

УДК 534.2

ПОПЕРЕЧНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ И НЕЛИНЕЙНОСТЬ СИЛЫ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТВЁРДЫХ ТЕЛ

Д. С. Сандитов

Представлено академиком РАН А.А. Берлиным 30.10.2018 г.

Поступило 07.11.2018 г.

На данном этапе приходится допускать зависимость коэффициента Пуассона (параметра теории упругости) от нелинейности силы межатомного взаимодействия и ангармонизма колебаний решётки (параметра Грюнайзена). Такая зависимость следует из экспериментальных данных и находит обоснование в рамках существующих теоретических разработок, прежде всего модели БРБ (Берлина–Ротенбурга–Басерста). На примере однозначной связи коэффициента Пуассона m с параметром Грюнайзена обсуждается взаимосвязь линейных (гармонических) и нелинейных (ангармонических) свойств твёрдых тел.

Ключевые слова: ангармонизм, коэффициент Пуассона, аморфные полимеры, стёкла.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5652486134-38>

Цель настоящего сообщения — на примере однозначной связи коэффициента Пуассона с параметром Грюнайзена обсудить взаимосвязь линейных (гармонических) и нелинейных (ангармонических) свойств твёрдых тел.

Коэффициент Пуассона μ , который иногда называют коэффициентом поперечной деформации, равен отношению поперечной деформации тела к его продольному удлинению при одноосном растяжении: $\mu = -(\Delta r/r) / (\Delta l/l)$. У изотропных твёрдых тел разрешённые значения μ заключены в интервале [1]: $-1 \leq \mu \leq 0,5$. Как видим, теоретически возможно существование отрицательного коэффициента поперечной деформации $\mu < 0$, т.е. $\Delta r > 0$ — поперечное расширение тела при одноосном растяжении, что, вообще говоря, противоречит здравому смыслу.

Тем не менее в последнее время найдены изотропные тела с отрицательным коэффициентом Пуассона [2–5]. Наряду с этим необычным явлением обнаружена другая “аномалия”, а именно, однозначная связь μ с параметром Грюнайзена γ_D , характеризующим нелинейность силы межатомного взаимодействия и ангармонизм колебаний решётки [6–9].

*Бурятский государственный университет, Улан-Удэ
Институт физического материаловедения
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Улан-Удэ*

E-mail: sanditov@bsu.ru

Эти и другие вопросы, касающиеся физического смысла коэффициента Пуассона, остаются до конца не решёнными [3, 9, 10–15].

Среди теоретических разработок, посвящённых данной проблеме, на наш взгляд, заслуживает особого внимания подход Берлина, Ротенбурга и Басерста [2, 3], где предложена модель случайно упакованных сфер, взаимодействующих друг с другом в месте контакта двумя видами сил: перпендикулярных к плоскости контакта (центральных сил) и тангенциальных (сил трения), действующих по касательной к данной плоскости. Назовём её моделью БРБ. Предполагается, что нормальные f_n и тангенциальные f_t силы пропорциональны соответствующим смещениям x_n и x_t (линейное приближение):

$$f_n = a_n x_n, \quad f_t = a_t x_t,$$

где a_n и a_t — нормальная и тангенциальная жёсткости соответственно. Из модели БРБ следует, что коэффициент Пуассона определяется отношением этих жёсткостей $\lambda = a_t / a_n$ [2]

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

При $\lambda = 0$ ($a_n \gg a_t$) имеем $\mu = 0,25$, что соответствует ансамблю частиц с центральными силами. С ростом λ величина μ уменьшается и при $\lambda = 1$ $\mu = 0$. Соотношение БРБ (1) предсказывает нижний предел

коэффициента поперечной деформации: $\mu = -1$ при $\lambda \rightarrow \infty$ ($a_t \gg a_n$). Важно то, что в него входит микроскопический параметр λ , анализ которого может дать определенную информацию о природе коэффициента поперечной деформации μ .

