1,49	
NH_4Br	3116	1745	3,189	0,278 0,259		1,64 1,54	
NaCN	3600	960	14,083		3,57		
KCN	3340	1170	8,241	0,42	3,04	2,88	
CsCN	2290	970	5,567		2,52		
LiN_3	5610	3000	3,497		1,77		
NaN_3	3460	1350	6,567		2,75		4,25
KN_3	4500	2430	3,429		1,74		
RbN_3	3610	1890	3,650		1,84		
CsN_3	3010	1650	3,327		1,68		
$NaClO_3$	4240	2380	3,174	0,279 0,311	1,65	1,65 1,23	1,36
$NaBrO_3$	3880	2190	3,139	0,266 0,278	1,58	1,57 1,64	
$NaNO_2$	3880	2400	2,614		1,25		
$NaNO_3$	4510	2580	3,056		1,53		
$Pb(NO_3)_2$	3361	1530	4,825	0,359	2,30	2,21	
NH_4ClO_4	3800	2130	3,183		1,61		1,81

Примечание: Скорости звука, коэффициенты Пуассона и средние значения термодинамического параметра Грюнайзена γ_{tg} взяты из работ [2, 4, 13–16, 18–23]. Значения γ_{tg} без ссылки на источник определены авторами по формуле (7). Для некоторых веществ приведены два крайних значения коэффициента Пуассона по литературным источникам

c_{ij} монокристалла фторида цезия, измеренных Хауссюлем методом дифракции света на ультразвуке [23]. Необходимые для расчета γ_{tg} некоторых веществ значения β, C_p, B^s и ρ взяты нами из справочников [4, 24–26]. Как показывают результаты таблицы, между $\gamma_{ак}$, $\gamma_{уп}$, с одной стороны, и γ_{tg}, с другой стороны, наблюдается хорошее согласие (для отдельных веществ отклонения между акустическими (упругими) и термодинамическими параметрами Грюнайзена составляют 10...15 %, что находится в пределах разброса данных по υ_L, υ_t, σ, β, B^s, и ρ для одного и того же материала, полученных разными авторами). Проверка предложенных в настоящей работе соотношений на веществах, не включенных в таблицу, требует дополнительных экспериментальных сведений либо по их акустическим, либо по упругим свойствам, а также знания комплекса теплофизических характеристик для них и плотности (молярного объема). В дальнейшем авторы предполагают расширить список веществ для проверки взаимосвязи между коэффициентом Пуассона и параметром Грюнайзена.

Заключение

На основе закона Грюнайзена развита теория, позволяющая определять средние значения параметра Грюнайзена твердых тел как через скорости распространения упругих волн, так и через коэффициент Пуассона. Новые расчетные соотношения проверены для ряда металлов, простых и сложных неорганических соединений. Получено хорошее согласие с термодинамическими значениями параметра Грюнайзена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физический энциклопедический словарь. Гл. ред. А.М. Прохоров. – М.: Научное изд-во "Большая Росс. Энциклопедия", 1995. – 928 с.
2. Беломестных В.Н., Похолков Ю.П., Ульянов В.Л., Хасанов О.Л. Упругие и акустические свойства ионных, керамических диэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников. – Томск: Изд-во "STT", 2001. – 226 с.
3. Иванов Г.П., Лебедев Т.А. О физическом смысле коэффициента Пуассона // Труды Ленингр. политехн. ин-та им. М.И. Калинина. – 1964. – № 236. – С. 38–46.

4. Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник. Под ред. академика АН УССР И.Н. Францевича. – Киев: Наукова думка, 1982. – 288 с.
5. Кузьменко В.А. Новые схемы деформирования твердых тел. – Киев: Наукова думка, 1973. – 199 с.
6. Микитишин С.Я. К вопросу взаимосвязи коэффициента Пуассона с другими характеристиками чистых металлов // Физ.-хим. механика материалов. – 1982. – Т. 18. – № 3. – С. 84–88.
7. Wojciechowski K.W., Branka A.C. Negative Poisson ratio in a two-dimensional "isotropic" solid // Phys. Rev. A. – 1989. – V. 40. – № 12. – P. 7222–7225.
8. Светлов И.Л., Кривко А.И., Епишин А.И., Самойлов А.И., Одинцев И.Н. Ориентационная зависимость коэффициента Пуассона никелевого сплава с монокристаллической структурой // Метал. монокристаллы / АН СССР. Ин-т металлургии. – М., 1990. – С. 196–200.
9. Берлин Ал.Ал., Ротенбург Л., Басэрст Р. Структура изотропных материалов с отрицательным коэффициентом Пуассона // Высокомолек. соедин. Б. – 1991. – Т. 33. – № 8. – С. 619–621.
10. Dmitriev S.V., Shigenari T., Abe K. Poisson ratio beyond the limits of the elasticity theory // J. Phys. Soc. Jap. – 2001. – V. 70. – № 5. – P. 1431–1432.
11. Vasiliev A.A., Dmitriev S.V., Ishibashi Y., Shigenari T. Elastic properties of a two – dimensional model of crystals containing particles with rotational degrees of freedom // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 65. – № 9. – P. 094101/1–094101/7.
12. Баланкин А.С. Упругие свойства сверхпроводников со структурой A15 // Физика низких температур. – 1988. – Т. 14. – № 4. – С. 339–347.
13. Беломестных В.Н., Беломестных Л.А. Коэффициент Пуассона неорганических материалов с комплексными ионами // Всесибирские чтения по математике и механике: Тез. докл. Междунар. конф. – Т. 2. Механика. Под ред. В.И. Зинченко и др. – Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1997. – С. 189–190.
14. Беломестных В.Н., Карпова Е.М., Хроленко Е.П., Ульянов В.В. Физико-механические и физико-химические свойства сложных кристаллов из результатов акустических экспериментов и известных соотношений – взаимосвязей // Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение: Тез. докл. V Междунар. конф. – Александров: ВНИИСИМС, 2001. – С. 145–147.
15. Беломестных В.Н., Ефимова Е.М., Теслева Е.П. Динамический коэффициент Пуассона неорганических материалов // Динамика систем, механизмов и машин: Матер. IV Междунар. научно-техн. конф. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2002. – Кн. 1. – С. 350–353.
16. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. – М.: Мир, 1975. – 382 с.
17. Леонтьев К.Л. О связи упругостных и тепловых свойств веществ // Акуст. ж. – 1981. – Т. 27. – № 4. – С. 554–561.
18. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: ГИТТЛ, 1957. – 523 с.
19. Родионов К.П. Зависимость параметра Грюнайзена твердого тела от давления // Физика металлов и металловедение. – 1969. – Т. 26. – № 6. – С. 1120–1123.
20. Urzendowski S.R., Guenther A.H. The combination of thermal and ultrasonic data to calculate Grueneisen ratios and various thermodynamic functions // Int. Symp. Therm. Expans. Solids. – 1974. – P. 256–277.
21. Bansigir K.G. Evaluation of the Grueneisen constant // J. Appl. Phys. – 1968. – V. 39. – № 8. – P. 4024–4026.
22. Беломестных В.Н. Физико-химическая акустика кристаллов. – Томск: Изд-во ТРОЦа, 1998. – 183 с.
23. Haussuehl S. Elastische und thermoelastische Konstanten von Caesiumfluorid und Ammoniumjodid // Z. Kristallogr. – 1973. – B. 138. – S. 177–183.
24. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. акад. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
25. Справочник химика. Изд. 3-е, испр. Т. 1, 2. – Л.: Химия, 1971.
26. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. – Л.: Химия, 1977. – 339 с.

УДК 535.36

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРОВ И ФОРМЫ РАССЕИВАЮЩЕГО ОБЪЕМА НА РАДИАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕНОСА ИЗЛУЧЕНИЯ

Б.В. Горячев, С.Б. Могильницкий

Томский политехнический университет
E-mail: msb@tpu.ru

В работе исследуется перенос излучения в рассеивающих объемах различной формы. Изменение тела яркости рассеивающего объема анализируется с помощью коэффициента асимметрии. Данный коэффициент является информативной и чувствительной характеристикой, позволяющей достаточно точно оценить распределение рассеянной радиации.

Расчет углового распределения яркости излучения (поля яркости), рассеянного пространственно ограниченным объектом, является составной частью исследований переноса излучения в дисперсных средах [1, 2]. Получение подробной информации о таких полях сопряжено с определенными трудностями как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. В связи с этим, имеет смысл ввести некий интегральный параметр, позволяющий оценить конфигурацию поля рассеянной радиации. В теории рассеяния конфигурацию поля излучения обычно определяют с помощью тела яркости в слу-