

## УПРУГИЕ ПОСТОЯННЫЕ КРИСТАЛЛОВ. I\*)

Г. Хантингтон

## СОДЕРЖАНИЕ

I. Общие представления . . . . .	303
1. Введение . . . . .	303
2. Напряжение и деформация . . . . .	305
3. Модули упругости и постоянные упругости . . . . .	308
а) Упругость в «классической форме» . . . . .	308
б) Тензорные обозначения и уравнение движения . . . . .	310
в) Физический смысл упругих постоянных . . . . .	312
4. Атомистические теории упругих постоянных . . . . .	314
5. Другие тензорные свойства . . . . .	326
6. Взаимосвязь теории упругости с другими разделами физики . . . . .	333
II. Экспериментальные методы . . . . .	336
7. Статические измерения . . . . .	336
8. Динамические измерения . . . . .	338
9. Использование взаимодействия решетки с излучением . . . . .	347
Список обозначений . . . . .	348
Цитированная литература. I . . . . .	350
III. Упругие постоянные различных веществ. 10. Щелочно-галогидные соединения. 11. Одновалентные металлы. 12. Многовалентные металлы. 13. Кристаллы с решеткой алмаза или цинковой обманки. 14. Инертные газы в твердом состоянии. 15. Ферромагнитные материалы и $\Delta E$ -эффект. 16. Пьезоэлектрические материалы. 17. Поликристаллические материалы. IV. Изменение упругих постоянных с температурой и давлением. 18. Сводка экспериментальных результатов. 19. Теория уравнения состояния. V. Влияние состава, фазовых изменений и релаксационных явлений. 20. Неупругие эффекты. 21. Некоторые сплавы и смеси. 22. Влияние разбавленных твердых растворов. 23. Влияние фазовых переходов на упругие постоянные. 24. Влияние сверхпроводимости. 25. Влияние дислокаций. 26. Действие радиационных нарушений. 27. Электронная релаксация при низких температурах. Цитированная литература. II.]	

## I. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

## 1. В в е д е н и е

Упругие свойства твердого тела представляют интерес как с прикладной, так и с научной точек зрения. Данные по упругости важны для тех конструктивных расчетов, которые обычно рассматриваются в разделе «сопротивление материалов». Однако исследование упругих свойств обычно проводят на образцах в самом простом и воспроизводимом состоянии, например в виде отожженных монокристаллов, так как материалы, используемые в технике, сложны по составу и зависят от предыдущей обработки.

\*) Н. В. Huntington, The Elastic Constants of Crystals, Solid State Physics 7, 213 (1958). Перевод гл. I выполнен Ю. И. Коптевым, гл. II—С. П. Никаноровым, под общей редакцией А. В. Степанова.

Полное описание упругих постоянных монокристаллов представляет большой интерес не только само по себе, но также и потому, что эти данные могут быть приведены в соответствие с другими физическими измерениями и тем самым пролить свет на природу атомных сил в твердом теле.

Изучение упругости с научной точки зрения представляет особый интерес для данного обзора. Рассмотрение будет ограничено неорганическими кристаллами, причем основное внимание будет сосредоточено на свойствах монокристаллов. Даже при этих ограничениях объем материала, который следует охватить, очень велик. Чтобы сохранить приемлемые размеры статьи и облегчить чтение, мы старались избежать подробного анализа. Громоздкие выражения для преобразования координат и подобные им соотношения были сокращены. Таблицы составлялись так, чтобы они по своему характеру были скорее показательными, чем исчерпывающими.

Приведем краткое описание различных глав статьи. В первой главе изложены общие представления. Здесь рассматриваются формальная упругость и связанные с ней определения. Напряжение, деформация и упругие постоянные приведены в обозначениях Фогта и Лява. Рассмотрены также обозначения, вводимые при рассмотрении тензора упругости, и указаны упрощения, которые вытекают из учета условий симметрии различных классов кристаллов или изотропности. Современные теоретические методы расчета упругих постоянных рассмотрены с двух различных исходных позиций: первая основана на обобщенной силовой модели, которая была предложена Борном с сотрудниками, а вторая рассчитывает упругие постоянные непосредственно из основных представлений квантовой механики. Первый путь дает возможность обсудить соотношения Копи и условие их выполнения. В этой главе рассмотрен также вопрос, появятся ли локальное вращение и момент вращения в матрице упругости. Коротко упомянуто о других тензорных характеристиках, отличающихся от упругих постоянных, которые могут войти в полное выражение термодинамических потенциалов. Особо выделены упругие постоянные третьего порядка. В последнем параграфе первой главы рассматривается взаимосвязь упругих постоянных и других физических величин.

Во второй главе рассматриваются методы измерения; описание по необходимости является скорее беглым, чем полным. Приводится только краткое изложение различных методов, объединенных на основе общих принципов измерения.

В третьей главе представлены типичные результаты исследования упругих свойств различных чистых веществ, сведенные в таблицы в соответствии с симметрией кристаллов. Была сделана попытка сократить таблицы даже ценой некоторой произвольности выбора материала. Например, когда имеются данные двух или более экспериментаторов, находящиеся в достаточном соответствии, приводятся лишь результаты одного из них. Таблицы содержат, большей частью, данные лишь об элементах и достаточно хорошо известных соединениях. Интересующихся более полной сводкой данных по упругости мы отсылаем к двум прекрасным обзорным статьям Хирмона<sup>1</sup> (в дальнейшем будем обозначать эти статьи как Хирмон I и Хирмон II).

В ряде параграфов третьей главы рассмотрены упругие свойства различных веществ и особое внимание уделено теоретической интерпретации этих свойств на основе атомных моделей. В последнем параграфе третьей главы приведены краткие результаты для поликристаллических материалов, особенно тех, которые еще не изучены в виде монокристаллов. Обсуждается проблема расчета упругих свойств поликристаллических веществ и упругих постоянных монокристаллов.

В четвертой главе рассматривается зависимость упругих постоянных от температуры и давления для различных материалов. Теория изменения упругих постоянных с температурой развита с точки зрения идеализированного уравнения состояния. В частности, дано приложение теории к модели центральных сил для щелочно-галогидных соединений.

Многие факторы, влияющие на упругое поведение, не учтены в уравнении идеализированного состояния. В пятой главе рассматриваются нежелательные примеси, преднамеренное введение примесей-добавок в сплавы, фазовые переходы, перемещения дислокаций и радиационные искажения с точки зрения их воздействия на упругие параметры. Действие каждого из них затрагивает, в большей или меньшей степени, релаксацию некоторого элемента. Краткий параграф, посвященный явлению релаксации, служит введением к пятой главе. В последних параграфах обсуждается два особых низкотемпературных эффекта: один связан с переходом в сверхпроводящее состояние, другой — с затуханием, возникающим от поглощения энергии электронами.

## 2. Напряжение и деформация

Ниже будут рассмотрены общие формальные представления теории упругости. В недеформированной среде можно ввести ортогональную координатную систему с координатами  $x_1, x_2, x_3$ . Если материал находится под однородным напряжением, то к каждому элементу приложена сила, действующая на ограничивающую его поверхность. Пусть сила, действующая на элемент поверхности  $\Delta A_j$  (перпендикулярной к оси  $j$ ), имеет компоненты  $\Delta F_i$ . Тензор  $T_{ij}$  тогда определяется как предел отношения  $\Delta F_i$  к  $\Delta A_j$  при  $\Delta A_j$ , стремящемся к нулю:

$$T_{ij} = \lim_{\Delta A_j \rightarrow 0} \frac{\Delta F_i}{\Delta A_j}. \quad (2,1)$$

Симметричная часть  $T_{ij}$  является тензором напряжения, тогда как антисимметричной частью теория упругости (как правило) пренебрегает. В соответствии с обычными обозначениями  $T_{ii}$  являются нормальными напряжениями, положительными при растяжении, а  $T_{ij}$  при  $i \neq j$  являются сдвиговыми напряжениями.

При деформации материала каждая его точка переходит в новое положение. Некоторая точка до деформации характеризуется вектором  $\mathbf{r}$ . После деформации ее вектор определяется выражением

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{d}, \quad (2,2)$$

где  $\mathbf{d}$  является вектором смещения, имеющим компоненты  $u, v, w$  (рис. 1, а). Очевидна явная зависимость  $\mathbf{d}$  от первоначального положения  $x_i$ . Из производных его компонент  $(u, v, w)$  по координатам  $x_i$  ( $x, y, z$ ) можно определить деформации в их обычном виде <sup>2</sup>:

$$\begin{aligned} e_{11} &= \frac{\partial u}{\partial x}, & e_{22} &= \frac{\partial v}{\partial y}, & e_{33} &= \frac{\partial w}{\partial z}, \\ e_{23} &= \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}, & e_{13} &= \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}, & e_{12} &= \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}. \end{aligned} \quad (2,3)$$

Здесь  $e_{ii}$  — нормальные деформации, положительные, когда материал подвергается растяжению. Расширение, или относительное изменение объема, дается их суммой

$$\delta = \frac{\Delta V}{V} = e_{11} + e_{22} + e_{33}. \quad (2,4)$$

Недиагональные компоненты  $e_{ij}$ , для которых  $i$  не равно  $j$ , являются деформациями сдвига. Если среда деформирована однородно, можно установить новую, не ортогональную координатную систему, в которой точки деформированной среды сохраняют их старые координаты в новых положениях (рис. 1, б). Малые изменения углов между новыми осями

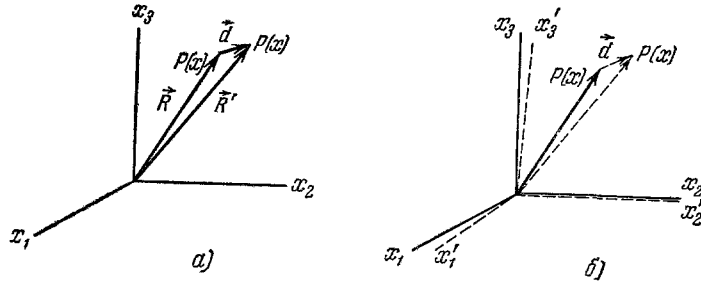


Рис. 1. Упругое смещение в среде.

а) Координатная система фиксирована в пространстве, б) координатная система фиксирована в среде

(которые были первоначально ортогональны) даются недиагональными компонентами  $e_{ij}$ . Интересно заметить, что если имеется только одна деформация сдвига  $e_{ij} = e$ , то вращение на  $45^\circ$  осей  $i$  и  $j$  в плоскости преобразует деформацию сдвига в деформацию растяжения на величину  $\frac{1}{2}e$  вдоль одной из преобразованных осей и деформацию сжатия на  $\frac{1}{2}e$  вдоль другой (рис. 2). Позднее это явление будет использовано при обсуждении условий изотропности.

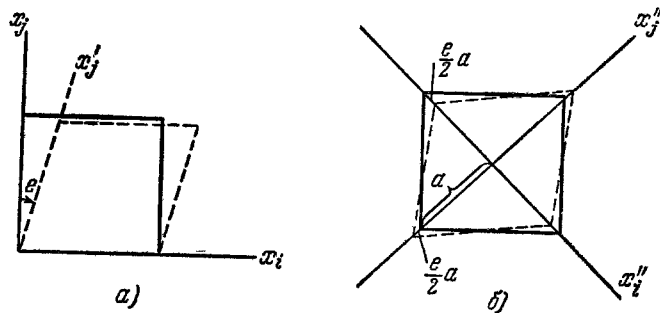


Рис. 2. Преобразование деформации сдвига к нормальным осям.

Поворот осей на  $45^\circ$  превращает сдвиговую деформацию (а) в сжатие и растяжение по новым осям (б)

Мы видели, что описание как напряжений, так и деформаций содержит шесть величин, различающихся двойными индексами. Обе величины симметричны относительно перестановки индексов. Часто бывает удобно сокращать обозначения с двумя индексами на один индекс, который может принимать значения от 1 до 6 в соответствии со следующей схемой:  $11 \rightarrow 1$ ,  $22 \rightarrow 2$ ,  $33 \rightarrow 3$ ,  $23 \rightarrow 4$ ,  $13 \rightarrow 5$  и  $12 \rightarrow 6$ . Например,  $e_{33} = e_3$  и  $T_{13} = T_5$ .

Полное описание вектора смещения требует также учета трех компонент бесконечно малого вращения  $\omega_{ij}$ . Компоненты  $\omega_{ij}$  составляют осевой вектор, являющийся антисимметричной частью тензора  $\frac{\partial u_i}{\partial x_j}$ . Полное

выражение для изменения смещения может быть соответственно записано в форме

$$du_i = \frac{1}{2} \sum_j \{ (e_{ii} \delta_{ij} + e_{ij}) + 2\omega_{ij} \} dx_j. \quad (2,5)$$

Функция, представляющая накопленную упругую энергию, занимает фундаментальное положение в теории упругих постоянных. Наличие ее впервые было постулировано Грином и позднее твердо установлено лордом Кельвином<sup>3</sup>. Введем ортогональную координатную систему  $x_i$  в объеме  $V$ , который сначала свободен от напряжений. После смещения с компонентами  $u_i$  первый закон термодинамики для объема  $V$  при наличии напряжения может быть записан в виде

$$\begin{aligned} \delta U &= \delta Q + \int F_{\text{вн}} \delta u_i dV + \int F_s \delta u_i dS = \\ &= \delta Q + \int \sum_i F_i \delta u_i dV + \int \sum_{ij} T_{ij} \delta u_i dS_j, \end{aligned} \quad (2,6)$$

где  $\delta U$  и  $\delta Q$  — соответственно изменения внутренней энергии и теплового потока, сопровождающие смещение  $\delta u_i$ . Второй и третий члены в правой части уравнения дают соответственно работу внутренних сил на единицу массы  $F_{\text{вн}}$  (имеющую компоненты  $F_i$ ) и работу поверхностных сил  $F_s$ , которые создают напряжение  $T_{ij}$ .

Для адиабатического процесса  $\delta Q = 0$ . Применение теоремы Грина к поверхностному интегралу приводит к уравнению

$$\delta U = \int \sum_i \left( F_i dV + \sum_j \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \right) \delta u_i dV + \int \sum_{ij} T_{ij} \frac{\partial (\delta u_i)}{\partial x_j} dV. \quad (2,7)$$

Первый член в правой части уравнения дает работу неуравновешенной силы, приложенной к центру массы объема  $V$ , или изменение кинетической энергии системы. Если рассматривать  $\delta U$  как сумму изменения кинетической энергии и энергии деформации  $\delta W$ , возникающей в результате упругой деформации при смещении  $\delta u_i$ , и взять  $\frac{\partial (\delta u_i)}{\partial x_j}$  из (2,5), то

$$\delta W = \frac{1}{2} \int \sum_{ij} T_{ij} [\delta e_{ij} (1 + \delta_{ij}) + 2\omega_{ij}] dV. \quad (2,8)$$

Если момент вращения в объеме  $V$  отсутствует, то часть, содержащая  $\omega$ , из-за симметрии исчезает. Мы можем ввести функцию  $\omega$ , плотность энергии, как

$$\delta \omega = \sum_{i \geq j} T_{ij} \delta e_{ij}. \quad (2,9)$$

Так как  $\delta \omega$  — полный дифференциал, то

$$T_{ij} = \frac{\partial \omega}{\partial e_{ij}}. \quad (2,10)$$

Подобный результат также справедлив для изотермических процессов, хотя  $\delta Q$  и не исчезает в этом случае. Применяя второй закон термодинамики, можно показать, что  $\delta Q$  является функцией состояния, т. е. не зависит от изотермического процесса, при котором достигается конечное состояние. В случае изотермического процесса  $\delta W$  является функцией состояния и равняется разности  $\delta U$  и суммы, составленной из  $\delta Q$  и изменения кинетической энергии. Свойства  $\delta \omega$  остаются прежними.

### 3. Модули упругости и постоянные упругости

а) Упругость в «классической форме». Обычно отправной точкой теории упругости является постулирование закона Гука, который гласит, что для достаточно малых деформаций напряжение пропорционально деформации. Это обобщенное утверждение для анизотропной среды может быть представлено в виде

$$T_i = \sum_{j=1}^6 c_{ij} e_j. \quad (3,1)$$

Константы пропорциональности  $c_{ij}$ , введенные таким образом, называются упругими постоянными, постоянными жесткости или модулями упругости \*). Система линейных однородных независимых уравнений, представленная в (3,1), может быть решена относительно величины  $e$  через  $T$ ; тогда получается уравнение

$$e_i = \sum_{j=1}^6 s_{ij} T_j. \quad (3,2)$$

Компоненты матрицы  $s_{ij}$  называются постоянными упругости. Величины  $c_{ij}$  имеют размерность силы на единицу площади или энергии на единицу объема и будут в этой статье выражаться в единицах  $10^{11}$   $\text{дн/см}^2$ .  $s_{ij}$  имеют обратную размерность и будут даны в единицах  $10^{-12}$   $\text{см}^2/\text{дн}$ . Казалось бы, что в наиболее общем случае шесть уравнений, содержащих по шесть постоянных того или иного типа, характеризуются 36 независимыми величинами. Это число, однако, уменьшается до 21 из-за требования симметричности матрицы при перестановке двойных индексов. Симметричность  $c_{ij}$  относительно перестановки индексов доказана применением условий совместности уравнений (2,10) и (3,1).

$$c_{ij} = \frac{\partial T_i}{\partial e_j} = \frac{\partial^2 w}{\partial e_j \partial e_i} = \frac{\partial^2 w}{\partial e_i \partial e_j} = \frac{\partial T_j}{\partial e_i} = c_{ji}. \quad (3,3)$$

Кроме того, предположение о линейной зависимости между напряжением и деформацией позволяет непосредственно проинтегрировать уравнение (2,9), что дает

$$w = \frac{1}{2} \sum_{j \geq 1} T_{ij} e_{ij}. \quad (3,4)$$

Число независимых упругих постоянных далее снижается путем учета симметрии соответствующих классов кристаллов. Например, для орторомбической системы симметрии имеется только 9 независимых постоянных, для гексагональной — 5 и для кубической симметрии — 3 (см. рис. 5, п. 5). Во всех системах, кроме триклинной, влияние кристаллической симметрии выражается появлением нулей и повторяющихся

\*) В настоящее время не существует единой терминологии для упругих постоянных  $c_{ij}$  и  $s_{ij}$ . Фогт <sup>70</sup> назвал их соответственно «константами» и «модулями» упругости. Другие авторы использовали для  $c_{ij}$  такие термины, как модули упругости, коэффициенты упругости, упругие константы, параметры, постоянные жесткости, а для  $s_{ij}$  — коэффициенты упругости, постоянные упругости, упругие модули, коэффициенты, постоянные гибкости. Это вызывает большие неудобства, так как одному и тому же названию у разных авторов соответствуют различные постоянные. В настоящем переводе мы будем использовать часто употребляемые в отечественной литературе названия: для величин  $c_{ij}$  — «модули упругости», а для  $s_{ij}$  — «постоянные упругости». В 1949 г. Комитет стандартов и Комитет по пьезоэлектрическим кристаллам американского Общества радиотехников <sup>38</sup> предложили называть  $c_{ij}$  — «stiffness constants» и  $s_{ij}$  — «constants of compliance», т. е.  $c_{ij}$  — «постоянными жесткости» и  $s_{ij}$  — «постоянными податливости». Мы считаем, что и отечественной литературе следует придерживаться этой терминологии. (Прим. ред.)

элементов в компонентах матрицы. Чтобы исследовать влияние данной симметрической операции на матрицу упругости, раскрываются выражения для деформаций в преобразованной координатной системе, полученной из первоначальной путем симметрической операции. Затем выражение для упругой энергии  $\omega$  (3,4) через преобразованные деформации тождественно приравнивается первоначальному значению  $\omega$ . Получающиеся уравнения для коэффициентов соответствующих произведений деформаций дают соотношения, которые снижают число независимых упругих постоянных. В качестве примера рассмотрим плоскость, о которой известно, что она упруго изотропна, и раскроем выражение для плотности энергии, возникающей от чисто сдвиговой деформации в этой плоскости, скажем,  $e_{12}=e$ . Приравняем это выражение для  $\omega$  к выражению, полученному для деформации при вращении на  $45^\circ$ . Ранее было указано, что эта деформация состоит из сжатия  $-e/2$  вдоль одной оси и растяжения  $+e/2$  вдоль другой. В результате этого мы имеем:

$$\omega(e) = \frac{1}{2} c_{66} e^2 = \frac{1}{2} (c_{11} - 2c_{12} + c_{22}) \frac{e^2}{4},$$

или

$$c_{66} = \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}).$$

Это соотношение между упругими постоянными является типичным для изотропных условий. Например, рассмотрение гексагональной системы (рис. 5) показывает, что  $c_{66}$  заменено на  $\frac{1}{2} (c_{11} - c_{21})$  — условие упругой изотропности в плоскости базиса. Для изотропной среды существуют лишь два независимых модуля упругости, как это можно показать, исходя из требования, чтобы постоянные для кубической симметрии удовлетворяли условию (3,5).

Случай изотропной среды важен не только как исторический этап развития учения об упругости, но также и для поликристаллов и стекол. Здесь необходимо сделать небольшое отступление, чтобы определить термины, которые чаще всего встречаются при описании изотропной среды.

Обычно для матрицы модулей упругости выбирают постоянные Ляме  $\lambda$  и  $\mu$ . Постоянная сдвига  $\mu$  заменяет  $c_{44}$ ,  $c_{55}$  и  $c_{66}$ , в то время как другая постоянная ( $\lambda$ ) заменяет  $c_{12}$ ,  $c_{23}$  и  $c_{13}$ , давая следующую матрицу:

$$\begin{pmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix}.$$

Для того чтобы получить величину  $(\lambda + 2\mu)$ , которая заменяет  $c_{11}$  и т. д., было использовано уравнение (3,5).

