

---

---

## УПРУГИЕ МОДУЛИ И ПАРАМЕТР ГРЮНАЙЗЕНА СТЕКЛООБРАЗНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

© 2022 г. **Д. С. Сандитов**<sup>1, 2</sup>, **М. В. Дармаев**<sup>1, 2, \*</sup>

<sup>1</sup>*Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова,  
ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ, 670000 Россия*

<sup>2</sup>*Институт физического материаловедения СО РАН,  
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия*

\*e-mail: darmaev@bsu.ru

Поступила в редакцию 29.04.2021 г.

После доработки 16.09.2021 г.

Принята к публикации 08.10.2021 г.

Если между модулями упругости  $B$  и  $G$  в отдельности и параметром Грюнайзена  $\gamma$  – мерой ангармонизма нет определенной взаимосвязи, их отношение  $B/G$  оказывается однозначной функцией  $\gamma$ . Обсуждается природа линейной корреляции между  $(B/G)$  и  $\gamma$ .

**Ключевые слова:** параметр Грюнайзена, коэффициент Пуассона, модули упругости, ангармонизм, формула Беломестных–Теслевой, силикатные стекла

**DOI:** 10.31857/S0132665122010115

### ВВЕДЕНИЕ

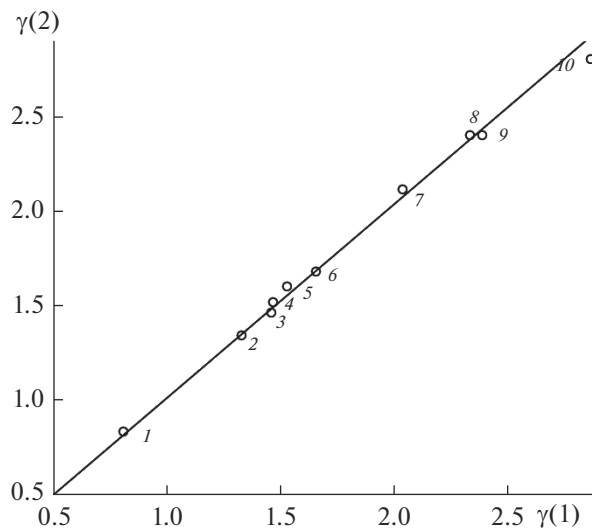
Как правило, принято считать, что гармонические параметры теории упругости не должны быть связаны с ангармоническими параметрами. В частности, коэффициент поперечной деформации и модули упругости по тем же соображениям не должны быть связанными с нелинейностью силы межатомного взаимодействия. Тем не менее время от времени появляются работы, указывающие на определенную взаимосвязь упругих свойств и параметра Грюнайзена [1–5]. В ряде работ, в которых приводятся результаты исследований на данную тему, показана определенная связь параметров линейной теории упругости с нелинейными параметрами. Так, например, не так давно Беломестных и Теслевой [1] была выведена довольно интересная формула, устанавливающая определенную связь коэффициента поперечной деформации  $\mu$  с мерой ангармонизма – параметром Грюнайзена

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

причем установлена достаточно строго на основе известных положений теории упругости, физики твердого тела и физической акустики.

Параметр  $\gamma$  принято рассчитывать по известному уравнению Грюнайзена

$$\gamma = \frac{\beta VB}{C_V}, \quad (2)$$



**Рис. 1.** Сопоставление расчетных данных о параметре Грюнайзена  $\gamma$  по формуле Беломестных–Теслевой  $\gamma(1)$  и по уравнению Грюнайзена  $\gamma(2)$  для некоторых кристаллических материалов [1]. 1 – Be, 2 – LiF, 3 – NaCl, 4 – LiCl, 5 – KCl, 6 – KBr, 7 – Al, 8 – Ag, 9 – Pb, 10 – Au.

где  $\beta$  – коэффициент объемного теплового расширения,  $V$  – молярный объем,  $B$  – изотермический модуль объемного сжатия,  $C_V$  – молярная теплоемкость при постоянном объеме.

Примечательно, что такая сравнительно простая формула Беломестных–Теслевой (1) и в самом деле находится в весьма удовлетворительном согласии с более известным уравнением (2). Сопоставление результатов расчета параметра Грюнайзена по формуле (1) и уравнению (2) для некоторых веществ с разными структурами приведены на рис. 1. Как показывает расположение точек на данном рисунке, рассчитанные данные практически идентичны в большинстве случаев, угол наклона прямой равен  $45^\circ$ . Лучшее согласие наблюдается для кристаллов галогенидов щелочных металлов с квазиизотропной структурой и для стеклообразных твердых тел [1, 2, 5]. Для некоторых (сильно анизотропных) кристаллов обнаруживаются небольшие отклонения.