Поскольку сдвиговая жёсткость a_t связана с силой трения (с диссипацией энергии деформирования), можно ожидать зависимость параметра $\lambda = a_t / a_n$ от нелинейных эффектов, например от нелинейности силы межатомного взаимодействия (ангармонизма), мерой которой служит параметр Грюнайзена γ_D . Оказывается, что такая зависимость λ (γ_D) существует на самом деле. Кратко остановимся на этом вопросе.

Величина γ_D обычно вычисляется с помощью уравнения Грюнайзена по данным о коэффициенте объёмного теплового расширения β , молярной теплоёмкости C_V , изотермическом модуле объёмного сжатия B и молярном объёме V :

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

Наряду с этим уравнением для расчёта γ_D используются другие соотношения, в том числе формула Беломестных–Теслевой [6]

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

которая предложена недавно с привлечением молекулярной акустики, теории упругости и термодинамики. Примечательно, что данная формула удовлетворительно согласуется с уравнением Грюнайзена (2) (рис. 1) [6, 7]. Вместе с тем в некоторых случаях обнаруживаются небольшие отклонения от корреляции между указанными соотношениями. Эти отклонения, скорее всего, обусловлены разбросом значений γ_D , полученных разными авторами. Например, для алюминия по трём источникам γ_D составляет 2,1; 2,3; 2,4 (см. [8]).

Из соотношений (1) и (3) вытекает ожидаемая однозначная связь отношения сдвиговой и нормальной жёсткостей λ от параметра Грюнайзена γ_D :

$$\lambda = \frac{1,5 - \gamma_D}{\gamma_D}. \quad (4)$$

Следовательно, в формуле БРБ (1) в неявном виде заложена зависимость коэффициента Пуассона μ от ангармонизма.

Рассмотрим изменения величин μ , γ_D и λ при увеличении содержания оксида натрия Na_2O в натриевосиликатных стёклах $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (табл. 1).

Таблица 1. Коэффициент Пуассона и параметр Грюнайзена кварцевого стекла SiO_2 и натриево-силикатных стёкол $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [12]

Na_2O	SiO_2	μ	γ_D	λ
0	100	0,17	1,2	0,25
15	85	0,20	1,3	0,15
25	75	0,23	1,4	0,07
35	65	0,25	1,5	0

Введение Na_2O в кварцевое стекло SiO_2 приводит к разрыву некоторых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ с появлением немоستиковых ионов кислорода ($\text{Si}-\text{O}^-$), с которыми связываются ионы натрия $\text{Si}-\text{O}^-\text{Na}^+$. При этом в том месте, где находился мостиковый атом кислорода ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) в кварцевом стекле, образуется ионный комплекс (ионная группировка) из двух ионов натрия и двух немостиковых ионов кислорода (схема 1).

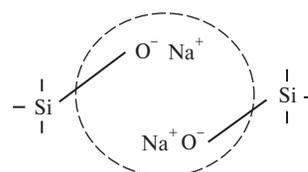


Схема 1

Очевидно, что ангармонизм колебаний ионной подрешётки выражен значительно сильнее, чем у кремнекислородной сетки. При этом чем больше содержание Na_2O (мол.%), тем больше ионных комплексов в структуре натриевосиликатных стёкол, тем больше ангармонизм (γ_D). При увеличении содержания Na_2O от 0 до 35 мол.% параметр Грюнайзена растёт от $\gamma_D = 1,2$ до $\gamma_D = 1,5$, что в соответствии с формулой (4) приводит к снижению относительной сдвиговой жёсткости от $\lambda = 0,25$ до $\lambda = 0$. В свою очередь, согласно уравнению (1), снижение λ увеличивает коэффициент Пуассона от $\mu = 0,17$ у кварцевого стекла SiO_2 до значения $\mu = 0,25$ у натриево-силикатных стёкол $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (табл. 1).