Другой важной постоянной является модуль Юнга, который определяется как отношение одноосного напряжения, приложенного к тонкому стержню, к результирующей нормальной деформации в этом же самом направлении. Так как все другие напряжения отсутствуют, уравнения для деформации имеют вид

$$\left. \begin{aligned} T &= (\lambda + 2\mu) e_1 + \lambda e_2 + \lambda e_3, \\ 0 &= \lambda e_1 + (\lambda + 2\mu) e_2 + \lambda e_3, \\ 0 &= \lambda e_1 + \lambda e_2 + (\lambda + 2\mu) e_3. \end{aligned} \right\} \quad (3,6)$$

Очевидно, что  $e_2 = e_3$  и

$$\sigma = -\frac{e_2}{e_1} = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}. \quad (3,7)$$

Здесь величина  $\sigma$  называется коэффициентом Пуассона и определяется как взятое с минусом отношение деформаций, перпендикулярной и параллельной одноосному напряжению в тонком стержне. Выражение для модуля Юнга может быть теперь записано в виде

$$E = \frac{\mu(2\mu + 3\lambda)}{\lambda + \mu}. \quad (3,8)$$

Модуль всестороннего сжатия  $B$  определяется как отношение приложенного давления к сжатию при гидростатическом нагружении. В случае изотропного тела

$$B = V \frac{\partial P}{\partial V} = \frac{3\lambda + 2\mu}{3}. \quad (3,9)$$

Для анизотропных материалов нормальные деформации могут не всегда быть равны даже при всестороннем сжатии. Величина, обратная модулю всестороннего сжатия, называется сжимаемостью и будет обозначена через  $\beta^*$ .

Хотя эти величины были введены первоначально для изотропного материала, они фигурируют в литературе в более общих случаях. Например, часто употребляется символ  $E_{111}$ , обозначающий отношение напряжения к параллельной ему деформации тонкого стержня, ориентированного в направлении  $[111]$ . Аналогично величина  $\sigma_{12}$  часто используется для обозначения отношения деформаций вдоль двух ортогональных осей 1 и 2, когда образец нагружен одноосно вдоль первой оси. Подобно этому величину  $\beta_i$  используют для обозначения отношения деформации вдоль оси  $i$  к всестороннему давлению.

б) Тензорные обозначения и уравнение движения. Общепринятая формулировка классической упругости страдает некоторым неудобством, так как не использует тензорную форму деформации. Поэтому любое преобразование координат требует сложной математической обработки. Другая формулировка, которая использует краткость и простоту тензорного представления, была развита Сокольниковым и др.<sup>4</sup> Они получили выражение для деформаций в виде

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right). \quad (3,10)$$

Определенные таким образом  $\varepsilon_{ij}$  проявляют тензорные свойства в случае их преобразования при изменении координат. Контравариантные тензоры первого ранга преобразуются подобно ортогональным координатам

$$\bar{x}^i = a_j^i x^j, \quad (3,11)$$

где  $a_j^i = \frac{\partial x^i}{\partial \bar{x}^j}$ . Повторяющиеся индексы (в данном случае  $j$ ) обозначают суммирование, проводимое по правилу суммирования тензоров. При общих преобразованиях координат должно быть сохранено различие между верхними (контравариантными) и нижними (ковариантными) индексами. Однако можно обойтись без этого, если преобразование затрагивает только ортогональные координаты системы при бесконечно малых искажениях, как это имеет место в случае линейной деформации. При этих

<sup>4</sup>) Вопрос об определении сжимаемости рассмотрен в работе <sup>5\*</sup>, где даны определения коэффициентов обычной, истинной, мгновенной и начальной сжимаемостей. (Прим. ред.)



упрощениях преобразование тензора деформаций имеет общую форму

$$\bar{\epsilon}_{ij} = \alpha_{ik} \alpha_{jl} \epsilon_{kl}. \quad (3,12)$$

Заслуживает внимания тот факт, что одно и то же выражение (3,10) определяет  $\epsilon_{ij}$  при  $i = j$  или  $i \neq j$  в противоположность (2,3) для  $e_{ij}$ . Соотношения между новыми  $\epsilon_{ij}$  и первоначальными  $e_{ij}$  очевидны:  $\epsilon_{ii} = e_{ii}$  и  $\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} e_{ij}$  для  $i \neq j$ .

Для выражения закона Гука в тензорной форме необходимо модули упругости представить как компоненты тензора четвертого ранга

$$T_{ij} = c_{ijkl} \epsilon_{kl}. \quad (3,13)$$

Закон преобразования такого тензора в случае простого поворота имеет вид

$$\bar{c}_{ijkl} = c_{rstv} \alpha_{ir} \alpha_{jl} \alpha_{ks} \alpha_{lt}. \quad (3,14)$$

Это выражение, которое представляет очень сложное соотношение, дает наипростейший метод определения компонент модулей упругости в новой координатной системе. Сравнение уравнений (3,4) и (3,13) с помощью (3,10) показывает, что

$$c_{ijkl} = c_{uv}, \quad (3,15)$$

где двойные индексы  $i, j$  и  $k, l$  сокращены соответственно до  $u$  и  $v$  согласно первоначально введенным условиям. Хотя *a priori* может показаться, что тензор модуля упругости будет иметь 81 независимую постоянную, уравнение (3,15) показывает, что число их не может быть более чем 21. Это уменьшение является следствием того факта, что тензор симметричен относительно перестановки  $i$  и  $j$ ,  $k$  и  $l$ , а также  $ij$  и  $kl$ .

Находя  $\epsilon_{ij}$  из (3,13) через  $T_{kl}$ , получаем матрицу постоянных упругости

$$\epsilon_{ij} = s_{ijkl} T_{kl}. \quad (3,16)$$

Соотношение между постоянными упругости в тензорной и «классической» формах является более сложным, чем аналогичное соотношение (3,15). Опять на основании (3,10) можно показать, что

$$\left. \begin{aligned} s_{ij,kl} &= s_{uv}, \text{ если } u \text{ и } v \text{ оба равны 3 или меньше,} \\ s_{ijkl} &= \frac{1}{2} s_{uv}, \text{ если } u \text{ или } v \text{ (но не оба) больше 3,} \\ s_{ijkl} &= \frac{1}{4} s_{uv}, \text{ если как } u, \text{ так и } v \text{ больше 3.} \end{aligned} \right\} \quad (3,17)$$

В уравнениях движения упругой среды силы, действующие на элемент объема, даются дивергенцией поля напряжения

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left\{ c_{ijkl} \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right) \right\}, \quad (3,18)$$

где  $\rho$  — плотность. В частном случае упругой плоской волны можно взять  $u_i = A_k \exp i(\omega t - \mathbf{kx})$ , где  $A_k$  — компоненты амплитуд,  $\omega$  — угловая частота и  $\mathbf{k}$  — волновой вектор, соответствующий длине волны  $\lambda = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|}$ .

Результирующее уравнение движения, которое называют уравнением Кристоффеля, имеет следующий вид:

$$\rho \omega^2 A_i = c_{imn} A_j k_m k_n. \quad (3,19)$$

Уравнения в этой форме составляют основу метода «длинных волн», который использовал Борн, чтобы получить упругие постоянные из

теории решетки (см. п. 4). В реальных случаях, когда упругие постоянные определяются из условий распространения плоских волн (см. п. 8), уравнение (3,19) обычно удобно преобразовать к координатной системе, в которой направлением распространения является одна из осей, скажем  $x_1$ . В этом случае все члены в (3,19), которые являются дифференциалами координат, отличных от направления распространения волн, исчезают. Формула (3,19) тогда принимает вид

$$\rho v^2 A_i = c'_{ij} A_j, \quad (3,20)$$

где  $c'_{ij}$  — упругие постоянные в преобразованной системе координат, а  $v$  — скорость распространения волны. Значения  $v$  получаются из векторного определителя (3,20), который должен быть равен нулю, чтобы  $A_i$  принимали ненулевые значения.

в) **Физический смысл упругих постоянных.** Прежде чем перейти к дальнейшему рассмотрению теории упругости, мы должны критически рассмотреть общее представление об упругих постоянных, которое было эмпирически введено в формулировке закона Гука (3,4). Однако более существенное значение упругих постоянных вытекает из их представления как вторых производных  $w$  плотности энергии по деформации (3,3). Отложив до некоторой степени упрощенную основу обычных понятий, используемых до сих пор, мы сталкиваемся с вопросами, касающимися сути и природы самой величины  $w$ . Необходимо указать сначала, что накопленная упругая энергия есть, собственно говоря, только часть полного термодинамического потенциала  $\Phi$ , характеризующего кристалл. Вообще  $\Phi$  зависит от многих других переменных, таких, как электрическая поляризация, намагниченность, температура, и содержит члены с перекрестными произведениями, учитывающими пьезоэлектрические, магнитострикционные и другие эффекты. Некоторые из переменных являются функциями поля и зависят от форм образца, изменяясь при изменении положения даже в случае однородно приложенных полей. Как следствие этого термодинамический потенциал содержит члены, которые не зависят от локальных свойств среды. Мы увидим, что такие члены возникают от учета дальнедействующих межатомных сил, которые являются, вероятно, по своей природе электромагнитными. Согласно электромагнитной теории действие таких сил в локальном участке может быть учтено введением поля напряжения, которое составлено из пространственных компонент тензора Максвелла напряжение — энергия. При этих обстоятельствах дальнедействующие силы требуют, чтобы представление о функции плотности энергии было расширено и определение упругих постоянных, приведенное в (3,3), также должно быть изменено (см. уравнения (5,1) — (5,3)).

Другой путь рассмотрения упругих постоянных, который требует несколько более детального исследования, предполагает отсутствие бесконечно малых вращений в выражении для  $w$ . Это предположение вообще не обсуждалось в классических теориях упругости девятнадцатого века. Только недавно некоторые исследователи строго показали, что  $w$  в общем случае должно рассматриваться как функция трех вращений, так и шести деформаций. При наличии девяти независимых переменных число упругих постоянных увеличивается с 21 до 45 (для наинизшей симметрии). Точно так же увеличение числа постоянных происходит и для классов более высокой симметрии. Даже для изотропного тела число упругих постоянных возрастает с 2 до 3. Мы обсудим этот вопрос более детально в следующем параграфе при рассмотрении атомных теорий. Здесь достаточно заметить, что предположение о том, что момент вращения, возникающий от системы напряжений (2,1), исчезает, не является настолько

универсально оправданным, как ранее предполагалось. Можно написать выражение (см. <sup>2</sup>, стр. 76, 77) для углового ускорения тела, подвергнутого действию как объемной силы  $\mathbf{F}$  на единицу массы, так и поверхностных сил  $\mathbf{F}_S$ , появляющихся из-за поля напряжения, в следующем виде:

$$\int \rho [\mathbf{r}, \mathbf{a}] dV = \int \rho [\mathbf{r}, \mathbf{F}] dV + \int [\mathbf{r}, \mathbf{F}_S] dS. \quad (3,21)$$

Здесь  $\mathbf{a}$  — ускорение,  $\rho$  — плотность и  $S$  — поверхность, которая ограничивает объем  $V$ . Первые два интеграла берутся по объему  $V$ , а последний — по ограничивающей поверхности  $S$ . Первый член в правой части дает момент вращения, вызванный объемными силами, а второй — момент вращения от поля напряжения. Вообще полагают, что объемные интегралы могут быть сделаны малыми по сравнению с интегралом по поверхности сокращением размеров локальной области. Тогда поверхностный интеграл должен исчезать, если будет удовлетворяться (3,21). Однако, если среда содержит диполи или магнитные массы, малые по сравнению с размерами элементарной ячейки, появится момент вращения при наличии соответствующего электромагнитного поля, которое не уменьшается с уменьшением объема. (Для того чтобы удовлетворить (3,21), в пределе, при уменьшении объема до элементарной ячейки, члены в правой части должны обращаться в нуль.) Следовательно, момент вращения из-за поверхностных сил не исчезает, и при этих условиях тензор напряжения  $T_{ij}$  не симметричен по отношению к перестановке индексов. Полагают, что упругие постоянные отображают присущие среде свойства, а не особенности измерения. Сейчас принято считать, что, хотя упругие свойства не зависят от содержания примесей или структуры в той мере, как зависят явления переноса или оптические свойства, они в большинстве случаев все же структурно чувствительны и их значения часто зависят от предыстории образца. Таким образом, недостаточно считать, что упругие постоянные определяются характером только идеальной решетки. Кроме состава и структуры материала при измерении нужно учитывать такие термодинамические переменные, как давление и температура. Играть роль также сам измерительный процесс. Например, должно быть известно, является ли процесс адиабатическим или изотермическим, а в случае пьезоэлектрических материалов — относятся ли граничные электрические условия к условиям «закороченный кристалл» или «разомкнутый кристалл». Для упрощения обычно полагают, что упругие постоянные измерены в отсутствие внешних напряжений и электромагнитного поля. Если первоначальное состояние не свободно от напряжения, то появляются серьезные осложнения при анализе упругих свойств, как это будет показано в следующем параграфе. Отсутствие внешнего электромагнитного поля является желательным упрощением, но, однако, не является достаточным для того, чтобы исключить собственное поле для веществ, обладающих остаточной поляризацией или намагниченностью. В этом случае могут еще существовать внутренние силы, вызывающие появление момента вращения; эти силы — причина того, что плотность энергии будет функцией как вращения, так и деформаций.

Подводя итог, можно сказать, что введение упругих постоянных в качестве основных параметров зависимости напряжения от деформации является допустимым только для материалов, в которых не важны дальнотействующие атомные силы. Кроме того, даже если точно произведено измерение упругих постоянных при условии отсутствия внешних полей, энергия упругой деформации материалов, которые проявляют остаточную поляризацию или намагничивание, может зависеть как от локального вращения, так и от деформаций.

## 4. Атомистические теории упругих постоянных

Обычное рассмотрение упругих постоянных с атомистической точки зрения может быть разбито на две категории. Первая имеет дело с обобщенными выражениями межатомных сил и выводит взаимосвязи между такими параметрами, как упругие, пьезоэлектрические и диэлектрические постоянные. Этот путь был широко использован Борном и его учениками<sup>6</sup>. Во второй делается попытка исследовать упругие постоянные данного вещества или веществ посредством подробной квантовомеханической модели. В этом направлении, в частности, работали Фукс, Джонс и Лёвдин.

а) В самой ранней работе<sup>6</sup> первого направления предполагалось, что между каждой парой частиц действуют центральные силы. Однако позднее была применена<sup>7-9</sup> обобщенная силовая модель. Внутренняя энергия неограниченного кристалла в его низшем электронном состоянии выражается функцией  $\Phi$ , которая содержит, как переменные, координаты отдельных атомов. Упругие свойства выражают посредством производных  $\Phi$  по атомным смещениям при деформации решетки. Первая производная  $\Phi$  по координате положения  $\alpha$  ( $\alpha=1, 2, 3$ )  $k$ -го атома в ячейке  $l$  обозначается как

$$\Phi_{\alpha} \left( \begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right), \quad (4,1)$$

тогда как вторая производная как по предыдущей координате, так и по  $\beta$ -й координате  $k'$ -го атома в ячейке  $l$  будет выражаться так:

$$\Phi_{\alpha\beta} \left( \begin{smallmatrix} l l' \\ k k' \end{smallmatrix} \right). \quad (4,2)$$

Хотя такой общий подход не требует конкретизации типов сил, однако он имеет недостаток, заключающийся в том, что не всегда можно вывести выражение для плотности энергии. Эти трудности можно показать на примере линейной цепочки равномерно расположенных атомов с силами, действующими только между ближайшими соседями. В этом случае потенциальная функция  $\Phi$  выражается суммой двучленных потенциалов

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{i=j\pm 1} \chi(|x_i - x_j|). \quad (4,3)$$

Производные  $\Phi$  любого порядка являются суммами производных  $\chi$  соответствующего порядка. Однако  $\Phi_{\alpha}$  из-за условия симметрии исчезают, так что первая производная в обобщенной теории не появляется. Эта величина дает силы между атомами при вышеуказанном расположении и аналогична натяжению струны. Ясно, что плотность энергии зависит от величины натяжения. Для конечной цепочки натяжение на концах будет определять граничные условия, а для бесконечной — общая теория не дает однозначного выражения для плотности энергии. Точно так же всестороннее сжатие в трехмерном случае не может быть выражено через производные  $\Phi$ .

Так как обобщенная потенциальная функция не позволяет вычислить плотность энергии при однородной деформации, Бегби и Бори<sup>8</sup> развили так называемый метод «длинных волн» для получения упругих постоянных. Уравнения перемещения атомов выражаются через производные  $\Phi$  и формально решаются на основе рассмотрения плоских упругих волн. Уравнение для частот плоских волн переносят затем на длинные акусти-

ческие волны в решетке. (При этом рассмотрении учитывается как трансляционная симметрия решетки, так и условия равновесия частиц.) Уравнения нулевого, первого и второго порядков получаются тогда путем представления вектора волнового числа как параметра возмущения. Уравнения нулевого порядка удовлетворяются произвольным выбором трех независимо поляризованных векторов плоских волн. Уравнения первого порядка, соответствующие случаю однородной деформации кристалла, выражают относительное смещение различных атомов в любой элементарной ячейке (так называемые внутренние деформации). Наконец, уравнения второго порядка дают характеристический определитель, из которого могут быть получены частоты колебаний и соответствующие направления поляризации. Уравнения для упругих постоянных могут быть получены через параметры обобщенной теории (см. <sup>6</sup>, гл. V) сравнением этих уравнений с уравнениями упругости (3,18) для макроскопической среды. В обозначениях Борна эти соотношения имеют вид

$$c_{\alpha\gamma, \beta\lambda} + c_{\alpha\lambda, \beta\gamma} = 2[\alpha\beta, \gamma\lambda] + (\alpha\gamma, \beta\lambda) + (\alpha\lambda, \beta\gamma), \quad (4,4)$$

где

$$[\alpha\beta, \gamma\lambda] = -\frac{1}{2v_a} \sum_{l'kk'} \Phi_{\alpha\beta} \left\{ \begin{matrix} ll' \\ kk' \end{matrix} \right\} x_\gamma \left\{ \begin{matrix} ll' \\ kk' \end{matrix} \right\} x_\lambda \left\{ \begin{matrix} ll' \\ kk' \end{matrix} \right\} \quad (4,5)$$

и

$$(\alpha\gamma, \beta\lambda) = -\frac{1}{v_a} \sum_{kk'} \sum_{\mu\nu} I_{\mu\nu}(kk') \left[ \sum_{l''k''} \Phi_{\mu\alpha} \left\{ \begin{matrix} ll'' \\ kk'' \end{matrix} \right\} x_\gamma \left\{ \begin{matrix} ll'' \\ kk'' \end{matrix} \right\} \right] \times \\ \times \left[ \sum_{l'''k'''} \Phi_{\nu\beta} \left\{ \begin{matrix} l'l''' \\ k'k''' \end{matrix} \right\} x_\lambda \left\{ \begin{matrix} l'l''' \\ k'k''' \end{matrix} \right\} \right]. \quad (4,6)$$

Символ  $v_a$  представляет объем элементарной ячейки,  $x_\alpha$  — компоненты вектора, соединяющего узлы решетки, определяемые индексами в фигурных скобках. Величины  $I_{\mu\nu}(kk')$  составляют матрицу из  $3(n-1)$  уравнений с  $3(n-1)$  неизвестными ( $n$  — число атомов, приходящихся на элементарную ячейку), обратную матрицу  $\sum_l \Phi_{\mu\nu} \left\{ \begin{matrix} ll' \\ kk' \end{matrix} \right\}$  для  $k, k' = 1, \dots, n-1$ ). Вследствие периодичности решетки при суммировании важна только разность  $(l-l')$ . Квадратные скобки, очевидно, симметричны по отношению к перестановке или в первой, или во второй паре индексов, тогда как круглые скобки (4,6) — к перестановке самих пар индексов.

Исходя из того, что  $\Phi$  инвариантно относительно вращения решетки и выполняются условия равновесия, можно показать (см. <sup>6</sup>, стр. 253—255), что

$$\sum_{l'k'} \Phi_{\alpha\beta} \left\{ \begin{matrix} ll' \\ kk' \end{matrix} \right\} x_\gamma \left\{ \begin{matrix} ll' \\ kk' \end{matrix} \right\} = \sum_{l'k'} \Phi_{\alpha\gamma} \left\{ \begin{matrix} ll' \\ kk' \end{matrix} \right\} x_\beta \left\{ \begin{matrix} ll' \\ kk' \end{matrix} \right\}. \quad (4,7)$$

Симметричность круглых скобок (4,6) по отношению к перестановке внутри

\*) Строго говоря,  $\sum_l \Phi_{\mu\nu} \left\{ \begin{matrix} ll' \\ kk' \end{matrix} \right\}$  составляет сингулярную матрицу из-за существования трех линейных соотношений между элементами матрицы. Соотношения появляются из-за того, что на силу, действующую на любую частицу, не влияет однородная трансляция решетки как целого. По этой причине  $\sum_l \Phi_{\mu\nu} \left\{ \begin{matrix} ll' \\ kk' \end{matrix} \right\}$  для  $k$  или  $k' = n$  опускаются при составлении обратной ей матрицы  $I_{\mu\nu}$ .

каждой пары индексов вытекает из этих девяти соотношений. Так как тензор упругих постоянных  $c_{\alpha\gamma,\beta\nu}$  симметричен относительно перестановки как пар, так и внутри каждой пары, левая часть уравнения (4,4) симметрична относительно перестановки  $\alpha$  с  $\gamma$  и  $\beta$  с  $\lambda$ . Следовательно, квадратные скобки в правой части должны иметь симметрию относительно перестановки пар. Это дает пятнадцать дополнительных соотношений. Хуан<sup>9</sup> показал, что некоторые из этих соотношений изменяются, если к среде, находящейся под напряжением, применить метод «длинных волн». Пять из этих пятнадцати соотношений подразумевают отсутствие первоначальных напряжений. Как мы указывали, это условие принято в определении упругих постоянных. Остальные десять соотношений являются, очевидно, следствием предположения, что функция  $\Phi$  инвариантна относительно вращения решетки.