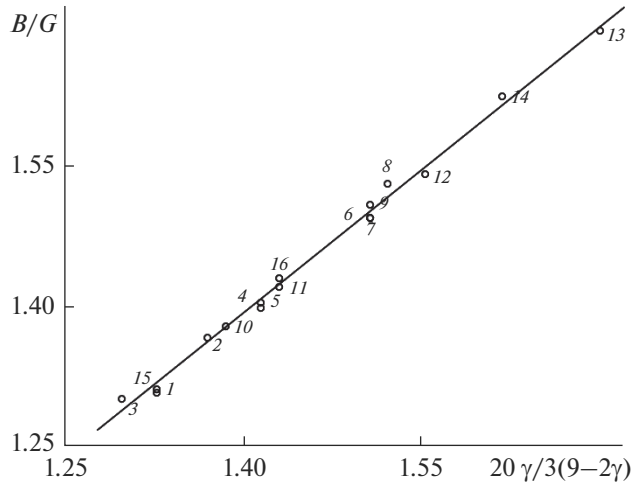
Настоящее сообщение посвящено исследованию связи упругих модулей с параметром Грюнайзена для стеклообразных твердых тел (на примере натриевоалюмосиликатных стекол [6]).

**Упругие модули и параметр Грюнайзена.** Из устоявшихся положений теории упругости известным фактом является то обстоятельство, что отношения упругих модулей являются однозначными функциями коэффициента поперечной деформации. Так, выражение, где в числителе модуль объемного сжатия  $B$ , а в знаменателе модуль сдвига  $G$  определяется соотношением [7]

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

Выражения (1) и (3) наводят на заключение о том, что имеет место связь отношения  $(B/G)$  с параметром Грюнайзена  $\gamma$ . Найдем явный вид такой связи.

Если из известного уравнения Беломестных–Теслевой (1) вывести коэффициент поперечной деформации  $\mu$  через параметр Грюнайзена  $\gamma$ , далее подставить получен-



**Рис. 2.** Зависимость отношения упругих модулей ( $B/G$ ) от функции параметра  $\gamma$  по соотношению (4). Двух- и трехкомпонентные стекла  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с разным мол. % окислов в составе. Нумерация составов на рисунке совпадает с нумерацией в табл. 1.

ное выражение в формулу (3), то можно получить зависимость отношения модулей упругости от  $\gamma$

$$\frac{B}{G} = \frac{20}{3} \left( \frac{\gamma}{9 - 2\gamma} \right). \quad (4)$$

Если в данном равенстве выполняется условие

$$\gamma \ll 4.5, \quad (5)$$

следует ожидать линейной корреляции между отношением ( $B/G$ ) и  $\gamma$ :

$$\frac{B}{G} \cong \left( \frac{20}{27} \right) \gamma. \quad (6)$$

Рассмотрим сравнение зависимостей (4) и (6) с экспериментальными данными.

**Сравнение с экспериментом.** Легко убедиться, что между модулями упругости  $B$  и  $G$  в отдельности и параметром Грюнайзена  $\gamma$  нет определенной корреляции. В самом деле, например, график зависимости в координатах  $G-\gamma$  представляет собой беспорядочный разброс точек без каких-либо закономерностей. Отсутствие таких связей установлено положениями теории упругости.

Однако, довольно интересным является тот факт, что при переходе от отдельных модулей упругости  $B$  и  $G$  к их отношению ( $B/G$ ) картина резко меняется. Оказывается, что у исследованных стекол зависимость отношения упругих модулей ( $B/G$ ) от параметра Грюнайзена  $\gamma$  в соответствии с выражениями (4) и (6) в неплохой степени подтверждаются экспериментальными данными. На рис. 2 можно обратить внимание на то, что график зависимости отношения упругих модулей ( $B/G$ ) от параметра Грюнайзена в выражениях уравнения (4) имеет вид прямой линии, проходящей через начало координат, а угол наклона этой линии равен  $45^\circ$ . Кроме того, для натриевоалюмосиликатных и многих других стекол значения параметра Грюнайзена составляют около  $\gamma = 1.2-1.5$  (табл. 1), при которых выполняется условие (5). Поэтому, как и следовало ожидать, в соответствии с равенством (6) для них наблюдается линейная корреляция между величинами ( $B/G$ ) и  $\gamma$  (рис. 3).