В аморфных органических полимерах на коэффициент Пуассона μ заметное влияние оказывают “боковые привески” основной цепи макромолекулы [10]. Минимальным значением μ обладает полиэтилен, у которого роль “боковой привески” играет лёгкий атом водорода. Замещение атомов водорода более крупными атомами фтора при переходе от полиэтилена к политетрафторэтилену приводит к существенному росту μ . При замещении лёгких атомов более крупными и тяжёлыми атомами на боковых и концевых участках цепей макромолекул усиливаются нелинейность силы межатомного (межмолекулярного) взаимодействия и ангармонизм колеба-

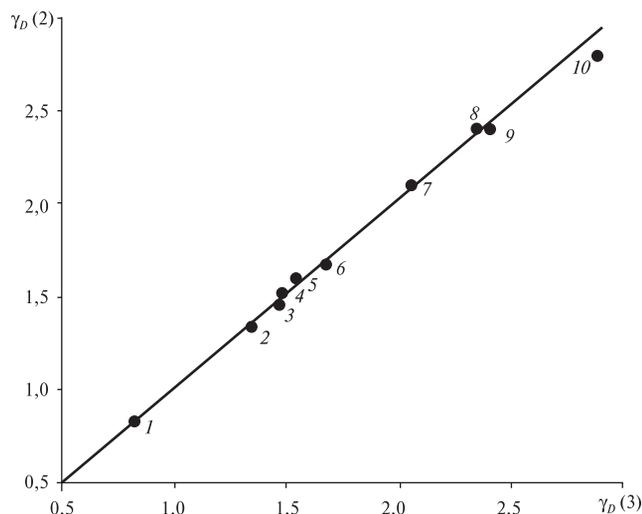


Рис. 1. Линейная корреляция между значениями параметра Грюнайзена γ_D , полученными по уравнению Грюнайзена $\gamma_D(2)$ и по формуле Беломестных–Теслевой $\gamma_D(3)$, для различных кристаллов (использованы данные [6, 7]): 1 – Be; 2 – LiF; 3 – NaCl; 4 – LiCl; 5 – KCl; 6 – KBr; 7 – Al; 8 – Ag; 9 – Pd; 10 – Au.

ний решётки (γ_D), что снижает относительную сдвиговую жёсткость связей λ . В свою очередь, снижение λ приводит к росту μ .

Очевидна зависимость относительной сдвиговой жёсткости λ от плотности поперечных связей n , определяемой как число валентных связей на один катион (рис. 2) [13]. У линейных структур (резина, полистирол), имеющих связанность 2 (два аниона, связанных с катионом вдоль цепи, рис. 2а), число поперечных связей равно нулю $n = 0$ и $\mu \cong 0,4$; для линейно-разветвлённых структур со связанностью 3 (B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3) имеем $n = 1$ (рис. 2б) и $\mu \cong 0,3$; для структурных сеток со связанностью 4 (SiO_2 , GeO_2) эти характеристики равны $n = 2$ (рис. 2в) и $\mu \cong 0,15$ (т.е. примерно $0,3 : 2 = 0,15$). Ясно, что с ростом плотности поперечных валентных связей ослабляется нелинейность сил взаимодействия атомов, убывает ангармонизм (γ_D) и в соответствии с зависимостью (4) растёт относительная сдвиговая жёсткость связей λ , что, согласно формуле БРБ (1), приводит к снижению коэффициента поперечной деформации μ .

Таким образом, коэффициент Пуассона μ закономерно зависит от особенностей атомно-молекулярного строения стеклообразных систем через величину λ , тесно связанную с ангармонизмом (γ_D).

Формулы Беломестных–Теслевой (3) и БРБ (1) [с учётом (4)] однозначно связывают гармоническую μ и ангармоническую γ_D характеристики. Встречаются другие подобные примеры, в частности, эмпи-

рическое правило Баркера [14], выражающее взаимосвязь модуля упругости E и квадрат коэффициента теплового расширения: $\beta^2 E \cong \text{const}$. Вместе с тем принято считать, что гармонический и ангармонический коэффициенты в разложении потенциальной энергии решётки являются, как правило, независимыми параметрами.