Введение этих дополнительных условий в теорию решетки для приведения ее в соответствие с классической упругостью было впервые подвергнуто критике Лавалем<sup>13</sup>. Он строго показал, что теория упругости должна быть пересмотрена с учетом, кроме напряжения и деформации, также момента вращения и вращения. Упругие постоянные выражаются тогда матрицей девять на девять с максимальным числом различных коэффициентов, равным 45 для триклинной системы (вместо первоначальных 21). (Разность между этими числами, а именно 24, является как раз числом условий (9+15), которые были введены выше при предположении, что функция  $\Phi$  инвариантна относительно вращения.) Эту точку зрения поддерживал Ле-Корр<sup>14, 15</sup>, который привел экспериментальное доказательство, вытекающее из измерения упругих постоянных дигидрофосфата аммония. Хирмон (в обзоре II), однако, подверг такой подход критической оценке и пришел к заключению, что, если учитывать расхождение с другими измерениями, вопрос остается открытым\*). Точку зрения Лавала поддерживали позднее индийские ученые<sup>16, 17</sup>, которые нашли дополнительные доказательства этой концепции в более ранней работе по изучению алмаза, щелочно-галлоидных соединений и других материалов кубической симметрии. Вопрос об истинном механизме, посредством которого вращения и момент вращения могут влиять на упругую энергию и условия, при которых можно ожидать появления таких эффектов, обсуждается ниже.

Конечно, нельзя утверждать, что жесткое вращение может влиять на энергию среды при отсутствии внешнего поля. Мы уже подчеркивали возможность того, что в случае неоднородного вращения, которое, например, сопровождается плоскую сдвиговую волну в сегнетоэлектриках и ферромагнетиках, микроскопические диполи будут взаимодействовать с полем поляризации. В первоначальном состоянии диполи будут ориентированы по направлению макроскопического поля внутри любого большого домена и при локальном вращении займут промежуточное положение между направлением поля и направлением оси наиболее легкой ориентации в среде. При вращении распределение результирующей энергии будет пропорционально квадрату градиента локального смещения. Как результат этого, скорость сдвиговой волны будет различной для различных направлений распространения в плоскости сдвига. Для того, чтобы охарактеризовать среду, потребуются дополнительные упругие постоянные. Именно это и нашел Ле-Корр<sup>15</sup> в своих измерениях на дигидрофосфате аммония. К сожалению, этот материал не сегнетоэлектрик.

Вопрос, будут ли дальнедействующие атомные силы в веществах, не обладающих постоянной поляризацией, вызывать появление момента вращения при неоднородном вращении, может быть выяснен при рассмо-

\*) Этот вопрос рассмотрен также в работе<sup>10\*</sup>. (Прим. ред.)

трении тензора Максвелла, связывающего напряжение и энергию. Этот тензор представляет поле напряжения, которое описывает влияние дальнедействующих сил. Он квадратичен по отношению к параметрам поля. В результате этого вращательные моменты, которые вытекают из соответствующего рассмотрения, не будут учитываться в теории, построенной в первом приближении. Умозрительно можно заключить, что дальнедействующие силы являются по своей природе либо электромагнитными, либо гравитационными. Так как момент вращения, вызываемый гравитацией, незначителен, дальнедействующие силы не могут вызывать появление момента вращения первого порядка в веществе, не обладающем постоянным моментом.

Если имеются только близкодействующие силы, плотность энергии инвариантна относительно вращения. Все же в выражение плотности энергии может входить  $\omega_{ij}$ , так же как и  $\epsilon_{ij}$ . В случае анизотропного диэлектрика Тупин<sup>18</sup> тщательно проанализировал все инварианты для  $\omega$ . Производные  $\omega$  дают зависимости напряжения и напряженности электрического поля от деформации и поляризации. Линеаризация этих соотношений приводит к уравнениям, содержащим только первую степень всех переменных:

$$\begin{aligned} T_{ij} &= c_{ijkl} \epsilon_{kl} + b_{ij, m} P_m, \\ \epsilon_0 E_i &= b_{mn, i} \epsilon_{mn} + \chi_{im}^{-1} P_m. \end{aligned} \quad (4,8)$$

Здесь  $b_{ij, m}$  — пьезоэлектрические постоянные и  $\chi_{im}^{-1}$  — компоненты тензора обратной восприимчивости. Форма этих уравнений совпадает с классическими уравнениями Фогта и др. только в том, что в обоих случаях вложена деформация, или симметричная часть градиента смещения  $\frac{\partial u_i}{\partial x_j}$ . Тупин показывает, что в разложении в степенной ряд напряжения и напряженности электрического поля по градиентам смещения  $\frac{\partial u_i}{\partial x_j}$  и поляризации  $P_i$  первые перекрестные члены могут включать как вращение  $\omega_{ij}$ , так и деформации  $\epsilon_{ij}$ .

Подводя итог, можно высказать следующую точку зрения относительно этих расхождений. Даже если упругие постоянные были бы измерены при отсутствии первоначального напряжения и поля, вращение и момент могут все же появиться в общем виде закона Гука при условии, что вещество обладает постоянной намагниченностью и поляризацией. В веществах, у которых отсутствуют внутренние поля, дальнедействующие электромагнитные силы не могут вызвать появление момента первого порядка, так как тензор напряжений Максвелла является квадратичным относительно величин поля. При отсутствии дальнедействующих сил  $\omega$  является инвариантом относительно вращения, и в линеаризованных уравнениях относительно градиентов смещения и поля не будет бесконечно малых вращений, так же как и моментов вращения, как это было формально показано Тупином. Так как усложнение, возникающее от того, что уравнения упругости могут содержать вращения, рассматривалось в незначительной степени и лишь в общих чертах вплоть до настоящего времени, целесообразно продолжить рассмотрение классической формулировки Фогта где-нибудь в другом месте этой статьи.

Возвращаясь к обобщенной теории решетки, можно заметить, что ее применение к средам, в которых имеются дальнедействующие кулоновские силы, даже в отсутствие постоянной поляризации затруднено расхождением сумм вида

$$\sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta} \left\{ \begin{matrix} ll' \\ kk' \end{matrix} \right\}.$$

Это расхождение, как было показано Хуаном<sup>19</sup>, может быть устранено разделением вклада от электростатических сил на две части. Одна часть обусловлена влиянием макроскопического поля, связанного с однородно поляризованным континуумом за счет деформации. Оставшаяся часть может быть преобразована методом Эвальда для дипольной решетки, что обеспечит сходимость. Появляющиеся от введения макроскопического поля члены в уравнении движения отражают пьезоэлектрический эффект. Основные выражения для пьезоэлектрических постоянных  $e_{ij}$  могут быть получены как коэффициенты напряженности электрического поля в уравнении для напряжений. Эти выражений следующие:

$$e_{ij, m} = -\frac{1}{v_a} \sum_{kk'n} e_k I_{mn}(kk') \sum_{l'', k''} \Phi_{nj} \left\{ \begin{matrix} l' l'' \\ k' k'' \end{matrix} \right\} x_i \left\{ \begin{matrix} l' l'' \\ k' k'' \end{matrix} \right\}. \quad (4,9)$$

Хуан<sup>9</sup> показал, что для материала, не находящегося под напряжением, величины  $c'_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ , аналогичные величинам  $c_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$  в (4,4), получающимся при анализе упругих свойств методом «длинных волн», имеют более низкую симметрию, чем истинные упругие постоянные. Они обладают симметрией только относительно попарной перестановки индексов. Перестановка индексов внутри пар приводит к следующему выражению:

$$c'_{\alpha\gamma, \beta\lambda} - c'_{\alpha\gamma, \lambda\beta} = \delta_{\alpha\beta} T_{\gamma\lambda}^0 - \delta_{\alpha\lambda} T_{\beta\gamma}^0, \quad (4,10)$$

где  $T_{ij}^0$  представляют начальные напряжения, а символы, стоящие перед ними, — квазиупругие постоянные, измеренные динамическим методом в среде, находящейся под напряжением. Например,

$$c'_{12, 12} - c'_{21, 21} = T_{22}^0 - T_{11}^0. \quad (4,11)$$

Это означает, что для среды, находящейся под напряжением, упругая волна, распространяющаяся в направлении  $x_1$  и имеющая поперечные колебания в направлении  $x_2$ , может иметь скорость, отличную от скорости волны, распространяющейся в направлении  $x_1$  и колеблющейся в направлении  $x_2$ . Предполагается, что сильная внутренняя деформация могла бы быть ответственна за некоторые эффекты<sup>15</sup>, непосредственно подтверждающие теорию Лавала.

Для случая только центральных сил  $\Phi$  является суммой двучленных потенциалов, которые зависят от межатомных расстояний:

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{lk} \sum_{l'k'} \Psi_{kk'} \left( \left[ X \left\{ \begin{matrix} l' l' \\ k k' \end{matrix} \right\} + u \left\{ \begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right\} - u \left\{ \begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix} \right\} \right]^2 \right). \quad (4,12)$$

(Мы выбрали  $\Psi_{kk'}$  так, чтобы они были функцией квадрата расстояния для того, чтобы упростить выражение последующих производных.) При этих условиях выражение в квадратных скобках (4,6) принимает вид

$$\sum_{l'k'} \Phi_{\alpha\beta} \left\{ \begin{matrix} l' l' \\ k k' \end{matrix} \right\} x_\gamma \left\{ \begin{matrix} l' l' \\ k k' \end{matrix} \right\} = 2\delta_{\alpha\beta} \sum_{l'k'} [\Psi' x_\gamma]_{\{kk'\}}^{\{ll'\}} + 4 \sum_{k'l'} [x_\alpha x_\beta x_\gamma \Psi'']_{\{kk'\}}^{\{ll'\}}. \quad (4,13)$$

Индексы в нижних фигурных скобках  $\{\}$  обозначают положение  $x$ , как в (4,6). Кроме того, если свойства решетки таковы, что каждый атом является центром симметрии, то оба члена в правой части (4,13) исчезают. В результате этого  $(\alpha\beta, \gamma\delta)$  уравнения (4,6) обращаются в нуль. Возвращаясь к  $[ij, mn]$ , находим

$$[ij, mn] = \frac{1}{v_a} \left\{ \delta_{ij} \sum_{lkk'} [x_m x_n \Psi']_{\{kk'\}}^{\{ll'\}} + 2 \sum_{lkk'} [x_i x_j x_m x_n \Psi'']_{\{kk'\}}^{\{ll'\}} \right\}. \quad (4,14)$$



Для среды с начальным напряжением Хуан<sup>9</sup> получил выражение напряжений, исходя из обобщенной силовой модели:

$$T_{ij}^0 = \frac{1}{v_a} \sum_{lkk'} [x_i x_j \Psi']_{\{ll'\}_{kk'}}. \quad (4,15)$$

Так как обычные условия, при которых измеряются упругие постоянные, соответствуют отсутствию напряжения, то (4,14) превращается в выражение

$$[ij, mn] = \frac{2}{v_a} \sum_{lkk'} [x_i x_j x_m x_n \Psi'']_{\{ll'\}_{kk'}}. \quad (4,16)$$

Очевидно, это выражение симметрично относительно перестановки любой пары четырех индексов. Следовательно,  $c_{ij, mn}$  также обладает полной симметрией. В дополнение к их обычным свойствам симметрии, а именно: 1) перестановке индексов любой пары и 2) попарной перестановке—добавляется третье свойство симметрии — 3) перестановка одного индекса от каждой пары. Это приводит к дополнительным соотношениям вида  $c_{13, 13} = c_{11, 33}$  или, в сокращенном обозначении,  $c_{55} = c_{13}$ . Их называют «соотношениями Коши». Как мы видели, они зависят от следующих условий: 1) имеются только центральные силы, 2) каждый узел решетки является центральным и 3) начальные напряжения отсутствуют. Например, при наличии всестороннего сжатия  $P$  из (4,14) и (4,15) можно показать<sup>20</sup>, что для кубических кристаллов, находящихся под давлением, соотношение Коши принимает вид

$$c'_{12} - c'_{44} = 2P.$$

Вопрос о «соотношениях Коши» неоднократно обсуждался в литературе<sup>21</sup>, имеющей дело с микроскопической упругостью\*). В первой половине девятнадцатого века разгорелась полемика между приверженцами «мультиконстантной» теории, к которой принадлежали Ляме, Грин и Стокс, и приверженцами «рариконстантной» теории, введенной Коши и поддержанной Пуассоном и Сен-Венаном. Согласно первой, упругая аэлотропия характеризовалась 21 упругой постоянной, тогда как последняя, использующая теорию, основанную на модели центральных сил, дает только 15\*\*. Вероятно, Сен-Венан первым указал 6 дополнительных «соотношений Коши». Однако ясно понять, при каких условиях они законны, смогли значительно позднее. Первоначально были сделаны попытки разрешить этот вопрос на основе измерения изотропных материалов, для которых «мультиконстантная» теория дает две постоянные, а «рариконстантная» — только одну. В соответствии с последней, коэффициент Пуассона должен быть равен  $1/4$ . На самом деле оказалось, что коэффициент Пуассона изменяется в широких пределах, со средним значением, близким к  $1/3$ . Истинное и окончательное доказательство появилось тогда, когда Фогт впервые измерил упругие постоянные монокристаллов и показал, что соотношения Коши выполняются, вообще говоря, далеко не всегда. Теоретические обоснования условий, необходимых для их выполнения, появились во многих работах. Дискуссия по этому вопросу продолжалась еще в 1946 г.<sup>22</sup>

б) Теперь мы рассмотрим теории упругих постоянных, которые пытаются объяснить свойства отдельных веществ, исходя из моделей, основанных на принципах квантовой механики. Отметим, что общим

\*) Исторический аспект развития учения об упругости рассмотрен в работе<sup>2</sup>.

\*\*) Вопрос о сокращении числа упругих постоянных рассмотрен также в работе А. В. Степанова<sup>11\*</sup>. (Прим. ред.)

для этих теорий является, во-первых, привлечение моделей, ответственных за силы сцепления в твердом теле, и, во-вторых, определение изменения этих сил с деформацией. В результате такого дифференцированного подхода можно совершенно однозначно проверить справедливость любой атомной модели, так что не удивительно, что теории, являющиеся удовлетворительными для вычислений сил сцепления, могут в значительной степени не подходить для оценки упругих постоянных. Такой теоретический подход, кроме того, ограничен малым числом кристаллических структур, для которых существует количественный расчет сил сцепления. К ним относятся большей частью щелочно-галлоидные соединения и несколько одноатомных твердых тел, обладающих кубической структурой (гранецентрированной или объемноцентрированной), гексагональной структурой или структурой алмаза\*).

На выбор типа деформации при вычислении упругих постоянных влияет тот факт, что многие члены, входящие в выражение для энергии твердого тела, которые трудно точно рассчитать, по-видимому, зависят в большей мере от объема, чем от формы элементарной ячейки. Для вычисления модуля сдвига без привлечения сил, зависящих от объема, широко применялись сдвиговые деформации, искажающие решетку, но сохраняющие объем. В случае кубических кристаллов, например, обычно применяют в качестве деформаций, не искажающих объем, угол  $\gamma$ , на который отклонится ось от перпендикуляра (рис. 3, а), и относительную величину  $\varepsilon$ , определяющую удлинение одной и сокращение другой оси при деформации, которая в первом приближении сохраняет объем неизменным (рис. 3, б). Если внутренняя энергия  $W$  элементарной ячейки состоит из нескольких членов  $W_i$ , возникающих от различных типов сил связи в твердом теле, любой член  $W_i$  можно разложить по деформациям вплоть до второго порядка следующим образом:

$$W_i(\gamma, \varepsilon, \delta_2) = \gamma \frac{\partial W_i}{\partial \gamma} + \varepsilon \frac{\partial W_i}{\partial \varepsilon} + \delta_2 \frac{\partial W_i}{\partial \delta} + \frac{1}{2} \left[ \gamma^2 \frac{\partial^2 W_i}{\partial \gamma^2} + \varepsilon^2 \frac{\partial^2 W_i}{\partial \varepsilon^2} \right]. \quad (4,17)$$

Символ  $\delta$  представляет собой расширение, а  $\delta_2$  — относительное изменение объема, возникающее из-за учета  $\gamma$  и  $\varepsilon$  вплоть до второго порядка. Производные  $W$  первого порядка исчезают из-за условий равновесия. Кроме того,  $\frac{\partial W_i}{\partial \varepsilon}$  и  $\frac{\partial W_i}{\partial \gamma}$  равны нулю вследствие симметрии, так что

$$W_i(\gamma, \varepsilon, \delta_2) = \delta_2 \frac{\partial W_i}{\partial \delta} + \frac{v_a}{2} \{C_i \gamma^2 + 4C'_i \varepsilon^2\}. \quad (4,18)$$

Для модулей сдвига здесь использованы обозначения Зинера<sup>23</sup>, т. е.  $C = c_{44}$  и  $C' = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ . Из соответствующих величин  $C_i$  и  $C'_i$  составляют величины  $C$  и  $C'$ . Имеются два метода для того, чтобы преобразовать первый член в правой части уравнения (4,18).

1. Обычно вводят деформации высшего порядка в  $\varepsilon$  и  $\gamma$ \*\*) так, что  $\delta_2$  тоже исчезает<sup>24</sup>. Природа такой деформации может быть проиллюстрирована сравнением метрик или выражений для квадрата расстояния  $ds$  между двумя близлежащими точками до и после деформации. Метрика до деформации выражается следующим

\*) Расчет упругих постоянных с учетом нецентральных сил простой кубической решетки приведен в работе<sup>12\*</sup>. (Прим. ред.)

\*\*) Этот метод был применен для определения упругих постоянных меди и щелочных металлов.

образом:  $ds^2 = dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2$ . Метрика деформированного пространства для которого  $\delta_2 = 0$ , дается следующим выражением:

$$ds^2 = \frac{(dx_1)^2}{(1+\varepsilon)^2} + \frac{(1+\varepsilon)^2 dx_2^2}{\left(1 - \frac{\gamma^2}{2}\right)^{1/2}} + 2\gamma dx_2 dx_3 + \frac{dx_3^2}{\left(1 - \frac{\gamma^2}{2}\right)^{1/2}}. \quad (4,19)$$

Таким образом, объем бесконечно малого элемента не отличается от величины объема в недеформированном пространстве координат  $x_1, x_2$  и  $x_3$ .

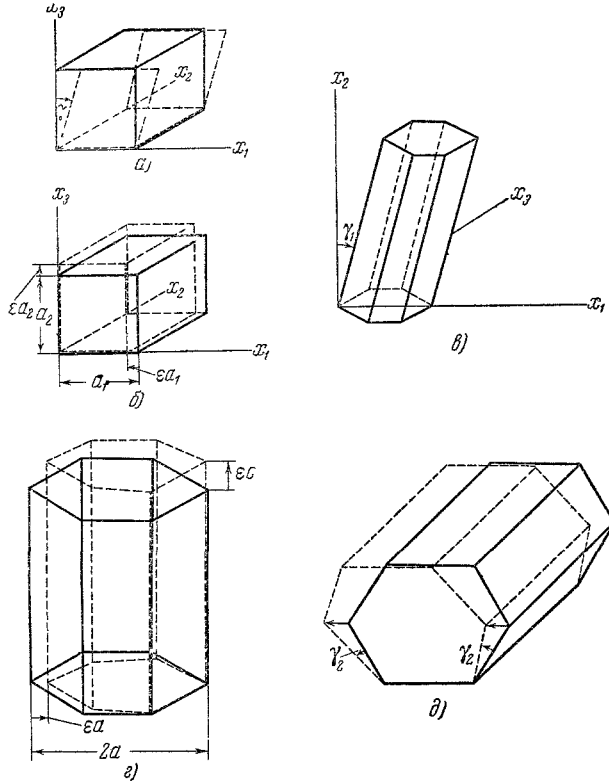


Рис. 3. Деформации, сохраняющие первоначальный объем.

а) Деформация сдвига на угол  $\gamma$  между осями 1 и 3; б) деформация сжатия на величину  $-\varepsilon$  вдоль оси 1 и деформация растяжения  $\varepsilon$  вдоль оси 3; в) гексагональная ячейка при деформации сдвига  $\gamma_1$ ; г) гексагональная ячейка при деформации  $\varepsilon$ ; д) гексагональная ячейка при деформации сдвига  $\gamma_2$ .

2. Другой метод, вероятно, упрощающий до некоторой степени вычисления, имеет дело с уравнением, полученным суммированием (4,18) по  $i$ . Первый член в правой части из-за учета условий равновесия равен нулю. Теперь можем использовать метрику, которая включает  $\varepsilon$  и  $\gamma$  в более простой форме, например,

$$ds^2 = (1 - \varepsilon)^2 (dx_1)^2 + (1 + \varepsilon)^2 (dx_2)^2 + 2\gamma dx_2 dx_3 + (dx_3)^2. \quad (4,20)$$

Однако, кроме  $W_i$ , зависящего в явной форме от деформации сдвига, следует включить зависящий от объема член  $W_v$ , который обеспечивает равновесие. При вычислении модуля сдвига посредством неявной зависимости объема от  $\varepsilon$  и  $\gamma$ , как это определялось в (4,20), учитываются только  $\frac{\partial W_i}{\partial \gamma}$ . (Конечно, вычисление модуля всестороннего сжатия требует

знания  $W_j$ .) Например,  $C_j$  оценивается из следующего выражения:

$$C_j = \frac{1}{v_a} \frac{\partial^2 W_j(V)}{\partial V^2} = \frac{1}{v_a} \left[ \frac{\partial W_j(V)}{\partial V} \frac{\partial^2 V}{\partial \gamma^2} + \frac{\partial^2 W_j}{\partial V^2} \left( \frac{\partial V}{\partial \gamma} \right)^2 \right]. \quad (4,21)$$

Здесь  $\frac{\partial V}{\partial \gamma} = 0$ , а  $\frac{\partial W_j}{\partial V}$  может быть найдено из условия равновесия.