**Таблица 1.** Плотность  $\rho$ , скорости распространения продольных ( $v_L$ ) и поперечных ( $v_S$ ) акустических волн, модуль объемного сжатия  $B$ , коэффициент Пуассона  $\mu$  и параметр Грюнаизена  $\gamma$  для стекол  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (Использованы данные [6])

№	Состав по синтезу, мол. %			$\rho, 10^{-3} \text{ кг/м}^3$	$v_L$	$v_S$	$\frac{B}{10^{-8}} \text{ Па}$	$\mu$	$\gamma$
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$		м/с				
1	15.0	0.0	85.0	2.339	5430	3340	342	0.196	1.28
2	15.0	5.0	80.0	2.358	5570	3390	370	0.206	1.31
3	15.0	10.0	75.0	2.410	5697	3510	386	0.194	1.26
4	15.0	15.0	70.0	2.465	5737	3469	416	0.212	1.34
5	15.0	20.0	65.0	2.428	5850	3540	425	0.211	1.34
6	15.0	25.0	60.0	2.472	6000	3568	470	0.226	1.40
7	25.0	0.0	75.0	2.439	5280	3140	359	0.226	1.40
8	25.0	5.0	70.0	2.455	5480	3240	394	0.231	1.41
9	25.0	10.0	65.0	2.461	5610	3330	411	0.228	1.40
10	25.0	20.0	55.0	2.470	5680	3450	405	0.208	1.32
11	25.0	14.0	50.0	2.499	5790	3490	432	0.215	1.35
12	25.0	30.0	45.0	2.519	6026	3556	490	0.233	1.43
13	35.0	0.0	65.0	2.497	5340	3070	398	0.253	1.52
14	30.0	5.0	65.0	2.486	5500	3200	413	0.244	1.47
15	20.0	15.0	65.0	2.450	5670	3490	390	0.195	1.28
16	17.5	17.5	65.0	2.447	5746	3458	418	0.216	1.35

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Имеет определенный смысл обратить внимание на известную модель Берлина–Ротенбурга–Басэрста (далее – БРБ), в которой контактное взаимодействие упакованных случайным образом сферических атомов происходит во взаимно перпендикулярных плоскостях: в плоскости контакта с силой трения  $f_t = k_t x_t$  и в нормальной к первой плоскости с силой  $f_n = k_n x_n$ , где  $k_n$  – нормальная жесткость межатомной связи, а  $k_t$  – тангенциальная [8, 9]. В обсуждаемой модели БРБ коэффициент поперечной деформации  $\mu$  рассчитывается как функция отношения жесткостей межатомной связи  $\lambda = (k_t/k_n)$

$$\mu = \frac{1 - \lambda}{4 + \lambda}. \quad (7)$$

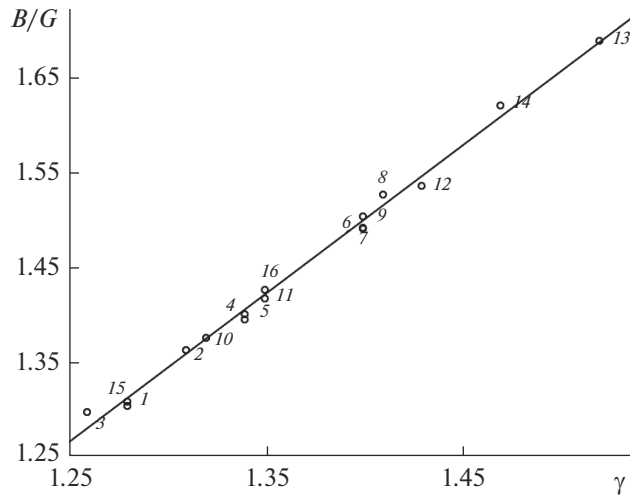
Подстановка  $\mu$  из этого равенства (7) в формулу (3) приводит к выражению, в котором левая часть в виде отношения модуля объемного сжатия  $B$  к модулю сдвига  $G$  оказывается равна функции того же параметра  $\lambda$

$$\frac{B}{G} = \frac{2}{3} \left( \frac{5}{2 + 3\lambda} \right). \quad (8)$$

А микроскопический параметр  $\lambda$ , как это было показано ранее в формулах (1) и (7), имеет определенную связь с параметром Грюнаизена  $\gamma$

$$\gamma = \frac{3}{2(1 + \lambda)}. \quad (9)$$

С этой точки зрения связь отношения упругих модулей ( $B/G$ ) с ангармонизмом обусловлена зависимостью относительной тангенциальной жесткости межатомной связи  $\lambda = (k_t/k_n)$  от параметра Грюнаизена.