Известно приближённое качественное объяснение данной проблемы, предложенное Т.А. Конторовой [15]. Гармонический a и ангармонический b коэффициенты в разложении в ряд потенциальной энергии взаимодействия атомов $U(r)$ определены соответственно второй и третьей производными функции $U(r)$ при равновесном межатомном расстоянии $r = r_0$. Используя в этих производных потенциал Ми

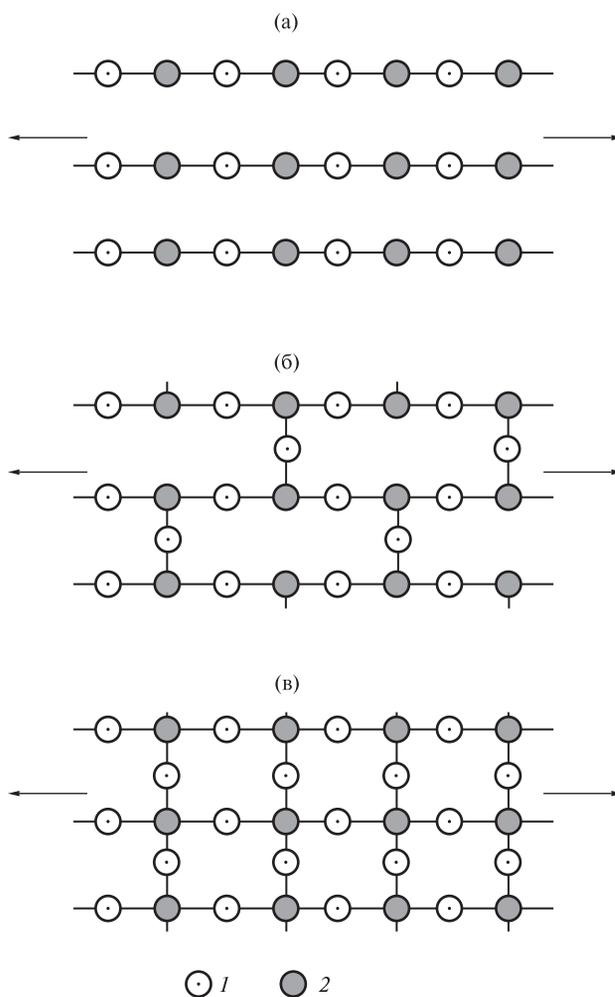


Рис. 2. Схемы линейной (а), линейно-разветвлённой (б) и сетчатой (в) структур аморфных веществ [13]: 1 – анионы; 2 – катионы; а – $n = 0$, $\mu \cong 0,4$; б – $n = 1$, $\mu \cong 0,3$; в – $n = 2$, $\mu \cong 0,15$; n – плотность поперечных связей. Стрелки – напряжения растяжения.

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

Конторова [15] установила взаимосвязь указанных коэффициентов:

$$b = \left(\frac{m+n+3}{2r_0} \right) a. \quad (5)$$

Отсюда обсуждаемое явление она объясняет существованием связи между a и b типа приведённого соотношения (5) и полученной ею функциональной зависимости от них линейных и нелинейных свойств твёрдых тел.

Представляет интерес теория Пинеды [9], в рамках которой трактуются согласованные изменения коэффициента Пуассона и параметра Грюнайзена в опытах по структурной релаксации и по всестороннему сжатию металлических стёкол.

Согласно подходу Кузьменко [11], коэффициент поперечной деформации μ характеризует способность твёрдых тел противодействовать изменению объёма (ϵ_x — продольная деформация)

$$\frac{dV}{V} = \epsilon_x (1 - 2\mu). \quad (6)$$

Чем больше μ , тем меньше изменение объёма тела $\Delta V/V$. Верхний предел $\mu = 0,5$ следует из условия, когда изменение объёма при деформировании компенсируется полностью противодействием вещества ($\Delta V = 0$). Чем больше μ , тем меньше также доля энергии сдвига W_S в общей энергии деформирования W [11]:

