АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ, 2007, том 53, № 5, с. 678–681

ФИЗИЧЕСКАЯ АКУСТИКА

УДК 532.135

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ПАРАМЕТРОМ ГРЮНАЙЗЕНА И КОЭФФИЦИЕНТОМ ПУАССОНА СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИСТЕМ

© 2007 г. Б. Д. Сандитов[2], Ш. Б. Цыдыпов[2], Д. С. Сандитов[1, 2]

[1]*Отдел физических проблем Бурятского научного центра СО РАН,*
670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
[2]*Бурятский государственный университет*
670000 Улан-Удэ, ул. Смолина 24а
E-mail: sanditov@bsu.ru

Поступила в редакцию 30.03.06 г.

Для аморфных полимеров и стекол проведен расчет решеточного параметра Грюнайзена из данных о коэффициенте Пуассона. Если термодинамический параметр Грюнайзена стеклообразных полимеров характеризует ангармонизм, усредненный по внутрицепным и другим колебательным модам, то решеточный параметр выражает ангармонизм межцепных колебаний, связанных с межмолекулярным взаимодействием. У щелочносиликатных стекол решеточный параметр Грюнайзена отражает ангармоничность колебаний ионной подрешетки, образованной ионами щелочных металлов и немостиковыми ионами кислорода.

PACS: 62.30.+d

Недавно на основе известных представлений физики твердого тела и теории упругости установлено, что параметр Грюнайзена твердых тел может быть определен по акустическим данным о скоростях распространения продольных (v_L) и поперечных (v_t) волн [1]

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

Дальнейшее развитие этого подхода привело к важному соотношению между параметром Грюнайзена и коэффициентом Пуассона μ [2]

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

Величины γ_a и γ_2 названы, соответственно, акустическим и упругим параметрами Грюнайзена. Примечательно то, что для большинства металлов, ионных и молекулярных кристаллов значения γ_a и γ_2 совпадают с величиной термодинамического параметра Грюнайзена γ_D, который считается экспериментальным и выражается через коэффициент объемного теплового расширения β, изотермический модуль всестороннего сжатия B, молярный объем V и молярную теплоемкость при постоянном объеме C_V [3]

$$\gamma_D = \frac{\beta BV}{C_V}. \quad (3)$$

Вместе с тем для ряда веществ, в частности, для редкоземельных металлов, наблюдается существенная разница между $\gamma_a \approx \gamma_2$ и γ_D. Причины расхождения пока не ясны и требуют дополнительных исследований. Однако прежде всего удивляет не расхождение для отдельных систем, а хорошее совпадение γ_a и γ_2 с γ_D для многих кристаллических твердых тел [1, 2]. Установление однозначных связей (1) и (2) между параметром Грюнайзена, характеризующим нелинейность сил межатомного взаимодействия, и скоростей распространения акустических волн v_L и v_t и известным параметром линейной теории упругости μ несомненно представляет научный и практический интерес [3–5].

В настоящей работе предлагается применение формулы (2) к аморфным органическим полимерам и неорганическим стеклам, что может дать полезные сведения о физическом смысле связи параметра Грюнайзена с коэффициентом Пуассона.

Значения термодинамического параметра Грюнайзена у стеклообразных полимеров и неорганических стекол составляют около $\gamma_D = 0.5$–1 (табл.) [3, 6–8]. По-видимому, значение $\gamma_D \approx 1$ характерно для большинства некристаллических твердых тел с неупорядоченной структурой. Для исследованных стеклообразных систем упругий параметр Грюнайзена $\gamma_2 \approx 1.5$–3.5, рассчитанный нами по формуле (2), заметно превышает γ_D, например, для аморфных полимеров – в 2–3 раза (табл.).

Есть основания полагать, что основной причиной расхождения в значениях γ_2 и γ_D у полимер-

Коэффициент Пуассона μ, упругий γ_2, решеточный γ_L и термодинамический φ_D параметры Грюнайзена стеклообразных полимеров и неорганических стекол