**Рис. 3.** Сопоставление расчетных данных об отношении упругих модулей ( $B/G$ ) и о параметре  $\gamma$  для двух- и трехкомпонентных стекол  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Нумерация составов на рисунке совпадает с нумерацией в табл. 1.

Остановимся на интерпретации взаимосвязи ( $B/G$ ) и  $\gamma$  с помощью теории Пинеды (Pineda) [3]. Она основана на следующих предположениях: 1) расстояния между ближайшими атомами подчиняются нормальному распределению, 2) упругие свойства определяются непосредственным окружением атомов — первой координационной сферой, 3) потенциал взаимодействия между атомами состоит из гармонической и ангармонической частей

$$U(r) = a(r - r_0)^2 - b(r - r_0)^3,$$

где  $a$  — гармонический коэффициент,  $b$  — ангармонический,  $r_0$  — межатомное расстояние в равновесии. Коэффициенты  $a$  и  $b$  определяются соответственно второй и третьей производными потенциальной энергии межатомного взаимодействия  $U(r)$  в точке равновесия  $r = r_0$ .

Пинеда провел теоретические исследования влияния структурных изменений на упругие свойства аморфных металлов. Расчетные формулы для модулей объемного сжатия  $B$  и сдвига  $G$  содержат безразмерные параметры

$$s = \frac{\sigma}{r_0}, \quad \sigma = \frac{\sigma_1}{r_0}, \quad \gamma_1 = \frac{br_0}{a}.$$

Здесь  $\sigma = (r_1 - r_0)$ ,  $r_1$  и  $\sigma_1$  — средний радиус и ширина первой координационной сферы. Третий параметр характеризует степень ангармоничности потенциала. Этот параметр пропорционален параметру Грюнайзена  $\gamma = br_0/6a$ . Данное соотношение представляет собой микроскопическую трактовку термодинамического параметра Грюнайзена (2) [5].

Теория Пинеды в целом удовлетворительно объясняет изменение упругих характеристик металлических стекол, в частности эксперименты по структурной релаксации и по вестороннему сжатию этих систем [3].

Для проверки зависимости отношения упругих модулей ( $B/G$ ) от параметра ангармоничности  $\gamma_1$  нами были привлечены положения теории Пинеды. Из данной теории следует, что такая зависимость существует в довольно явном виде. Действительно, из

установленных в теории формул модуль объемного сжатия  $B$  и модуль сдвига  $G$  оказываются пропорциональны гармоническому коэффициенту  $a$ , а их отношение не зависит от  $a$  и определяется по большому счету ангармоническим параметром  $\gamma_1$ .

Исходя из вышеизложенного можно сделать заключение о том, что связь отношения упругих модулей ( $B/G$ ) с ангармоническим параметром Грюнайзена находит качественное объяснение в рамках теоретических положений Пинеды.

Отдельный интерес представляет расчет параметра Грюнайзена по формуле, полученной Беломестных и Теслевой (1). Данная формула обращает на себя внимание тем, что по ней можно определять величину параметра Грюнайзена, используя известные экспериментальные данные о значениях коэффициента Пуассона. Это дает преимущество формулы (1) перед уравнением Грюнайзена (2). По уравнению (1) нами получены значения параметра  $\gamma$  для стекол различного состава [6, 10, 11]. В приведенной таблице продемонстрированы результаты расчета параметра  $\gamma$  для двухкомпонентных натриевосиликатных и трехкомпонентных натриевоалюмосиликатных стекол с различным процентным содержанием их составляющих. В расчетах в основном использованы данные [6].

Как оказалось, для щелочносиликатных стекол [6] характерно заметное увеличение ангармонизма с приращением доли ионов щелочных металлов. Как видно в табл. 1, при увеличении процентного содержания оксида натрия в двухкомпонентных стеклах  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  увеличивается и значение параметра Грюнайзена с 1.28 до 1.52, тогда как для кварцевого стекла  $\text{SiO}_2$  оно составляет 1.15. Из таблицы видно, что при изменении содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с 0 до 25 мол. % в натриевоалюмосиликатных стеклах значение  $\gamma$  растет с 1.28 до 1.40 (при 15 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Принято считать, что при введении оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в силикатное стекло ионы алюминия встраиваются непосредственно в сетку кремния и кислорода, тем самым увеличивая ее жесткость. В отличие от ионов алюминия, ионы щелочных металлов в щелочносиликатных стеклах находят свое место в пустотах кремнекислородной сетки, что вполне согласуется с приведенными выше данными.