Эти два метода дают один и тот же конечный результат для упругих постоянных, но промежуточные этапы не совсем тривиальны. Последующее обсуждение показывает, как вклады от различных членов  $W_i$  в упругие постоянные могут зависеть от выбора деформаций высшего порядка и применения условия равновесия. Это усложняет сопоставление результатов различных авторов путем сравнения их данных для отдельных членов  $C_i$ .

Такое рассмотрение деформации без изменения объема можно распространить и на структуры, отличающиеся от кубических. Применительно к гексагональным кристаллам, кроме деформации  $\gamma_1$  (рис. 3, в), вызванной перекосом гексагональных осей, и деформации  $\gamma_2$  (рис. 3, г), вызванной сдвигом в плоскости базиса, необходимо ввести еще третью деформацию, не изменяющую объема, которая сокращает размеры в плоскости базиса на  $1/2 \epsilon$  и увеличивает размеры в направлении  $c$  на  $\epsilon$  (рис. 3, д). Учитывая последнюю деформацию, можно найти следующую комбинацию упругих постоянных:

$$\frac{1}{v_a} \frac{\partial^2 W}{\partial \epsilon^2} = \frac{1}{2} (2c_{33} - 4c_{13} + c_{11} + c_{12}). \quad (4,22)$$

Возвращаясь к отдельным  $W_i$ , рассмотрим сначала электростатический потенциал решетки  $W_E$ . (Детальное рассмотрение теории, применительно к отдельным материалам, отложено до гл. III.)

Представление решетки в виде положительных и отрицательных точечных зарядов особенно удобно в качестве приближенной модели ионных решеток, которые составлены из элементов, отстоящих далеко друг от друга по электрохимической шкале. В галлоидах, окислах и сульфидах силы сцепления \*) главным образом <sup>25</sup> определяются электростатическим взаимодействием \*\*). Однако этот член не является самым существенным при определении упругих свойств.

Хотя электростатический потенциал неограниченной решетки не может быть вычислен прямым суммированием, существует много способов для его определения. Метод Эвальда <sup>26</sup> дает результат в форме, удобной для дифференцирования при вычислении упругих постоянных:

$$W_E = \frac{e^2}{2} \left[ \frac{4\eta}{v_a} \sum_k' \frac{e^{-k^2/4\eta}}{k^2} - 2 \left( \frac{\eta}{\pi} \right)^{1/2} + \sum_l' \frac{(\pm)^{-2}}{r_l} \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_{\eta^{1/2} r_l}^{\infty} e^{-s^2} ds \right]. \quad (4,23)$$

Суммирование по  $r$  происходит по всем ионам реальной решетки, в то время как  $k$  — индекс первого суммирования — в свою очередь равен каждому из векторов обратной решетки, умноженному на  $2\pi$ . Величина  $\eta$  — произвольный параметр, выбранный так, чтобы обеспечить более быструю сходимостъ обоих рядов одновременно. Штрих у знаков суммирования означает, что член для  $k=0$  или  $r=0$  опущен. Вторая

\*) Здесь выражение «сцепление» означает энергию разложения вещества на ионы, при котором большая часть энергии возникает от разделения зарядов.

\*\*) Для ознакомления с этим вопросом см. <sup>67</sup>, приложение А.

производная  $W_E$  по деформации  $\varepsilon$  (см. работу Фукса<sup>24</sup>) определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d^3 W_E}{d\varepsilon^3} = & \frac{e^2 2\pi}{v_a} \sum' e^{-k^2/4\eta} \left[ \left\{ (16\eta^2 k^2)^{-1} + 2(4\eta k^4)^{-1} + \frac{2}{k^6} \right\} \left( \frac{dk^2}{d\varepsilon} \right)^2 - \right. \\ & - \left. \left\{ (4\eta k^2)^{-1} + k^{-4} \right\} \frac{d^2 k^2}{d\varepsilon^2} \right] \sum_l' (\pm) \frac{e^2}{2} \left[ 2e^{-\eta r_l^2/\pi^{1/2}} \left\{ \left( 2\eta^{3/2} + \frac{2\eta^{1/2}}{r_l^2} \right) \left( \frac{dr_l}{d\varepsilon} \right)^2 - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{\eta^{1/2}}{r_l} \frac{d^2 r_l}{d\varepsilon^2} \right\} + \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{\eta^{1/2} r_l}^{\infty} e^{-s^2} ds \left\{ \frac{2}{r_l^3} \left( \frac{dr}{d\varepsilon} \right)^2 - \frac{1}{r_l^2} \frac{d^2 r_l}{d\varepsilon^2} \right\} \right]. \quad (4,24) \end{aligned}$$

Величины (4,24) для различных типов деформации и кристаллических структур будут представлены в таблицах V и VII.

Член, очень схожий с предыдущим, появляется при рассмотрении упругих постоянных металлов, подчиняющихся модели почти свободных электронов. Здесь, однако,

все ионы имеют один знак. Нейтрализация заряда осуществляется электронами, которые распределены приблизительно равномерно. При обычной оценке сил сцепления в металлах сперва получают энергию каждого электрона проводимости в потенциальном поле атомной ячейки, в котором он находится. Приближенно считают, что как заряды, так и ячейки обладают сферической симметрией. Необходимо рассмотреть

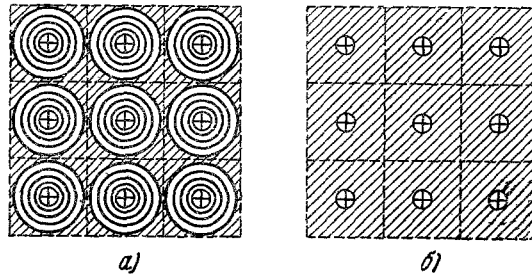


Рис. 4. Влияние неоднородного распределения зарядов на электростатическую энергию.

а) Первоначальное распределение, сферически симметричное внутри вписанных сфер и равномерное вне их; б) эквивалентное распределение с центральными зарядами, уменьшенными в  $\gamma$  раз

малый поправочный член, а именно электростатическое взаимодействие каждого иона с зарядами в других ячейках. Этот член оказывает незначительное влияние на силы сцепления или модуль всестороннего сжатия, но важен для модулей сдвига. Он может быть выражен разностью  $W_E - W_C$ , где  $W_C$  — энергия взаимодействия иона с электронами, распределенными внутри его ячейки. Так как член  $W_C$  обычно вычисляют в приближении сферической симметрии, он не зависит явно от напряжения сдвига. Оценка влияния  $W_E$  на упругие постоянные производится практически так же, как для ионных кристаллов.

Однако имеются два дополнительных усложнения, которые появляются для реальных металлов при рассмотрении  $W_E$ , а именно: 1) начальная неоднородность имеющегося распределения электронов и 2) дополнительное изменение распределения электронов, вызванное упругой деформацией решетки, которое стремится понизить упругую энергию. Если предположить, что распределение электронов имеет сферическую симметрию внутри сферы, вписанной в атомный многогранник и повсюду постоянно (рис. 4, а), первый эффект может быть учтен путем умножения  $W_E$  на  $\gamma^2$ , где  $\gamma$  — отношение плотности заряда у границы ячейки к ее средней величине по всей ячейке. Это вытекает из того, что сферически распределенный заряд внутри вписанной сферы полностью экранирует эквивалентный заряд противоположного знака в центре ячейки. Так как эти заряды не могут влиять на  $W_E$ , их можно заменить однородно распределенными зарядами с той же плотностью, что и плотность у стенки

ячейки, вместе с центральным компенсирующим зарядом. Очевидно, что последнее распределение (рис. 4, б) соответствует случаю однородного распределения, причем все заряды уменьшены в  $\gamma$  раз.

Влияние второго усложняющего фактора, изменение пространственного распределения электронов при сдвиге решетки можно оценить, исходя из энергии более высоких электронных состояний. На занятые электронные состояния около границы зоны сильно влияет деформация. При сдвиге следует различать случай, когда пространственное распределение вокруг каждого иона поддерживается приблизительно постоянным, и случай, когда неизменным является распределение волнового числа. В первом случае, напоминающем модель «жесткого иона» в теории проводимости<sup>27</sup>, необходимо, чтобы распределение в  $k$ -пространстве было неизменным; это является той моделью, которая неявно использовалась в предыдущем параграфе. Второй случай имеет место, когда деформация приложена адиабатически. Электронное облако будет однородно деформироваться при деформации решетки так, что контуры сфер будут преобразовываться в эллипсы. При этом экранировка ионов будет менее эффективной, а электростатическая энергия выше. По модели почти свободных электронов кинетическая энергия электронов также повышется. В предельном случае полностью свободных электронов электронные переходы в  $k$ -пространстве без изменения энергии будут, конечно, сохранять равномерное пространственное распределение.

Кристалл не может быть устойчивым под действием одних электростатических сил, и следует привлечь некоторые дополнительные силы, которые объяснили бы устойчивость твердого тела. Для большинства ионных кристаллов это обеспечивается отталкиванием заполненных ионных оболочек. Электроны на этих оболочках имеют тенденцию отталкивать аналогичные электроны в других атомах силами, подобными обменным, которые возникают из-за принципа Паули. В первоначальной работе Борна<sup>28</sup> отталкивание между заполненными ионными оболочками  $W_R$  было представлено потенциальным членом, изменяющимся обратно пропорционально межионному расстоянию с большим показателем степени (от 8 до 12). Показатель степени и постоянная пропорциональности определялись эмпирически из постоянной решетки и сжимаемости. Позднее экспоненциальный ход волновых функций электронов на больших расстояниях навел на мысль, что потенциал взаимодействия ионов<sup>29,30</sup>

можно представить в виде  $A \exp(-\frac{r}{\rho})$ . Постоянные в этой полуэмпирической формуле также были получены из экспериментальных величин сжимаемости и постоянной решетки. Нашли, что для ионных кристаллов  $A$  удобно выразить в виде  $A = A' \exp \left\{ \frac{(r_+ + r_-)}{\rho} \right\}$ , в котором  $r_+$  и  $r_-$  — соответственно ионные радиусы катиона и аниона. Величина  $\rho$  может быть взята равной 0,345 Å во всех случаях; для  $r_+$  и  $r_-$  используют набор аддитивных ионных радиусов.

Отталкивание заполненных оболочек имеет большое значение не только для ионных кристаллов. Влияние отталкивания максимально для тех решеток, в которых перекрытие электронных орбит в смежных атомах выражено наиболее ярко. Присутствие короткодействующих сил может сильно влиять на анизотропию модуля сдвига. Вклад этих сил в упругую постоянную, соответствующую деформации, которая изменяет критическое межионное расстояние уже в первом порядке, будет велик. Например, в решетке каменной соли, где наикратчайшие расстояния между ионами расположены параллельно направлению [100], отталкивание заполненных оболочек увеличивает  $C'$  сравнительно больше, чем  $C$ ;

наоборот, влияние такого отталкивания обычно уменьшает  $C'$  в объемноцентрированной структуре. Аналитические выражения для вклада  $W_R$  в упругие постоянные различных структур будут даны в таблицах V и VII.

Взаимодействие заполненных оболочек ионов не приводит однозначно к центральным силам. Только одной центральной силой нельзя было бы объяснить отклонение от соотношения Коши, которое экспериментально наблюдалось для щелочно-галлоидных соединений. При квантовомеханическом представлении сил сцепления, следуя гайтлер-лондоновскому приближению, используются определенные трехцентровые интегралы. Лёвдин<sup>31</sup> указал, что эти члены в выражении для силы сцепления соответствуют силам взаимодействия многих тел, которые не эквивалентны силам взаимодействия двух тел. Теория Лёвдина, кроме того, предсказывает правильный знак для отклонения от соотношений Коши. В действительности же из расчетов получаются отклонения большие, чем наблюдаемые на опыте.

В зонной теории металлов в приближении Хартри используют  $W_0$  — энергию электрона в зоне проводимости с нулевым волновым числом и  $W_F$  — среднюю энергию возбужденных состояний. Предположение о том, что  $W_0$  — функция только объема, является хорошим приближением для щелочных металлов, а также для алюминия<sup>32</sup> и магния<sup>33</sup>, хотя детальные вычисления и показывают в этих случаях, что волновая функция самого нижнего состояния около границы ячейки очень размыта. Соответствующие волновые функции отражают симметрию решетки. Хотя изменения  $W_0$  с деформацией дают незначительный вклад в модуль сдвига, они могут оказывать влияние на модуль всестороннего сжатия. Вообще же вычисление этого влияния одним из приближенных методов зонной теории<sup>34</sup> требует значительных математических выкладок для получения энергии основного состояния как функции постоянной решетки. Фрёлых<sup>35</sup> сделал попытку выразить  $W_0$  для щелочных металлов с помощью следующей формулы:

$$W_0 = \left[ \frac{a}{r_s^3} - \frac{3}{r_s} \right] \quad (\text{в числах Ридберга}^*)), \quad (4,25)$$

Здесь  $r_s$  — радиус сферы, объем которой равен  $v_a$ , в величинах постоянной решетки. Бардйн<sup>36</sup> успешно применил это выражение для вычисления сжимаемости щелочных металлов.

Величина  $W_F$  также в основном является функцией объема для одновалентных металлов, которые хорошо описываются моделью свободных электронов. Эту величину можно представить следующим образом:

$$W_F = \frac{3(\hbar k_m)^2}{40m^*} \approx 2,21 \left( \frac{m}{m^*} \right) \frac{e^2}{r_s} \quad (\text{в числах Ридберга}) — \quad (4,26)$$

для металлов, обладающих параболической зоной и сферическими энергетическими поверхностями. Здесь  $k_m$  равно  $2\pi/\lambda$  у поверхности Ферми, а  $m^*$  — эффективная масса электрона. Из-за вклада  $W_F$  всегда происходит увеличение постоянной решетки и модуля всестороннего сжатия.

Для многовалентных металлов играет большую роль влияние границ зон на  $W_F$  (мы уже отмечали это влияние на  $W_E$ ). Для заполненной зоны деформация в обратном пространстве, соответствующая деформации в обычном пространстве, вызывает изменение в энергиях различных электронных состояний. При усреднении по зоне эти изменения в первом

\*) Число Ридберга — коэффициент в формулах, определяющих последовательность расположения линий в спектральных сериях. В предположении, что ядро атома неподвижно, число Ридберга равно  $109\,737,323 \pm 0,010 \text{ см}^{-1}$ , или  $13,59 \text{ эв}$ . (Прим. ред.)

порядке уничтожаются, однако остаются положительные члены второго порядка. Члены в выражении энергии, квадратичные по отношению к деформации, положительны для частично заполненной зоны, но наличие членов первого порядка, положительных в некоторых участках поверхности Ферми и отрицательных в других, вызывает перемещение электронов в зоне от участков, где изменения положительны, к участкам с отрицательными изменениями. Это перемещение понижает энергию деформации и соответствующий модуль упругости. До некоторой степени полный расчет, иллюстрирующий, как эти члены могут влиять на упругие постоянные, дан для алюминия<sup>32</sup> Лейхом.

Выражения для  $W_E$ ,  $W_R$ ,  $W_0$  и  $W_F$ , обсуждаемые выше, являются теми выражениями, с которыми оперируют при теоретических расчетах упругих постоянных. Они введены здесь главным образом для того, чтобы облегчить дальнейшие ссылки. На самом деле их сумма не дает полной внутренней энергии твердого тела, так как не были учтены обменные и корреляционные эффекты для электронов проводимости, силы Ван-дер-Ваальса и некоторые члены, обусловленные электростатическим взаимодействием. Полагают, что влияние перечисленных величин на упругие свойства будет мало, но количественные оценки, кроме случая почти свободных электронов<sup>37</sup>, отсутствуют. Кроме того, энергетические члены, которые обсуждались выше, взаимно не исключают друг друга. Мы видели, например, что электростатическое взаимодействие между ионом и электронами, распределенными внутри его ячейки, может быть рассмотрено как результат совокупности  $W_0$  и  $W_E$ .

## 5. Другие тензорные свойства

Для описания физических свойств вещества, помимо тензора упругости четвертого ранга, необходимо ввести другие тензорные величины. В (4,8) были введены в рассмотрение пьезоэлектрический тензор (третьего ранга) и обратная восприимчивость (тензор второго ранга), в которых прикладываемые напряжения и напряженность электрического поля являются функциями деформации и поляризации. Существует много способов выражения взаимосвязи механических и электрических свойств. Так как пьезоэлектрические преобразователи имеют важное практическое значение, были установлены стандартные обозначения<sup>38</sup> для величин электрических и механических полей и соответствующих коэффициентов в выражениях для плотности внутренней энергии  $u$ . По этим стандартам принято использовать рационализированную систему единиц (МКС), а вместо поляризации  $P$  (таблица I) — вектор электрической индукции  $D$ . Выражение для  $u$ , а именно

$$u = \frac{1}{2} [c_{ijmn}^D S_{ij} S_{mn} - 2h_{ijm} S_{ij} D_m + \beta_{ij}^S D_i D_j], \quad (5,1)$$

дает после дифференцирования уравнения

$$T = c^D S - h_t D, \quad (5,2)$$

$$E = -hS + \beta^S D. \quad (5,3)$$

Тензорные коэффициенты здесь представлены матричными операторами  $c^D$ ,  $h$  и  $\beta$ . Индекс  $t$  обозначает транспонированную матрицу. В этих уравнениях, согласно указанным стандартам, для обозначения деформаций вместо буквы  $e$  использована буква  $S$ . Верхние индексы указывают величину, которая поддерживается постоянной при измерении; например,  $c^D$  — модуль упругости, измеренный в режиме «разомкнутого кристалла»



Таблица I

Стандартные обозначения для пьезоэлектрических кристаллов  
(см. таблицу II, ссылка<sup>38</sup>)

Величина (а)*)	Единицы**) (МКС)	Символ	(б)*	(в)*	(г)*
Упругое смещение . . . . .	$м$	$u$	—	—	—
Напряжение . . . . .	$н/м^2$	$T$	—	—	—
Деформация . . . . .	—	$S$	—	—	—
Напряженность электриче- ского поля . . . . .	$в/м$	$E$	—	—	—
Электрическая индукция . .	$к/м^2$	$D$	—	—	—
Постоянная упругости . . . .	$м^2/н$	$s^E$	$S$	$T$	$E$
Постоянная упругости . . . .	$м^2/н$	$s^D$	$S$	$T$	$D$
Модуль упругости . . . . .	$н/м^2$	$c^E$	$T$	$S$	$E$
Модуль упругости . . . . .	$н/м^2$	$c^D$	$T$	$S$	$E$
Диэлектрическая непроница- емость . . . . .	$м/ф$	$\beta^T$	$E$	$D$	$T$
Диэлектрическая непроница- емость . . . . .	$м/ф$	$\beta^S$	$E$	$D$	$S$
Диэлектрическая проницае- мость . . . . .	$ф/м$	$\epsilon^T$	$D$	$E$	$T$
Диэлектрическая проницае- мость . . . . .	$ф/м$	$\epsilon^S$	$D$	$E$	$S$
Пьезоэлектрическая постоян- ная $d$ . . . . .	$к/н, м/в$	$\partial$	$D$	$T$	$E$
Пьезоэлектрическая постоян- ная $e$ . . . . .	$к/м^2$	$e$	$D$	$S$	$E$
Пьезоэлектрическая постоян- ная $g$ . . . . .	$м^2/к$	$g$	$-E$	$T$	$D$
Пьезоэлектрическая постоян- ная $h$ . . . . .	$н/к, в/м$	$h$	$-E$	$S$	$D$
Коэффициент электромехани- ческой связи . . . . .		$k$			

\*) Величины в столбце (а) дают отношение переменных величин в столбцах (б) и (в), когда величины в столбце (г) постоянны.  
\*\*) Символы в столбце «единицы» имеют следующие значения (в системе МКС):  $н$ —ньютон (единицы силы),  $м$ —метр (единица длины),  $в$ —вольт (единица напряжения),  $к$ —кулон (единица заряда),  $ф$ —фарада (единица емкости).

(постоянна электрическая индукция), а  $S^E$  — постоянная упругости, измеренная в режиме «закороченного кристалла» (постоянна напряженность электрического поля). Тензор  $h$  дает постоянные пропорциональности между деформацией и отрицательной величиной напряженности электрического поля при отсутствии электрической индукции. Транспонированная матрица  $h_i$  связывает механическое напряжение с электрической индукцией, когда деформация равна нулю. Матрица  $\beta$  дает диэлектрическую непроницаемость при постоянной деформации. Другое выражение для  $u$

$$u = \frac{1}{2} [S_{ijmn}^E T_{ij} T_{mn} + 2d_{ijm} T_{ij} E_m + \epsilon_{ij}^T E_i E_j], \quad (5,4)$$

дает после дифференцирования

$$S = S^E T + d_i E, \quad (5,5)$$

$$D = dT + \epsilon^T E. \quad (5,6)$$

Аналогично тензор  $d$  дает связь между приложенным напряжением и вызванной им электрической индукцией при постоянной напряженности электрического поля. Матрицу  $\epsilon^T$  составляют компоненты диэлектрической проницаемости при постоянном механическом напряжении. Кроме того, имеются два других выражения, которые не могут быть получены из термодинамического потенциала. В одном постоянные  $g_{ijm}$  связывают напряженность электрического поля с отрицательной величиной механического напряжения при постоянном  $D$ , а в другом постоянные  $e_{ijm}$  используются для связи электрической индукции с деформацией при постоянном  $E$ . Влияние этих величин на упругие свойства пьезоэлектрических материалов будет рассмотрено в п. 16 гл. III.