$$\frac{W_S}{W} = \frac{1 - 3\mu^2 - 3\mu^3}{1 + \mu}. \quad (7)$$

Чем больше μ , тем меньше относительная энергия сдвиговых деформаций, тем меньше сопротивление сдвигу оказывает данный материал. Отсюда коэффициент Пуассона должен быть связан с такой характеристикой неупругости твёрдых тел, как предел текучести σ_y , выше которого наблюдается пластичность материала. В самом деле, такие мягкие тела с небольшими величинами σ_y , как золото, серебро, медь, имеют высокие значения μ , приближающиеся к $\mu = 0,5$, а хрупкие твёрдые тела с высоким пределом текучести σ_y типа кварцевого стекла имеют низкие коэффициенты поперечной деформации μ . Относительная сдвиговая жёсткость межатомной связи $\lambda = a_i/a_n$, очевидно, должна быть связана с относи-

тельной энергией сдвига W_S/W . Чем меньше λ и отношение W_S/W , тем меньше сопротивление сдвигу оказывает данный материал. Из этих представлений также следует заключение о связи λ с характеристиками неупругости твёрдых тел.

Таким образом, на данном этапе приходится допускать зависимость коэффициента Пуассона (параметра теории упругости) от ангармонизма, что требует в дальнейшем детального исследования и обоснования. Данный вопрос касается общей проблемы взаимосвязи линейных (гармонических) и нелинейных (ангармонических) свойств твёрдых тел.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. 4-е изд. М.: Наука, 1987. 248 с.
2. Берлин Ал. Ал., Ротенбург Л., Басерст Р. // Высокомолек. соединения. Сер. Б. 1991. Т. 33. № 8. С. 619.
3. Берлин Ал. Ал., Ротенбург Л., Басерст Р. // Высокомолек. соединения. Сер. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 6.
4. Сандитов Д.С., Мельниченко Т.Д., Мантатов В.В., Петрушова О.В., Мельниченко Т.Н. // Деформация и разрушение материалов. 2009. № 4. С. 11.
5. Конёк Д.А., Войцеховски К.В., Плескачевский Ю.М., Шилько С.В. // Механика композитных материалов и конструкций. 2004. Т. 10. № 1. С. 35.
6. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. // ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 8. С. 140.
7. Сандитов Д.С., Беломестных В.Н. // ЖТФ. 2011. Т. 81. В. 11. С. 77.
8. Беломестных В.Н. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 30. В. 3. С. 15.
9. Pineda E. // Phys. Rev. 2006. V. B73. P. 104109–1–10409–6.
10. Перепечко И.И. Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977. 271 с.
11. Кузьменко В.А. Новые схемы деформирования твёрдых тел. Киев: Наук. думка, 1973. 200 с.
12. Сандитов Д.С. // Высокомолек. соединения. Сер. А. 2016. Т. 58. № 5. С. 112.
13. Bridge B., Patel N.D., Waters D.N. // Phys. Status Solidi. 1983. V. A77. № 2. P. 655.
14. Barker R. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. № 1. P. 20.
15. Конторова Т.А. В кн.: Некоторые проблемы прочности твёрдых тел. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 99.

TRANSVERSE DEFORMATION AND NONLINEARITY OF FORCE INTERACTIONAL INTERACTION OF SOLIDS

D. S. Sanditov

Buryat State University, Ulan-Ude, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS A.A. Berlin October 30, 2018

Received November 7, 2018

At this stage, it is necessary to allow the dependence of the Poisson coefficient (parameter of elasticity theory) on the nonlinearity of the interatomic interaction force and the anharmonicity of lattice vibrations (Grüneisen parameter). This dependence follows from the experimental data and finds justification in the framework of the existing theoretical developments, primarily the BRB model (Berlin–Rothenburg–Baserst). The relationship between the linear (harmonic) and nonlinear (anharmonic) properties of solids is discussed using the example of the unambiguous connection of the Poisson coefficient μ with the Grüneisen parameter.

Keywords: anharmonicity, Poisson's ratio, amorphous polymers, glass.