У двухкомпонентных стекол с щелочноземельными металлами типа  $\text{RO}-\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{R} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) при условии сохранения процентного содержания первого компонента в доле, равной 50 мол. %, полученные значения для параметра  $\gamma$  растут в ряду  $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ , значения  $\gamma$  здесь равны 1.2, 1.57, 1.62, 2.10 соответственно. У стеклообразных халькогенидов  $\text{As}-\text{Se}$  и  $\text{As}-\text{S}$  [10, с. 176] значения  $\gamma$  имеют сравнительно меньшие значения  $\gamma$  от 1.1 до 1.35. Введение мышьяка  $\text{As}$  приводит к сшиванию части цепей в преимущественно цепочечной структуре стеклообразного селена  $\text{Se}$ . По-видимому, по этой причине при переходе от стеклообразного селена  $\text{Se}$  к двухкомпонентному составу  $\text{As}-\text{Se}$  величина  $\gamma$  уменьшается (например, с 1.32 до 1.15 у  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ).

Из изложенного выше можно сделать заключение о том, что расчет величины параметра  $\gamma$  для стеклообразных твердых тел по формуле, полученной Беломестных и Теслевой, приводит к довольно адекватным значениям параметра Грюнайзена.

Также можно убедиться, что результаты, полученные для зависимости отношения упругих модулей ( $B/G$ ) от параметра Грюнайзена  $\gamma$  для натриевосиликатных и натриевоалюмосиликатных стекол (табл. 1, рис. 2, 3), справедливы и для других стекол.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для натриевоалюмосиликатных стекол с разным содержанием окислов  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  установлена однозначная связь между отношением упругих модулей ( $B/G$ ) и параметром Грюнайзена, характеризующим ангармонизм колебаний решетки и нелинейность силы межатомного взаимодействия. При выдерживании неравенства  $9 \gg 2\gamma$  у исследованных стекол наблюдается линейная корреляция между отношением ( $B/G$ ) и  $\gamma$ .

Взаимосвязь отношения упругих модулей и параметра  $\gamma$  также может быть на качественном уровне обоснована в рамках теории Пинеды (Pineda) и модели Берлина–Ротенбурга–Басэрста.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Взаимосвязь ангармонизма и поперечной деформации квазиизотропных поликристаллических тел // ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 8. С. 140–142.
2. Сандитов Д.С., Беломестных В.Н. Взаимосвязь параметров теории упругости и усредненный модуль объемного сжатия твердых тел // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 11. С. 77–83.
3. Pineda E. Theoretical Approach to Poisson Ratio Behavior during Structural Changes in Metallic Glasses // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 104109-1–104109-6.
4. Magul A., Romain J.P. Volume dependence of Poisson and Grüneisen ratios // J. Phys. Chem. Solids. 1977. V. 33. № 5. P. 555–556.
5. Сандитов Д.С. Природа коэффициента Пуассона аморфных полимеров и стекол и его связь со структурно-чувствительными свойствами // Успехи физических наук. 2020. Т. 190. № 4. С. 355–370.
6. Лившиц В.Я., Теннисон Д.Г., Гукасян С.В., Костянян А.К. Акустические и упругие свойства стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  // Физ. и хим. стекла. 1982. Т. 8. № 6. С. 688–693.
7. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теория упругости. 3-е изд. М.: Наука, 1987. 204 с.
8. Берлин А.А., Ротенбург Л., Басэрст Р. Структура изотропных материалов с отрицательным коэффициентом Пуассона // Высокомолек. соед. Сер. Б. 1991. Т. 33. № 8. С. 619–621.
9. Берлин А.А., Ротенбург Л., Басэрст Р. Особенности деформации неупорядоченных полимерных и неполимерных тел // Высокомолек. соед. Сер. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 6–32.
10. Тарасов В.В. Проблемы физики стекла. М.: Стройиздат, 1979. 256 с.
11. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.Н. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Т. 1–6. Л.–СПб: Наука, 1973–1998.