Стекло	μ	γ_2 формула (2)	γ_L формула (4)	γ_D формула (3)
Полиметилметакрилат	0.38 [10]	2.44	4.03	0.82 [6]
	0.33 [9]	1.96	2.73	
Полистирол	0.37 [8]	2.4	3.69	0.79 [6]
	0.33 [9]	1.96	2.73	
Поливинилхлорид	0.38 [10]	2.44	4.03	
	0.35 [9]	2.38	3.15	
Полиэтилен высокой плотности	0.40 [9]	2.63	4.90	0.52 [6]
Полиэтилен низкой плотности	0.45 [9]	3.35	10.15	0.38 [6]
Na_2O–SiO_2 (13% мол. Na_2O)	0.205 [11]	1.31	1.4	
Na_2O–SiO_2 (26% мол. Na_2O)	0.245 [11]	1.48	1.68	
Na_2O–SiO_2 (33.3% мол. Na_2O)	0.255 [11]	1.52	1.82	1.1 [8]
K_2O–SiO_2 (32% мол. K_2O)	0.250 [11]	1.50	1.75	0.8 [8]
B_2O_3	0.306 [11]	1.81	2.38	0.5 [8]
K_2O–B_2O_3 (5.5% мол. K_2O)	0.279 [11]	1.65	2.03	
K_2O–B_2O_3 (20.5% мол. K_2O)	0.269 [11]	1.6	1.89	
K_2O–B_2O_3 (34.7% мол. K_2O)	0.290 [11]	1.71	2.17	0.9 [8]
$Ba(PO_3)_2$–$LiSrAlB_6$ (20% мол. $LiSrAlB_6$)	0.279 [8]	1.65	2.03	1.0 [8]
$Ba(PO_3)_2$–$LiSrAlB_6$ (40% мол. $LiSrAlB_6$)	0.296 [8]	1.75	2.024	
$Ba(PO_3)_2$–$LiSrAlB_6$ (60% мол. $LiSrAlB_6$)	0.304 [8]	1.8	2.31	
$Ba(PO_3)_2$–$LiSrAlB_6$ (70% мол. $LiSrAlB_6$)	0.325 [8]	1.94	2.66	1.1 [8]

ных стекол является наличие в них, по крайней мере, двух разных систем межатомных связей и, соответственно, двух разных типов колебаний [3, 6–8]. Вдоль макромолекулярной цепи атомы соединены сильными ковалентными связями (C–C), а соседние цепи – более слабыми межмолекулярными связями. Они имеют разные степени ангармонизма. Внутрицепные колебания относятся к высокочастотным и обладают слабым ангармонизмом, тогда как низкочастотные межцепные колебания отличаются сильным ангармонизмом.

Поэтому для полимеров целесообразно ввести два параметра Грюнайзена: термодинамический γ_D и решеточный (квазирешеточный) γ_L. Решеточный параметр Грюнайзена отражает ангармоничность межцепных колебаний, связанных с межмолекулярным (ван-дер-ваальсовым) взаимодействием ($\gamma_L \approx 2$–5 [3, 8]), а термодинамический параметр выражает ангармонизм, усредненный по внутрицепным и другим колебательным модам ($\gamma_D \approx 0.5$–1 [3, 8]). В идеальном случае следовало бы измерять γ_i для каждой колебательной моды, что реализовать практически невозможно. Поэтому на данном этапе приходится довольствоваться фактически условным делением γ на γ_L и γ_D в соответствии с двумя основными типами колебаний.

В связи с этим возникает вопрос, какой же параметр Грюнайзена рассчитывается с помощью формулы (2) на основе данных о коэффициенте Пуассона? Естественно предположить, что для аморфных полимеров коэффициент Пуассона μ, равный отношению поперечной деформации ($\Delta d/d$) к продольной ($\Delta l/l$) при одноосном растяжении

$$\mu = -\frac{(\Delta d/d)}{(\Delta l/l)},$$

определяется главным образом межмолекулярным взаимодействием между участками соседних цепей. Именно межмолекулярные связи, прежде всего, реагируют на внешнее деформирующее усилие. Отсюда следует ожидать, что γ_2 в формуле (2) имеет смысл решеточного параметра Грюнайзена $\gamma_2 = \gamma_L$. В самом деле, данные таблицы подтверждают в целом такое предположение: значения $\gamma_2 \approx 2$–3, следующие из данных о μ, практически совпадают с величинами $\gamma_L \approx 2$–5, полученными другими способами [3–8]. Следовательно, упругий параметр Грюнайзена γ_2 можно рассматривать как решеточный и обозначать через γ_L. То же самое утверждение справедливо и для акустического параметра $\gamma_a \approx \gamma_L$.

В щелочносиликатных стеклах имеются также две разные системы межатомных связей: ионно-ковалентные связи (–Si–O–Si–) внутри кремнекислородной сетки и ионные связи между ионами щелочных металлов (R^+) и немостиковыми "односвязанными" ионами кислорода ($–Si–O^-$) [12]. Очевидно, что ангармонизм колебаний ионных связей в комплексах $–Si–O^-R^+$ выражен значительно сильнее, чем для преимущественно ковалентных межатомных связей в кремнекислородной сетке. Такая ситуация характерна не только для щелочносиликатных, но и для фосфатных, боратных, германатных и других неорганических стекол.