В п. 3 было указано, что число независимых упругих постоянных для любого данного кристалла уменьшается из-за условия симметрии решетки. То же самое справедливо для пьезоэлектрических и диэлектрических матриц<sup>39</sup>. Ван-Дейк<sup>40</sup> представил эти матрицы в виде схем, сгруппированных в три группы на рис. 5. Рисунок показывает, какие упругие, пьезоэлектрические и диэлектрические постоянные опускаются для любого данного класса кристаллов и какие из оставшихся элементов взаимосвязаны. Каждый класс охарактеризован формулой симметрии по Герману—Могену\*), который указан над соответствующей матрицей. Знаки в таблицах (кружки, крестики и т. д.) в соответствующих местах матриц представляют те элементы, которые не исчезают в матрице упругости  $6 \times 6$ , диэлектрической матрице  $3 \times 3$  и пьезоэлектрической матрице  $6 \times 3$ . Числа независимых элементов каждой из этих матриц даны цифрами рядом с матрицами. Элементы матрицы, обозначенные черными кружками, имеют индексы, соответствующие их месту в матрице, кроме случая, когда они соединены прямыми линиями с черными кружками, находящимися впереди них. В соответствии с правилами расшифровки (рис. 5) такие линии соединяют одинаковые величины, обозначенные теми же индексами. Два элемента, равные по величине, но противоположные по знаку, соединены линией, и второй элемент обозначен белым кружком. Вообще говоря, форма матриц одинакова для любого класса кристаллов, независимо от выбора переменных  $S$ ,  $T$ ,  $E$  и  $D$ , связанных друг с другом. В третьей группе крестами обозначены величины  $2(s_{11}-s_{12})$  или  $\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$ . Кроме того, кресты на кружках означают, что должен быть введен коэффициент 2, если символ относится к  $s$ ,  $d$  или  $g$ <sup>42</sup>. Коэффициент опускается для  $c$ ,  $e$  и  $h$ .

Усложняя феноменологические выражения термодинамических потенциалов и вводя новые переменные, можно представить другие физические величины в тензорной форме<sup>39</sup>. Такие тензоры обычно вводятся как коэффициенты различных комбинаций переменных поля при разложении в ряд термодинамических потенциалов около положения равновесия. Следует коротко упомянуть об этих величинах, так как они могут находиться вместе с величинами, характеризующими упругие свойства в уравнениях, полученных из термодинамических потенциалов. Приведем неполный список этих тензорных величин в порядке увеличения их ранга. В списке

\*) По этим обозначениям ось вращения  $n$ -го порядка обозначается символом  $n$ , ось инверсии  $n$ -го порядка — символом  $i$  и плоскость отражения — через  $m$ . Формулы симметрии по Герману—Могену состоят, в большинстве случаев, из трех частей (каждая соответствует одной оси симметрии решетки), например,  $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$  означает существование оси вращения шестого порядка, перпендикулярной к плоскости отражения, и двух осей вращения второго порядка, перпендикулярных к плоскости отражения.

даны: название тензора, его ранг и переменные, которые появляются при разложении соответствующего потенциала:

а) пьезоэлектрический тензор<sup>43</sup>, первый ранг, коэффициент при произведении электрической индукции и температуры;

Типы пьезо-упруго-диэлектрических матриц для различных кристаллических классов (первая группа)		
Триклинная система	1	1
Моноклинные системы	2	2/m
Орторомбическая система	2 2 2	2/m 2/m 2/m
Кубическая система	2 3 4 3 2	4 3 2 8 2/m 3 8 4/m 3 2/m

Рис. 5а. Матрица пьезо-упруго-диэлектрических постоянных для всех кристаллических классов (см. рис. 5б и в).

Условные обозначения для всех трех групп: линии соединяют равные величины, но равенство величин относительно главной диагонали не отмечено;  $\circ$  — обозначают отрицательные значения величин,  $\bullet$ ;  $\blacktriangle$  — обозначают наличие пьезоэлектрических свойств и появление пьезоэлектричества при гидростатическом сжатии. В третьей группе:  $x$  — обозначают величину  $2(s_{11} - s_{12})$  или  $1/2 (c_{11} - c_{12})$ .

б) коэффициент теплового расширения<sup>43</sup>, второй ранг, коэффициент при произведении напряжения и температуры;

в) постоянные магнитострикции<sup>45</sup> (или электрострикции)<sup>43</sup>, четвертый ранг, коэффициент при произведении напряжения и квадрата намагниченности (или поляризации);

г) тензор фотоупругости<sup>45</sup>, ранг тот же, что и в в), коэффициент при произведении напряжения и квадрата электрической индукции;

д) магнитострикция второго порядка<sup>44</sup>, шестой ранг, коэффициент при произведении напряжения и четвертой степени намагниченности;

е) упругие постоянные третьего порядка<sup>46</sup>, шестой ранг, коэффициент при кубических членах компонент деформаций.

Кроме того, как показал Тупин<sup>18</sup>, не исключена возможность того, что члены разложения более высокого порядка будут содержать градиент смещения  $\frac{\partial u_i}{\partial x_j}$  (несимметричную часть тензора).

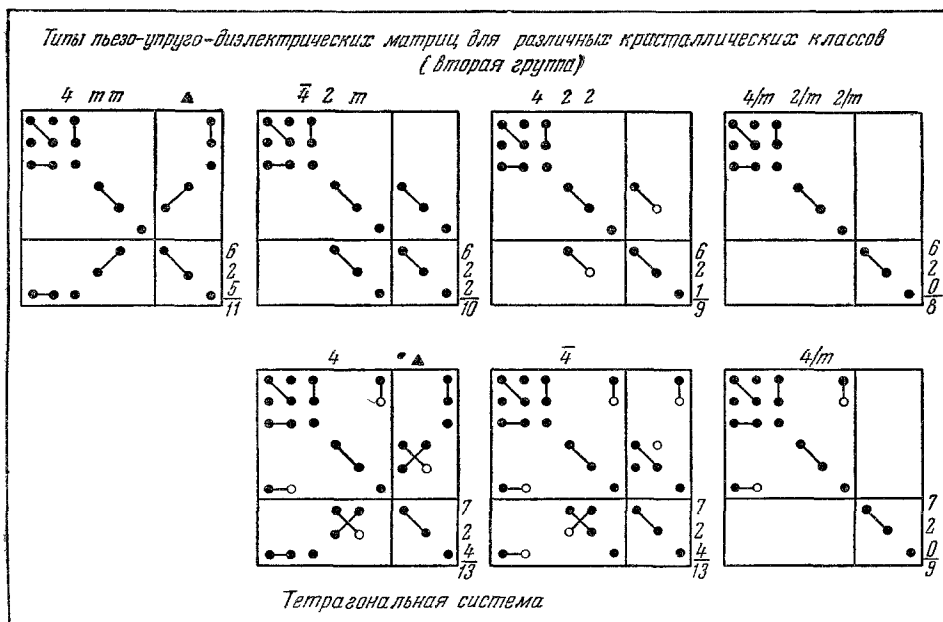


Рис 56.

Как и ранее рассмотренные тензоры, тензоры более высокого ранга зависят от симметрии кристалла. В первых исследованиях<sup>47</sup> большей частью довольствовались применением теории групп при определении числа независимых компонент тензоров различных классов кристаллов. Систематическое исследование соотношений между самими компонентами было произведено Фами<sup>48</sup> методом, который он назвал «прямым наблюдением». В соответствии с этим методом, применимым непосредственно ко всем точечным группам, кроме некоторых тригональных и гексагональных классов, компоненты полярных тензоров преобразуются подобно соответствующим произведениям координат. В случае осевых тензоров, кроме того, изменяется знак для всех симметричных операций, которые включают инверсию. В качестве примера возможностей этого метода можно показать, что в системах, обладающих центром симметрии, полярные тензоры нечетного ранга и осевые тензоры четного ранга тождественно равны нулю. Следовательно, кристалл, обладающий центром инверсии, не может быть пьезоэлектрическим. Для тех классов кристаллов, для которых этот метод непригоден, Фами<sup>49</sup> применил теорию групп для получения вида общих тензоров более высокого ранга.

В гл. IV мы познакомимся с упругими постоянными третьего порядка в связи с учетом ангармоничности и с изменением упругих постоянных в зависимости от давления и температуры. Члены третьего порядка в выражении для накопленной энергии обычно записываются в виде

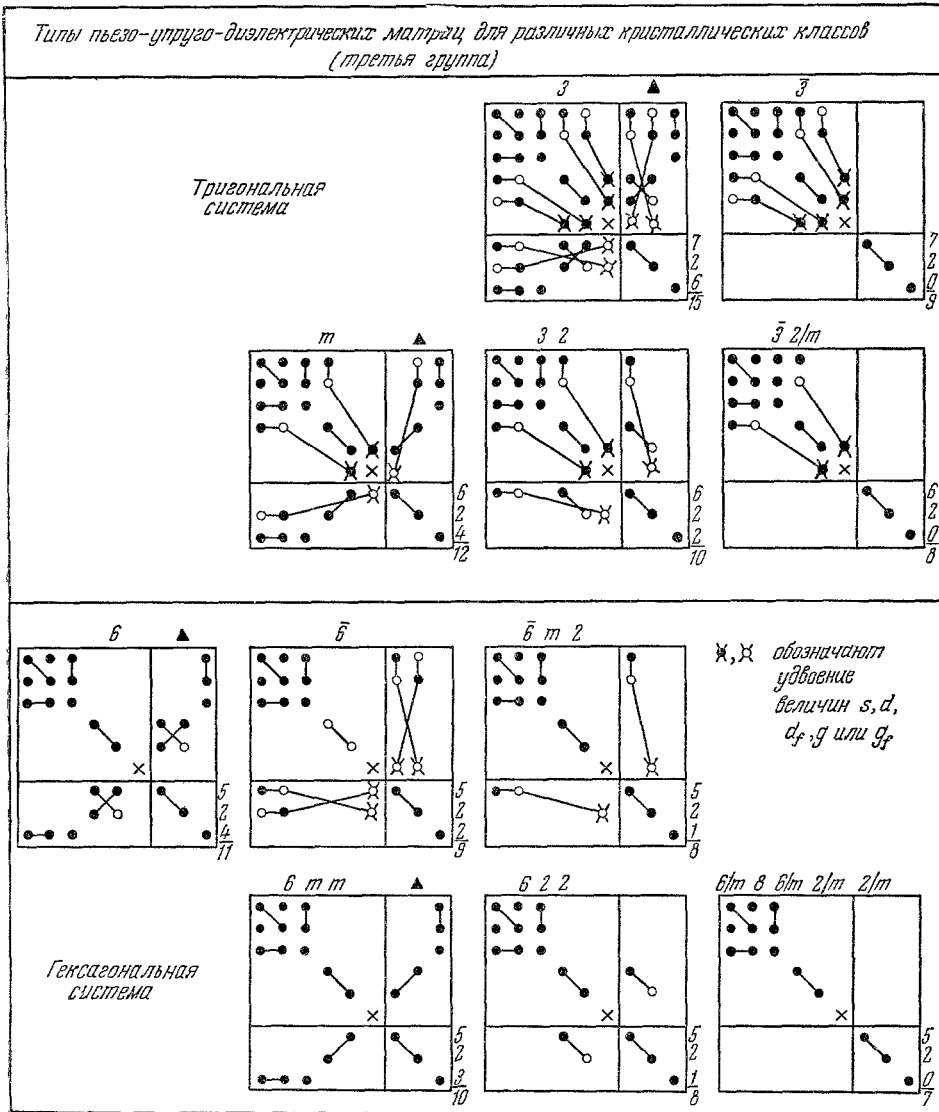


Рис. 5в

$c_{ijklmn} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \epsilon_{mn}$ . Форму такого тензора исследовал Фами<sup>50</sup>. Результаты для всех 32 классов симметрии приведены в таблице II. Таблица разбита на одиннадцать колонок в соответствии с формой тензора упругих постоянных третьего порядка для каждого класса. Для обозначения классов кристаллов, принадлежащих к этой группе, над каждой колонкой приведены формулы симметрии по Герману—Могену. Цифры в первой колонке дают индексы для компонент тензора в триклинной системе. В последующих колонках из-за требования симметрии некоторые

Таблица II

## Упругие постоянные третьего порядка

$\frac{1}{1}$	$\frac{2}{2/m}$ $m$	$\frac{222}{mm2}$ $mm2$	$\frac{3}{3}$	$\frac{3m}{3m}$ $32$	$\frac{4}{4/m}$ $\frac{4}{4}$	$\frac{4mm}{42m}$ $\frac{422}{4/mm2}$	$\frac{23}{m3}$	$\frac{43m}{432}$ $m3m$	$\frac{6}{6/m}$ $6/m$	$\frac{622}{6/mm2}$ $6m2$ $6mm$
111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111
112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112
113	113	123	113	112	113	113	113	112	113	113
114	0	0	114	114	0	0	0	0	0	0
115	115	0	115	115	0	0	0	0	0	0
116	0	0	116	115	116	0	0	0	116	0
122	122	122	113	112	112	112	113	112	$111-222+$ $+112$	$111-222+$ $+112$
123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123
124	0	0	124	124	0	0	0	0	0	0
125	125	0	125	124	0	0	0	0	0	0
126	0	0	126	126	0	0	0	0	-116	0
133	133	133	112	112	133	133	112	112	133	133
134	0	0	125	124	0	0	0	0	0	0
135	135	0	126	126	0	0	0	0	0	0
136	0	0	124	124	136	0	0	0	0	0
144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144
145	0	0	145	145	145	0	0	0	145	0
146	146	0	146	145	0	0	0	0	0	0
155	155	155	155	155	155	155	155	155	155	155
156	0	0	156	156	0	0	0	0	0	0
166	166	166	166	155	166	166	166	155	$\left(\frac{3}{4} \cdot 222 - \frac{1}{2} \cdot 111 - \frac{1}{4} \cdot 112\right)$	$\left(\frac{3}{4} \cdot 222 - \frac{1}{2} \cdot 111 - \frac{1}{4} \cdot 112\right)$
222	222	222	111	111	111	111	111	111	222	222
223	223	223	112	112	113	113	112	112	113	113
224	0	0	116	115	0	0	0	0	0	0
225	225	0	114	114	0	0	0	0	0	0
226	0	0	115	115	-116	0	0	0	116	0
233	233	233	113	112	133	133	113	112	133	133
234	0	0	126	126	0	0	0	0	0	0
235	235	0	124	124	0	0	0	0	0	0
236	0	0	125	124	-136	0	0	0	0	0
244	244	244	166	155	155	155	166	155	155	155
245	0	0	146	145	-145	0	0	0	-145	0
246	246	0	156	156	0	0	0	0	0	0
255	255	255	144	144	144	144	144	144	144	144
256	0	0	145	145	0	0	0	0	0	0
266	266	266	155	155	166	166	155	155	$\left(\frac{1}{2} \cdot 111 - \frac{1}{4} \cdot 222 - \frac{1}{4} \cdot 112\right)$	$\left(\frac{1}{2} \cdot 111 - \frac{1}{4} \cdot 222 - \frac{1}{4} \cdot 112\right)$
333	333	333	111	111	333	333	111	111	333	333
334	0	0	115	115	0	0	0	0	0	0
335	335	0	116	115	0	0	0	0	0	0
336	0	0	114	114	0	0	0	0	0	0
344	344	344	155	155	344	344	155	155	344	344
345	0	0	156	156	0	0	0	0	0	0
346	346	0	145	145	0	0	0	0	0	0
355	355	355	166	155	344	344	166	155	344	344
356	0	0	146	145	0	0	0	0	0	0
366	366	366	144	144	366	366	144	144	$\frac{1}{2}(113-123)$	$\frac{1}{2}(113-123)$
444	0	0	444	444	0	0	0	0	0	0
445	445	0	445	445	0	0	0	0	0	0
446	0	0	446	445	446	0	0	0	145	0

Продолжение табл. II

$\frac{1}{1}$	$\frac{2}{2/m}$ $m$	$\frac{222}{mm2}$ $mmm$	$\frac{3}{3}$	$\frac{3m}{3m}$ $32$	$\frac{4}{4/m}$ $\bar{4}$	$\frac{4mm}{42m}$ $\frac{422}{4/mmm}$	$\frac{23}{m3}$	$\frac{43m}{432}$ $m3m$	$\frac{6}{6}$ $6/m$	$\frac{622}{6/mmm}$ $6m2$ $6mm$
455	0	0	446	445	0	0	0	0	0	0
456	456	456	456	456	456	456	456	456	$\frac{1}{2}(155-144)$	$\frac{1}{2}(155-144)$
466	0	0	445	445	0	0	0	0	0	0
555	555	0	444	444	0	0	0	0	0	0
556	0	0	445	445	-446	0	0	0	-145	0
566	566	0	446	445	0	0	0	0	0	0
666	0	0	444	444	0	0	0	0	-116	0

элементы повторяются, а другие отсутствуют. Цифры, принимающие значения от 1 до 6, получаются сокращением двойных индексов обычным путем. Оси, образующие координатную систему, выбираются согласно обычным правилам кристаллографии, за исключением двух последних колонок, для которых третья кристаллографическая ось выбрана так, чтобы она была осью третьего порядка. Хирмон<sup>51</sup> установил также форму этого тензора, используя методику, основанную на инвариантности энергии при преобразовании групп симметрии. Используя измерения Лазаруса<sup>20</sup> по зависимости скоростей распространения упругой волны в Cu, NaCl, KCl и сплаве Cu—Zn от давления, он рассчитал постоянные третьего порядка. Хирмон уточнил соотношения между вышеупомянутым тензором третьего порядка и выражением, первоначально используемым Берчем<sup>46</sup>,  $\sum_{ijk} C_{ijk} \varepsilon_i \varepsilon_j \varepsilon_k$ , в котором  $i \leq j$  и  $j \leq k$ .

## 6. Взаимосвязь теории упругости с другими разделами физики

Мы видели в предыдущем параграфе, что упругие постоянные связаны со свойствами, которые входят в выражения для термодинамических потенциалов. В этом параграфе мы рассмотрим некоторые дополнительные родственные явления, появляющиеся при рассмотрении других разделов физики; мы ограничимся теми разделами, которые являются основным предметом изучения динамики решетки. Этими разделами являются: 1) термодинамика решетки и, в частности, изучение удельной теплоемкости и 2) рассеяние на решетке, которое включает дифракцию рентгеновских лучей и нейтронов, инфракрасное поглощение и отражение, а также рамановское рассеяние и рассеяние Бриллюэна. В основу вышеупомянутых разделов физики положена единая концепция, основанная на том, что тепловые колебания твердого тела составляют квазинепрерывный спектр упругих мод<sup>\*)</sup>. Полное описание на основе этой модели требовало бы знания всех сил взаимодействия между атомами в твердом теле. Упру-

\*) Термин «mode of vibration (wave)» переводился, как это принято в отечественной литературе, в зависимости от значения, в котором автор использует этот термин: 1. «Мода колебания (волны)» или просто «мода» — при определении пространственной конфигурации колебаний тела. 2. «Тип колебания (волны)» — при учете разницы направления колебания и направления распространения волны (продольные, поперечные и т. п.). 3. «Форма колебания (волны)» — при описании изменения во времени или в пространстве (прямоугольная и т. п.). (См., например, У. Мезон, Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке, М., ИЛ, 1952, стр. 10.) (Прим. ред.)

гие постоянные определяют тепловой спектр только в области низких частот. Однако из-за высокой точности определения упругих постоянных они часто образуют основу для полумпирической модели межатомных сил или используются для окончательной проверки основных теорий связей в твердом теле.

Некоторые ограниченные сведения о всем спектре упругих колебаний решетки можно получить из данных по изменению удельной теплоемкости с температурой<sup>52</sup> при постоянном объеме. Это изменение часто представляют в виде зависимости характеристической температуры Дебая  $\theta_D$  от температуры. Величина  $\theta_D$  при абсолютном нуле представляет особый интерес, так как она зависит только от упругих постоянных и не зависит никаким иным образом от констант атомных сил. Это следует из того, что при очень низкой температуре только колебания решетки с длиной волны, близкой к бесконечности, характеризуют удельную теплоемкость. Для  $T=0$   $\theta_D$  дается уравнением

$$\theta_D(0) = \frac{h}{k} \left( \frac{9N}{4\pi VI} \right)^{1/3}, \quad (6,1)$$

где

$$I = \int_0^{4\pi} \sum_i \frac{1}{v_i^3} \frac{d\Omega}{4\pi}, \quad (6,2)$$

а  $h$  — постоянная Планка,  $k$  — постоянная Больцмана,  $N$  — число атомов,  $V$  — объем образца и  $v_i$  — скорости распространения низкочастотных колебаний, зависящие от направления. Индекс  $i$  определяет номер решения уравнения Кристоффеля (3,19) для плоской волны. В то время как вычисление  $\theta_D(0)$  для изотропного материала тривиально, для материалов, у которых упругие постоянные изменяются с направлением, требуется некое математическое приближение. Это осуществлялось различными путями. Недавно Квимби и Саттон<sup>53</sup> развили, вероятно, самую удобную методику интегрирования по всему телесному углу. Она основана на приближении Хопфа и Лехнера<sup>54</sup>, которые привели подынтегральное выражение (6,2) к полиному. Метод Квимби и Саттона позволяет непосредственно определить  $\theta_D$  с точностью 0,1%, даже когда фактор анизотропии кристалла  $\left(\frac{C}{C'}\right)$  равен четырем.