В связи с этим для них по аналогии с полимерами можно ввести термодинамический γ_D и решеточный γ_L параметры Грюнайзена. Как видно из табл., упругий параметр γ_2, равный γ_L, для исследованных неорганических стекол превышает термодинамический параметр γ_D примерно в 1.5 раза. Величина γ_2 меняется в пределах $\gamma_2 \approx 1.3–1.9$ и совпадает с данными для ионных кристаллов, у которых параметр Грюнайзена ($\gamma_2 = \gamma_D$) определяется ангармонизмом колебаний ионной решетки.

На основе приведенных представлений естественно предположить, что у щелочносиликатных и подобных им неорганических стекол решеточный параметр Грюнайзена $\gamma_L = \gamma_2$ характеризует ангармонизм колебаний ионной подрешетки, образованной ионами щелочных металлов и немостиковыми ионами кислорода, а термодинамический параметр Грюнайзена определяется ангармонизмом, усредненным по кремнекислородным внутрисеточным и другим колебательным модам, как и в случае аморфных полимеров. В щелочносиликатных, щелочноборатных и других стеклах упругий параметр Грюнайзена γ_2 растет с увеличением количества ионов щелочных металлов, что находится в согласии с предлагаемой трактовкой $\gamma_2 = \gamma_L$. Так, например, с ростом содержания Na_2O в натриевосиликатном стекле от 13 до 33.3 мол. % величина γ_2 возрастает с 1.31 до 1.52 (табл.).

Таким образом, расхождение в значениях γ_2 и γ_D для стеклообразных систем можно объяснить, если допустить, что в них имеются, по крайней мере, две разные системы межатомных связей, отличающиеся степенью ангармонизма колебаний. Подобный подход может быть полезным и в случае тех кристаллических твердых тел, у которых имеются разные системы межатомных связей и величины γ_2 и γ_D не совпадают [2]. Для кристаллов с одной системой межатомных связей γ_2 и γ_D совпадают и для них нет надобности в введении двух параметров Грюнайзена. Например, для ионного кубического кристалла NaCl с ионными связями $\gamma_2 \cong \gamma_D$ ($\gamma_2 = 1.47$ и $\gamma_D = 1.46$) [2]. По всей вероятности, есть и другие причины для расхождения в значениях γ_2 и γ_D. В частности, одна из них может заключаться в несогласованности между истинными значениями коэффициента Пуассона и величинами μ, полученными из косвенных измерений [2].

В заключение отметим, что для аморфных полимеров и стекол существует другой вариант установления взаимосвязи между параметром Грюнайзена и коэффициентом Пуассона [13, 14]

$$\gamma_L \approx 0.7\left(\frac{1+\mu}{1-2\mu}\right). \quad (4)$$

Это приближенное соотношение было получено путем модификации уравнения Грюнайзена (3) (G – модуль сдвига)

$$\gamma = \left(\frac{\beta G V}{C_V}\right)\frac{B}{G} = \left(\frac{\beta G V}{C_V}\right)\frac{2}{3}\left(\frac{1+\mu}{1-2\mu}\right) = A\left(\frac{1+\mu}{1-2\mu}\right). \quad (5)$$

Коэффициент A для различных стеклообразных твердых тел оказался фактически постоянной величиной

$$A = \frac{2}{3}\left(\frac{\beta G V}{C_V}\right) \cong \frac{2}{9}\ln\left(\frac{1}{f_g}\right) \cong \text{const} \approx 0.7, \quad (6)$$

поскольку объемная доля флуктуационного объема f_g, замороженная при температуре стеклования T_g, для органических аморфных полимеров, неорганических стекол и аморфных металлических сплавов является практически универсальной постоянной [15]

$$f_g = \left(\frac{V_f}{V}\right)_{T \le T_g} \cong \text{const} \approx 0.025.$$

Флуктуационный объем жидкостей и аморфных сред обусловлен критическими смещениями возбужденных кинетических единиц (атомов, групп атомов) из равновесных положений в результате тепловых флуктуаций, а также внешних воздействий. Возбужденными называются атомы, способные сместиться на критическое расстояние, соответствующее максимуму силы межатомного притяжения [15–17].

Оценка по формуле (4) приводит к значениям γ_L, несколько превышающим γ_2 (табл.). Тем не менее по порядку величины γ_2 и γ_L близки, особенно для неорганических стекол. Заметим, что у полиметилметакрилата (ПММА) коэффициент Пуассона равен $\mu = 0.38$ и $f_g = 0.035$ [10], откуда имеем (табл.)

$$\gamma_L = 0.74\left(\frac{1+\mu}{1-2\mu}\right) \cong 4.03,$$

что совпадает со значением $\gamma_L \cong 4$, следующим для ПММА из уравнения Грюнайзена (3), где вместо полного значения калориметрической теплоем-

кости C_V используется та часть C_{Vint}, которая соответствует межцепному (межмолекулярному) вкладу в C_V [18].