Для того чтобы избежать усложнений, связанных с анизотропией, Пост<sup>55</sup> разработал приближение, основанное на усреднении по направлению в уравнениях Кристоффеля. Его результаты получаются из суперпозиции дебаевских функций, изменяющихся от единицы до трех в соответствии с симметрией кристалла. Например, кубические кристаллы включают одну характеристическую температуру Дебая, а гексагональные кристаллы две. Блэкман<sup>56</sup> также предложил полумпирическую формулу для того, чтобы связать  $\theta_D(0)$  с упругими постоянными в кубической системе, имеющую вид

$$\theta_D^3 = \frac{3,15}{8\pi} \left( \frac{h}{k} \right)^3 \frac{s}{\varrho^{3/2} v_a} (c_{11} - c_{12})^{1/2} (c_{11} + c_{12} + 2c_{44})^{1/2} (c_{44})^{1/2}. \quad (6,3)$$

Здесь  $s$  — число атомов в элементарной ячейке объема  $v_a$ , а  $\varrho$  — плотность. В таблице III приведены величины  $\theta_D$  для материалов с кубической симметрией, вычисленные Постом и Блэкманом, а также величины экстраполированные из данных по удельной теплоемкости. Хорошее соответствие, особенно между значениями, вычисленными по формуле Блэкмана и полученными по измерениям удельной теплоемкости, типично



Таблица III

Сравнение величин  $\theta_D$ , вычисленных Постом и Блэкманом, со значениями, полученными из данных по удельной теплоемкости

	C	Al	Au	Cu	Ag	W	Na	Fe
$\theta_D$ по Посту . . . . .	1395	334	162	301	189	286	151	370
$\theta_D$ по Блэкману . . . . .		400	160	355	203		147	
$\theta_D$ из эксперимента . . . . .	1860	390	170	341	215	310	150	420

для современного состояния этого вопроса. Однако можно ожидать даже более лучшего соответствия, подтверждающего детально разработанное вычисление, при условии более тщательного суммирования как упругих постоянных, так и удельной теплоемкости при температуре жидкого гелия. Например, для меди Овертон и Гафни<sup>57</sup> приводят величину  $\theta_D$ , равную 340.1° K из вычислений по упругим постоянным, а из экспериментов по изучению удельной теплоемкости получается  $341 \pm 1^\circ$  K.

В опубликованных работах чаще всего для расчета  $\theta_D$  из  $c_v$  используется метод Хаустона<sup>58</sup>, основанный на работе<sup>59</sup>. Усреднение по телесному углу тогда дает первый член разложения в работе<sup>59</sup>. В ряде работ стремятся увеличить точность этого метода и расширить его на вещества, имеющие симметрию, отличающуюся от кубической<sup>60</sup>. Этот метод годится также для всего спектра колебаний и, следовательно, может быть использован для того, чтобы вычислить  $\theta_D$  при температурах, отличных от нулевых, для любой частной модели атомных сил.

Изменение удельной теплоемкости является довольно нечувствительным показателем формы спектра колебаний. Рассеяние решеткой различных типов излучения с плоской волной дает более непосредственно сведения об отдельных модах спектра упругих колебаний. (В гл. II, п. 9 обсуждается применение этих методов для определения упругих постоянных.) Например, зависящее от температуры когерентное рассеяние рентгеновских лучей может быть использовано для выявления формы всего спектра. В этом методе внимание сосредоточено на измерении интенсивности монохроматических фотонов рентгеновского излучения, которые взаимодействуют с колебаниями решетки путем испускания или поглощения фонона при рассеянии. Для того чтобы связать угол рассеяния с волновым числом фонона, применяется закон сохранения момента. Этот метод вполне подходит для исследования дисперсии спектра упругих колебаний при высоких частотах. Он был применен для получения межатомных силовых постоянных  $\alpha$ -железа<sup>61</sup>, меди<sup>62</sup>, цинка<sup>63</sup> и алюминия<sup>64</sup>. Из-за некоторых посторонних эффектов, на которые должны быть сделаны поправки, точность, с которой такие силовые постоянные могут быть определены, невелика. Так, Уокер<sup>64</sup> показывает, что силовая постоянная между тремя ближайшими соседями в алюминии известна с точностью до множителя 2. Кроме того, не известно, до какой степени целесообразно представлять силы сцепления в металле как ограниченный ряд взаимодействий между соседями. Многообещающий метод для преодоления этих трудностей дан в работе<sup>65</sup>, где используются только три силовые постоянные. Результаты для меди сравнивались<sup>66</sup> с результатами для выбранных силовых постоянных, полученных другими методами; было показано, что они по крайней мере удовлетворительны.

Казалось бы, что в высокочастотной области спектра колебаний можно получить дополнительные сведения из рамановских частот, а также

из частот максимального поглощения и отражения. Последнее, в частности, пригодно для ионных кристаллов, так как простая теория<sup>67</sup> ионных решеток предсказывает, что при частоте  $\nu_0$ , соответствующей длинноволновому пределу оптической ветви, должно происходить только оптическое поглощение. В действительности же инфракрасные спектры являются более сложными из-за того, что пики поглощения аномально широки и сопровождаются сателлитами со стороны высоких частот. Раньше, для того чтобы устранить обычное правило отбора и разрешить суммарные полосы, такой сложный характер спектров объяснялся влиянием ангармоничных членов в выражении для потенциала. Совсем недавно Лэкс и Берстейн<sup>68</sup> предположили, что деформация зарядов ионов вследствие упругой деформации может обуславливать запрещенные переходы, в частности, при наличии сателлитов со стороны высоких частот. В подтверждение этого они показали, что относительная величина сателлита соответствует деформационной поляризуемости материала. Все это коррелирует с отклонениями упругих постоянных от соотношений Коши, как это и можно ожидать, из-за того, что силы между деформированными ионами становятся нецентральными. Было несколько попыток<sup>69</sup> вычислить влияние сил взаимодействия между тремя телами на предельную частоту колебаний  $\nu_0$ . Влияние этих сил проявляется главным образом во введении «эффективного» ионного заряда. Неполарные вещества также иногда показывают слабую оптическую активность и здесь, вероятно, электрические моменты второго порядка, возникающие из-за деформации заряда, ответственны за поглощение.

Для неполярных веществ рамановская частота дает непосредственно величину  $\nu_0$ , тогда как интерпретация инфракрасного поглощения, упомянутого выше, ненадежна. Это следует из того, что рамановское рассеяние зависит от атомной поляризуемости, а не от дипольного момента образца и, таким образом, является эффектом первого порядка даже для неполярных веществ. Такой подход применен, в частности, для алмаза в п. 13 гл. III.

## II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

В этой главе будут рассмотрены различные методы измерения постоянных упругости в порядке возрастания рабочей частоты. Такое изложение материала соответствует также историческому развитию экспериментальных методов изучения упругих свойств материалов. В ранних работах большей частью применялся статический метод. Динамические же методы, появившиеся позднее, имеют, вообще говоря, те преимущества, что используют образцы меньшего размера, упрощают контроль температуры, позволяют избежать крип, имеющий место при больших напряжениях, и обеспечивают более высокую точность измерения. В звуковой области и области килогерц, где граничные условия часто приводят к усложнениям, серьезной проблемой является взаимодействие разных типов колебаний. В области мегагерц дело обстоит проще, так как в этой области частот условия распространения плоской волны приблизительно выполняются.

### 7. Статические измерения

Статические измерения дают изотермические модули, в то время как при динамических, основанных на резонансе, методах обычно получают адиабатические модули. Это объясняется тем, что тепловые потоки в образце не могут поддерживать температуру постоянной в рабочей области частот, а непосредственный контакт с окружающей средой обычно

недостаточен. Разность между адиабатическими и изотермическими постоянными упругости может быть определена, если учесть, что упругая энергия должна быть функцией напряжений и температуры:

$$[s_{ij}]_{\text{адиаб}} = \left[ \frac{\partial e_i(T_i, T)}{\partial T_j} \right]_S = \left[ \frac{\partial e_j}{\partial T_j} \right]_T + \left[ \frac{\partial e_i}{\partial T} \right]_{T_i} \left[ \frac{\partial T}{\partial T_j} \right]_S = \\ = [s_{ij}]_T - \alpha_i \left[ \frac{\partial T}{\partial S} \right]_{T_j} \left[ \frac{\partial S}{\partial T_j} \right]_T. \quad (7,1)$$

Здесь  $S$  — энтропия, а  $\alpha_i$  — изменение компонент деформаций  $e_i$  с температурой. Для деформаций сжатия  $\alpha_i$  является коэффициентом теплового расширения. Для большинства классов кристаллов  $\alpha_i$  при  $i > 3$  исчезает из-за симметрии. По известным соотношениям термодинамики

$$\left[ \frac{\partial T}{\partial S} \right]_{T_j} = \frac{T}{C_p}, \quad (7,2)$$

где  $C_p$  — теплоемкость, измеренная при постоянном давлении, и

$$\left[ \frac{\partial S}{\partial T_j} \right]_T = - \frac{\partial^2 F}{\partial T_j \partial T} = - \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial T_j} = V \frac{\partial e_j}{\partial T}, \quad (7,3)$$

где  $F$  — свободная энергия Гельмгольца, можно получить, что

$$[s_{ij}]_S - [s_{ij}]_T = - \frac{\alpha_i \alpha_j T}{\rho C_p}. \quad (7,4)$$

В статье Хирмона <sup>1</sup> показано, что эта разность вообще мала, порядка 1% для  $s_{ij}$ , и обычно ею пренебрегают, так как она меньше погрешности измерения при статических методах.

Первые систематические измерения постоянных упругости кристаллов были произведены Фогтом <sup>70</sup> статическим методом. Аналогичную методику применили вскоре многие исследователи. Модуль Юнга, коэффициент Пуассона и модуль сдвига были измерены для монокристаллов различной ориентации. Чаще всего применялись образцы в форме круглых цилиндров, стержней и прямоугольных пластин. Обычно модуль Юнга измерялся не одноосным растяжением или сжатием, а при деформации изгиба. Было найдено также, что для измерения модуля сдвига удобнее использовать кручение, а не простой сдвиг. Формулы для расчета соответствующих модулей при вышеупомянутом неоднородном деформировании даны в таблице II статьи Хирмона <sup>1</sup>.

Упругие постоянные кристаллов можно получить из модулей Юнга и сдвига образцов известной ориентации по соотношениям, вытекающим из общих уравнений преобразования (3,14), приведенных в гл. I. Число упругих постоянных, характеризующих вещество, будет определять минимальное количество необходимых измерений. Для проверки всегда желательны дополнительные измерения. Использование, когда это возможно, образцов, оси которых совпадают с кристаллографическими направлениями малых индексов, естественно, значительно упрощает последующие вычисления.

Ориентировать образцы точно по кристаллографическим осям желательно не только для непосредственного измерения упругих постоянных, но также и для того, чтобы избежать сложную деформацию. Сложная деформация происходит, когда чистый изгибающий момент вызывает скручивание или когда чистое сдвиговое напряжение вызывает деформацию изгиба. Такие эффекты возникают от «смешанных» упругих констант  $c_{ij}$  для  $i \leq 3$  и  $j > 4$  и их нельзя избежать в некоторых классах кристаллов низкой симметрии ( $1, 2, m, \frac{2}{m}, 4, \bar{4}, \frac{4}{m}, 3$  и  $\bar{3}$ ). Они могут также

появляться в кристаллах более высокой симметрии. Преобразование упругих постоянных при переходе от координатной системы с осями, совпадающими с осями симметрии кристалла, к координатной системе, одна из осей которой совпадает с осью образца, обычно приводит к смешанным постоянным. При сложной деформации изгиба приложение только изгибающего момента соответствует свободному состоянию (Хирмон I). Соответственно измеренный модуль Юнга непосредственно дает величину, обратную  $s_{33}$ , когда балка ориентирована в направлении оси симметрии третьего порядка. При условии «чистого» изгиба, при котором приложенный момент предотвращает всякое скручивание, модуль больше модуля, измеренного при «свободном» условии, приблизительно на 0,1. Расчет этой поправки требует знания величины поперечного коэффициента и приблизительных значений величин модулей Юнга и сдвига. Точно так же при скручивании цилиндрического образца при «свободном» условии непосредственно получают модуль сдвига, который является обратной величиной среднего арифметического величин  $s'_{44}$  и  $s'_{55}$ . Модуль сдвига образца такой же формы, измеренный при «чистых» условиях также несколько больше. Интерпретация кручения образцов прямоугольного сечения значительно труднее, поэтому обычно используют цилиндрические образцы круглого сечения.

Из измерений линейной и объемной сжимаемостей Бриджмен<sup>71</sup> и Слэтер<sup>72</sup> получили ценные дополнительные сведения об упругих свойствах кристаллов. Другим параметром, сочетание которого с модулями Юнга позволяет рассчитать постоянные упругости  $s_{12}$ ,  $s_{23}$  и  $s_{13}$ , является коэффициент Пуассона. Недавно было произведено несколько измерений коэффициента Пуассона<sup>73</sup> с высокой точностью (1—5%) с помощью одновременного определения линейного расширения и поперечного сжатия.

Точность статических методов зависит от точности измерения малой деформации (чтобы не допустить пластической деформации). Ряд приборов, употреблявшихся для измерения малых деформаций, основан на оптических методах, использующих оптические рычаги, легкие изогнутые коромысла и расчет интерференционных полос. При электрических же методах измерения применяют конденсатор, одной из пластин которого является образец, или используют датчики сопротивления, жестко соединенные с образцом. Для измерения малых деформаций, вызванных напряжением в упругой области, целесообразно также использовать дифракцию рентгеновских лучей, так как параметры решетки можно определять рентгеновским методом с высокой точностью.

## 8. Динамические измерения

Характерной чертой динамических методов\*) в звуковой и низкой ультразвуковой области частот (ниже 1 МГц) является то, что во время измерения в образце или системе, включающей в себя образец, устанавливается стоячая волна. Динамические методы обычно дают более высокую точность, чем статические, за счет того, что при динамических методах измеряют резонансную частоту, а не малое смещение. Для того чтобы узнать скорость распространения звука в случае свободно колеблющейся системы, необходимо знать период колебаний и размеры образца в направлении распространения колебаний. При вынужденных колебаниях, которые используются чаще, чем свободные, определяется частота резонанса. Оба метода дают возможность одновременно получить сведения и о затухании упругих колебаний. В случае свободно колеблющейся

\*) Динамические методы измерения упругих постоянных рассмотрены в обзоре<sup>74</sup>.

системы уменьшение амплитуды колебания со временем дает логарифмический декремент затухания

$$\delta = \frac{\ln \left( \frac{A_1}{A_2} \right)}{(t_1 - t_2) \nu} \simeq \frac{1}{2} \frac{\Delta E}{E}. \quad (8,1)$$

Здесь  $A_1$ ,  $A_2$  — амплитуды соответственно в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$ ,  $\nu$  — собственная частота,  $\Delta E$  — рассеяние энергии за период, а  $E$  — энергия колебаний. В случае вынужденных колебаний определяют резонансную частотную характеристику. Отношение «ширины полосы» (интервал частот между точками, соответствующими амплитудам колебаний, равным половине квадрата максимальной амплитуды) к средней частоте, соответствующей максимальной амплитуде колебаний, также является мерой затухания и обозначается  $Q^{-1}$ . При малом затухании  $Q^{-1} = \frac{\delta}{\pi}$ .

В основном динамическими методами исследуют затухание, а не модули упругости. Однако исследование затухания в этой статье не обсуждается.

Основными типами колебаний, которые используются при динамических измерениях, являются продольные, крутильные и изгибные колебания. В первых двух случаях длина свободно колеблющегося стержня или бруска равняется целому числу полуволн, так как свободные концы совпадают с пучностями смещения или узлами напряжения и деформации. В большинстве случаев образец служит либо полуволновым резонатором, либо резонатором, на котором укладывается целая длина волны. Чтобы свести к минимуму затухание от внешних причин, предварительно определяют распределение волны по длине образца, после чего фиксируют точки закрепления, которые должны приходиться на узлы смещения.

Формула для модуля Юнга

$$E = (s'_{33})^{-1} = \rho v_l^2 \quad (8,2)$$

(где  $v_l$  — скорость распространения продольной волны вдоль оси образца, т. е. вдоль направления  $Z'$ , определяемая по частоте и длине волны) справедлива только для бесконечно тонких стержней\*). Когда радиус образца мал по сравнению с длиной волны, существенно только напряжение вдоль оси. Затухание также вызывает поправку, однако она в большинстве случаев ничтожна. При исследовании продольных колебаний поперечные сечения брусков могут быть как круглыми, так и прямоугольными, а для измерений, использующих крутильные колебания, требуются образцы с круглым поперечным сечением\*\*).

Применяя образец в форме очень тонкого стержня или нити (рис. 6 а) в качестве подвеса маятника\*\*\*), можно провести эксперименты с крутильными колебаниями на значительно более низких частотах. Такая постановка эксперимента наиболее полезна при исследовании внутреннего трения<sup>77</sup> на частоте, равной нескольким герцам, но она применялась

\*) По Рэлею<sup>75</sup> для тонкого стержня во втором приближении

$$E = \rho v_l^2 \left( 1 + \frac{2\pi^2 r^2 \sigma^2}{\lambda^2} \right). \quad (8,3)$$

Здесь  $r$  — радиус стержня, а  $\lambda$  — длина волны.

\*\*) В некоторых случаях используют образцы прямоугольного сечения<sup>76\*</sup>, вводя необходимые поправки. (Прим. ред.)

\*\*\*) Резонансная частота такого маятника определяется следующей формулой:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{\pi r^4 \mu}{I l} \right)^{1/2}, \quad (8,4)$$

где  $r$  и  $l$  являются соответственно радиусом и длиной образца, а  $I$  — моментом груза маятника.

и для измерения упругих постоянных\*). В интересном эксперименте Буланже<sup>79</sup> с помощью крутильного маятника производилось исследование сплавов вблизи солидуса. Во время опыта образец соединял груз маятника с основанием экспериментальной камеры (рис. 6, б). Таким образом, частично расплавленный образец практически не испытывает натяжения, а затухание сплава за счет вязкости может быть рассчитано из изменения  $Q^{-1}$  всей системы после присоединения образца.

Смещения стержней и пластинок при изгибных колебаниях с низкими частотами обычно больше, чем при продольных колебаниях образцов. Так как в этом случае свободные концы не являются узлами напряжения, формулы для скорости распространения волны становятся более

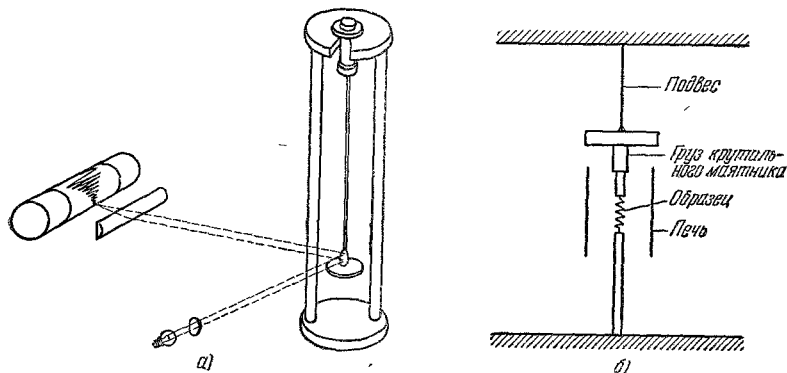


Рис. 6. Крутильные маятники.

а) Обычное устройство; б) видоизменение Буланже, обеспечивающее отсутствие напряжения в образце.

сложными и зависят от формы образца. При определении длины волны вводятся специальные поправочные коэффициенты, зависящие от типа колебаний и условий закрепления на концах образца\*\*). В общем, методы изгибных колебаний имеют меньшую точность из-за трудности создания идеальной опоры. Чтобы предотвратить упругую деформацию закрепленного образца, возникающую из-за большого напряжения в точке зажима, требуются очень жесткие опоры. Совершенно свободное закрепление имеет не истинные узлы, а только минимумы смещения. Поэтому движение опор будет изменять резонансную частоту<sup>80</sup>.

Изучение колебаний пластин использовалось также для измерения упругих параметров, главным образом для пьезоэлектрических материалов. Здесь гораздо больше возможностей, но имеются и математические затруднения. При таких измерениях существует большая вероятность взаимодействия разных типов колебаний. За последние 10 лет появилось много работ, рассматривающих эти проблемы. Определение упругих постоянных посредством изучения колебаний пластин было произведено Бехманом, Мэзоном, Шоу<sup>81</sup> и другими. Бехман<sup>82</sup> приводит следующие изученные типы колебаний пластинок: а) колебания растяжения или сдвига по толщине, б) контурные колебания растяжения или сдвига прямоугольных пластин, в) контурные колебания растяжения (трех типов) или сдвига квадратных пластин, г) контурные колебания растяжения или кручения круглых пластин.

Для возбуждения механических колебаний в образце используются различные методы. Образцы из ферромагнитных веществ можно непо-

\*) В ряде работ<sup>78</sup> можно найти различные варианты этого метода.

\*\*) Более полное обсуждение этого вопроса приведено в двух статьях<sup>80</sup>.

средственно возбудить электромагнитным полем. Продольные колебания стержня легко вызвать переменным неоднородным полем вблизи одного из его концов. Для возбуждения крутильных колебаний требуется более сложное устройство магнитов и обмотки, обычно такое, чтобы закручивание конца образца в виде стержня могло уменьшать магнитное сопротивление в зазоре магнитной цепи (рис. 7, а). Электромагнитное возбуждение можно также применить для образцов из немагнитных материалов, если к концам их прикрепить магнитные насадки. (При этом необходимо ввести поправку, учитывающую упругие свойства насадок.) Значи-

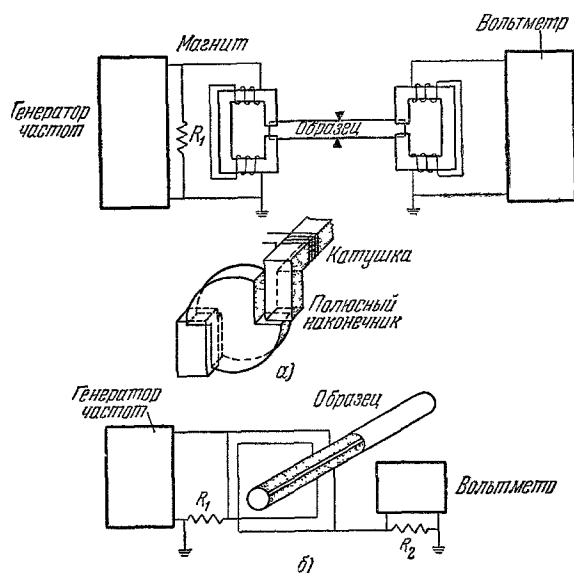


Рис. 7. Методы возбуждения и обнаружения крутильных колебаний в стержне.

а) Электромагнитный метод, б) составной осциллятор с пьезоэлектрическим преобразователем

тельно более общим методом для немагнитных образцов является электростатический метод<sup>84</sup>, применяемый в самых различных случаях. Колебания в образце возбуждаются электростатическим датчиком\*). Регистрация колебаний производится приемным конденсатором, работающим как емкостный микрофон. Для увеличения чувствительности приемный конденсатор можно использовать для частотной модуляции высокочастотного генератора. Частотную модуляцию сигнала преобразуют в амплитудную и детектируют. Образцы при этом колеблются с частотой, превышающей вдвое частоту возбуждающего электрического поля. Во многих исследованиях в качестве электромеханических преобразователей используют пьезоэлектрические диски и стержни, которые обычно приклеивают к образцам. С помощью кристаллов кварца<sup>85</sup> соответствующего среза можно возбуждать продольные, крутильные или изгибные колебания (рис. 7, б). Вообще, любое указанное выше устройство может быть использовано в качестве как приемника, так и датчика колебаний. В обычных условиях, когда один преобразователь выполняет обе функции, необходимо принимать специальные меры, чтобы предотвратить взаимное влияние.

\*) При описании электростатического метода автор не совсем удачно использует термин «электрострикционный датчик». (Прим. ред.)

Слой клея оказывает малое влияние на частоту колебания пьезоэлектрического преобразователя и образца, склеенных друг с другом, если они имеют одинаковый диаметр и приблизительно равные собственные частоты. Такой составной осциллятор весьма успешно применялся для точных измерений упругих постоянных многих различных материалов \*). Процесс измерения заключается в определении резонансных частот пьезоэлектрического кристалла и составного осциллятора. Тогда резонансная частота образца может быть получена из формулы

$$M_s v_s \operatorname{tg} \frac{\pi v_x}{v_s} + M_c v_c \operatorname{tg} \frac{\pi v_x}{v_c} = 0. \quad (8,5)$$

Здесь  $M$  и  $v$  — масса и резонансная частота, а индексы  $s$ ,  $c$  и  $x$  относятся соответственно к образцу, пьезокристаллу и составному осциллятору. При условии приблизительного равенства всех частот уравнение (8,5) упрощается и принимает вид

$$v_s = v_x + \frac{M_c}{M_s} (v_x - v_c). \quad (8,6)$$

Для образцов с большим затуханием <sup>87</sup> хорошие результаты получаются при применении двух пьезоэлектрических кристаллов (датчика и приемника \*\*).

При более высоких частотах (1 Мгц и выше) длина упругой волны становится много меньше размеров образца. В одном из методов измерения

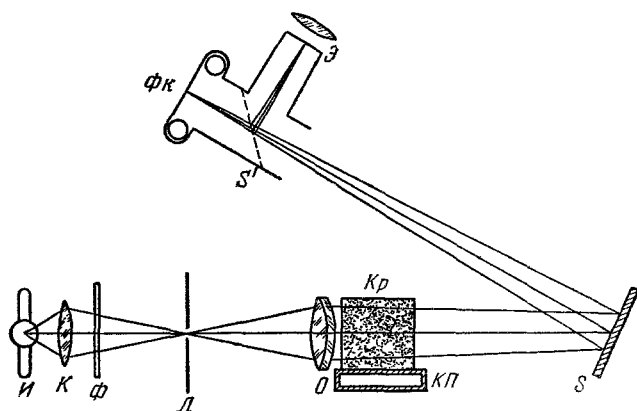


Рис. 8а. Метод Бергмана — Шефера.

Схема установки для наблюдения дифракции света, проходящего через кристалл, колеблющийся с высокой частотой <sup>89</sup>. И — источник света, К — конденсорная линза, Ф — монохроматический фильтр, Д — диафрагма, О — линза объектива, Кр — кристалл, КП — кварцевый преобразователь, S и S' — зеркала, Фк — фотокамера, Э — экран.

упругих постоянных в этом диапазоне частот используются высшие гармоники колебаний по толщине в больших пластинах пьезокристаллов <sup>88</sup>. В этом случае форма пластин и взаимодействие разных типов колебаний менее существенны.

Длину коротких ультразвуковых волн в прозрачных жидких и твердых средах удобно измерять по дифракционной картине монохроматического

\*) Этот метод, разработанный Квимби с сотрудниками, имеет широкое применение <sup>86</sup>.

\*\*) См. также работы <sup>21\*</sup>, <sup>41\*</sup>, <sup>87а\*</sup>. (Прим. ред.)



пучка света, падающего на образец перпендикулярно к направлению бегущей волны (или стоячей волны) (рис. 8,а). Этот метод, разработанный Бергманом и Шефером<sup>89</sup>, нашел широкое применение при измерении упругих постоянных монокристаллов. Кристалл кварца с высокой резонансной частотой приклеивается к грани прозрачного куба из испытываемого материала для возбуждения большого числа различно поляризованных стоячих волн с разными направлениями распространения.

(Взаимодействие разных типов колебаний, векторы распространения которых не перпендикулярны к поверхности кварца, вызывается главным образом недиагональными упругими постоянными.)

Свет, прошедший сквозь стеклянный куб или какое-либо изотропное вещество, дает дифракционную картину в виде двух concentрических колец, состоящих из отдельных интерференционных точек (рис. 8б). По радиусу внутреннего кольца можно найти длину продольной волны; из внешнего кольца можно определить длину поперечной (или сдвиговой) волны. Так как дифракция зависит от изменения показателя преломления при деформации, можно было бы ожидать, что волны, не изменяющие локальную плотность, не будут давать никакого

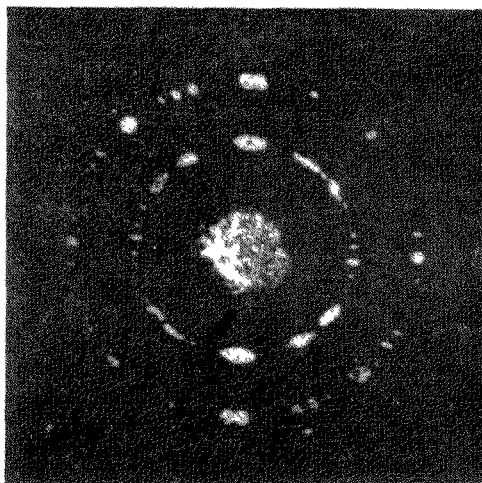


Рис. 8б. Метод Бергмана—Шефера.  
«Эластограмма» стекла (Шефер и Бергман).

эффекта. В действительности, однако, показатель преломления зависит от межатомного расстояния, так что среда становится двупреломляющей с различными скоростями распространения вдоль главных осей деформаций. В случае анизотропных веществ дифракционная картина состоит из трех замкнутых кривых, которые выявляют симметрию решетки, рассматриваемой в направлении распространения света (рис. 8в). По радиусам этих фигур при различных ориентациях можно получить относительные величины упругих постоянных. Для нахождения абсолютных величин необходимы дополнительные сведения о геометрии, частоте и плотности образца.

В другом методе измерения упругих постоянных, который также частично зависит от дифракции света, используется ультразвуковой клин. Этот метод, разработанный Бхагавантамом<sup>90</sup>, был сразу же использован индийскими учеными. Кристалл кварца или турмалина в форме клина, находящийся в контакте с образцом (рис. 9), возбуждается изменяющейся частотой высокочастотного генератора. Противоположную грань образца погружают в прозрачную жидкость и резонанс в образце обнаруживают по интенсивности интерференционной картины дифрагированного света, прошедшего через жидкость. Длина, а следовательно, и скорость распространения волны в образце определяются измерением разности между резонансными частотами. Преимущество этого метода очевидно, так как он применим и к непрозрачным средам.

Развитие радиолокационной техники дало возможность использовать методы электроники для измерения коротких высокочастотных ультразвуковых импульсов. Этот метод часто использовался для

изучения упругих свойств различных веществ<sup>91,92</sup>. Кристалл кварца приклеивают к одной из двух плоскопараллельных граней образца (рис. 10) и через образец пропускают импульс длительностью около одной микро-секунды. После отражения на противоположной поверхности образца импульс возвращается и, достигнув кварца, вызывает электрический

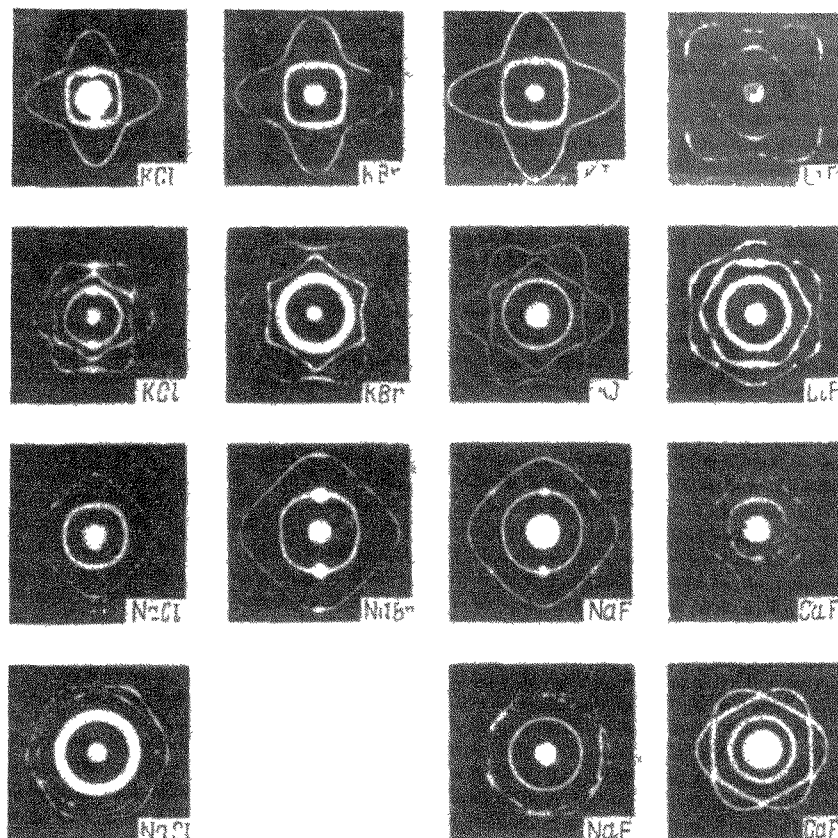


Рис. 8в. Метод Бергмана—Шефера.

«Эластограммы» различных кубических кристаллов. Интерференционные картины первого и третьего ряда получены при пропускании света вдоль оси куба  $[100]$ , второй и четвертый — вдоль оси симметрии третьего порядка  $[111]$ <sup>89</sup>.

сигнал, или эхо. Можно наблюдать целую последовательность таких отраженных импульсов и по ним с большой точностью определить время, за которое импульс проходит образец. Обычно для возбуждения продольных волн используют  $X$ -срезы кристаллов кварца, а  $Y$ -срезы или связанные с ними, но повернутые относительно оси  $x$  — для поперечных волн. Направление поперечных колебаний в образце задается направлением  $x$ -оси кварца по отношению к образцу. Во многих случаях, когда желают запитить приемник от насыщения после основного импульса, для приема импульсов используют отдельный кристалл, приклеенный к противоположной грани образца. Импульсная техника оказалась ценной при изучении влияния температуры<sup>93</sup> и давления<sup>20</sup> на модули упругости монокристаллов. При этом легко получают погрешность меньше 1%, а совпадение между данными различных исследователей, использующих разные образцы, большей частью является удовлетворительным.

Для того чтобы повысить точность измерения скорости на малых образцах<sup>94</sup>, импульсная техника была объединена с интерферометрией. Образцы крепятся к концам стержней из плавленого кварца (рис. 11, а), так что многократно отраженные импульсы (эхо) возвращаются группой через заметное время после начального импульса. Длительность импульса можно увеличивать до возникновения перекрытия нескольких отраженных импульсов. Невозможность частоты заполнения изменяют до тех пор, пока не появится ярко выраженная ступенчатая картина за счет интерференции перекрывающихся отраженных импульсов (рис. 11, б). При расчете акустической скорости по разностям между этими резонансными частотами необходимо как-то учесть фазовые сдвиги, возникающие при отражении.

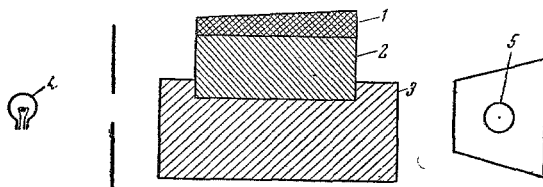


Рис. 9. Схема установки, основанной на методе ультразвукового клина.

1 — Пьезокварцевый преобразователь; 2 — образец; 3 — прозрачная жидкость; 4 — источник света; 5 — экран.

Пленка толщиной  $\frac{1}{4}\lambda$  из полистирола, помещаемая между плавленным кварцем и образцом, может свести сдвиг фазы к минимуму. Обычно для исследования модулей упругости монокристаллов используют срезы, перпендикулярные к осям симметрии. Это упрощает расчет, так как

в этом случае возникают только «чистые» типы колебаний (или продольные, или поперечные). Вопрос о влиянии ориентировки на экспериментальную ошибку был рассмотрен Уотерманом<sup>95</sup>. Он нашел, что для кварца, например, максимальное относительное изменение скорости распространения продольной волны почти вдоль направления [100] равно  $-0,93 \theta^2$ , где  $\theta$  — угол отклонения от направления [100]. Это означает, что ошибка на угол в  $1^\circ$  может

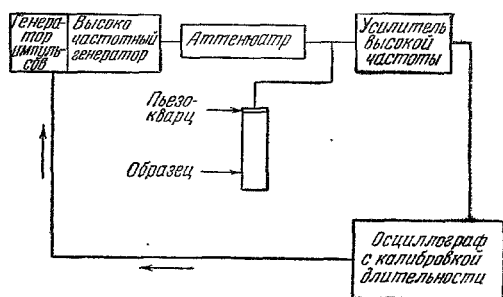


Рис. 10. Схема импульсного ультразвукового метода.

вызвать ошибку при определении модуля упругости, равную 0,05% истинного значения этой величины.

Когда образцы кристалла, ориентированные по осям симметрии, трудно выращивать или тяжело обрабатывать, упругие постоянные рассчитывают из данных по изучению распространения волны в произвольном кристаллографическом направлении. Для этого случая Нейборс<sup>96</sup> разработал метод последовательных приближений, с помощью которого можно найти модули упругости по измеренным скоростям распространения ультразвуковых волн. Первое приближение получают, пренебрегая теми членами, которые учитывают взаимодействие типов колебаний, не являющихся ни чисто продольными, ни чисто поперечными. Затем вводятся отброшенные члены, которые оцениваются из решения при первом приближении. После этого можно найти решение во втором приближении и повторять процедуру до получения удовлетворительной сходимости величин модулей упругости. Обычно достаточно, по-видимому, трех или четырех приближений. Только для кубических классов симметрии

можно найти все модули упругости с помощью одних «чистых» типов колебаний.

Малое отклонение направления распространения волны от направления, для которого скорости двух поперечных волн равны, может снять

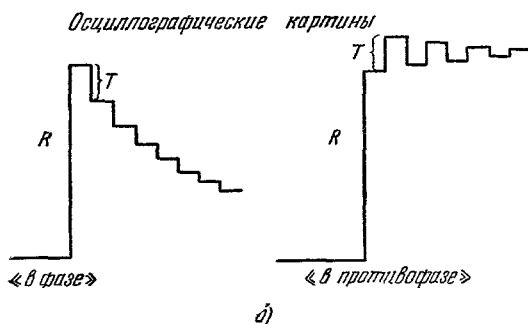
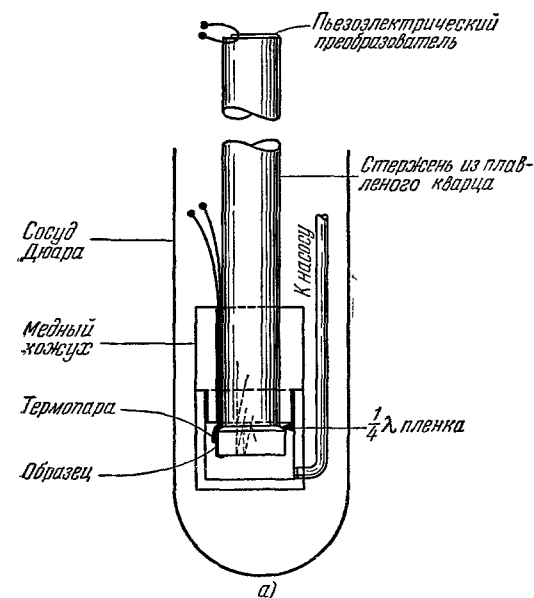


Рис. 11. Метод, использующий импульсную интерферометрию.

а) Прибор; б) картины огибающих, получающиеся в импульсном интерферометрическом методе при критических частотах.

дых телах показано заметное двупреломление, зависящее от направления облучающего пучка нейтронов (это будет подробно рассмотрено в п. 26 гл. V)\*).

С помощью импульсного ультразвукового метода можно измерить затухание по скорости спада следующих друг за другом отраженных импульсов. Многочисленные причины, такие, как размытие пучка, непараллельность поверхностей, изменение типа колебаний (в частности, при условиях внутренней конической рефракции<sup>99</sup>) и неточность при ориентировке кристалла, могут увеличить затухание, затрудняя тем

вырождение и привести к аналогии с оптическим двупреломлением. При таких обстоятельствах плоскополяризованная поперечная волна становится эллиптически поляризованной и т. д. Пьезокристалл, являющийся приемником, чувствителен только к определенной поляризации. Следовательно, огибающая амплитуд следующих друг за другом отраженных сигналов не представляется больше плавно спадающей кривой, а сильно модулирована. Незначительные разориентации<sup>95, 97</sup> являются, возможно, наиболее частой причиной такого двупреломления. Из формы огибающей нетрудно найти разницу в скоростях, вызванную ориентировкой. Уотерман указывает, что эта методика может применяться в качестве довольно чувствительного метода для измерения степени разориентировки в монокристаллах, ориентированных определенным образом. Одной из причин двупреломления является также неоднородное распределение дефектов. Люкке и Гранато<sup>98</sup> показали, что двупреломление может быть вызвано неоднородным распределением дислокаций. В недавно проведенных исследованиях по влиянию радиационных нарушений на распространение ультразвука в твер-

\*) В ряде работ<sup>98а\*</sup> рассматривается вопрос об определении импульсным методом модулей упругости кристаллов разных классов. (Прим. ред.)

самым такие измерения. Родерик и Труэлл<sup>100</sup> рассмотрели возможности устранения этих источников ошибки экспериментально или расчетным путем. Вероятно, наибольшая погрешность возникает из-за дифракционного размытия, которое может полностью замаскировать истинное затухание в материалах с малыми потерями при низких частотах в области мегагерц. Недавно был опубликован<sup>101</sup> тщательный теоретический анализ этого вопроса. Даже после того, как истинное затухание определено, необходимо решить, в какой степени оно относится к внутреннему рассеянию энергии и в какой — к рассеянию на границах зерен или других неоднородностях.

#### 9. Использование взаимодействия решетки с излучением

До сих пор рассматривались методы измерения упругих постоянных, в которых частота механических колебаний была  $\leq 1000$  Мгц. Эта наибольшая получаемая в лабораториях частота ультразвука лежит значительно ниже диапазона частот, в котором начинается дисперсия. В п. 6 было проведено краткое обсуждение экспериментов, в которых спектр упругих колебаний может быть получен из взаимодействия образца с внешним излучением. Для получения систематических количественных данных по упругим постоянным или недисперсной части спектра использовались только рентгеновские лучи и нейтроны.

Кроме некогерентного диффузного рассеяния рентгеновских лучей имеется когерентное дифрагированное излучение, вызываемое рассеянием на тепловых волнах решетки\*). Это явление, как уже было указано (п. 6), может быть использовано для изучения динамики решетки и получения сведений об атомных силовых постоянных в твердом теле. В частности, излучение с вектором рассеяния, близким к узлу в обратной решетке, взаимодействует с длинными тепловыми волнами, и интенсивность его рассеяния непосредственно зависит от упругих постоянных. Этот эффект использовался Вустером<sup>103</sup> и его сотрудниками для измерения упругих постоянных кристаллов. Метод дает относительные величины упругих постоянных с достаточной точностью  $\approx 5\%$ , но абсолютная точность ниже. Для более точного определения абсолютных величин рентгеновские данные сопоставляют с известной величиной сжимаемости. Методика заключается в наблюдении изменения интенсивности по отдельным брэгговским отражениям для разных кристаллографических направлений. Вклад от диффузной когерентной дифракции первого порядка изменяется линейно с температурой и пропорционален определенным линейным комбинациям модулей упругости, определяемым по брэгговским отражениям и направлением, вдоль которого производятся измерения. Этот вклад может быть приблизительно выделен, так как тепловой фактор интенсивности изменяется обратно пропорционально квадрату расстояния от брэгговского рефлекса. Окончательный анализ, однако, требует введения поправки из-за некоторых других причин рассеяния. Большинство из них изменяется медленно на протяжении всей рассматриваемой области обратной решетки, но когерентное диффузное рассеяние второго порядка изменяется обратно пропорционально расстоянию от центрального рефлекса. Сравнивая интенсивности по различным направлениям, можно непосредственно определить отношения упругих постоянных.