Таким образом, предварительные результаты указывают на наличие определенной взаимосвязи между параметром Грюнайзена и коэффициентом Пуассона не только для кристаллических [2], но и для некристаллических стеклообразных твердых тел.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-01-00071а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беломестных В.Н.* Акустический параметр Грюнайзена твердых тел // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 3. С. 15–19.
2. *Беломестных В.Н., Теслева Е.П.* Взаимосвязь ангармонизма и поперечной деформации квазиизотропных поликристаллических тел // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 140–112.
3. *Козлов Г.В., Сандитов Д.С.* Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994. 261 с.
4. *Леонтьев К.Л.* О взаимосвязи между упругими и тепловыми свойствами твердых тел // Акуст. журн. 1981. Т. 47. № 4. С. 554–561.
5. *Коробов А.И., Бражкин Ю.А., Ван Нин.* Экспериментальные исследования упругой нелинейности в структурно-неоднородных материалах // Акуст. журн. 2005. Т. 51. № 5. С. 689–697.
6. *Warfield R.W.* The Gruneisen constant of polymers // Makromol. Chem. 1974. V. 175. № 11. P. 3285–3297.
7. *Сандитов Д.С., Мантатов В.В.* Тепловое расширение и параметр Грюнайзена щелочносиликатных и щелочноборатных стекол // Физика и химия стекла. 1983. Т. 9. № 3. С. 287–290.
8. *Сандитов Д.С., Мантатов В.В.* О параметре Грюнайзена неорганических стекол // Физика и химия стекла. 1989. Т. 15. № 5. С. 699–703.
9. *Ван Кревелен Д.В.* Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 416 с.
10. *Coenen M.* Spring in AusdehnungsKoeffizienten und Leerstelenkonzentration bei T_g von glastigen Systemen // Glastechn. Ber. 1977. Bd. 50. № 4. S. 74–78.
11. *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Т. 1. Л.: Наука, 1973. 444 с.
12. *Сандитов Д.С., Бартенев Г.М.* Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 256 с.
13. *Сандитов Д.С., Мантатов В.В.* Коэффициент Пуассона и параметр Грюнайзена аморфных полимеров // Высокомолек. соед. Серия Б. 1990. Т. 31. № 11. С. 869–874.
14. *Сандитов Д.С., Мантатов В.В.* О преобразовании уравнения Грюнайзена применительно к стеклующимся системам // Физика и химия стекла. 1991. Т. 17. № 1. С. 174–179.
15. *Сандитов Д.С.* Модель возбужденных атомов и вязкоупругие свойства аморфных полимеров и стекол // Высокомолек. соед. Серия А. 2005. Т. 47. № 3. С. 478–489.
16. *Сандитов Д.С.* Условие стеклования жидкостей и критерий плавления Линдемана в модели возбужденных атомов // ДАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 209–213.
17. *Сандитов Д.С.* Энтропия активации возбуждения атома в области перехода жидкость-стекло // ДАН. 2005. Т. 403. № 4. С. 498–501.
18. *Wada Y., Itani A., Nishi T., Nagai S.* Gruneisen constant and thermal properties of crystalline and glassy polymers // J. Polymer Sci. Pt.A–2. 1969. V. 7. № 1. P. 201–209.

Relation Between the Grüneisen Constant and Poisson's Ratio of Vitreous Systems

B. D. Sanditov[b], Sh. B. Tsydypov[b], and D. S. Sanditov[a, b]

[a] *Department of Physical Problems, Buryat Scientific Center, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, ul. Sakh'yanovoi 6, Ulan-Ude, 670047 Russia*

[b] *Buryat State University, ul. Smolina 24a, Ulan-Ude, 670000 Russia*
e-mail: sanditov@bsu.ru

Received March 30, 2006

Abstract—The lattice Grüneisen constant is calculated for amorphous polymers and glasses by using the data on Poisson's ratio. While the thermodynamic Grüneisen constant of vitreous polymers characterizes the anharmonicity averaged over intrachain and other vibration modes, the lattice Grüneisen constant describes the anharmonicity of interchain vibrations associated with intermolecular interaction. For alkali-silicate glasses, the lattice Grüneisen constant characterizes the anharmonicity of vibrations of the ionic sublattice, which is formed by alkali metal ions and nonbridge oxygen ions.