\*) Это явление было впервые отмечено в работе<sup>102</sup>.

Другие виды излучения, кроме описанных выше, до настоящего времени использовались редко. Рассеяние видимого света длинными волнами решетки предсказал Бриллюэн<sup>104</sup>. Такое рассеяние происходит со сдвигом частоты

$$\Delta\nu = \pm 2\nu n \frac{v}{c} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (9,1)$$

где  $\nu$ ,  $n$ ,  $v$  и  $\theta$  — соответственно частота света, показатель преломления, скорость распространения звука и угол рассеяния. Для измерения этого эффекта требуется спектрометр с высоким разрешением. Такие измерения были выполнены Кришнаном<sup>105</sup> на нескольких хорошо изученных материалах; его результаты хорошо согласуются с величинами скоростей распространения звука, вычисленными из известных упругих постоянных.

Недавно было показано, что рассеяние медленных нейтронов является эффективным средством изучения колебаний решетки. Почти монохроматический пучок нейтронов рассеивается в большом кристаллическом образце за счет поглощения или испускания фонона. Исследование скорости рассеянных нейтронов обычно производят под определенным углом отражения и при фиксированном положении образца. Для определения как частоты, так и длины волны фононов, когерентно рассеивающих нейтроны, используют законы сохранения энергии и импульса. Метод имеет некоторые преимущества по сравнению с когерентным рассеянием рентгеновских лучей, так как здесь не существенны измерения абсолютной интенсивности рассеяния, поправки проще, оптическая и акустическая ветви ясно различаются путем измерения обмена энергиями нейтронов с решеткой. Брокхауз и Стюарт<sup>106</sup> для получения монохроматического пучка нейтронов при исследовании колебаний решетки алюминия использовали дифракцию кристалла, а для анализа — кристаллический спектрометр. Картер и др.<sup>107</sup>, чтобы получить монохроматический пучок, применили бериллиевый фильтр, а для анализа — методику, дающую возможность измерять время пролета. Оба результата хорошо согласуются с данными, полученными с помощью рентгеновских лучей. Для определения спектра частот колебаний решетки (независимо от направления) можно также использовать некогерентно рассеянные нейтроны. Первым материалом, который исследовали этим методом<sup>108</sup>, явился ванадий из-за его большого сечения для некогерентного рассеяния.

(Окончание статьи — в следующем выпуске)

#### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- $B$  — модуль всестороннего сжатия,  
 $C$  —  $c_{44}$ ,  
 $C' = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ ,  
 $c_{ijkl}$  — модули упругости в тензорной форме,  
 $c_{ij}$  — модули упругости в обычной форме, полученные непосредственным сокращением из  $c_{ijkl}$ ,  
 $C_p$ ,  $C_v$  — теплоемкость, измеренная соответственно при постоянном давлении и объеме,  
 $c_p$ ,  $c_v$  — удельная теплоемкость, измеренная соответственно при постоянном давлении и объеме,  
 $D_i$  — компоненты вектора электрической индукции,  
 $\vec{E}$  — модуль Юнга,  
 $E_i$  — компоненты вектора напряженности электрического поля,  
 $E(T)$  — средняя колебательная энергия на степень свободы решетки,  
 $e$  — заряд электрона,

$e_{ij}$ —компоненты деформации в обычной форме:

$$e_{ii} = \frac{\partial u_i}{\partial x_i}, \quad e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \quad \text{при } i \neq j,$$

$e_i$ —деформация в обычной форме, полученная путем сокращения из  $e_{ij}$  и обозначенная одним индексом,

$\frac{e}{a}$ —число валентных электронов на атом,

$F$ —свободная энергия Гельмгольца,

$h$ —постоянная Планка  $\left(\hbar = \frac{h}{2\pi}\right)$ ,

$I$ —намагниченность,

$I_S$ —намагниченность в состоянии магнитного насыщения,

$k$ —постоянная Больцмана,

$m$ —масса электрона,

$m^*$ —эффективная масса электронов в твердом теле,

$P$ —давление,

$P_i$ —компоненты вектора электрической поляризации,

$q$ —средний заряд иона в сплаве (уравнение (21,3)),

$R$ —универсальная газовая постоянная,

$S$ —энтропия,

$s_{ij}$ —тензор деформации,

$s_{ijkl}$ —постоянные упругости в тензорной форме,

$s_{ij}$ —постоянные упругости в обычной форме, полученные путем сокращения из  $s_{ijkl}$ , как указано на стр. 311,

$T$ —абсолютная температура,

$T_{ij}$ —напряжения в тензорной форме,

$T_i$ —напряжения, полученные путем сокращения из  $T_{ij}$  и обозначенные одним индексом,

$u$ —плотность внутренней энергии,

$u_i$ —компоненты вектора смещения,

$V$ —объем,

$v_a$ —объем элементарной ячейки,

$v_i$ —скорость распространения звука  $i$ -й моды,

$v(r)$ —обобщенный потенциал сил отталкивания для энергии на пару ионов,

$W$ —внутренняя энергия элементарной ячейки кристалла,

$W_E$ —часть энергии  $W$ , возникающая от электростатического взаимодействия ионов решетки и электронов,

$W_0$ —часть энергии  $W$ , связанная с энергией нулевого квантового состояния,

$W_F$ —часть энергии  $W$ , возникающая от дополнительной энергии в заполненных электронных состояниях,

$W_R$ —часть энергии  $W$ , возникающая от взаимодействия перекрывающихся заполненных оболочек соседних ионов,

$w$ —плотность накопленной упругой энергии,

$x, y, z$ , или  $x_i$ —компоненты вектора  $\mathbf{r}$ ,

$Z$ —заряд иона,

$Z_{\text{эфф}}$ —эффективный заряд иона по теории Лейха (уравнение (12, 1)),

$Z_1$ —эффективный заряд иона, полученный при исследованиях влияния образования сплава на упругие постоянные (уравнения (22,1) и (22,2)),

$\alpha$ —параметр в уравнениях (22,1) и (22,2),

$\alpha_i$ —изменение  $\varepsilon_i$  с температурой или, для  $0 < i \leq 3$ , тепловое расширение вдоль  $i$ -й оси,

$\beta$ —сжимаемость,

$\beta_i$ —линейная сжимаемость,

$\gamma$ —отношение плотности заряда у границы атомной ячейки к его средней величине по всей ячейке,

$\gamma, \varepsilon$ —деформация сдвига в кубических кристаллах (уравнение (4,17)),

$\gamma_1, \gamma_2$  и  $\varepsilon$ —деформация сдвига в гексагональных кристаллах:  $\gamma_1$ —сдвиг в плоскости базиса,  $\gamma_2$ —сдвиг, возникающий при перекосе гексагональных осей и  $\varepsilon$ —сдвиг, возникающий при удлинении оси  $c$

на  $(1 + \varepsilon)$  и сокращении размеров в плоскости базиса на  $\left(1 - \frac{1}{2} \varepsilon\right)$ ,

$\delta$  — объемное расширение:  $\delta = e_1 + e_2 + e_3$ ,  
 $\varepsilon_{ij}$  — деформации в тензорной форме:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right),$$

$\eta$  — произвольный параметр, выбираемый так, чтобы обеспечить быструю сходимость в методе Эвальда,  
 $\eta_{ij}$  — деформации в теории конечной деформации,  
 $\theta_D$  — характеристическая температура Дебая,  
 $\lambda$  — постоянная Ляме,  
 $\mu$  — модуль сдвига для изотропной среды,  
 $\nu_0$  — предельная частота оптической ветви со стороны высоких частот,  
 $\rho$  — плотность вещества или плотность заряда (в зависимости от смысла текста),  
 $\Phi$  — термодинамический потенциал,  
 $\chi_i^{-1}$  — компоненты обратной восприимчивости,  
 $\Omega$  — телесный угол.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА. I<sup>\*)</sup>

- 1 R. F. S. Hearmon, *Revs. Mod. Phys.* **18**, 409 (1946); R. F. S. Hearmon, *Advances, Phys.* **5**, 323 (1956).
- 2 A. E. H. Love, *Mathematical Theory of Elasticity*, New York, 1944 (см. перевод 1-го изд.: А. Ляв, Математическая теория упругости, М.—Л., ИЛ, 1935).
- 3 *Mathematical and Physical Papers by Sir William Thomson*, Vol. 1, Cambridge, 1882.
- 4 I. S. Sokolnikoff, *Mathematical Theory of Elasticity*, McGraw-Hill, New York, 1946; W. A. Wooster, *Crystal Physics*, Cambridge Univ. Press, London, and New York, 1938; J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1957.
- 5\* К. П. Родионов, *Физ. мет. и металловед.* **6**, 786 (1958).
- 6 M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, Oxford, 1954. (см. перевод: М. Борн и Х. Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, М., ИЛ, 1958).
- 7 M. Born, *Repts. Progr. Phys.* **9**, 294 (1942); *Revs. Mod. Phys.* **17**, 245 (1945).
- 8 G. H. Beegbie and M. Born, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A188**, 179 (1947).
- 9 K. Huang, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A203**, 178 (1950).
- 10\* В. Г. Зубов и М. М. Фирсова, *Кристаллография* **1**, 546 (1956).
- 11\* А. В. Степанов, *ЖТФ* **25**, 2203 (1955).
- 12\* Б. Я. Мойжес, *Физ. тв. тела* **1**, 1770 (1959).
- 13 J. Laval, *Compt. rend.* **232**, 1947 (1951); **238**, 1773 (1954).
- 14 Y. Le Corre, *Bull. soc. franç. min. et crist.* **76**, 464 (1953); **77**, 2363 (1954); **78**, 33 (1955).
- 15 Y. Le Corre, *Compt. rend.* **236**, 1903 (1953).
- 16 K. S. Viswanathan, *Proc. Indian Acad. Sci.* **A39**, 196 (1954); **A41**, 98 (1955); C. V. Raman and K. S. Viswanathan, *Proc. Indian Acad. Sci.* **A42**, 1, 51 (1955).
- 17 C. V. Raman and D. Krishnamurti, *Proc. Indian Acad. Sci.* **A42**, 111 (1955).
- 18 R. A. Toupin, *J. Rational Mech. and Anal.* **5**, 849 (1956).
- 19 K. Huang, *Philos. Mag.* [7] **40**, 733 (1949).
- 20 D. Lazarus, *Phys. Rev.* **76**, 545 (1949).
- 21\* М. Корнфельд, *ЖЭТФ* **13**, 116 (1943).
- 22 P. S. Epstein, *Phys. Rev.* **70**, 915 (1946); C. Zener, *Phys. Rev.* **71**, 323 (1947).
- 23 C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, Chicago, 1948 (см. перевод в сб. «Упругость и неупругость металлов», М., ИЛ., 1952).
- 24 K. Fuchs, *Proc. Roy. Soc.* **A153**, 622 (1936); **A157**, 444 (1936).
- 25 J. Sherman, *Chem. Revs.* **11**, 93 (1932).
- 26 P. P. Ewald, *Ann. der Phys.* **64**, 253 (1921).
- 27 L. Nordheim, *Ann. der Phys.* **9**, 607 (1931).
- 28 M. Born, в сб. *Handbuch der Physik*, Bd. 24/2. Springer, Berlin, 1927.
- 29 M. Born and J. E. Mayer, *Z. Phys.* **75**, 1 (1932).
- 30 J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.* **1**, 270 (1933).

\*) Литература, отмеченная звездочкой, добавлена редактором перевода.



31. P. O. Löwdin, Ark. mat. ast. fys. 35A, 9, 30 (1948).
32. R. S. Leigh, Philos. Mag. [7] 42, 139 (1951).
33. S. Raimes, Philos. Mag. [7] 41, 568 (1950).
34. J. R. Reitz, в сб. Solid State Physics, Vol. 1, 1955.
35. H. Frölich, Proc. Roy. Soc. (London) A158, 97 (1937).
36. J. Bardeen, J. Chem. Phys. 6, 372 (1938).
37. K. Fuchs and H. W. Peng, Proc. Roy. Soc. (London) A180, 451 (1942).
38. Standards on Piezoelectric Crystals, Proc. IRE 37, 1378 (1949); 45, 333 (1957).
39. C. S. Smith, Solid State Physics 6, 175 (1958).
40. K. S. Van Dyke, Manual of Piezoelectric Data, 1st ed., Connecticut, 1948; J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, Oxford, 1957.
- 41\*. М. Коряфельд и Е. Жуковичский, ЖТФ 25, 1998 (1955).
42. W. G. Cady, Piezoelectricity, New York, 1946 (см. перевод: У. Кэди, Пьезоэлектричество и его практические применения, М., ИЛ, 1949).
43. W. P. Mason, Phys. Rev. 88, 480 (1952).
44. W. P. Mason, Phys. Rev. 96, 302 (1954).
45. F. Pockels, Lehrbuch der Kristalloptik, B. G. Teubner, Leipzig and Berlin, 1906.
46. F. Birch, Phys. Rev. 71, 809 (1947).
47. S. Bhagavantam and D. Suryanarayana, Nature 160, 750 (1947); Acta Crystallogr. 2, 21 (1949); Acta Crystallogr. 2, 30 (1949).
48. F. G. Fumi, Acta Crystallogr. 5, 44, 691 (1952).
49. F. G. Fumi, Nuovo cimento 9, 739 (1952).
50. F. G. Fumi, Phys. Rev. 83, 1274 (1951); 86, 561 (1952).
51. R. F. S. Hearmon, Acta Crystallogr. 6, 331 (1953).
52. J. de Launay, Solid State Physics 2, 220 (1956).
53. S. L. Quimby and P. M. Sutton, Phys. Rev. 91, 1122 (1953); P. M. Sutton, Phys. Rev. 99, 1826 (1955).
54. L. Hopf and G. Lechner, Verhandl. deut. phys. Ges. 16, 643 (1914).
55. E. J. Post, Canad. J. Phys. 31, 112 (1953).
56. M. Blackman, Philos. Mag. [7] 42, 1441 (1951).
57. W. C. Overton, Jr., and J. Gaffney, Phys. Rev. 98, 969 (1955).
58. W. V. Houston, Revs. Mod. Phys. 20, 164 (1948).
59. F. C. Von der Lage and H. A. Bethe, Phys. Rev. 71, 612 (1947).
60. D. D. Betts, A. B. Bhatia, and M. Wymann, Phys. Rev. 104, 37 (1956); D. D. Betts, A. B. Bhatia and G. K. Horton, Phys. Rev. 104, 43 (1956).
61. H. Curien, Acta Crystallogr. 5, 392 (1952).
62. E. H. Jacobsen, Phys. Rev. 97, 654 (1955).
63. R. E. Joynson, Phys. Rev. 94, 851 (1954).
64. C. B. Walker, Phys. Rev. 103, 547 (1956).
65. A. B. Bhatia, Phys. Rev. 97, 363 (1955); A. B. Bhatia and G. K. Horton, Phys. Rev. 98, 1715 (1956).
66. G. K. Horton and H. Schiff, Phys. Rev. 104, 32 (1956).
67. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, New York, 1953 (см. перевод: Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, М., ИЛ, 1957).
68. M. Lax and E. Burstein, Phys. Rev. 97, 39 (1955).
69. S. O. Lundquist, Ark. fys. 9, 435 (1955).
70. W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig, 1928.
71. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 60, 305 (1925); 64, 19 (1929).
72. J. C. Slater, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 61, 135 (1926).
73. W. Köster, Appl. Sci. Res. A4, 329 (1954); K. Claus, Z. Metallkunde 46, 589 (1955).
74. M. E. Fine, ASTM Bull. 181, 20 (1952).
75. Lord Rayleigh, The Theory of Sound, Vol. 1, 2nd ed., London, 1894 (см. перевод: Релей, Теория звука. М.—Л., 1940).
- 76\*. А. В. Степанов и И. М. Эйдуз, ЖЭТФ 29, 668 (1955).
77. T. S. Kê, Phys. Rev. 71, 533 (1947) (см. перевод в сб. «Упругость и неупругость металлов», М., ИЛ, 1954).
78. Y. L. Yousef, Philos. Mag. [7] 37, 490 (1946); M. E. Fine, Trans. AIMME 188, 1322 (1950); J. J. Benbow, J. Sci. Instrum. 30, 412 (1953).
79. C. Boulanger, Rev. métallurgie 51, 210 (1954).
80. M. E. Fine, ASTM Bull. 181, 20 (1952); G. Pickett, Amer. Soc. Testing Materials, Proc. 45, 846 (1945).
81. E. A. G. Shaw, J. Acoust. Soc. Amer. 28, 38 (1956).
82. R. Bechmann, Telefunken Ztg. 25, 229 (1952); Arch. Elect. Übertragung 8, 481 (1954).
83. R. Wegel and H. Walther, Physics 6, 141 (1935).

84. P. G. Bordoni, *Nuovo cimento* 4, 177 (1947); R. Cabaret, *Rev. métallurgie* 46, 617 (1949); H. Pursey and E. C. Pyatt, *J. Sci. Instrum.* 31, 248 (1954).
  85. W. P. Mason, *Piezoelectric Crystal and Ultrasonics*, Chapter 6, New York, 1950 (см. перевод: У. Мэзон, *Пьезоэлектрические кристаллы и их применения в ультразвуке*, М., ИЛ, 1952).
  86. S. L. Quimby, *Phys. Rev.* 25, 558 (1925); L. Balamuth, *Phys. Rev.* 45, 715 (1934); S. Siegel and S. L. Quimby, *Phys. Rev.* 49, 663 (1936); T. A. Read, *Trans. AIMME* 143, 30 (1941).
  87. W. P. Mason, *Electromechanical Transducers and Wave Filters*, 2nd ed., New York, 1948.
  - 87a\*. Н. Г. Михайлович В. А. Соловьев, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 20, 261 (1956).
  88. J. V. Atanasoff and P. J. Hart, *Phys. Rev.* 59, 85 (1941).
  89. L. Bergmann, *Z. Naturforsch.* 12a, 229 (1957); L. Bergmann, *Der Ultraschall*, 6th ed. Stuttgart and Zürich, 1954 (см. перевод: Л. Бергман, *Ультразвук и его применение в науке и технике*, М., ИЛ, 1957).
  90. S. Bhagavantam and J. Bhimasenachar, *Proc. Indian Acad. Sci.* A20, 928 (1944).
  91. H. B. Huntington, *Phys. Rev.* 72, 321 (1947); D. L. Arenberg, *J. Appl. Phys.* 21, 941 (1950); H. J. McSkimin, *J. Appl. Phys.* 24, 988 (1953); R. Bacon and Charles S. Smith, *Acta Metalurgica* 4, 337 (1956).
  92. G. Bradfield, *Nuovo cimento* [9] and C. S. Smith, *Suppl.* 7 (1950); J. de Klerk and M. J. P. Musgrave, *Proc. Phys. Soc. (London)* B68, 81 (1955).
  93. J. K. Galt, *Phys. Rev.* 73, 1460 (1948); W. C. Overton, Jr., *J. Chem. Phys.* 18, 113 (1950).
  94. H. J. McSkimin, *J. Acoust. Soc. Amer.* 22, 413 (1950).
  95. P. C. Waterman, *Tech. Report, Contract № DA-36-039 SC-70157*, Brown University, Providence, Rhode Island, 1956.
  96. J. R. Neighbours and C. S. Smith, *J. Appl. Phys.* 21, 1338 (1950); J. R. Neighbours, *J. Acoust. Soc. Amer.* 26, 865 (1954).
  97. P. C. Waterman and L. J. Teutonico, *J. Appl. Phys.* 28, 266 (1957).
  98. A. Granato and K. Lücke, *J. Appl. Phys.* 27, 789 (1956).
  - 98a\*. К. С. Александров, *Кристаллография* 1, 718 (1957); И. М. Сильвестрова, К. С. Александров и А. А. Чумаков, *Кристаллография* 3, 3 (1958); К. С. Александров, *Кристаллография* 3, 623 (1958).
  99. J. de Klerk and M. G. P. Musgrave, *Proc. Phys. Soc. (London)* B68, 81 (1955).
  100. R. L. Roderick and R. Truett, *J. Appl. Phys.* 23, 267 (1952).
  101. H. Seki, A. Granato and R. Truett, *J. Acoust. Soc. Amer.* 28, 230 (1956).
  102. I. Waller, *Z. Phys.* 17, 398 (1923); H. Faxen, *Z. Phys.* 17, 266 (1923).
  103. G. N. Ramachandran and W. A. Wooster, *Acta Crystallogr.* 4, 335, 431 (1951); W. A. Wooster, *Brit. J. Appl. Phys.* 5, 231 (1954).
  104. L. Brillouin, *Ann. phys.* [9] 17, 88 (1922).
  105. R. S. Krishnan, *Proc. Indian Acad. Sci.* A41, 91 (1955).
  106. B. N. Brockhouse and A. T. Stewart, *Phys. Rev.* 100, 756 (1955).
  107. R. S. Carter, H. Palevsky and D. J. Hughes, *Phys. Rev.* 106, 1168 (1957).
  108. A. T. Stewart and B. N. Brockhouse, *Bull. Amer. Phys. Soc.* [2] 2, 201 (1957); R. S. Carter, D. J. Hughes and H. Palevsky, *Phys. Rev.* 104, 27 (1956).
-